



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY

Gdańsk, 10.05.2025 r.

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
ul. G. Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk
dr hab. inż. Jacek Gębicki, prof. PG
tel. 692422454
e-mail: jacek.gebicki@pg.edu.pl

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

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Mariusza Tyrańskiego

"Numerical analyses of fertiliser industrial-scale unit operations: ammonia synthesis, ammonia oxidation and droplet removal using computational fluid dynamics modelling with detailed reaction kinetics"

1. Uwagi ogólne

Wodoryzacja, dekarbonizacja czy wprowadzanie postanowień Dyrektywy UE RED III stawia przed przemysłem chemicznym a zwłaszcza przed przemysłem azotowym w Polsce nowe cele, można by wręcz napisać rewolucyjne cele. Ograniczenie emisji CO₂, stosowanie technologii mniej energochłonnych, zagospodarowanie odpadów, realizacja celów zrównoważonego rozwoju to wyzwania przed którymi stoi przemysł azotowy. Realizacja Europejskiego Zielonego Ładu ma pomóc przekształcić UE w nowoczesną, zasobooszczędną



i konkurencyjną gospodarkę. 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). Wprowadzanie innowacyjnych rozwiązań mogących obniżyć emisję, podwyższyć efektywność produkcji, obniżyć koszty jest pożądaną strategią i każde działanie w tym kierunku powoduje dalszy rozwój gospodarki w tym sektora azotowego.

Podjęta przez Doktoranta tematyka pracy wpisuje się w działania mające na celu wprowadzenie innowacji które mogą przysłużyć się podwyższeniu efektywności produkcji komponentów nawozów azotowych. Ponadto, zastosowanie metod numerycznych rozszerza wiedzę w tym obszarze badań naukowych oraz obniża koszty a przede wszystkim oszczędza czas na przeprowadzenie badań pilotażowych i badań w mniejszej skali.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr inż. Mariusza Tyrańskiego zatytułowana "Numerical analyses of fertiliser industrial-scale unit operations: ammonia synthesis, ammonia oxidation and droplet removal using computational fluid dynamics modelling with detailed reaction kinetics" dotyczy przedstawionej powyżej problematyki wprowadzania innowacyjnych rozwiązań w przemyśle azotowym przy pomocy metod numerycznych umożliwiających szybkie i wiarygodne pozyskiwanie informacji z przeprowadzonych symulacji.

Rozprawa doktorska została przygotowana w Zakładzie Intensyfikacji Procesów Przemysłowych Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej, pod opieką prof. dr hab. inż. Łukasza Makowskiego, promotorem pomocniczym był dr inż. Wojciech Orciuch.

Rozprawa doktorska napisana jest w języku angielskim w sposób tradycyjny czyli składająca się z dwóch głównych części tj. części teoretycznej i części obliczeniowo-projektowej, razem rozprawa liczy 293 stron, gdzie zawarte jest 122 rysunków, 48 tabel oraz 85 pozycji literaturowych.

Część teoretyczna składa się z 4 głównych rozdziałów, natomiast część obliczeniowo-projektowa składa się z 5 rozdziałów. Ostatni 10 rozdział poświęcony jest podsumowaniu pracy. Ponadto, rozprawa doktorska zawiera streszczenie w języku angielskim i polskim. Mimo że w części teoretycznej znajdują się informacje nt. celu i zakresu badań, brakuje mi wyodrębnionego rozdziału poświęconego na przedstawienie celu i zakresu badań. Mile widziane było by również przedstawienie podsumowania dorobku naukowego Doktoranta.



2. Cel rozprawy i zadania szczegółowe

Główny cel rozprawy został określony jako: tworzenie i stosowanie modeli CFD w kluczowych procesach przemysłu produkcji nawozów sztucznych. Osiągnięcie celu głównego wymagało zrealizowania zadań szczegółowych takich jak:

1. wykorzystanie modeli CFD do określenia kluczowych parametrów procesowych syntezy amoniaku metodą Habera-Boscha
2. wykorzystanie modeli CFD do określenia kluczowych parametrów procesowych utleniania amoniaku w procesie Ostwalda.
3. wykorzystanie modeli CFD do określenia warunków efektywnego usuwaniu kropel za pomocą odkraplaczy płytowo-żaluzjowych w przemyśle azotowym i pokrewnym.

Wg mnie cel rozprawy doktorskiej nie wybrzmiał należycie (brak osobnego rozdziału poświęconego temu istotnemu elementowi pracy doktorskiej), ponadto zadanie 3 poświęcone wykorzystaniu modeli CFD do określenia warunków efektywnego usuwaniu kropel za pomocą odkraplaczy płytowo-żaluzjowych uważam za niespójny z zadaniami nr 1 i nr 2, aczkolwiek bardzo pożyteczny. Zadania szczegółowe zostały sformułowane jasno i klarownie, a przeprowadzone obliczenia i zaprezentowane symulacje w ramach tych zadań nie budzą większych zastrzeżeń, jednakże brakuje mi informacji czy wykonane obliczenia i symulacje znajdą swoje zastosowanie w praktycznych rozwiązaniach. Wymaga to wyjaśnień podczas publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

3. Krótkie omówienie rozprawy doktorskiej

Prace obliczeniowo-projektowe w ramach przewodu doktorskiego prowadzone były w trzech etapach. W pierwszym etapie zaprezentowano wpływ rozmiaru cząstki katalizatora na kluczowe parametry procesowe syntezy amoniaku. Dodatkowo zasymulowane rozwiązania poddano procesowi walidacji z danymi literaturowymi. Rozszerzeniem tego etapu były prace obliczeniowo-projektowe na pilotażowym reaktorze do syntezy amoniaku znajdującym się na terenie firmy Yara Technology and Projects – Technology (Yara International ASA), zlokalizowanej w Porsgrunn (Norwegia) W drugim etapie zaprezentowano wpływ czasu kontaktu reagentów na selektywność i wydajność tworzenia NO w procesie utleniania amoniaku. Rozszerzeniem przeprowadzonych obliczeń i symulacji było ocena degradacji katalizatora platynowego w trakcie zachodzącego procesu. Ostatnim trzecim etapem prac obliczeniowo-projektowych było określenie warunków oraz geometrii odkraplaczy płytowo-



żaluzyjnych do efektywnego usuwania kropeł ze strumienia procesowego mieszaniny gazowo-ciekłej. Uważam, że przeprowadzone badania obliczeniowo-projektowe doprowadziły do osiągnięcia zamierzonego celu. Przeprowadzone prace obliczeniowo-projektowe poprzedzone zostały dość krytycznym przeglądem literatury przedmiotu, gdzie Doktorant opisał m. in.: główne typy reaktorów stosowanych do syntezy amoniaku czy problem degradacji katalizatora w procesie utleniania amoniaku. Częściowo został również przedstawiony aspekt związany z powstawaniem N_2O podczas utleniania amoniaku. Zakres przeglądu literatury mógłby być znacznie szerszy, bo 85 pozycji literaturowych zacytowanych jak na prace doktorskie nie jest wyczynem wybitnym.

Reasumując, pozyskana wiedza i informacje z badań obliczeniowo-projektowych 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 syntezy amoniaku, utleniania amoniaku, degradacji katalizatora czy opracowanie efektywnych odkraplaczy pracujących w warunkach procesowych nie tylko w przemyśle azotowym. Najważniejszym elementem rozprawy, podlegającym szczegółowej ocenie są wyniki badań przedstawione w rozprawie doktorskiej oraz w opublikowanych artykułach gdzie Doktorant był współautorem. Wyniki powinny stanowić oryginalne rozwiązanie postawionego problemu naukowego. Mogę stwierdzić, że znalazłem w tej pracy kilka uchybień i wątpliwości jednakże przedstawione wyniki prac obliczeniowo-projektowych wskazują na umiejętność poprawnego i logicznego prowadzenia badań naukowych. Co w świetle wymagań określonych w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r. poz. 742), a mianowicie:

1. Czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie albo dyscyplinach oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej.
2. Czy przedmiot rozprawy doktorskiej stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej lub społecznej albo oryginalne dokonanie artystyczne.

Można stwierdzić, że w należyтым stopniu zostały spełnione wyżej przedstawione wymagania. Wniosek ten uzasadnia: opis prowadzonych badań, dyskusja wyników oraz



sformułowane konkluzje, które w znacznym stopniu potwierdziły zaplanowane a także wykonane prace obliczeniowo-projektowych.

Przedstawione w recenzowanej pracy doktorskiej rezultaty badań wnoszą wg mnie elementy nowości w rozwoju badań podstawowych takie jak: wpływ rozmiaru cząstki katalizatora na kluczowe parametry syntezy amoniaku, wpływ czasu kontaktu na selektywność i wydajność tworzenia NO w procesie utleniania amoniaku czy określenie nowych rozwiązań technicznych na podniesienie efektywności wyłapywania kropel w odkraplaczu. Do najważniejszych osiągnięć Doktoranta zaliczył bym:

1. zastosowanie modeli CFD do określenia kluczowych parametrów procesowych syntezy amoniaku, utlenianiu amoniaku trudnych do wyznaczenia w warunkach laboratoryjnych

Oraz,

2. wykazanie praktycznego zastosowania modeli CFD w symulowaniu procesów technologicznych umożliwiających oszczędności zarówno kosztowe jak i czasowe w przypadku badań pilotażowych i zmieniania skali.

Do przedstawionych wyników w pracy mam jednak kilka uwag i wątpliwości, które przedstawiłem poniżej. Chciałbym uzyskać wyjaśnienia do tych uwag podczas publicznej obrony rozprawy doktorskiej, aby rozwiąły moje wątpliwości:

1. str. 47. czy na pewno chodzi o mieszaninę azot-tlen czy raczej azot-wodór?
2. str. 78, równanie 28, wydaje mi się że w tym równaniu jest błąd.
3. str. 80, równanie 36, wydaje mi się że w tym równaniu jest błąd
4. str. 85, wartość 3% jest wartością graniczną (wymagania obliczeniowe) czy wartością założoną przez Doktoranta?, jeśli założoną przez Doktoranta to czym się kierował przyjmując taka wartość?
5. str. 94, dlaczego przyjęto, że wartość liczby Schmidta wynosi 0,7? Czy były poczynione jakieś założenia?
6. str.125, nie podano jakie to są warunki równowagi chemicznej, trudno się odnieść czy to stwierdzenie jest poprawne.
7. str. 133, brakuje mi w podsumowaniu informacji jaka powinna być średnica cząstek katalizatora aby uzyskać efektywną wydajność procesu.
8. str.154, wydaje mi się że do walidacji powinno się pobrać dane z reaktora Micro 1 aby porównać przeprowadzone symulacje. Proszę o komentarz w tej kwestii.



9. str.197, mam wątpliwości czy błąd 3,88 % przedstawiony w Tabeli 7.7 rzeczywiście jest niski? Proszę przeanalizować ten parametr w skali roku. Jaka była by wówczas różnica w wydajności powstawania NO?

10. str. 235, szkoda, że rozdział 8 nie miał podrozdziału walidacja jak to było w przypadku poprzednich rozdziałów, trudno odnieść się do zasymulowanych scenariuszy degradacji katalizatora platynowego. Po wtóre brakuje również propozycji udoskonalenia, aby przeciwdziałać temu zjawisku.

Inne drobne uwagi oraz komentarze raczej mają formę polemiki i nie wpływają znacząco na wartość merytoryczną rozprawy doktorskiej.

5. Ocena formy redakcyjnej rozprawy

Mimo należytej staranności Doktorant nie ustrzegł się błędów edytorskich, stylistycznych czy drobnych merytorycznych. Zwłaszcza część teoretyczna pracy była napisana dość powierzchownie. Odnosi się wrażenie, że praca była pisana w pośpiechu i Doktorant nie miał czasu na wnikliwą analizę poprawności formy redakcyjnej rozprawy doktorskiej.

6. Podsumowanie recenzji

Na zakończenie recenzji chciałbym podkreślić, że rozprawa doktorska mgr inż. Mariusza Tyrańskiego zatytułowana "Numerical analyses of fertiliser industrial-scale unit operations: ammonia synthesis, ammonia oxidation and droplet removal using computational fluid dynamics modelling with detailed reaction kinetics" przedstawia wartość naukową oraz bardzo dużą wartość aplikacyjną co jest szczególnie ważne przy awansie naukowym na stopień doktora nauk techniczno-inżynierskich. Moja ostateczna ocena rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Mariusza Tyrańskiego jest pozytywna. Otrzymane wyniki badań wzbogacają wiedzę na temat syntezy amoniaku, utlenianiu amoniaku, degradacji katalizatora czy opracowanie efektywnych odkraplaczy pracujących w warunkach procesowych nie tylko w przemyśle azotowym. Doktorant wykazał się umiejętnością posługiwania się zaawansowanym oprogramowaniem numerycznym, planowaniem badań, dyskusją uzyskanych wyników oraz sformułowaniem konkluzji z przeprowadzonych badań obliczeniowo-projektowych. Uważam że rozprawa doktorska spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane doktorantom określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. –



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY

Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2022 r., poz. 574 z późn. zm.). W związku z powyższym zwracam się do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Pana mgr inż. Mariusza Tyrańskiego 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

10-05-2023 r