



IChF

Instytut Chemii Fizycznej PAN

dr hab. Anna Śrębowata, prof. IChF
Instytut Chemii Fizycznej PAN
ul. Kasprzaka 44/52
01-224 Warszawa
e-mail: asrebowata@ichf.edu.pl
tel. +(48 22) 343 3320

Warszawa, 13 kwietnia 2021

R E C E N Z J A

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Aleksandry Tarki** zatytułowanej:

„Synteza amoniaku na promowanych katalizatorach kobaltowych – czułość strukturalna reakcji, działanie promotorów”

wykonanej na Wydziale Chemicznym

Politechniki Warszawskiej

promotor pracy: **dr hab. inż. Wioletta Raróg-Pilecka, profesor uczelni**

Przemysłowa metoda katalitycznej syntezy amoniaku została opracowana ponad 100 lat temu, ale nadal trwają prace związane z obniżeniem nakładów energetycznych, a tym samym nakładów finansowych związanych z tym procesem. Katalizatorem powszechnie stosowanym w tej reakcji jest żelazo metaliczne domieszkowane promotorami, które może pracować w zakresie temperatur 350 - 550°C, a przekroczenie górnej granicy temperatury znacznie obniża jego aktywność. Niestety w tych warunkach temperaturowych stała równowagi reakcji syntezy amoniaku ma niską wartość, dlatego niezbędne jest zastosowanie wysokich ciśnień (10-25 MPa). W konsekwencji synteza amoniaku prowadzona w tych warunkach ciśnienia i temperatury jest procesem wysoce energochłonnym. Dlatego też, wciąż trwają prace nad optymalizacją tego procesu, polegające na opracowaniu nowych katalizatorów syntezy amoniaku, w celu obniżenia energochłonności procesu i/lub zwiększenia jego wydajności. Wśród nich istotne znaczenie odgrywają badania mające na celu stworzenie korelacji pomiędzy strukturą katalizatora, a jego reaktywnością w reakcji syntezy amoniaku.

Tak więc, tematyka rozprawy doktorskiej pt. „Synteza amoniaku na promowanych katalizatorach kobaltowych – czułość strukturalna reakcji, działanie promotorów” została określona niezwykle trafnie i mieści się w głównym nurcie badań nad opracowaniem wydajnych katalizatorów tego niezwykle ważnego procesu technologicznego.

Przedłożona do recenzji rozprawa licząca 152 strony, jest podzielona na 6 głównych części, które zawierają rozdziały i podrozdziały o zróżnicowanej wielkości. Praca jest zilustrowana 67 rysunkami oraz 24 tabelami i zawiera wszystkie elementy właściwe dla rozprawy doktorskiej. Imponujący jest także spis odnośników literaturowych. Bibliografia liczy bowiem 220 pozycji literaturowych, opublikowanych w latach 1923 - 2019. Rozprawę rozpoczyna streszczenie pracy zarówno w języku polskim, jak i w języku angielskim, po którym zamieszczony został spis treści oraz, co dość nietypowe, jednostronicowy „Układ Pracy”, w którym Autorka przedstawiła konstrukcję rozprawy oraz krótko opisała treść zawartą w poszczególnych częściach. Wstęp do pracy poprzedza dodatkowo skrupulatny wykaz skrótów i symboli, które zostały użyte podczas pisania pracy. Sam „Wstęp” składa się z dwóch części: „Wprowadzenia” oraz „Celu Pracy”. Pierwsza z nich syntetycznie, lecz trafnie demonstruje znaczenie katalizy w różnych procesach o znaczeniu przemysłowym, ze szczególnym uwzględnieniem syntezy amoniaku. Z kolei „Cel pracy” sformułowany jest niezwykle celnie i klarownie, choć muszę przyznać, pierwsze zdanie tej części pracy jest dość niekonwencjonalnie. Autorka napisała bowiem, że: *„Przedmiotem niniejszej rozprawy jest katalizator do reakcji syntezy amoniaku, którego fazą aktywną jest kobalt metaliczny”*. Można to uznać za pewien skrót myślowy, jednakże w tych kilku słowach przekazany został cały sens pracy, a zawarte dodatkowe informacje niezwykle trafnie określają motywację Doktorantki do podjęcia tematu pracy.

Obszerny rozdział części teoretycznej rozprawy stanowi „Przegląd literaturowy”, który jest istnym kompendium wiedzy na temat zagadnienia czułości strukturalnej katalizatorów w reakcji syntezy Fischera-Tropscha oraz w reakcji syntezy amoniaku, a w dalszej części (rozdział 4) zawarto także niezwykle cenne informacje na temat promotorów katalizatora kobaltowego stosowanego w reakcji syntezy amoniaku. Nie bardzo jednak rozumiem jakie intencje kierowały Autorką, aby w tym miejscu zwrócić szczególną uwagę na reakcję syntezy Fischera-Tropscha, skoro myślą przewodnią pracy doktorskiej jest synteza amoniaku. Może fakt, że w obu reakcjach katalizatorami są żelazo, kobalt i ruten?

Podsumowując część literaturową pracy, na szczególne uznanie zasługują rozdziały 3.2

i 4, dotyczące aktualnego stanu wiedzy na temat syntezy amoniaku kolejno na katalizatorze żelazowym, rutenowym i kobaltowym (podrozdziały od 3.2.1 do 3.2.3) oraz na katalizatorze kobaltowym promowanym cezem, strontem i barem.

W początkowym fragmencie „Części Eksperymentalnej” Autorka ponownie krótko opisuje co jest przedmiotem pracy oraz przedstawia zawartość tej części rozprawy doktorskiej. Rozdział piąty przedstawiający założenia do części eksperymentalnej stanowi ciekawe wprowadzenie do kolejnych rozdziałów, w których mgr inż. Aleksandra Tarka, z wielką skrupulatnością opisała syntezę nośnikowych i bežnośnikowych katalizatorów kobaltowych, sposoby modyfikowania monometalicznych katalizatorów promotorami baru i ceru, a także szczegółowo opisała wszystkie metody użyte do scharakteryzowania własności fizykochemicznych powstałych katalizatorów. Opis części eksperymentalnej kończy rozdział dotyczący pomiarów aktywności katalitycznej w reakcji syntezy amoniaku. W celu wizualizacji aparatury służącej do badań, został on opatrzony przez Autorkę dwoma rysunkami przedstawiającymi z najdrobniejszymi szczegółami schemat aparatury do pomiarów szybkości syntezy amoniaku (Rysunek 26) oraz przekrój podłużny reaktora głównego do pomiarów szybkości reakcji syntezy amoniaku (Rysunek 27).

Podsumowując część doświadczalną pracy, na uznanie zasługuje niezwykle drobiazgowy opis wszystkich etapów prac eksperymentalnych.

Niewątpliwie najcenniejszą część rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Aleksandry Tarki stanowią rozdziały zawierające kolejno wyniki badań i ich dyskusję. Autorka swoje wyniki usystematyzowała w ramach trzech głównych tematów badawczych dotyczących kolejno czułości strukturalnej reakcji syntezy amoniaku (wpływu wielkości cząstek w monometalicznych katalizatorach kobaltowych na ich właściwości fizykochemiczne i aktywność w reakcji katalitycznej); badania wpływu domieszkowania katalizatora kobaltowego cerem i barem, a w szczególności zjawiska synergicznego współdziałania tych promotorów, a także badania wpływu zawartości promotora barowego na właściwości fizykochemiczne i aktywność katalizatora kobaltowego.

Każdy z rozdziałów części zatytułowanej „Wyniki badań” opatrzony jest licznymi rysunkami, obrazami uzyskanymi w efekcie badań mikroskopowych i tabelami zawierającymi zestawienia danych liczbowych dotyczących badanych katalizatorów.

Oceniając ten fragment pracy, na najwyższe uznanie zasługuje niezwykle drobiazgowo i precyzyjna analiza uzyskanych wyników, co zaowocowało sformułowaniem bardzo ważnych

wniosków dotyczących wpływu różnych czynników na przebieg reakcji syntezy amoniaku.

Chociaż informacje przedstawione w rozdziale „Wyniki badań” zawierały również ich dyskusję, Autorka zdecydowała się także na stworzenie dodatkowego rozdziału „Dyskusja wyników”, w którym została przeprowadzona dojrzała dyskusja zagadnień podjętych podczas wykonywania pracy doktorskiej, w odniesieniu do danych literaturowych. Ostatni fragment tej części pracy uwypukla niezwykle ważny aspekt aplikacyjny badań prowadzonych przez Panią mgr inż. Aleksandrę Tarkę.

Ostatnią część rozprawy stanowią wnioski z przeprowadzonych badań. Autorka przedstawiła je bardzo klarownie i syntetycznie w formie 8 punktów.

Rozprawę kończy spis literatury, próbek zsyntezowanych i badanych na poszczególnych etapach realizacji pracy oraz tabel i rysunków. Szkoda, że Autorka nie zdecydowała się także na załączenie dorobku naukowego w postaci np. wykazu prac, zgłoszeń patentowych i konferencji naukowych, podczas których prezentowane były wyniki uzyskane w ramach pracy doktorskiej

Reasumując, na podkreślenie zasługują następujące cechy, charakteryzujące część pracy dotyczącą badań własnych, ich dyskusji oraz wniosków:

- dobór metod syntezy i charakterystyki fizykochemicznej powstałych materiałów są dobrze zaplanowane i przemyślane pod kątem osiągnięcia zamierzonych celów badawczych,
- dyskusja wyników jest dojrzała, dobrze osadzona w aktualnej literaturze źródłowej,
- przedstawione wnioski wyważone, dobrze udokumentowane i adekwatne do uzyskanych wyników.

Redakcja pracy jest staranna i nie wzbudza istotnych zastrzeżeń. Układ pracy jest przejrzysty – czyta się ją z przyjemnością. Jednak, jak w każdym dużym opracowaniu, tak i tu znaleźć można drobne błędy literowe i stylistyczne, a także pewne skróty myślowe, których odnotowanie jest obowiązkiem recenzenta, lecz w najmniejszym stopniu nie pomniejszają one wysokiej wartości rozprawy. I tak np. na stronie 41 „*fazą aktywną katalizatorów do syntezy NH_3 są postaci metalicznej*”; na stronie 68 skrót „*wag*” określający % wagowy został podany w indeksie dolnym, na stronie 96 pojawiła się „*polityczności kobaltu*” zamiast jego „*politypiczności*” itp..

Dodatkowo, nie bardzo rozumiem dlaczego Autorka określa kapilarną metodę syntezy katalizatorów jako półsuchą, a nie suchą (rozdział 5. Założenia do części eksperymentalnej, na

stronie 60)? Prowadząc syntezę katalizatorów beznosnikowych promowanych barem, Doktorantka wielokrotnie nasycala próbki roztworem impregnującym, suszyła i powtarzała czynność do momentu wprowadzenia do próbki założonej ilości soli baru, a samą metodę syntezy określiła jako kapilarną. Nie zostało jednak wyjaśnione w jaki sposób za każdym razem dobierana była objętość roztworu soli baru. Dodatkowo, czy próbowano wykonać badania analizy elementarnej próbek beznosnikowych w celu potwierdzenia realnej zawartości metali w próbkach? W przypadku katalizatorów nośnikowych, prekursorzy katalizatorów zredukowano w strumieniu wodoru w temperaturze 500°C przez 17 h, a następnie traktowano w przepływie argonu osiągając temperaturę 700°C. Czy nie istnieje obawa, że długotrwała redukcja w dość wysokiej temperaturze wpływała na częściowe zgazowanie nośnika i/lub częściowe blokowanie powierzchni aktywnej węglem? Czy Doktorantka nie miała obaw, że wysokotemperaturowe traktowanie w przepływie Ar mogło prowadzić do spiekania fazy aktywnej? Większość rysunków przedstawiających wyniki badań temperaturowo – programowanych została przedstawiona w funkcji czasu. Jaką rolę w tych badaniach odgrywał czas pomiaru, co motywowało Autorką aby te zależności przedstawić w funkcji czasu, a nie temperatury?

Wymienione powyżej zapytania wynikają jedynie z ciekawości recenzenta i nie mają żadnego wpływu na ogólnie bardzo wysoką ocenę pracy.

Tematyka podjęta w pracy jest niezwykle aktualna i ważna w wymiarze ogólnoswiatowym. Była realizowana w ramach projektu Preludium finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Praca doktorska Pani mgr inż. Aleksandry Tarki wnosi wiele nowych elementów do wiedzy o zależnościach pomiędzy wielkością krystalitów fazy aktywnej oraz właściwościami promotorów, a aktywnością katalizatorów kobaltowych w reakcji syntezy amoniaku, co w perspektywie daje możliwość świadomego projektowania wydajnych katalizatorów tego ważnego procesu technologicznego.

Badanie czułości strukturalnej jest procesem bardzo żmudnym, który wymagał od Doktorantki pokładów cierpliwości i uporu naukowego. Bez wątpienia, Pani mgr inż. Aleksandra Tarka udowodniła, że ma predyspozycje dojrzałego naukowca. Interpretacja wyników i ich dyskusja jest na bardzo wysokim poziomie naukowym. Nie mam żadnych wątpiwości, że Doktorantka posiadała umiejętności krytycznej analizy literatury, prowadzenia badań i interpretacji ich wyników.

Reasumując, stwierdzam, że Pani mgr inż. Aleksandra Tarka przedstawiła bardzo dobrą

rozprawę doktorską, zawierającą wyraźne elementy nowości naukowej. Spełnia ona wszelkie wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r., poz 882 i 1311 oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 30 sierpnia 2018 r. poz.1669). Dlatego wnoszę o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę wysoką wartość przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej, zakres wykonanych prac, dużą wnikliwość i rzetelność Doktorantki w prowadzeniu pracy naukowej, wnoszę o wyróżnienie pracy.

Anna Świątkowa