

Szczecin 25.01.2016

dr hab. inż. Beata Michalkiewicz, prof. ZUT
Instytut Technologii Chemicznej
Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

Recenzja rozprawy doktorskiej „Stopowy katalizator żelazowy do syntezy amoniaku promowany tlenkiem litu” pana mgr. inż. Romana Jędrzejewskiego wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Zofii Lendzion - Bieluń

Proces syntezy amoniaku jest bardzo istotny dla współczesnego społeczeństwa i rozwoju gospodarczego. Szacuje się, że bez produkowanego przemysłowo amoniaku jedynie ok. 60% populacji ludzkiej mogłoby być wyżywione. Problem ten jest się jeszcze bardziej istotny w obliczu prognozowanego w najbliższych latach szybkiego wzrostu liczby ludności świata. Ciągłe zapotrzebowanie na produkty azotowe i wysoka energochłonność produkcji amoniaku są nieustannie siłą napędową do zwiększania efektywności procesu syntezy amoniaku. W większości przemysłowych instalacji syntezy amoniaku w roli katalizatora stosowany jest stopowy katalizator żelazowy. Pomimo iż katalizatory syntezy amoniaku są obiektem badań od ponad 100 lat, energochłonność procesu skłania do poszukiwania nowych materiałów. Opracowanie nowego katalizatora może przyczynić się do znacznego obniżenia kosztów inwestycyjnych oraz kosztów ruchomych procesu syntezy amoniaku. Jedną z dróg jest poszukiwanie możliwości zastosowania nowych promotorów katalizatora żelazowego. Takich właśnie kontaktów dotyczy praca pana mgr. inż. R. Jędrzejewskiego.

Celem pracy była preparatyka i charakterystyka stopowych katalizatorów żelazowych promowanych tlenkiem litu. Określenie struktury, rozkładu promotorów i warunków procesu redukcji otrzymanych katalizatorów, korelacja powyższych z aktywnością w reakcji syntezy amoniaku oraz porównanie z aktywnością przemysłowych katalizatorów promowanych potasem.

Recenzowana rozprawa liczy 119 stron. Składa się z części literaturowej oraz doświadczalnej. Część literaturowa została napisana na podstawie 94 pozycji, głównie w j. angielskim. Pozostałe pozycje literaturowe w liczbie 7 są cytowane w części doświadczalnej. W części literaturowej, na 35 stronach, przedstawiono fizykochemiczne podstawy syntezy amoniaku, przemysłową syntezę amoniaku oraz stopowy katalizator żelazowy. Stopowy katalizator żelazowy został tu dokładnie opisany. Przedstawiono jego historię, technologię otrzymywania, formę utlenioną i zredukowaną oraz mechanizm syntezy amoniaku na tym katalizatorze.

W części doświadczalnej na wstępie autor opisał szczegółowo instalację laboratoryjną do wytopu katalizatora, sposób jego prowadzenia i warunki, a także stosowane metody badawcze. Następnie przedstawił w oddzielnych rozdziałach wyniki badań i dyskusję.

Badania dotyczyły prekursorów katalizatora żelazowego promowanego litem oraz prekursora przemysłowych katalizatorów żelazowo-potasowych, głównie – KM1. Z pomocą rysunków przedstawiono miejsce poboru próbek KM1 co pozwoliło czytelnikowi na szybkie zorientowanie się w temacie. Znacznie gorzej ma się sprawa z katalizatorami promowanymi litem. W tabeli 7 przedstawiono skład chemiczny, fazowy oraz stopień utlenienia osiemnastu prekursorów lecz nigdzie nie znalazłam informacji co jest powodem różnic w składzie. Nie podano też składu mieszanki wsadowej do wytopu prekursora katalizatora. Czy różnice składu prekursorów wynikały z różnych składów mieszanki wsadowej do wytopu? Jeśli tak, to prosiłabym o komentarz jak zmiana składu wyjściowego wpływa na skład prekursora.

Na rysunkach 22-24 przedstawione zostały trzy dyfraktogramy prekursorów. Moim zdaniem celowe byłoby przedstawienie wszystkich 21 dyfraktogramów. Domyślam się, że są one podobne, ale czytelnik mógłby sam się przekonać o tych podobieństwach czy ewentualnych różnicach. Tytuł tabeli 7 brzmi: „Uśredniony skład chemiczny oraz fazowy promotorów katalizatorów promowanych tlenkiem litu”. Proszę wyjaśnić w jaki sposób ten uśredniony skład Pan wyznaczał, a także dlaczego w tabeli tej zabrakło materiału Li19. W tabeli 8 przedstawiono skład chemiczny oraz fazowy próbek pobranych z trzech różnych miejsc wlewka prekursora katalizatora litowego oznaczonego jako Li19. Składy nie różniły się znacznie więc wyciągnięty został wniosek, że „Wszystkie próbki posiadają zbliżony udział promotorów oraz we wszystkich identyfikuje się fazy Fe_3O_4 , $Li_2Fe_3O_4$, $Ca_2Fe_2O_5$. Im bliżej dolnej części tym stopień utlenienia R jest wyższy”. Wniosek dotyczy tylko materiału Li19. Warto byłoby zbadać w podobny sposób choćby kilka innych prekursorów litowych można wtedy wyciągnąć wniosek ogólny dotyczący tej grupy materiałów.

Rozmieszczenie promotorów w ziarnie katalizatorów w formie utlenionej oznaczono metodą selektywnego roztwarzania. Stwierdzono że CaO w 50 i więcej procentach obecny jest w przestrzeniach międzyziarnowych oraz, że tlenek litu jest związany z żelazem. Badania przeprowadzono dla trzech prekursorów. Autor zaznacza, że charakteryzują się one różnym stopniem utlenienia. Proszę wyjaśnić dlaczego wybrano akurat te trzy (Li8, Ki3, Li9). Ja sugerowałabym wybranie prekursora o najwyższym, najniższym i średnim stopniu utlenienia.

Skaningowa mikroskopia elektronowa z mikroanalizą rentgenowską posłużyła doktorantowi jako narzędzie do identyfikacji faz występujących na powierzchni prekursorów katalizatorów przemysłowych oraz litowych. Autor stwierdził obecność magnetytu, ferrytu i wustytu na powierzchni prekursora katalizatora przemysłowego chłodzonego według standardowej procedury. Na powierzchni prekursora przemysłowego katalizatora otrzymanego podczas wolniejszego odprowadzenia ciepła stwierdzono obecność magnetytu i ferrytu. Badania katalizatora zawierającego lit – Li19 wykazały natomiast obecność magnetytu oraz $\text{Li}_2\text{Fe}_3\text{O}_4$ i $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Prosiłabym o wyjaśnienie czym został podyktowany wybór tego właśnie prekursora do badań metodą SEM-EDX.

Niezwykle ważny proces redukcji promotorów katalizatorów do syntezy amoniaku badano metodą termogravimetryczną oraz metodą XRD. Wybrano przemysłowy katalizator Macdor oraz dwa katalizatory litowe (Li2, Li4). Również tutaj chciałbym prosić o uzasadnienie takiego wyboru materiałów do badań. Wyznaczono temperatury, przy których występują maksymalne szybkość redukcji dla badanych katalizatorów oraz dokonano bardzo szczegółowej analizy przemian fazowych jakie mają miejsce podczas redukcji poszczególnych prekursorów.

Ostatnia faz badan dotyczyła aktywności. Doktorant zbadał wszystkie otrzymane z przemysłu oraz wykonane przez siebie katalizatory. Wykazał, że w przypadku niektórych katalizatorów zawierających lit możliwe jest uzyskanie wyższej aktywności niż przy zastosowaniu przemysłowego katalizatora KM1, który przyjęto jako materiał odniesienia.

Wyznaczono również powierzchnie właściwą oraz względną ilość miejsc aktywnych.

W dyskusji wyników autor wnikliwie podsumował przemiany fazowe zachodzące podczas redukcji prekursorów katalizatorów homogeniczności wlewka oraz aktywności katalizatorów. Mam do tej części tylko jedno zastrzeżenie. Do badań dotyczących redukcji użyto dwóch katalizatorów Li2 o stopniu utlenienia 0,68 oraz Li4 o stopniu utlenienia 0,54 a autor wyciąga wnioski dotyczące prekursorów promowanych tlenkiem litu, gdy R jest $\approx 0,5$ oraz gdy R jest $>0,5$. Aby sformułować takie ogólne wnioski należałoby przebadać kilka

prekursorów których R jest bliskie 0,5 oraz kilka których R jest większe od 0,5. Jednakże dyskusja dotycząca Li₂ oraz Li₄ jest bardzo rzeczowa i fachowa.

Powyższe uwagi krytyczne, poczynione z obowiązku recenzenta, w najmniejszym stopniu nie podważają wartości poznawczej i aplikacyjnej rozprawy. Na podkreślenie zasługuje fakt, iż Doktorant bardzo dobrze opanował metodykę badawczą i jest wyjątkowo biegły w technice XRD oraz interpretowaniu wyników. Doktorant jest autorem rozdziału „Dyfraktometria rentgenowska” w skrypcie „Ćwiczenia laboratoryjne z materiałów metalicznych”

Przedstawione wyniki badań stanowią istotny postęp w rozwoju wiedzy dotyczącej katalizatora żelazowego. Doktorant osiągnął wytyczony cel pracy, a uzyskane wyniki badań, opisane w 18 pracach opublikowanych w czasopiśmie o szerokim międzynarodowym zasięgu oraz w 4 pracach opublikowanych w czasopiśmie polskich, plasują rozprawę wśród ważnych prac o dużym potencjale naukowym (sumaryczny IF=30,2; w przeliczeniu na autora IF=7,5).

Za szczególne osiągnięcia Doktoranta uważam:

- w prekursorach stopowych katalizatorów żelazowych lit może tworzyć związek Li₂Fe₃O₄ i/lub roztwór stały z fazą magnetytową
- obecność litu spowalnia proces redukcji prekursora, a pełna redukcja osiągniata jest w wyższych temperaturach
- niektóre z katalizatorów promowanych litem wykazywały większą aktywność niż katalizatory przemysłowe promowane potasem

Rozprawa doktorska mgr. inż. Romana Jędrzejewskiego spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. W związku z powyższym wnioskuję do Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie mgr. inż. Romana Jędrzejewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Micholewa