



Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej

POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
Katedra Inżynierii Procesowej
i Technologii Chemicznej
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk
NIP 584 020 35 93 REGON 000001620

Gdańsk, 12 czerwca 2023 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Bartosza Moszowskiego

"Obniżenie stężenia N₂O w gazach wylotowych z instalacji kwasu azotowego"

1. Uwagi ogólne

Podtlenek azotu (N₂O) jest trzecim najważniejszym gazem cieplarnianym, po dwutlenku węgla i metanie, który przyczynił się do wzrostu średniej temperatury powierzchni Ziemi. Jest również gazem, który niszczy warstwę ozonową w stratosferze. N₂O powstaje m.in. jako produkt uboczny podczas katalitycznego utleniania amoniaku w instalacjach do produkcji kwasu azotowego(V). Jest produktem nieulegającym absorpcji w wodzie, emitowanym z gazami resztkowymi do atmosfery. Stąd też konieczne jest jego efektywne eliminowanie z gazów odlotowych, zarówno w przypadku źródeł stacjonarnych takich jak instalacje przemysłowe, ale również ze źródeł mobilnych takich jak transport z silnikami spalinowymi.

Zmiana klimatu i degradacja środowiska stanowią zagrożenie dla Europy i reszty świata. Aby sprostać tym wyzwaniom powstał plan działania: Europejski Zielony Ład. Ma on pomóc przekształcić UE w nowoczesną, zasobooszczędną i konkurencyjną gospodarkę:

- która w 2050 r. osiągnie zerowy poziom emisji gazów cieplarnianych netto,
- w której nastąpi oddzielenie wzrostu gospodarczego od zużywania zasobów,
- w której żadna osoba ani żaden region nie pozostaną w tyle.

Ta polityka europejska jest również w zgodzie z zasadami zielonej chemii i zielonej inżynierii i wymusza takie działanie, aby korzystać z odnawialnych źródeł energii, efektywnie zagospodarować odpady oraz wprowadzać w życie zasady gospodarki obiegu zamkniętego (cyrkularnego). W nad-

chodzących dziesięcioleciach można spodziewać się dalszego wzrostu emisji N_2O w wyniku rosnącego zapotrzebowania na żywność, paszę, włókna i energię oraz wzrostu ilości źródeł pochodzących z wytwarzania odpadów i procesów przemysłowych.

W przypadku instalacji do produkcji kwasu azotowego(V) obniżenie stężenia N_2O odbywa się poprzez redukcję katalityczną zarówno w warunkach wysokotemperaturowych, jak i niskotemperaturowych.

Podjęta przez Doktoranta tematyka pracy wpisuje się w działania mające na celu redukcję emisji N_2O oraz rozszerza wiedzę w tym obszarze badań naukowych.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr. inż. Bartosza Moszowskiego zatytułowana "Obniżenie stężenia N_2O w gazach wylotowych z instalacji kwasu azotowego" dotyczy przedstawionej powyżej problematyki obniżenia poziomu emisji gazów cieplarnianych.

Rozprawa doktorska została przygotowana w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej pod opieką dr hab. inż. Marcina Wilka. Promotorem pomocniczym był dr hab. inż. Marek Inger.

Rozprawa doktorska napisana jest w sposób tradycyjny, składa się z dwóch głównych części tj. części teoretycznej i części eksperymentalnej. Rozprawa liczy 128 stron, gdzie zawarte jest 34 rysunków, 31 tabel, oraz 205 pozycji literaturowych.

Część teoretyczna składa się z 2 głównych rozdziałów, natomiast część eksperymentalna składa się z 3 rozdziałów, w tym jeden rozdział poświęcony zagadnieniom projektowo-ekonomicznym. W części teoretycznej zawarty jest cel i zakres badań, ponadto w pracy zawarty jest rozdział poświęcony na podsumowanie i wnioski. Dodatkowo praca zawiera podsumowanie i wnioski w języku angielskim.

2. Cel rozprawy i zadania szczegółowe

Główny cel rozprawy został określony jako opracowanie założeń technologicznych do projektu węzła niskotemperaturowego rozkładu N_2O w instalacji kwasu azotowego TKV.

Osiągnięcie celu głównego wymagało zrealizowania zadań szczegółowych, takich jak:

1. Projekt i budowa pilotowego reaktora demonstracyjnego, zlokalizowanego na boczniku instalacji kwasu azotowego TKV.
2. Badania aktywności katalizatora $K-Zn_{0,4}Co_{2,6}O_4/Al_2O_3$ w reaktorze pilotowym i wyznaczenie parametrów kinetycznych dla warunków rzeczywistych.
3. Obliczenia symulacyjne niskotemperaturowego rozkładu N_2O i dobór reaktora.

4. Analiza ekonomiczna efektywności wdrożenia niskotemperaturowego rozkładu N_2O w instalacji kwasu azotowego TKV.

Cel rozprawy doktorskiej oraz zadania szczegółowe zostały sformułowane jasno i klarownie, a badania wykonane w ramach tych zadań nie budzą większych zastrzeżeń, jednakże poczynione założenia wstępne przy wyznaczaniu parametrów kinetycznych pozostają kwestią dyskusji. Założenie przepływu tłokowego i korzystanie z matematycznego modelu idealnego reaktora rurowego bez uwzględnienia dyspersji wzdłużnej wymaga wyjaśnień podczas publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

3. Krótkie omówienie rozprawy doktorskiej

Prace badawcze w ramach przewodu doktorskiego prowadzone były w dwóch etapach, dodatkowo przeprowadzono również w dwóch etapach prace rozwojowe. Zarówno prace badawcze, jak i prace rozwojowe doprowadziły do osiągnięcia zamierzonego celu. Przeprowadzone prace eksperymentalne poprzedzone zostały dość krytycznym przeglądem literatury przedmiotu, gdzie Doktorant opisał m. in.: znaczenie N_2O w efekcie cieplarnianym, wielkość emisji N_2O z różnych dziedzin działalności człowieka, produkcję kwasu azotowego ze szczególnym uwzględnieniem instalacji zlokalizowanej w Grupie Azoty ZAK S.A., metody wysokotemperaturowe oraz niskotemperaturowe redukcji emisji N_2O z instalacji produkcji kwasu azotowego(V), używane katalizatory do wyżej wymienionych metod redukcji emisji N_2O oraz dość dużo poświęcił uwagi katalizatorowi typu spinel kobaltowy. Należy w tym miejscu podkreślić, że część teoretyczna była napisana dobrze, czytało się ją przyjemnie, redakcja tej części rozprawy doktorskiej nie budziła większych zastrzeżeń. Prace badawcze obejmowały natomiast: określanie parametrów użytkowych katalizatora typu modyfikowany spinel kobaltowy, budowa instalacji do badań niskotemperaturowego rozkładu N_2O , pomiary aktywności katalizatora typu modyfikowany spinel kobaltowy w warunkach rzeczywistych z uwzględnieniem przepływu osiowego i radialnego, wyznaczenie parametrów kinetycznych procesu redukcji N_2O . Prace rozwojowe obejmowały: projekt rozwiązania technologicznego, zaproponowane rozwiązanie technologiczne, przeprowadzenie obliczeń bilansowych masowych i cieplnych w węźle utylizacji gazów resztkowych oraz przeprowadzenie analizy efektywności wdrożenia niskotemperaturowego rozkładu N_2O w instalacji produkcji kwasu azotowego(V) TKV.

Pozyskana wiedza i informacje z badań eksperymentalnych i rozwojowych pozwoliły osiągnąć według mojej oceny postawiony cel rozprawy doktorskiej.

4. Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Tematyka pracy doktorskiej jest ciekawa i ważna z punktu widzenia pozyskania informacji na temat ograniczenia emisji N_2O z instalacji produkcji kwasu azotowego(V). Najważniejszym elementem rozprawy, podlegającym szczegółowej ocenie są wyniki badań przedstawione w rozprawie doktorskiej. Wyniki powinny stanowić oryginalne rozwiązanie postawionego problemu naukowego. Z przekonaniem mogę stwierdzić, że przedstawione wyniki prac badawczych spełniają powyższy warunek i wskazują na umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Wniosek ten uzasadnia: opis prowadzonych badań, dyskusja wyników oraz sformułowane konkluzje, które potwierdziły właściwe zaplanowanie, a także wykonanie prac eksperymentalnych i rozwojowych doprowadzając Doktoranta do realizacji głównego celu rozprawy doktorskiej.

Przedstawione w recenzowanej pracy doktorskiej rezultaty badań wnoszą wg mnie elementy nowości w rozwoju badań podstawowych takie jak: określanie aktywności modyfikowanego spinelu kobaltowego oraz w rozwoju badań stosowanych: dobór reaktora czy wpływ kierunku przepływu reagenta. Do najważniejszych osiągnięć Doktoranta zaliczyłbym:

1. zaprojektowanie i zbudowanie reaktora do niskotemperaturowego rozkładu N_2O w instalacji produkcji kwasu azotowego,

oraz

2. wykazanie gotowości wdrożeniowej oraz uzasadnienie ekonomicznego efektu tego wdrożenia.

Do przedstawionych wyników w pracy mam jednak kilka uwag i komentarzy i z pewnością chciałbym uzyskać wyjaśnienia podczas publicznej obrony rozprawy doktorskiej:

1. str. 27, proszę o wyjaśnienie : "... ilość powstałego N_2O zależy od konstrukcji reaktora",
2. str. 30, dlaczego przyjęto założenia dla idealnego reaktora rurowego o przepływie tłokowym a nie założenia dla reaktora kontaktowego? Ponadto, co oznacza symbol k w równaniu 2.4, czy to jest parametr k_{exp} ?,
3. str. 31, po co opisywano moduły Thielego, czy Weisza skoro w badaniach eksperymentalnych nie wyznaczano współczynnika efektywności wykorzystania ziarna katalizatora?,
4. str. 42, metale takie jak Al, Ca, Mg czy Sn nie są metalami z grup przejściowych, chyba że Doktorant ma inne zdanie?,
5. str. 42, użycie słowa *alkalia* nie jest precyzyjne w stosunku do metali typu Na, K, Li..., metale nie są alkaliami.

6. str. 53, Tabela 3.5, dlaczego w badaniach nie stosowano wyższej temperatury? Z danych literaturowych oraz wiedzy specjalistycznej wynikało, że instalacja do redukcji NO_x z gazów resztkowych pracuje w wyższych temperaturach,
7. str. 54, Tabela 3.6, dlaczego ciśnienie próbne wynosi 2,9 MPa, a najwyższe dopuszczalne ciśnienie PS wynosi 1,2 MPa?,
8. str. 59, brak jakichkolwiek informacji o parametrach metrologicznych analizatora do pomiaru N_2O . Brakuje informacji o kalibracji, brakuje informacji o metodzie referencyjnej do pomiaru N_2O w strumieniu gazu,
9. str. 83, nie przedstawiono informacji jak wyznaczono parametr k_{exp} ?,
10. str. 84, jak wyznaczono cyfry znaczące w wartościach przedstawionych w Tabeli 4.6?,
11. str. 87, jak jest zdefiniowane pojęcie względna objętość katalizatora?,
12. str. 108, rozdział Podsumowanie, brakuje mi porównania uzyskanych wyników z wynikami literaturowymi, bądź z wynikami uzyskanymi przy pomocy innych katalizatorów stosowanych w metodzie niskotemperaturowej redukcji N_2O z instalacji produkcji kwasu azotowego(V).

Inne drobne uwagi oraz komentarze zostały zawarte w punkcie "Ocena formy redakcyjnej rozprawy".

5. Ocena formy redakcyjnej rozprawy

Mimo należytej staranności Doktorant nie ustrzegł się błędów edytorskich, stylistycznych czy drobnych merytorycznych. Poniżej przedstawione są przykłady wymienionych błędów:

1. str. 9, 30, 87, 102 - literówki i błędy stylistyczne,
2. str. 42 - metale z grup przejściowych, alkalia - drobne błędy merytoryczne.

Reasumując, należy podkreślić, że pod względem edytorskim, szachy graficznej, piśmiennictwa przedstawioną rozprawę doktorską do recenzji należy ocenić pozytywnie.

6. Podsumowanie recenzji

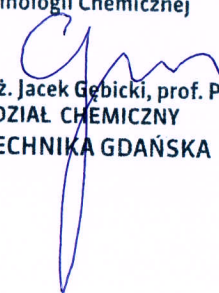
Na zakończenie recenzji chciałbym podkreślić, że rozprawa doktorska mgr. inż. Bartosza Moszowskiego zatytułowana "Obniżenie stężenia N_2O w gazach wylotowych z instalacji kwasu azotowego", przedstawia wartość naukową oraz bardzo dużą aplikacyjną, co jest szczególnie ważne przy awansie naukowym na stopień doktora nauk technicznych. Moja ostateczna ocena rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Bartosza Moszowskiego jest pozytywna. Otrzymane wyniki badań wzbogacają wiedzę na temat aktywności katalitycznej katalizatorów typu modyfikowanych spineli kobaltowych

czy doboru reaktora o różnym kierunku przepływu reagentów. Na szczególną uwagę zasługuje wykazanie pod względem technologicznym, ale również ekonomicznym możliwości wdrożenia tego typu reaktora do niskotemperaturowego usuwania N_2O ze strumienia gazów resztkowych. Doktorant wykazał się umiejętnością posługiwania się aparaturą analityczną, planowaniem badań, dyskusją uzyskanych wyników oraz sformułowaniem konkluzji z przeprowadzonych badań eksperymentalnych jak i rozwojowych.

Uważam że rozprawa doktorska spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane doktorantom określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2022 r., poz. 574 z późn. zm.). W związku z powyższym proszę Radę Dyscypliny Naukowej „Inżynieria Chemiczna” Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Pana mgr. inż. Bartosza Moszowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
Katedra Inżynierii Procesowej
i Technologii Chemicznej
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk
NIP 584 020 35 93 REGON 000001620

Kierownik Katedry Inżynierii Procesowej
i Technologii Chemicznej


dr hab. inż. Jacek Gębicki, prof. PG
WYDZIAŁ CHEMICZNY
POLITECHNIKA GDAŃSKA