



Łukasiewicz

Institut
Nowych Syntez
Chemicznych

Puławy dn. 24 sierpnia 2022

dr hab. inż. Marek Inger
Sieć Badawcza Łukasiewicz –
Instytut Nowych Syntez Chemicznych
al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13A
24-110 Puławy

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Wojciecha Patkowskiego**
zatytułowanej:

**„Katalizatory kobaltowe do syntezy amoniaku osadzone
na wybranych tlenkach metali ziem rzadkich”**

wykonanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej
Promotor: **dr hab. inż. Wioletta Raróg-Pilecka, prof. uczelni**
Promotor pomocniczy: **dr inż. Magdalena Zybert**

Przedłożona do recenzji rozprawa dotyczy jednego z najważniejszych procesów wielkotonażowej produkcji chemicznej - syntezy amoniaku. Technologia bezpośredniej syntezy amoniaku z azotu i wodoru, która została wdrożona ponad sto lat temu, umożliwiła rozwój przemysłu nawozów azotowych. Podstawowymi surowcami do wytwarzania amoniaku są: woda, powietrze oraz gaz ziemny lub inne węglowodory. Klasyczna technologia produkcji amoniaku oparta o parowy reforming gazu ziemnego jest energochłonna. Wskaźnik zużycia energii w nowoczesnych wytwórniach wynosi 28-32 GJ/t NH₃ i jest wyższy o 40-50% od termodynamicznego minimum. Ponad połowa nadmiarowej (ponad termodynamiczne minimum) energii jest tracona w formie strat energii sprężania. Pomimo, że technologia wytwarzania amoniaku jest technologią dojrzałą wciąż jest miejsce na jej modyfikację i optymalizację. Jednym z takich obszarów jest kataliza.

Powszechnie stosowanym przemysłowym katalizatorem syntezy amoniaku jest katalizator żelazowy. Zastosowanie znacząco aktywniejszego od niego katalizatora, może przełożyć się na oszczędności energetyczne rzędu 1 GJ/t NH₃. Wiele prac rozwojowych koncentruje się nad opracowaniem takiego katalizatora, który



umożliwiłyby wzrost przereagowania gazu syntezowego przy jednoczesnym obniżeniu ciśnienia syntezy poniżej 10 MPa. Takie rozwiązanie otwiera szansę zrealizowania całego procesu wytwarzania gazu syntezowego i syntezy amoniaku pod jednym ciśnieniem - bez konieczności sprężania gazu syntezowego przed węzłem syntezy amoniaku. Dodatkowo w obliczu obecnego kryzysu na rynku surowców energetycznych zmniejszenie energochłonności procesu wytwarzania amoniaku, bądź też opracowanie technologii wytwarzania „zielonego amoniaku” na bazie „zielonego wodoru” pochodzącego z elektrolizy wody jest wręcz koniecznością.

Zespół badawczy z Katedry Technologii Chemicznej Politechniki Warszawskiej, pod kierownictwem prof. Wioletty Raróg-Pileckiej (promotora przedłożonej pracy doktorskiej), prowadzi szeroko zakrojone badania nad opracowaniem katalizatora, którego fazą aktywną jest kobalt. Jedną ze ścieżek badawczych stanowi przedmiot pracy doktorskiej. Tak, więc tematyka podjęta przez mgr inż. Wojciecha Patkowskiego dla przemysłu chemicznego jest istotna i aktualna.

Przedłożona do recenzji rozprawa ma układ klasyczny, napisana została w języku polskim. Całość liczy 200 stron i jest podzielona na typowe dla rozprawy doktorskiej rozdziały: *Wstęp*, *Część literaturowa*, *Część eksperymentalna*, *Wyniki i omówienie*, *Dyskusja wyników*, *Wnioski*, *Bibliografia*. Ponadto w rozprawie znajduje się streszczenie w języku polskim i angielskim, spis ważniejszych skrótów i symboli oraz spis ilustracji i tabel. Zachowane zostały właściwe proporcje pomiędzy częściami: literaturową i eksperymentalną, która stanowi dominującą część pracy. Bibliografia obejmuje 380 trafnie dobranych pozycji.

Na wstępie nakreślona została motywacja podjęcia pracy oraz sformułowany został *Cel pracy*. Jako przedmiot badań Doktorant wybrał nośnikowe układy katalityczne oparte o tlenek metalu ziem rzadkich jako nośnik oraz kobalt jako fazę aktywną. Jako cele pracy Doktorant postawił sobie: wyselekcjonowanie najaktywniejszych katalizatorów, wskazanie nośników o najwyższym potencjale aplikacyjnym, wyjaśnienie przyczyn leżących u podstaw różnic w zaobserwowanych właściwościach katalitycznych, określenie cech katalizatora odpowiedzialnych za aktywność i znalezienie korelacji między właściwościami nośnika, a działaniem fazy aktywnej. W kontekście wykonanych badań komentarza wymagają dwa postawione cele pracy: tj. selekcja „*najaktywniejszych katalizatorów*” i „*wskazanie nośników o najwyższym potencjale aplikacyjnym*”. Moim zdaniem do wyselekcjonowania najaktywniejszych układów wystarczające byłoby porównanie aktywności, w tym przypadku, pięciu próbek katalizatorów, bez konieczności wykonania szeregu dodatkowych badań. Na tym etapie badań trudno też mówić o potencjale aplikacyjnym poszczególnych nośników. Poza aspektem ekonomicznym (cena

poszczególnych tlenków) wymagałoby to dodatkowych informacji, np. na temat formowalności i wytrzymałości uformowanych kształtek.

Część literaturowa (strony 17- 61) opracowana została rzetelnie. Na uwagę zwraca fakt, że w tej części pracy zacytowane zostało 340 pozycji literaturowych. Nie mam zastrzeżeń do doboru cytowanych pozycji literaturowych, ani do ich interpretacji. Doktorant w sposób przejrzysty wprowadza w podstawy procesu syntezy amoniaku oraz opisuje stosowane układy katalityczne oparte o żelazo, ruten i kobalt. Opis właściwości katalizatora żelazowego oparty został głównie na literaturze pochodzącej z ubiegłego wieku. Jest to jednak zrozumiałe, bowiem katalizator żelazowy jest od lat powszechnie stosowany w procesie przemysłowym i jak słusznie zauważa Doktorant „*katalizator żelazowy posiada dojrzałą i zoptymalizowaną formułę*”. Dlatego zapewne nie jest on przedmiotem współcześnie prowadzonych prac badawczych.

Również katalizator rutenowy został wdrożony do przemysłu (katalizator KAAP), jednak na znacznie mniejszą skalę niż katalizator żelazowy. Analiza podrozdziału 2.2.2 wskazuje, że katalizator na bazie rutenu jest wciąż przedmiotem badań. Warto w tym miejscu odnotować aktywność na tym polu ośrodka z Politechniki Warszawskiej. W kontekście tematu przedłożonej rozprawy doktorskiej szczególnie interesująca jest analiza nośnikowych układów katalitycznych tlenek metalu ziem rzadkich - ruten. Zauważalne jest, że ten kierunek badań jest wciąż aktualny. Uznając, jako jeden z punktów wyjścia do części eksperymentalnej pracy Doktorant podparł się wynikami badań aktywności układów z rutenem jako fazą aktywną i tlenkami metali ziem rzadkich jak nośnikiem (Rysunek 11 i Rysunek 12). Natomiast porównanie aktywności układów katalitycznych opartych o inne nośniki (Rysunek 9) jest według mnie w tym miejscu jest nadmiarowe.

Kolejnym podrozdziałem części literaturowej jest przybliżenie właściwości układów katalitycznych opartych na kobalcie jako fazie aktywnej. Ta ścieżka badawcza jest stosunkowo nowa. Pierwsze prace w tym temacie ukazały się ok. 20 lat temu. A opierając się na liczbie cytowanych w tym podrozdziale prac można stwierdzić, że zespół Politechniki Warszawskiej jest wiodącym na świecie ośrodkiem prowadzącym badania nad optymalizacją układów katalitycznych z kobaltem jako fazą aktywną. Doktorant swoje rozważania na temat kierunków optymalizacji oparł głównie na wiedzy i doświadczeniach pochodzących z macierzystego ośrodka, będąc współautorem części opublikowanych prac badawczych. Ostatni podrozdział przybliża właściwości fizykochemiczne lantanowców, które zostały użyte jako nośnik dla nowych układów katalitycznych.

Podsumowując tę część rozprawy, Doktorant wyraźnie wytyczył oś logiczną wybranego przedmiotu badań, tj. katalizatorów nośnikowych złożonych z tlenków metali ziem rzadkich i metalicznego kobaltu. Powiązał ze sobą zastosowanie tlenków lantanowców, jako nośników katalizatorów syntezy amoniaku (dla rutenu) oraz wykorzystał doświadczenie macierzystego zespołu badawczego w zakresie układów katalitycznych na bazie kobaltu. Powiązanie tych dwóch założeń wnosi niewątpliwie element nowości. Selekcja przedstawionych informacji świadczy o tym, że Doktorant posiadał wiedzę teoretyczną w zakresie katalizatorów syntezy amoniaku.

Część eksperymentalną rozprawy (strony 63- 172) otwierają precyzyjnie określone założenia badawcze i opis zastosowanych technik pomiarowych. Opis wszystkich zastosowanych technik pomiarowych jest klarowny, o wystarczającym stopniu szczegółowości. Opisana została również metoda preparatyki nośników i katalizatorów w oparciu o wytypowane tlenki lantanowców. We wszystkich badanych układach przyjęto stałą ilość kobaltu wynoszącą 10% wag. Większość badań została przeprowadzona przez Doktoranta. Jednak ze względu na szeroki zakres badań, wykraczający poza możliwości aparaturowe jednostki macierzystej, część z nich została wykonana w innych jednostkach badawczych. Takie podejście umożliwiło uzyskanie kompleksowej charakterystyki badanych nośników i katalizatorów. Zdaniem Recenzenta cenna umiejętność nawiązywania współpracy naukowej jest nieodzowna w osiąganiu założonego celu badań.

Niewątpliwie najważniejszą częścią rozprawy są rozdziały 4 i 5 czyli *Wyniki i omówienie* oraz *Dyskusja wyników*. Przytoczenie wyników w formie licznych Rysunków i Tabel oraz ich omówienie w jednym rozdziale znacznie ułatwia czytanie i zrozumienie tej części pracy. Jedyna wątpliwość, jaka nasunęła się podczas lektury tej części pracy, to dość płynna granica pomiędzy „*omówieniem*”, a „*Dyskusją wyników*”. Może właściwsze byłoby połączenie tych dwóch rozdziałów. Interpretacja wyników obok własnych obserwacji podparta została licznymi odniesieniami do literatury. Doktorant w badaniach skoncentrował się na charakterystyce fizykochemicznej obejmującej teksturę, strukturę, morfologię powierzchni nośników – badanych tlenków metali ziem rzadkich, prekursorów katalizatorów i zredukowanej formy katalizatora. Rozbudowana część eksperymentalna, szerokie określenie właściwości fizykochemicznych badanych układów mają przede wszystkim aspekt poznawczy. Wzbogacają one aktualny stan wiedzy i mogą być wykorzystane, jako kompendium wiedzy w dalszych badaniach.

Praca niewątpliwie, obok założonego w badaniach oryginalnego układu katalitycznego nośnik tlenek metalu ziem rzadkich – kobalt, zawiera elementy

nowości wynikające bezpośrednio z wykonanych badań. Do najistotniejszych elementów nowości zaliczam:

- stwierdzenie w pomiarach TPR wysokiej stabilności tlenków metali ziem rzadkich w warunkach redukcyjnych,
- potwierdzenie zmieniającej się zasadowości nośników dla poszczególnych tlenków metali ziem rzadkich w pomiarach CO₂-TPD,
- wykazanie dominującego wpływu zasadowości nośnika na aktywność katalizatora i wpływu tlenku lantanowca, w wyniku zjawiska zwiększenia gęstości elektronowej na powierzchni fazy aktywnej,
- wykazanie pozytywnego wpływu osadzenia kobaltu na nośniku na zasadowość powierzchni fazy metalicznej.

Wykonane badania prowadziły do powiązania właściwości fizykochemicznych nośników i przygotowanych próbek z ich aktywnością wyrażoną poprzez średnią szybkość reakcji i TOF. W mojej opinii pomiary aktywności mogły być wykonane w większym zakresie, np. zbadanie wpływu temperatury, wyznaczenie energii aktywacji. Brakuje również badań w kierunku optymalizacji układu katalitycznego: pokazania wpływu zawartości kobaltu i ewentualnie promotorów powierzchniowych (np. Ba) na aktywność układów katalitycznych (przynajmniej dla najaktywniejszego układu katalitycznego Co/La₂O₃). Mogę domniemywać jedynie, że optymalizacja składu układu katalitycznego wykracza poza założony zakres pracy i będzie podjęta w przyszłości przez zespół z Politechniki Warszawskiej.

Rozprawa pod względem edytorskim i graficznym została przygotowana starannie. Układ pracy jest przejrzysty i logiczny. Całość czyta się dobrze. Na uwagę zasługują liczne rekapitulacje i podsumowania ułatwiające zrozumienie całości rozprawy. Jednak Doktorant nie uniknął, drobnych, błędów i uchybień niewychwyconych podczas korekty tekstu. Nie umniejszają one pozytywnego odbioru całości. Z obowiązku recenzenta przytaczam zauważone błędy:

- Rozdział 3.3 powinien nosić tytuł „**Metody charakterystyki**”,
- błąd w nazwie firmy przy opisie aparatury do ICP-OES (**Perkin Elmer** czy **Perin Elmer?**) (str. 69),
- na Rysunku 22 zamienione zostały wyniki analizy termogravimetrycznej dla Sm₂O₃ i Eu₂O₃ (s. 84),
- „Rysunek 24C **obrazuje ...**” (zamiast **obrazuje**)” (s. 92),
- „...niewielkie rozwinięcie powierzchni nośników oraz **nich** niewielka porowatość” (zamiast **ich**) (s. 98),
- „(por. **Rysunek 35** i 22)” (zamiast **Rysunek 34**) (s. 109),

- nieprawidłowe odwołanie do **Rysunku 36** zamiast do **Rysunku 33** (s. 142) i do **Rysunku 61** zamiast do **Rysunku 60** (s.142),
- odchylenia **nie przekraczające** (zamiast **nieprzekraczające**) (s.145),
- 2% (zamiast **2 punkty procentowe** lub **2 p.p.**) (s.145),
- w tekście występuje wymiennie sposób określenia zawartości, jako **% mas.** lub jako **% wag.**

Rozprawę podsumowuje siedem precyzyjnie sformułowanych wniosków (strony 173-174). W pierwszym wniosku jako najważniejszą cechę tlenków metali szlachetnych w kontekście zastosowania go jako nośnika katalizatora do syntezy amoniaku Doktorant wskazuje ich zasadowość i stabilność termiczną w warunkach redukcyjnych. Stwierdza również, że użyte tlenki metali ziem rzadkich są niskopowierzchniowe i nieporowate. Jednak parametry teksturalne wynikają z zastosowanej wysokiej temperatury kalcynacji (800°C), a nie z faktu specyficznych właściwości badanych tlenków. Zresztą podobnie twierdzi Doktorant w dyskusji wyników na stronie 172, postulując ewentualną możliwość modyfikacji metody syntezy katalizatorów „z zastosowaniem łagodniejszych warunków temperaturowych”.

Spośród badanych katalizatorów z użyciem pięciu tlenków jako najaktywniejsze Doktorant wskazał La_2O_3 i Nd_2O_3 . Jednocześnie pokusił się na sformułowanie ogólnej korelacji: „... dla kolejnych układów [katalitycznych] aktywność stopniowo **maleje**, wraz ze **spadkiem** liczby atomowej lantanowca tworzącego tlenek.” Stwierdzenie to zostało przytoczone również w podsumowaniu rozdziału 4 na stronie 161, podczas gdy w dyskusji wyników Doktorant jest niekonsekwentny stwierdzając, że: „Spośród zbadanych katalizatorów najwyższą aktywnością [...] odznaczają się katalizatory osadzone na najlżejszych tlenkach metali ziem rzadkich $\text{Co}/\text{La}_2\text{O}_3$ oraz $\text{Co}/\text{Nd}_2\text{O}_3$, a aktywność kolejnych w szeregu lantanowców **maleje**” (s. 168). Proszę o komentarz?

Wnioski 3-7 pozostają w związku z postawionymi celami pracy i w związku z tym stwierdzam, że cel pracy został osiągnięty.

Lektura rozprawy doktorskiej nasunęła kilka pytań, na które chciałbym uzyskać odpowiedź podczas obrony:

- Opis preparatyki katalizatora nie jest zgodny ze schematem przedstawionym na Rysunku 19, na którym brakuje etapu tabletkowania. Skoro jednak podczas przygotowania próbek katalizatora tabletkowane były nośniki interesuje mnie jaka jest formowalność poszczególnych tlenków lantanowców oraz wytrzymałość otrzymanych z nich tabletek?
- Czym tłumaczyć wyższą aktywność po procesie „starzenia”?



- Jakie kierunki optymalizacji składu katalizatora na bazie nośnika La_2O_3 warto rozwijać?
- Jakie ograniczenia i trudności przewiduje Doktorant przy powiększaniu skali zarówno przy wytwarzaniu katalizatora jak i w procesie syntezy amoniaku?

Pan mgr inż. Wojciech Patkowski jest współautorem 15 publikacji naukowych, przy czym aż 11 z nich dotyczy tematyki syntezy amoniaku. Sumaryczny wskaźnik *IF* wynoszący ponad 45 i *h-index* 6 (cytowania SCOPUS) na tym etapie kariery naukowej są wysokie i moim zdaniem świadczą o rzetelnie przepracowanym okresie studiów doktoranckich i umiejętności pracy zespołowej w silnym zespole naukowym. Jedynym mankamentem w dorobku naukowym Doktoranta jest fakt, że żadne wyniki badań z pracy doktorskiej nie zostały wykorzystane w recenzowanych publikacjach. Mogę jedynie domyślać się, że będą one materiałem do przyszłych publikacji.

Na podstawie przedłożonej do recenzji rozprawy doktorskiej stwierdzam, że Doktorant nabył umiejętność wykonania badań, opracowania i interpretacji wyników wykorzystujących wiele metod badawczych. Praca zawiera elementy nowości naukowej i według mnie spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami). **Wnioskuje do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie mgr inż. Wojciecha Patkowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Inpa March

