POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY

ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa
tel.: (+22) 234 5766;
fax: (+22) 629 2776;
dr hab. inż. Wioletta Raróg-Pilecka e-mail: wiola@ch.pw.edu.pl

Warszawa, dn. 29.02.2016.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra inż. Romana Jędrzejewskiego,

zatytułowanej:

„Stopowy katalizator żelazowy do syntezy amoniaku promowany tlenkiem litu"

Promotor: dr hab. inż. Zofia Lendzion-Bieluń

Synteza amoniaku jest jednym z ważniejszych procesów w wielkotonażowym przemyśle chemicznym. Amoniak stosowany jest jako surowiec do wytwarzania nawozów sztucznych, materiałów wybuchowych, a także jako środek chłodniczy. Uważa się także, że NH_3, a ściślej reakcja jego rozkładu, może być doskonałym źródłem czystego, wolnego od tlenków węgla wodoru przeznaczonego do ogniw paliwowych.

Katalityczna reakcja wodoru z azotem prowadząca do uzyskania amoniaku ma w rozwoju nauki o katalizie znaczenie szczególne. Wiążą się z nią trzy Nagrody Nobla oraz wiele spektakularnych osiągnięć naukowych. Podstawowe dla współczesnej katalizy pojęcia, takie jak promotory czy trucizny katalizatorów, swój rodowód mają w syntezie amoniaku. Badaniom katalizatorów syntezy NH_3 zawdzięczamy niektóre nowoczesne koncepcje katalityczne, np. koncepcję czułości strukturalnej reakcji. Badania nad układami katalitycznymi do syntezy amoniaku przyczyniły się także do rozwoju wielu technik badawczych, w szczególności metod *in situ*, czyli takich, w których warunki pomiarów odpowiadają rzeczywistym warunkom reakcji katalitycznej. Wszystko to sprawia, że badania

w obszarze katalizatorów syntezy amoniaku są wciąż prowadzone i potrzebne mimo ponad stuletniej historii tych prac.

Katalizatorem powszechnie stosowanym w wytwórniach syntezy amoniaku jest stopowy katalizator żelazowy. O tym układzie wiemy już stosunkowo wiele, w dużej części dzięki pracom prowadzonym od lat w grupie Profesora Waleriana Arabczyka z Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie (wcześniej Politechnika Szczecińska).

Przedstawiona do recenzji rozprawa dotyczy stopowych katalizatorów żelazowych, w których jako jednego z trzech głównych promotorów użyto tlenku litu. Pozostałe dodatki to tlenek glinu i tlenek wapnia. Materiałem odniesienia dla otrzymanych katalizatorów był układ konwencjonalny zawierający jako promotory żelaza tlenki: potasu, glinu i wapnia. Wiedza na temat promocji katalizatorów żelazowych do syntezy amoniaku tlenkiem litu jest raczej skromna i rozbieżna. Dlatego uważam, że tematyka rozprawy doktorskiej wybrana została trafnie i przyczyni się do usystematyzowania wiedzy na temat działania promotorów w ogólności.

Przedłożona do recenzji rozprawa liczy 122 strony i składa się z dwóch zasadniczych części, podzielonych na szereg mniejszych rozdziałów i podrozdziałów, bogato ilustrowanych rysunkami i tabelami. Bibliografia obejmuje 101 pozycji literaturowych, wśród których są zarówno prace starsze jak i nowsze, pochodzące z ostatnich kilku lat.

W Części Literaturowej rozprawy (część pierwsza) Autor przedstawił kolejno:

- fizykochemiczne podstawy dla reakcji $1{,}5H_2 + 0{,}5N_2 = NH_3$;
- technologię otrzymywania gazu syntezowego i syntezy amoniaku w oparciu o instalację pracującą w Zakładach Chemicznych „Police" S.A. – Grupa Azoty;
- dotychczasową wiedzę na temat stopowego katalizatora żelazowego i mechanizmu reakcji syntezy amoniaku na tym katalizatorze.

Część Literaturowa (około 35 stron) napisana jest przejrzyście i stanowi syntetyczne wprowadzenie do zagadnień poruszanych w rozprawie.

Druga część rozprawy, znacznie obszerniejsza od pierwszej, to opis prac własnych obejmujących: działania eksperymentalne, przedstawienie wyników, dyskusję i wnioski.

Odnosząc się do działań czysto eksperymentalnych, chciałabym przede wszystkim zwrócić uwagę na właściwy dobór narzędzi badawczych. W swojej pracy Doktorant wykorzystał całą gamę technik charakteryzujących skład, strukturę i morfologię badanych

materiałów, należy wymienić chociażby: ICP-ASE, XRPD, SEM-EDS, TGA czy TPD wodoru. Szczególną uwagę należy zwrócić na metodę selektywnego roztwarzania, która umożliwia określenie rozmieszczenia promotorów w ziarnie katalizatora. Metoda ta jest oryginalna i została opracowana w grupie wywodzącej się z ZUT w Szczecinie. Z punktu widzenia możliwej aplikacji otrzymanych wyników ważne są badania aktywności katalizatorów. Badania te również odznaczają się dużym profesjonalizmem, a mianowicie zostały one przeprowadzone w warunkach ściśle odpowiadających rzeczywistej pracy katalizatorów syntezy amoniaku (mam tu ma myśli przede wszystkim wysokie ciśnienie i wysoką temperaturę).

Przeprowadzając serię dobrze zaplanowanych eksperymentów Doktorant wykazał, że tlenek litu w prakursorze katalizatora żelazowego występuje jako $Li_2Fe_3O_4$ i/lub tworzy roztwór stały w fazie magnetytu. Obecność tego promotora wydłuża proces redukcji stopowego katalizatora żelazowego, co oznacza, że dla uzyskania pełnej redukcji tych układów należy zastosować temperaturę wynoszącą nawet 600°C. Ostatecznie Doktorant wykazał, że dla katalizatorów żelazowych promowanych tlenkiem litu należy zastosować inny tryb redukcji/aktywacji niż ma to miejsce w przypadku katalizatorów żelazowych promowanych tlenkiem potasu. Odpowiednio przeprowadzona procedura aktywacyjna katalizatora żelazowego promowanego tlenkami: litu, glinu i wapnia umożliwia uzyskanie w efekcie kontakt, którego poziom aktywności jest wyższy niż dla komercyjnego układu katalitycznego KM I firmy H. Topsoe. Wyniki te mają ważne znaczenie aplikacyjne.

Na szczególne wyróżnienie w tej części pracy zasługują badania XRPD, które zostały przeprowadzone z dużym rozmachem, tzn. prowadzone były w wielu wariantach (*ex situ/in situ*, atmosfera redukująca, zmienna temperatura od temperatury otoczenia do 650°C) dostarczając wielu cennych informacji.

Ważnym fragmentem każdej rozprawy doktorskiej jest dyskusja wyników. W tym wypadku jest ona analizą uzyskanych wyników z naciskiem na ich znaczenie aplikacyjne.

Podsumowując, główna część rozprawy to opis szeregu eksperymentów dobrze zaplanowanych i wykonanych. Pewien niedosyt budzi brak pewnych danych, które ułatwiłyby analizę wyników i ich dyskusję (te braki wskażę w dalszej części recenzji).

Przedstawię teraz uwagi recenzenta dotyczące strony redakcyjnej, sposobu prezentowania wyników, niejasności i nieścisłości, które znaleziono w rozprawie. Wymienię je w kolejności zgodnej z numeracją stron, pomimo zróżnicowanego charakteru uwag:

- str. 5 wiersz 5 od dołu: jest „Gerard Ertl", a powinno być „Gerhard Ertl",
- str. 10 wiersz 2 od dołu: jest „metalizacji", a powinno być „metanizacji",
- str. 11 wiersz 6 od dołu: co Autor miał na myśli pisząc „sumaryczny stopień przemiany"? Stopień przemiany jest jeden i ma określoną wartość. Proszę o wyjaśnienie,
- str. 14 wiersze 13-14 od dołu: czy przyczyną ograniczonego stosowania w przemyśle katalizatorów żelazowo-kobaltowych i rutenowych jest tylko cena, jak sugeruje Autor?,
- str. 17 wiersze 9-11 od góry: na jakiej podstawie Autor wystawił „gorszą" ocenę wytrzymałości mechanicznej dla katalizatorów kobaltowych?,
- str. 20 rysunek 5: powinny być polskie opisy osi,
- str. 20 wiersze 5-11 od dołu: rozbieżność między opisem zawartości CaO i Al_2O_3 w katalizatorze a danymi zamieszczonymi w Tabeli 3,
- str. 28 wiersze 8-11 od dołu: niejasny opis tego, co się dzieje z powierzchnią właściwą katalizatora, kiedy stężenie Al_2O_3 przekracza 3% wag.,
- str. 33 wiersze 1-3 od dołu: co oznacza miano „ m^{-1} atomów tlenu"?,
- str. 36 wiersz 3 od góry: jest „Korelacja tych wyników z ich aktywnością w reakcji syntezy amoniaku", a powinno być „Korelacja tych wyników z aktywnością katalizatorów w reakcji syntezy amoniaku",
- str. 40 wiersz 7 od góry: proszę wyjaśnić jak przebiegało chłodzenie prekursora katalizatora bez kontaktu z powietrzem,
- str. 42 wiersz 11 od góry: jest „Poszerzenie aparaturowe B...", powinno być „Poszerzenie aparaturowe b...",
- str. 45 brak miana przy objaśnieniach symboli do równania (31),
- str. 45 wiersze 7-11 od góry: najpierw jest napisane, że próbki chroniono przed pasywacją, a później, że jednak uległy pasywacji – proszę wyjaśnić tę niespójność,
- str. 57 rysunek 26 występuje niespójność między legendą a symbolami na rysunku,
- str. 59 wiersz 2 od dołu i dalej: użyto anglicyzmu „mapping", czy w języku polskim nie ma jego odpowiednika?,
- str. 62 tabela 13 jest niekompletna - z czego wynika brak danych, dlaczego nie podano zawartości trzeciego promotora, czyli potasu?,
- str. 64 i 65 rysunek 31 i tabele 14, 15 – dlaczego brakuje informacji o trzecim promotorze, czyli potasie?,

- str. 66 wiersze 1-2 od dołu: jest „Potas nie jest identyfikowalny", powinno być „Lit nie jest identyfikowalny",
- rysunki 40-42, 45, 52 – brak informacji na rysunkach bądź w podpisie o temperaturze w jakiej prowadzono badania,
- str. 82 wiersz 2 od dołu: jest „XRK", powinno być „XRD",
- rysunki 56-58 - brak miana na jednej z osi,
- str. 87 wiersze 1 i 4 od dołu: czy wskazywanie różnicy między katalizatorami na poziomie 2-7% nie jest przesadzone? Może wartości te mieszczą się w granicy błędu pomiarowego? Proszę o informacje o błędzie pomiarowym dla pomiaru aktywności katalitycznej,
- str. 88 wiersze 4-5 od góry: opis rozbieżny z danymi zamieszczonymi w tabeli 19,
- str. 88 wiersze 1-2 od dołu: aktywność względną o wartości 101 i 112% wykazują tylko dwa spośród siedmiu katalizatorów, dla których dane przedstawiono w tabeli 19. Pozostałe wartości są znacznie niższe od 100%, a dla większości katalizatorów w ogóle brak danych. Komentarz zbyt optymistyczny. Proszę o informację, dlaczego brak jest tak wielu danych w tabeli 19,
- str. 89 wiersze 5-7: Komentarz niespójny z danymi zamieszczonymi w tabeli 19,
- str. 90 tabela 21 – w tabeli brak wielu danych, dla trzech próbek (L16, L17, L18) nie ma żadnej danej. W takiej sytuacji trudno wyciągnąć poprawne wnioski, dlatego też komentarz zamieszczony na stronie 91 (wiersze 8-10) jest nieścisły,
- str. 96 wiersz 1 od dołu: w podpisie pod rysunkiem 62 jest „T6", powinno być „T8",
- str. 97 rysunek 63: brak danych o zawartości wapnia dla próbek T2, T3 i T4,
- str. 101 drugi akapit od góry: komentarz do rysunku 68 nie pokrywa się z wynikami przedstawionymi na tymże rysunku (dotyczy próbek TS3+TS4),
- str. 103 wiersz 4-5 od dołu: komentarz niespójny z danymi przedstawionymi na rysunku 70,
- str. 104: podpis do rysunku 71 niepełny w stosunku do informacji przedstawionych na nim,
- rysunki 73, 74, 76, 78 i 79 – bardzo nieczytelna forma przedstawienia wyników,
- str. 106 wiersz 1 od dołu: jest „660°C", a powinno być „650°C",
- str. 109 wiersz 2 od góry: jest „k_{wz}", powinno być „k/k_{wz}",
- str. 109 wiersze 3-5 od góry: niejasny komentarz do rysunku 78,

- str. 109 wiersz 6 od góry: zgodnie z rysunkiem 78 wyjątek stanowi pięć katalizatorów, a nie trzy jak pisze Autor,
- str. 111 rysunek 79: brak miana na jednej z osi,
- str. 111 wiersze 1-3 od dołu: komentarz niespójny z danymi przedstawionymi na rysunku 79,
- w rozprawie brak jest konsekwencji w stosowanych jednostkach, i tak np. ciśnienie wyrażane jest w barach, atmosferach i MPa,
- w pracy nie podano czystości gazów stosowanych do badań.

Powyższe uwagi mają charakter raczej formalny i nie umniejszają wartości rozprawy, którą oceniam pozytywnie. Stwierdzam zatem, że praca doktorska mgra inżyniera Romana Jędrzejewskiego, zatytułowana „Stopowy katalizator żelazowy do syntezy amoniaku promowany tlenkiem litu" odpowiada warunkom określonym w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65/2003 poz. 595) i wnoszę do Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.