



RECENZJA

Pana mgr. Jarosława Pury

wykonanej na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej
pod kierunkiem promotora: **Pani Prof. dr hab. Inż. Haliny Garbacz,**
i promotora pomocniczego: **Pani Dr hab. inż. Joanny Zdunek, prof. uczelni**

Recenzja została wykonana na zlecenie Przewodniczącej Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej Pani prof. dr hab. inż. Małgorzaty Lewandowskiej z dnia 14 sierpnia 2024 r. oraz na podstawie rozprawy doktorskiej pt. **„Badanie mikrostruktury i właściwości pakietów siatek katalitycznych stosowanych w procesie utleniania amoniaku”**, zgodnie z Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2023 nr 65 poz. 742 z późn. zm.).

1. Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Przemysł azotowy stanowi jedną z kluczowych gałęzi gospodarki, w tym między innymi rolnictwa. Istotnym etapem pozyskiwania związków azotu jest utlenianie amoniaku z wykorzystaniem katalizatorów z metali szlachetnych. Rozprawa doktorska mgr inż. Jarosława Pury dotyczy zjawisk zachodzących w pakietach katalitycznych, stosowanych w przemysłowych instalacjach produkcji kwasu azotowego, a szczególnie w procesie utleniania amoniaku z zastosowaniem katalizatorów platynowych.

Tematyka rozprawy wpisuje się w istotny dla gospodarki kierunek badań związany z mechanizmami niszczenia i oceną trwałości elementów instalacji chemicznych, petrochemicznych i energetycznych. W szczególności uwaga Doktoranta została skierowana na zwiększenie wydajności procesu utleniania amoniaku oraz ekonomicznego wykorzystania katalizatora. O istotnym znaczeniu tematyki doktoratu świadczy fakt, że został on zrealizowany w ramach projektu POIG.01.01.02-00-015/09 „Zaawansowane materiały i technologie ich wytwarzania” we współpracy z Mennicą-Metale Sp. z o.o.

Rozprawa zawiera 151 stron maszynopisu, podzielonego na 7 rozdziałów, w tym 75 rysunków, 6 tabel oraz spis literatury obejmujący 123 pozycje. Składa się z przeglądu piśmiennictwa, części badawczej zakończonej czterostronicowym podsumowaniem oraz spisu literatury. Rozprawę rozpoczynają streszczenia w języku polskim oraz angielskim.

2. Charakterystyka szczegółowa rozprawy doktorskiej

Praca ma układ klasyczny. Na początku pracy Doktorant zamieścił streszczenia pracy po polsku (strony 5-7) i angielsku (strony 8 i 9). Praca rozpoczyna się przeglądem literatury (rozdział 1, strony 13 -36), którego podsumowanie wraz z przyjętymi celami rozprawy Doktorant zawarł w rozdziale „Geneza i cele pracy” (rozdział 2, strony 37-46). Badania własne Autor rozpoczyna od przedstawienia metodyki badawczej (rozdział 3, strony od 47 do 61), a następnie kontynuuje je, przedstawiając wyniki badań własnych (rozdział 4, strony od 62 do 124). Ten rozdział został podzielony na dwa istotne podrozdziały. Pierwszy dotyczy analizy procesów degradacji pakietów siatek katalitycznych stosowanych w procesie utleniania amoniaku, natomiast drugi oceny możliwości zastosowania drutów rdzeniowych w pakietach siatek katalitycznych. Analizę uzyskanych wyników badań Autor zawarł w rozdziale 5 „Dyskusja wyników” (strony 125-137). Praca kończy się rozdziałem 6 „Podsumowanie i wnioski” (strony 138 - 141) oraz zestawieniem literatury (rozdział 7, strony 142-151). Klasyczny układ pracy pozwala jednoznacznie wyodrębnić osiągnięcia własne Pana mgr inż. Jarosława Pury.

W części pierwszej pracy - przeglądzie literaturowym, Autor po krótkim wprowadzeniu opisuje proces katalitycznego utleniania amoniaku (rozdział 1.1) i przemysłowy proces otrzymywania kwasu azotowego (rozdział 1.2). Charakteryzuje metale szlachetne stosowane jako katalizator utleniania amoniaku (rozdział 1.3) oraz procesy ich degradacji w warunkach katalitycznego utleniania amoniaku (rozdział 1.4). Następnie krótko opisuje alternatywne rodzaje katalizatorów z metali szlachetnych (rozdział 1.5) i przedstawia metody przetwórstwa platyny (rozdział 1.6).

Część literaturowa pracy jest ściśle powiązana z jej tematem i została oparta na szerokim przeglądzie pozycji literaturowych w tej tematyce. Autor bardzo dobrze wprowadza czytelnika w zagadnienia dotyczące katalitycznego utleniania amoniaku, opisując między innymi reakcje zachodzące podczas tego procesu, omawia budowę reaktora do utleniania amoniaku, w tym szczególną uwagę poświęca budowie i materiałom stosowanym na siatki katalizatorów. Najważniejszy dla całej pracy jest jednak rozdział dotyczący procesów degradacji metali szlachetnych w warunkach katalitycznego utleniania amoniaku. Autor opisuje, na czym polega przebudowa powierzchni katalizatora oraz wskazuje dwa modele procesu uwalniania platyny. Istotne dla całego procesu jest, że w zależności od panującej temperatury, na powierzchni platynowego katalizatora tworzy się lub rozkłada warstwa tlenku PtO_2 . Skutkuje to oddzielaniem platyny od powierzchni katalizatora, a następnie ponownym jej wbudowaniem w jego powierzchnię. W efekcie poza pojawieniem się wżerów i topografii tarasowej najbardziej charakterystycznym elementem zmiany morfologii drutów jest powstawanie licznych, silnie rozbudowanych „narośli”.

Reasumując, uważam, że przegląd piśmiennictwa został przez Doktoranta opracowany bardzo dobrze. W sposób przejrzysty i zwięzły Autor przedstawił problematykę degradacji siatek katalitycznych stosowanych w procesie utleniania amoniaku. Zebrane w tej części rozprawy dane są niezbędne do przeprowadzenia analizy uzyskanych wyników w dalszej części pracy.

Przegląd danych literaturowych oraz wyniki badań wstępnych pozwoliły Doktorantowi sformułować następujące cele pracy:

- 1. Analiza procesów degradacji pakietów katalitycznych stosowanych w procesie utleniania amoniaku.**
- 2. Ocena możliwości zastosowania drutów rdzeniowych w pakietach siatek katalitycznych stosowanych w przemysłowym procesie utleniania amoniaku.**

Cele i zakres rozprawy spełniają wymagania stawiane badaniom realizowanym w ramach pracy doktorskiej.

Do zrealizowania postawionych celów pracy Autor użył:

Cel I – pakietu siatek katalitycznych składającego się z siatki podstawowej ze stopu Pt-Rh7, pośredniej siatki wysokopalladowej ze stopu Pd-Pt35-Rh7 oraz siatki wychytującej ze stopu Pd-Ni5.

Cel II – siatek z drutów rdzeniowych Pd/Pd-Ni5 oraz Pt-Rh7/Pd-Ni5 (cieńszy i grubszy płaszcz).

Siatki z drutów rdzeniowych wykonano metodą metalurgii proszków, a następnie przerobiono plastyczne metodami kucia na gorąco, walcowania profilowego i ciągnięcia.

Do realizacji zaplanowanego programu badań Doktorant wykorzystał skaningową mikroskopię elektronową SEM oraz mikroanalizę składu chemicznego EDS. Ponadto istotne i nowatorskie było zastosowanie mikrotomografii rentgenowskiej μ XCT i obserwacji mikroskopowych SEM w kontraście YAG BSE. Uzupełnieniem badań było zastosowanie mikroskopu jonowego FIB oraz analizy orientacji krystalograficznej ziaren EBSD.

Przedstawiony program badań i zastosowane metody badawcze zostały dobrane poprawnie i pozwoliły na zrealizowanie zaplanowanych celów pracy.

Część drugą pracy, zawierającą wyniki badań własnych, Autor rozpoczął od analizy procesów degradacji pakietów siatek katalitycznych stosowanych w procesie utleniania amoniaku (podrozdział 4.1). Badania potwierdziły, że procesy degradacji siatek katalitycznych i katalityczno-wychwytyjących wynikają ze zjawisk uwalniania i resorpcji metali szlachetnych na powierzchni drutów. Mechanizm degradacji zależy głównie od ciśnienia pracy reaktora, nominalnej temperatury pracy reaktora oraz składu i intensywność napływu reagentów. Podstawowym czynnikiem determinującym zmianę warunków eksploatacji w ramach jednego reaktora jest miejsce badanej siatki w pakiecie katalitycznym. Ta część pracy kończy się opracowaniem, z wykorzystaniem mikrotomografii komputerowej, modeli 3D zmian morfologii drutów dwóch typów siatek: katalitycznej ze stopów na bazie platyny i katalityczno-wychwytyjącej na bazie stopów palladu. Jest to bardzo interesujący i ważny element rozprawy doktorskiej.

Opracowane modele zostały wykorzystane przez Doktoranta do zaprojektowania nowego typu katalizatora o budowie gradientowej (płaszcz-rdzeń). Jest to drugi bardzo ważny i zasługujący na uznanie element rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Jarosława Pury. Autor w pierwszym etapie opracował technologię wytwarzania drutów rdzeniowych składającą się z metalurgii proszków i wieloetapowej przeróbki plastycznej. Wytworzone siatki zostały następnie poddane eksploatacji w rzeczywistych układach katalitycznych. W ostatnim etapie autor porównał ich stopień degradacji z przemysłowymi siatkami produkowanymi przez Mennicę-Metal sp. z o.o. Na podstawie uzyskanych wyników badań Autor stwierdził, że zastosowane druty rdzeniowe nie spowodowały obniżenia sprawności katalitycznej układów. Natomiast w wyniku doboru odpowiedniego składu chemicznego i geometrii drutów rdzeniowych, można zmieniać charakterystykę drutów pomiędzy typowo katalityczną, a katalityczno-wychwytyjącą.

Podsumowanie oraz wnioski sformułowane na podstawie otrzymanych wyników badań są przedstawione w sposób jasny i wskazują jednoznacznie, że postawione w rozprawie doktorskiej cele badań zostały przez Pana mgr. inż. Jarosława Purę w pełni zrealizowane.

Doktorant wykazał bardzo dobre przygotowanie do samodzielnego rozwiązywania zagadnień zarówno teoretycznych, jak i też związanych z praktyczną realizacją eksperymentu. Bardzo wysoko oceniam opracowanie technologii wytwarzania drutów rdzeniowych oraz umiejętność realizacji pracy doktorskiej we współpracy z przemysłem. Nieczęsto spotyka się w pracach doktorskich, aby doktorant zaproponował praktyczne wykorzystanie swoich wyników badań.

3. Ocena rozprawy doktorskiej

Za największe zalety pracy uważam:

1. Opracowaniem, z wykorzystaniem mikrotomografii komputerowej, modeli 3D zmian morfologii drutów dwóch typów siatek: katalitycznej ze stopów na bazie platyny i katalityczno-wychwyłującej na bazie stopów palladu.
2. Opracowanie technologii wytwarzania siatek z drutów rdzeniowych, a następnie jej wdrożenie w warunkach przemysłowych.

Jak w każdej pracy, tak i w tej można doszukać się pewnych niejasności. Proszę więc o ustosunkowanie się do kilku uwag i pytań:

1. Na stronie 27 Autor stwierdza: „Podobny, ale bazujący na procesach chemicznych mechanizm powstawania narośli zaproponował McCabe [40]. Zasugerowano, że platyna jest transportowana z dziur i pęknięć, będących pozostałością po procesach przeróbki plastycznej”. Proszę o wyjaśnienie, co jest przyczyną powstawania ww. wad i w jaki sposób wpływają one na transport platyny?
2. Proszę o wyjaśnienie, co Doktorant rozumie pod pojęciem „narośl”?
3. Proszę o krótką charakterystykę mikrostruktury badanych stopów PtRh7, Pd-Pt35-Rh7, Pd-Ni5. Jaka jest różnica w mikrostrukturze stopów PtRh5 i PtRh7 i czy ma ona wpływ na degradację siatek?
4. Strona 82 „Obecność nanostruktury w naroślach sugeruje, że procesy te mogą zachodzić bardzo szybko, zanim nastąpi rozrost ziaren w ich wnętrzu”. W jaki sposób Autor zidentyfikował nanostrukturę i dlaczego stwierdza, że ma ona taki wpływ na szybkość procesów?
5. Proszę o przedstawienie metodyki oceny ilościowej geometrii drutów (ubytek masy oraz zmianę parametrów powierzchni).
6. Na rys. 4.22a przedstawiono drut pochodzących z siatki katalityczno-wychwyłującej Pd-Ni5 w stanie wyjściowym. Jego powierzchnia wydaje się zdefektowana. Proszę o wyjaśnienie.
7. Proszę o wyjaśnienie, co Autor nazywa „obłymi strukturami”.

8. Na zakończenie proszę o odpowiedź na pytanie: Jaką doktorant widzi możliwość zastosowania przedstawionej w pracy metodyki badań w praktyce przemysłowej?

W podsumowaniu recenzji stwierdzam, że praca została napisana przejrzystie i poprawnym językiem, aczkolwiek nie zawsze Autorowi udało się uniknąć żargonu naukowego oraz błędów edycyjnych i stylistycznych, do których zaliczyć należy m.in.:

1. W całej rozprawie – jest %_{wag.}, powinno być %_{mas.}
2. Nieprawidłowa odmiana słowa „dzianie”.
3. Oznaczenia tabel: W tabeli 1.1 Autor zastosował pełne oznaczenie „Tabela” w pozostałych „Tab.”.
4. Brak jednolitego formatowania pozycji literaturowych.
5. W pracy znaleziono nieliczne literówki lub błędy stylistyczne np. „katalizatory karboniowe”, „adsorbcji”, „procesu Wolastona”, „mapping”

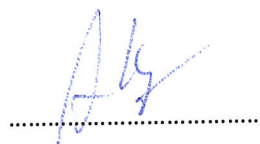
Wymienione powyżej uwagi krytyczne i redakcyjne, nie zmieniają faktu, że oceniana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim.

4. Ocena końcowa rozprawy doktorskiej

W podsumowaniu mojej oceny stwierdzam, że mgr inż. Jarosław Pura uzyskał i przedstawił w rozprawie doktorskiej oryginalne wyniki badań. Wykazał się umiejętnością doboru technik badawczych i planowania badań oraz poprawną analizą uzyskanych wyników. Uwagi i wątpliwości zamieszczone w recenzji mają charakter dyskusyjny i nie wpływają na pozytywną ocenę wartości merytorycznej pracy.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Jarosława Pury pt. **„Badanie mikrostruktury i właściwości pakietów siatek katalitycznych stosowanych w procesie utleniania amoniaku”** spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przewidziane odpowiednimi ustawami i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr. inż. Jarosława Pury do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Katowice, 30 września 2024 r.



dr hab. inż. Andrzej Kiełbus, prof. PŚ