

dr hab. inż. Zofia Lendzion-Bieluń, prof. ZUT
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

Recenzja

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Wojciecha Patkowskiego zatytułowanej:
**„Katalizatory kobaltowe do syntezy amoniaku osadzone na wybranych
tlenkach metali ziem rzadkich”**

wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Wioletty Raróg-Pileckiej, prof. uczelni
oraz promotora pomocniczego dr inż. Magdaleny Zybert
na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej w dyscyplinie naukowej
inżynieria chemiczna

Pan mgr inż. Wojciech Patkowski tytuł magistra, na kierunku Technologia Chemiczna na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej, uzyskał w 2016 roku z wynikiem celującym. W tym samym roku rozpoczął studia stacjonarne III stopnia na tym samym Wydziale i obecnie jest doktorantem w Katedrze Technologii Chemicznej. Na podstawie oświadczenia Doktoranta mogę stwierdzić, iż o stopień doktora ubiega się po raz pierwszy.

Wybór tematyki pracy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Wojciecha Patkowskiego dotyczy katalizatorów kobaltowych do syntezy amoniaku osadzonych na wybranych tlenkach metali ziem rzadkich. Poszukiwania nowych katalizatorów reakcji syntezy amoniaku, aby zastąpić stosowany od ponad 100 lat stopowy katalizator żelazowy w warunkach przemysłowych w oparciu o proces Habera-Boscha,

mają na celu poprawę efektywności procesu, szczególnie w tzw. warunkach łagodnych i wpłynąć w ten sposób, na zmniejszenie ilości zużywanej w tym procesie energii. Badania te nabrały szczególnego wymiaru w ostatnich latach, ponieważ w dobie kryzysu energetycznego amoniak a szczególnie „zielony amoniak” stał się atrakcyjnym czasowym magazynem wodoru. Nośnikowe katalizatory, w których fazę aktywną stanowi kobalt, należą do stosunkowo nowych układów katalitycznych, które próbuje się zaimplementować w reakcji syntezy amoniaku w warunkach niższego ciśnienia i temperatury.

W tym świetle praca Pana mgr inż. Wojciecha Patkowskiego jest bardzo aktualna i posiada duży potencjał aplikacyjny.

Cel i zakres rozprawy

Celem pracy, jaki postawił sobie Autor, było poznanie korelacji pomiędzy aktywnością katalizatora a składnikami kontaktu tj. kobaltem oraz nośnikiem w formie wybranych tlenków metali ziem rzadkich. Ponadto, zbadanie zależności pomiędzy właściwościami nośnika a kobaltem oraz wskazanie, który tlenek z grupy metali ziem rzadkich umożliwia uzyskanie najaktywniejszego katalizatora reakcji syntezy amoniaku.

Cel i zakres zaplanowanych badań został jasno i dobrze sformułowany.

Struktura i strona edytorska rozprawy

Pod względem formalnym praca ma klasyczny układ treści. Zawiera: stronę tytułową - zawierającą wszystkie istotne dane, streszczenie w języku polskim i angielskim, spis treści, spis ważniejszych skrótów i symboli użytych w pracy, wstęp będący wprowadzeniem do tematyki rozprawy oraz cel pracy. Następnie znajduje się część literaturowa licząca 46 stron, część eksperymentalna, wyniki i ich omówienie, dyskusja wyników i wnioski, bibliografia oraz załączniki w postaci spisu ilustracji i tabel. Rozprawa doktorska liczy 200 stron, zawiera 25 tabel oraz 69 rysunków, które są udokumentowaniem przeprowadzonych badań. Cytowana literatura obejmuje 380 pozycji, właściwie dobranych i związanych z tematyką rozprawy. Struktura pracy jest przejrzysta i spójna, dobrze koreluje z koncepcją i zakresem wykonywanych badań. Pod względem redakcyjnym rozprawa doktorska przygotowana została bardzo

starannie, a występujące w pracy usterki edytorskie są nieliczne i nie umniejszają wartości pracy.

Podsumowując, zaprezentowana struktura pracy w pełni odpowiada oczekiwaniom stawianym rozprawom doktorskim.

Ocena merytoryczna pracy

Tytuł rozprawy odpowiada zaprezentowanym wynikom badań. W części literaturowej pracy, Autor omówił podstawy kinetyczno-termodynamiczne procesu syntezy amoniaku z pierwiastków według technologii Habera-Boscha. Omówiony został również mechanizm reakcji z udziałem stopowego katalizatora żelazowego oraz dotychczasowe wyniki badań dotyczące właściwości jakie powinien spełniać optymalny katalizator reakcji syntezy amoniaku. Następnie zostały omówione dotychczasowe wyniki badań nad innymi układami katalitycznymi nieżelaznymi, które były dotychczas testowane. Wśród katalizatorów nieżelaznych Autor wyróżnił katalizatory nośnikowe na bazie rutenu i kobaltu zwracając uwagę na rolę stosowanych nośników oraz promotorów. Należy podkreślić, iż w/w katalizatory są przedmiotem badań, od wielu lat, zespołu Pani dr hab. inż. Wioletty Raróg-Pileckiej, w którym realizowana była recenzowana rozprawa doktorska a wyniki ich pracy zostały przedstawione w tej części rozprawy. Doświadczenie i wiedza Zespołu w tej tematyce wpłynęły na poziom merytoryczny zarówno tego rozdziału jak i całej pracy.

Część teoretyczna pracy stanowi czytelne wprowadzenie do tematyki rozprawy doktorskiej. Forma prezentacji danych literaturowych, każdy podrozdział kończy się krótkim podsumowaniem, świadczy o dobrym zapoznaniu się Doktoranta z opisywanym problemem. W mojej ocenie część literaturowa przedstawiona w rozprawie jest ściśle powiązana z tematem badań recenzowanej rozprawy.

Część eksperymentalną Autor rozpoczyna od przedstawienia hipotezy dotyczącej metodyki stosowanych badań, od wyboru i charakterystyki użytych surowców, poprzez opis procedur preparatyki katalizatorów. Kolejny podrozdział jest poświęcony prezentacji metod badawczych wykorzystywanych w pracy do oceny właściwości fizykochemicznych otrzymanych katalizatorów. Zastosowano takie techniki badawcze jak: emisyjną spektroskopię atomową ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-OES), fizysozpcję azotu, termograwimetrię sprzężoną ze spektrometrią mas (TG-

MS), temperaturowo-programowaną redukcję (TPR), temperaturowo-programowaną desorpcję wodoru i tlenku węgla(IV) (H₂-TPD, CO₂-TPD), proszkową dyfrakcję rentgenowską (XRPD), transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM), spektroskopię fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim (XPS), dyfuzyjną refleksyjną spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (DRIFT).

Poza tym, w pracy została przedstawiona metoda oceny aktywności katalizatorów w reakcji syntezy amoniaku.

Zastosowana metodyka oraz dobór metod prawidłowy pozwalający na osiągnięcie postawionych w pracy celów.

Wyniki badań i ich omówienie stanowią kolejny rozdział pracy. Został on podzielony na dwa podrozdziały. W pierwszym podrozdziale omówione zostały wyniki charakterystyki badanych nośników zaś w drugim katalizatorów. Oba podrozdziały mają ten samych układ tj. wyniki są omawiane w odniesieniu do poszczególnych metod charakterystyki jakie Autor wykorzystał. Każdy podrozdział kończy się podsumowaniem. Całość otrzymanych wyników, podsumowany został w kolejnym rozdziale zatytułowanym „Dyskusja wyników” na podstawie, której Doktorant formułuje syntetyczne wnioski. Za najważniejsze osiągnięcia naukowe rozprawy doktorskiej możemy uznać:

- wykazanie, że tlenki metali ziem rzadkich, ze względu na wysoką zasadowość, mogą być zastosowane w roli nośników katalizatorów kobaltowych,
- stwierdzenie, że metaliczny kobalt osadzony na nośniku z tlenku metalu ziem rzadkich tworzy katalizator reakcji syntezy amoniaku zdolny do pracy w warunkach obniżonego ciśnienia (6,3 MPa),
- wykazanie, że faza aktywna katalizatora, metaliczny kobalt, powstaje w wyniku redukcji prekursora w formie LnCoO₃ a rodzaj tlenku metalu ziem rzadkich nie wywiera istotnego wpływu na parametry teksturalne fazy aktywnej,
- wykazanie, że osadzenie kobaltu na zasadowym nośniku podnosi zasadowość fazy metalicznej, a o sile wzmocnienia zdolności elektrodonorowych decyduje zasadowość tlenku metalu ziem rzadkich.

Opis i dyskusja badań własnych zostały przedstawione w jasny i logiczny sposób.

Pod względem redakcyjnym rozprawa doktorska przygotowana została bardzo starannie, a występujące w pracy usterki edytorskie są nieliczne i nie umniejszają wartości pracy oraz nie wpływają na moją pozytywną opinię na temat poziomu naukowego recenzowanej rozprawy. Poniżej przedstawiam kilka uwag szczegółowych do dalszej dyskusji.

1. Na str. 31 Autor pisze „*Długoletni rozwój technologii syntezy amoniaku sprawił, że katalizator żelazowy posiada dojrzałą i zoptymalizowaną formułę. Mimo to cechują go jednak pewne ograniczenia m.in. przeciętna w porównaniu z układami eksperymentalnymi aktywność [4, 5, 155] zwłaszcza w ujęciu objętościowym...*” Bardzo proszę o rozwinięcie tego problemu i wyjaśnienie jak Pan rozumie to stwierdzenie.
2. Str. 64 „*Podstawowe parametry teksturalne materiałów wyznaczono za pomocą techniki fizysorpcji azotu w temperaturze ciekłego azotu przy zastosowaniu izoterm adsorpcji BET i BJH.*” BJH – jest to metoda opracowana przez Barreta, Joynera i Holendy do wyznaczania objętości i wielkości rozkładu porów adsorbenta na podstawie analizy izoterm adsorpcji i desorpcji azotu np. izotermy BET.
3. Str. 74 „*Pomiary dyfrakcji materiałów zredukowanych prowadzone były w kierce w przepływie ochronnej mieszaninie gazów...*”, w mojej opinii pomiary były wykonane w komorze reakcyjnej a nie w **kierce**.
4. Na podstawie badań techniką TEM w pracy określono **porowatość** nośników oraz prekursorów katalizatorów, proszę o wyjaśnienie metodologii jaka została zastosowana do jej wyznaczenia.
5. W podrozdziale 3.3.11 opisana została procedura pomiaru aktywności katalitycznych w reakcji syntezy amoniaku w której brakuje mi informacji na temat wielkości ziaren katalizatora.
6. W tabeli 25 przedstawione zostały wyniki aktywności badanych katalizatorów bezpośrednio po redukcji oraz po „starzeniu”. W jaki sposób można wytłumaczyć wzrost aktywności katalizatorów po procesie „starzenia”? Czy otrzymane wyniki aktywności badanych katalizatorów porównywane były do dowolnego katalizatora odniesienia (przemysłowego)?

Na zakończenie chciałbym się odnieść do dorobku naukowego Doktoranta. Na ogólny dorobek Doktoranta składa się łącznie 15 publikacji, 14 z nich ukazało się w czasopiśmie z listy Journal of Citation Report (JCR), łączny IF= 51,261, w dwóch z nich Doktorant jest pierwszym autorem. Poza tym wyniki swojej pracy Doktorant prezentował w formie prezentacji ustnych na 10 konferencjach krajowych oraz 3 międzynarodowych a także w formie 11 prezentacji posterowych na konferencjach krajowych i 3 na konferencjach o zasięgu międzynarodowym. Doktorant jest współautorem 2 Know-how oraz brał udział w 5 projektach badawczych.

Podsumowanie

Autor rozprawy doktorskiej jasno określił zagadnienia naukowe, które stanowiły cel pracy, a otrzymane w niej wyniki i ich interpretacja poszerzają stan wiedzy na temat katalizatorów kobaltowych na nośnikach z tlenków metali ziem rzadkich aktywnych w reakcji syntezy amoniaku i wpływają na rozwój dyscypliny naukowej inżynieria chemiczna.

Wniosek końcowy

Uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pana mgr inż. Wojciecha Patkowskiego zawiera obszerny materiał eksperymentalny. Końcowe wnioski trafnie opisują i podsumowują przeprowadzone prace.

Biorąc pod uwagę powyższe fakty **stwierdzam, że przedstawiona rozprawa stanowi wartościowy dorobek naukowy, spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r., dlatego też wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Wojciecha Patkowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

