

Dr hab. inż. Katarzyna Szymańska, prof. PŚ
Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Inżynierii Chemicznej
i Projektowania Procesowego
ul. ks. M. Strzody 7
44-100 Gliwice
e-mail: Katarzyna.Szymanska@polsl.pl

Gliwice, 03.04.2024 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr Daniela Lacha

pt. „Projektowanie i synteza nowych nanomateriałów jako układów katalitycznych dla reakcji metanowania ditlenku węgla i selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu”

wykonanej w Instytucie Chemii, Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego pod opieką prof. dra hab. inż. Jarosława Polańskiego.

Recenzja została przygotowana na wniosek Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego z dnia 23 stycznia 2024 r.

Aby przeciwdziałać zmianie klimatu, Parlament Europejski przyjął europejskie prawo o klimacie, mające na celu redukcję emisji gazów cieplarnianych do co najmniej 55% do 2030 r. (Fit for 55 in 2030) oraz ustanawiające osiągnięcie neutralności klimatycznej do 2050 r. Prawo o klimacie jest częścią Europejskiego Zielonego Ładu – dążenia UE do neutralności klimatycznej. W świetle powyższych dążeń, kluczowym jest szukanie wciąż nowych rozwiązań umożliwiających efektywną redukcję gazów cieplarnianych w tym tlenków węgla i azotu. Tematyka przedstawionej do recenzji pracy wpisuje się cele UE na najbliższe lata, gdyż dotyczy ona selektywnej redukcji NO_x oraz metanizacji CO₂ z wykorzystaniem katalizatorów metalicznych. Mowa tu o katalizatorach opartych o metale bloku „d” układu okresowego, w szczególności niklu i jego połączeniu z tzw. metalami szlachetnymi. Warto również zauważyć, że zaproponowany w pracy proces metanizacji CO₂ umożliwia redukcję stężenia tego tlenku w atmosferze przy jednoczesnej syntezie nośnika energii w postaci metanu.

Charakterystyka rozprawy doktorskiej

Praca zasadniczo składa się z pięciu rozdziałów. Pierwszy z nich przedstawia cel pracy, którym jest opracowanie i charakterystyka nowych katalizatorów metalicznych. W ramach wprowadzenia teoretycznego, Doktorant naświetla problem zanieczyszczenia powietrza tlenkami węgla i azotu, a następnie szczegółowo omawia wybrane metody ich utylizacji. Wskazuje na proces metanizacji tlenków węgla i selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu z wykorzystaniem katalizatorów metalicznych, jako możliwe rozwiązanie. Rozważa parametry (tj. temperatura, ciśnienie itp.) wpływające na te procesy, aby następnie przejść do omówienia stosowanych katalizatorów. Jego rozważania wskazują na znaczący potencjał katalizatorów niklowych domieszkowanych innymi metalami. Ostatnie rozdziały wstępu teoretycznego poświęcone są zagadnieniu projektowania materiałów katalitycznych, w tym wprowadzania nanocząstek metali. Rozważania te oparte są o literaturę, Doktorant cytuje 117 pozycji literaturowych z czego znacząca większość jest z ostatniej dekady, co świadczy o aktualności tematu.

Najobszerniejszą i zarazem najważniejszą część pracy stanowią tzw. „Badania własne”, w ramach których Doktorant szczegółowo omawia otrzymane wyniki. Pierwszym elementem tego rozdziału jest charakterystyka otrzymanych nanocząstek metali (Re, Ru, Pd, Au). Nanocząstki otrzymywano poprzez osadzanie prekursora na nośniku krzemionkowym i następczą redukcję wodorem. Otrzymane nanocząstki charakteryzują się stosunkowo wąskim rozkładem wielkości mieszczącym się w zakresie 2-6 nm. Przed nałożeniem nanocząstek na podłoże niklowe (specjalnie uformowane siatkę lub wełnę niklową oraz na płytce niklowe) usuwano krzemionkową matrycę (trawienie stężonym roztworem NaOH). W celu zwiększenia powierzchni nośnika wełnę niklową poddawano mieleniu a siatkę piaskowaniu. Na powierzchnię nośników niklowych nakładano jeden rodzaj nanocząstek lub tworzono tzw. katalizatory trimetaliczne, nakładając równocześnie dwa rodzaje nanocząstek. Otrzymane katalizatory (nanocząstki metali osadzone na nośnikach niklowych) poddano szczegółowej charakterystyce z wykorzystaniem takich technik jak: skaningowa mikroskopia elektronowa z EDS (SEM-EDS), fluorescencja rentgenowska z dyspersją energii (EDXRF), dyfrakcja rentgenowska (XRD), rentgenowska spektrometria fotoelektronów (XPS), niskotemperaturowa adsorpcja azotu. Otrzymane katalizatory testowano w reakcjach metanizacji CO₂ oraz selektywnej katalitycznej redukcji NO_x. Analizowano takie parametry jak: wpływ rodzaju i ilości osadzonych nanocząstek na prowadzone procesy, wpływ stosowanego podłoża niklowego, wpływ temperatury na stopień konwersji, wpływ stosowanego sposobu grzania

(tradycyjne lub indukcyjne). Niezwykle ważnym elementem tej pracy jest ponowne wykorzystanie katalizatora $V_2O_5-WO_3-TiO_2$. Wspomniany katalizator stosowany jest w procesie selektywnej katalitycznej redukcji. W ramach tej pracy przepracowany katalizator poddano procesowi oczyszczania, a następnie wzbogacono go o kompozycję nanocząstek Re-Pd-Ni. Zmodyfikowany katalizator testowano w warunkach laboratoryjnych i rzeczywistych (instalacji zasilanej kotłem o mocy 80 kW wyposażonym w palnik na olej opałowy lub gaz oraz w wymiennik ciepła). Wciąż konieczna jest poprawa stabilności otrzymanego katalizatora, jednakże uzyskane wyniki są zachęcające.

Ostatnie strony rozprawy poświęcone są opisowi metod badawczych i pomiarowych oraz przedstawieniu najważniejszych wniosków wynikających z pracy.

Do najważniejszych osiągnięć prezentowanej rozprawy doktorskiej zaliczam:

- Opracowanie metod generowania i nanoszenia nanocząstek na nośniki.
- Opracowanie spójnych struktur 3D z wełny lub siatki niklowej.
- Wykazanie korzystnego wpływu grzania indukcyjnego.
- Wykazanie efektywności katalizatorów polimetelicznych w badanych procesach.

Doktorant jest współautorem 7 publikacji w takich czasopismach jak Chemical Engineering Research and Design, Tetrahedron, International Journal of Molecular Sciences, Catalysts, Energies oraz 4 zgłoszeń patentowych. Brał czynny udział w realizacji projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki ponadto był wykonawcą grantu Inkubator Innowacyjności 4.0 oraz brał udział we wdrożeniu patentu.

Z wielką przyjemnością i uwagą przeczytałam przesłaną mi do recenzji pracę. W trakcie lektury nasunęły mi się pewne uwagi, którymi chciałabym podzielić się z Doktorantem i poprosić o krótki komentarz.

Uwagi do rozprawy:

Uwaga natury ogólnej: Cel pracy jest bardzo ogólny, czy mógłby Pan go uszczegółowić?

Uwagi szczegółowe:

Str. 6: Co Autor ma na myśli pisząc „ograniczające zanieczyszczenia powietrza”? Użyte sformułowanie jest niejasne.

Str. 12: „Zależność temperatury od 200 do 800°C oraz ciśnienia 1, 10, 30, 100 atm od stopnia konwersji, selektywności i wydajności metanizacji CO₂ przedstawiono na rysunku 6.” Zasadniczo to konwersja, selektywność i wydajność procesu zależą od zastosowanej temperatury i ciśnienia a nie odwrotnie.

Str. 12: „Stosunek substratów H₂ do CO₂ dla zoptymalizowanej metanizacji CO₂ powinien być równy lub większy niż 4” Czy mowa jest o stosunku molowym czy masowym?

Str. 15: „Przyjmuje się zatem, że stosunek NH₃ do NO_x w typowych warunkach; 250–400°C, nadmiar tlenu od 2 do 34 %, dla katalizy SCR wynosi 1:1.” Czy mowa jest o stosunku molowym czy masowym?

Str. 16: „Znacznie częściej utrzymuje się po prostu stosunek NH₃/NO nieco poniżej wartości stechiometrycznych np. między 0,90 a 0,95” Czy mowa jest o stosunku molowym czy masowym?

Str. 22: „dla mieszanki NO i NO₂ w stosunku 1:1, w obecności tlenu i reduktora NH₃” Czy mowa jest o stosunku molowym czy masowym?

Str. 27: „Polimer poddaje się degradacji termicznej w 450°C w obecności tlenu. W temperaturze 200–300°C zachodzi dehydratacja i rozerwanie łańcucha polimerowego, w wyniku czego w jednym typie reakcji powstają końce aldehydowe, a w drugim zarówno aldehydowe, jak i metyloketonowe [105]. Ostateczne usunięcie polimeru zachodzi poprzez karbonizację w 300–500°C [106]., Czy rzeczywiście mówimy tu o procesie karbonizacji polimeru? Proces karbonizacji powinien doprowadzić do przekształcenia tzw. ”organiki” w węgiel, a jeżeli tak, to oznaczałoby obecność pozostałości węgla na nanocząstkach. Czy Autor nie miał raczej na myśli procesu kalcynacji? Gdyż to właśnie kalcynacja prowadzona jest w warunkach tlenowych, a karbonizacja powinna być prowadzona w warunkach beztlenowych.

Str. 28-30, Rys. 9-12. Jaką metodę wykorzystano do określenia wielkości cząstek? Czy wielkość cząstek określano na powierzchni krzemionkowych matrycy czy po ługowaniu krzemionki wodorotlenkiem sodu?

Str. 30: „W porównaniu ze tradycyjnymi katalizatorami ze złożami upakowanymi”. W inżynierii chemicznej mówimy o reaktorach ze złożem upakowanie a nie katalizatorach ze złożem upakowanym.

Str. 32: „Stężenie nanocząstek widać także we wszelkich niedoskonałościach i rysach obserwowanej powierzchni włókien”. Użyte sformułowanie „stężenie nanocząstek” jest niepoprawne i powinno być zastąpione przez: „zagęszczenie nanocząstek” lub „skupiska nanocząstek”.

Str. 38, Tabela 5: Rezultat wskazujący, że siatka niklowa po piaskowaniu ma mniejszą powierzchnię niż przed piaskowaniem jest dość zaskakujący zwłaszcza, że zdjęcia SEM (Rys. 17C) wskazują na rozwinięcie powierzchni. Czy próbował Pan powtórzyć analizę?

Str. 46: „Katalizatory M/Ni (M = Re, Rh, Pd, Pt) syntezowano analogicznie, ale we wcześniejszych badaniach zespołu” Zdanie to jest niezrozumiałe. Proszę o wyjaśnienie.

Str. 58: „Jednakże próbka 0,2%Re/Ni mimo niższej konwersji (29%) względem próbki 0,3%(Re, Pd)(1:3)/Ni (59%) wykazuje znacznie wyższą wartość TOF. Sytuacja ta oznacza, że miejsca aktywne skuteczniej przekształcają substraty w produkty, nawet jeśli znaczna część reagentów pozostaje nieprzekształcona. Innymi słowy niewielki procent cząsteczek reagentów jest przekształcany w produkty, ale zdolność katalizatora do wielokrotnego przeprowadzenia tej konwersji jest duża.” Po pierwsze, zdanie to jest zawile i niejasne. Czy pisząc „zdolność katalizatora do wielokrotnego przeprowadzania konwersji” ma Pan na myśli wielokrotne wykorzystanie katalizatora? Proszę o wyjaśnienie.

Str. 58: „Zatem powyższa analiza może proponować niższy spadek konwersji w czasie, w szeregu: Re, Pd(1:8) > Re > Re, Pd(1:3), przy zachowaniu maksymalnej konwersji według: Re, Pd(1:8) > Re, Pd(1:3) > Re.” Zdanie to jest zawile i niejasne. Czy mógłby Pan je szerzej wyjaśnić?

Str. 63: „Natomiast zakładany stosunek molowy Re:Pd:Ni równy 1:10:100 w rzeczywistości wynosił 1:49:125 dla analizy próbki płyty impregnowanej pędzlem (płytki 3x12 cm) i 1:20:294 dla próbki płyty impregnowanej aerozolem (płytki 15x70 cm).” Czy mógłby Pan wyjaśnić, co jest przyczyną zaobserwowanej zmiany stosunku molowego metali?

Str. 68, 72, 73: „Probówkę z zawartością obracano przez 18 h w mieszadło mechanicznym.” Niepoprawne sformułowanie.

Str. 72-73: Opisuje Pan impregnację płytek Ni-Mo. Czy celem tej impregnacji było wprowadzenie nanocząstek Pd i Re na płytkę/kieszonki niklowe czy na granulat Ni-Mo, który umieszczony był w kieszeni?

Uwagi edycyjne nie wymagające komentarza:

Str. 9: jest „członkowski”, powinno być „członkowskich”.

Str. 18 i 20: jest „eksplantacji”, powinno być „eksploatacji”

Str. 20: jest „mikroporów zawierających miejsca”, powinno być „mikroporów zawierających miejsca”

Str. 23: jest „*Dodatek Pd do Ni może więc sprawdzić się w niskotemperaturowej katalizie redukcji NO_x dla spalin z szczególną zawartością tlenków siatki*”, powinno być „tlenków siarki”.

Str. 30: jest „*tolerancja*”, powinno być „*tolerancję*”

Str. 33: jest „*zwiesilem*”, powinno być „*zawiesilem*”

Str. 79: jest „*katalizatorów niklu i wybranych*”, powinno być „*katalizatorów niklowych*”

Rys. 19, 20, 28, 29, 30, 31: Rysunki byłyby bardziej czytelne gdy oprócz różnych kolorów zastosowano różne symbole.

Powyższe uwagi nie umniejszają wartości dysertacji, dlatego konkludując, uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca spełnia warunki określone w art. 187 ust. 1-4 ustawy z dnia 20 lipca 2020 prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020, poz. 85) i niniejszym występuję z wnioskiem do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie Pana mgr Daniela Lacha do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Katarzyna Szymańska