



Prof. dr hab. inż. Krzysztof Krawczyk
Politechnika Warszawska
Wydział Chemiczny
Katedra Technologii Chemicznej

Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, tel: +48 (22) 6287856, e-mail: kraw@ch.pw.edu.pl

Warszawa, 2019.07.01

**Recenzja dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego Pana dr. Pawła
Kowalika w związku z postępowaniem habilitacyjnym**

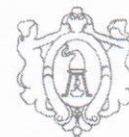
Pan dr Paweł Kowalik jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Dyplom magistra chemii uzyskał w 1998 roku po obronie pracy magisterskiej zatytułowanej „Opis retencji związków aromatycznych w chromatografii planarnej z odwróconymi fazami”.

Dyplom doktora nauk chemicznych w zakresie chemii uzyskał w 2007 roku Uchwałą Rady Wydziału Chemii UMCS w Lublinie, po obronie rozprawy doktorskiej pt. „Katalizatory miedziowe niskotemperaturowej konwersji tlenku węgla promowane alkaliami”. Promotorem pracy doktorskiej był prof. dr hab. Tadeusz Borowiecki. W 2008 roku Habilitant ukończył Studia Podyplomowe w zakresie Inżynierii Chemicznej i Procesowej na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej.

Od 01.10. 1998 roku Pan dr Paweł Kowalik jest zatrudniony w Instytucie Nowych Syntezy Chemicznych (dawniej Instytut Nawozów Sztucznych) w Puławach w Zakładzie Katalizatorów. Po obronie rozprawy doktorskiej został zatrudniony na stanowisku adiunkta i objął funkcję kierownika Zakładu Katalizatorów.

Ocena działalności badawczej

Pan dr Paweł Kowalik jest autorem 34 artykułów znajdujących się w bazie JRC. 32 artykuły zostały opublikowane po uzyskaniu stopnia doktora, a 10 z nich (3- Applied Catalysis A:General, 2 – Fuel Processing Technology, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Materials Research Bulletin, Catalysis Letters, European Journal of Inorganic Chemistry, International Journal of Hydrogen Energy) stanowi podstawę habilitacji. Habilitant jest również współautorem 12 patentów (2 wchodzą w skład habilitacji) i 9 zgłoszeń patentowych. Pan dr Paweł Kowalik jest autorem lub współautorem rozdziałów w 7 monografiach i w 4 artykułach nie znajdujących się w bazie IRC. Był uczestnikiem licznych konferencji zarówno krajowych jak i zagranicznych, na których zaprezentował 11 posterów.



Artykuły, których Pan dr Paweł Kowalik jest autorem lub współautorem cytowano 176 razy (145 bez autocytowań) (wg Web of Science). Sumaryczny Impact Factor wynosi 84,213.

Indeks Hirsha wynosi 8 (wg bazy Web of Science),

Pan dr inż. Paweł Kowalik wygłosił 30 referatów na konferencjach międzynarodowych i za granicą oraz kierował 3 projektami naukowo-badawczymi NCBiR, a w kolejnych 7 projektach KBN, NCBiR i NCN był wykonawcą.

O wybitnych osiągnięciach Pana dr. Pawła Kowalika świadczą liczne nagrody i wyróżnienia m. in. Nagroda zespołowa I stopnia NOT w Lublinie oraz nagrody w Rosji, Niemczech, Czechach, USA i Tajwanie.

Pan dr inż. Paweł Kowalik ma również bardzo ważne osiągnięcia w technologii chemicznej. Siedem opracowań, których był współautorem zostało wdrożonych w instalacjach przemysłowych produkujących gaz syntezowy, kwas azotowy i etylen. Jest naukowcem rozpoznawalnym w środowisku zajmującym się technologią chemiczną i katalizą, o czym świadczą liczne recenzje artykułów naukowych w prestiżowych czasopismach m. in. Applied Catalysis A: General, Applied Catalysis B: Environmental, Chemical Science, Catalysis Letters, Journal of Catalysis, Materials Technology i Przemysł Chemiczny.

Ocena działalności dydaktycznej i organizacyjnej

Pan dr Paweł Kowalik jako adiunkt i kierownik Zakładu Katalizatorów był współpromotorem 5 prac magisterskich studentów Zakładu Technologii Chemicznej Wydziału Chemii UMCS w Lublinie oraz sprawował opiekę nad studentami odbywającymi staże w INS. Wygłaszał również wykłady dla studentów i praktykantów.

Habilitant jest członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Polskiego Klubu Katalizy. Aktywnie uczestniczył w przygotowywaniu i realizacji projektów dotyczących zarówno organizacji laboratoriów w Zakładzie Katalizatorów, jak i opracowań instalacji doświadczalnych i przemysłowych.

Pan dr Paweł Kowalik od ponad 11 lat jest kierownikiem Zakładu Katalizatorów w Instytucie Nowych Syntez Chemicznych w Puławach.

Ocena rozprawy habilitacyjnej

Podstawą rozprawy habilitacyjnej Pana dr. Pawła Kowalika jest cykl 10 publikacji i 2 patentów.

Najważniejszy obszar działalności naukowej po uzyskaniu stopnia doktora dotyczy procesów z udziałem CO_x i H₂, a głównie konwersji tlenku węgla parą wodną oraz katalizatorów stosowanych w tym procesie. Habilitant w artykułach i patentach, które są podstawą habilitacji, przedstawił wyniki dotyczące:



- czynników wpływające na właściwości $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, szczególnie ich aktywności i odporności na spiekanie, związku pomiędzy sposobem preparatyki, a strukturą, właściwościami powierzchni i aktywnością katalityczną w reakcji niskotemperaturowej konwersji tlenku węgla parą wodną,
- modyfikacji i preparatyki układów $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, pozwalających uzyskiwać lepsze katalizatory i sorbenty przemysłowe,
- składu i technologii wytwarzania siarczkowych katalizatorów $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ zawierających Cs lub K do średnio i wysokotemperaturowej konwersji CO parą wodną w gazach procesowych o wysokim stężeniu związków siarki. Jest to szczególnie ważne rozwiązanie dla polskiego przemysłu w związku z planowaną budową w Kędzierzynie – Koźlu instalacji produkującej metanol z gazu otrzymanego ze zgazowania węgla,
- metod otrzymywania katalizatorów do procesu wysokotemperaturowej konwersji CO, które nie zawierają kancerogenego chromu.

W badaniach Habilitant zastosował szereg nowoczesnych metod charakteryzacji katalizatorów tj. technik sorpcyjnych, metody temperaturowo-programowane, dyfrakcji rentgenowskiej, mikroskopii elektronowej oraz nowoczesne metody wyznaczania szybkości reakcji. Wyniki tych pomiarów pozwoliły określić wpływ warunków syntezy, obróbki termicznej, dodatku modyfikatorów na właściwości fizykochemiczne, aktywność, selektywność i stabilność katalizatorów.

Głównym celem badań było opracowanie metody otrzymywania wysokoaktywnych katalizatorów do procesów konwersji tlenku węgla parą wodną, określenie właściwości katalizatorów $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ i $\text{K-Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ oraz określenie optymalnego sposobu preparatyki katalizatorów niskotemperaturowej konwersji CO. Katalizatory te stosowane są głównie w procesach wytwarzania gazów syntezowych do produkcji amoniaku.

Habilitant zbadał kilka metod preparatyki katalizatorów $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ do procesu konwersji tlenku węgla oraz przeprowadził badania, których celem było porównanie właściwości katalizatorów o takim samym składzie chemicznym, otrzymywanych różnymi metodami. Habilitant udowodnił, że metoda oparta na syntezie i rozkładzie termicznym prekursorów hydroksywęglanowych jest najkorzystniejsza, gdyż daje możliwość uzyskania odpowiedniej mikrostruktury eksponującej powierzchnię aktywną układów $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, a w konsekwencji wysokiej ich aktywności. Udowodnił również, że każdy z etapów preparatyki katalizatora wpływa na strukturę, morfologię powierzchni i fazę aktywną finalnego katalizatora. Kluczowe właściwości katalizatora, w tym przede wszystkim dyspersja czynnika aktywnego, kształtują się na etapie syntezy prekursora. Kontrolowane współstrącanie pozwala na uzyskanie prekursora z dominującym udziałem faz węglanowych o strukturze warstwowej (LDH), których rozkład termiczny prowadzi do form tlenkowych o najwyższym stopniu rozwinięcia powierzchni właściwej, a w toku redukcji katalizatora o najwyższej powierzchni aktywnej i dyspersji miedzi.

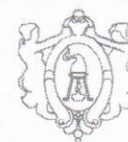


Kolejnym badanym problemem było wyjaśnienie wpływu temperatury obróbki termicznej prekursorów na rekonstrukcję ich warstwowej struktury wskutek kontaktu z wodą oraz opis kinetyki tego procesu. Habilitant udowodnił, że w skład prekursora typowego katalizatora CuZnAl wchodzi fazy hydroksywęglanowe, przy czym dominujący udział mają struktury warstwowe LDH. Zmiany strukturalne prekursora CuZnAl-LDH kalcynowanego do 400 °C są w dużej mierze odwracalne. Możliwe jest szybkie odtwarzanie warstwowej struktury wskutek kontaktu z wodą. Jednak hydratacja CuZnAl-LDH nie prowadzi do wyjściowej postaci materiału. Hydratacja materiału po kalcynacji w 400 °C, przebiega z największą intensywnością, podczas gdy analogiczna przemiana CuZnAl-LDH kalcynowanego w 200 °C jest procesem wolniejszym. Kalcynacja w temperaturze 600 °C wywołuje nieodwracalne zmiany strukturalne CuZnAl-LDH.

Habilitant wykonał badania, które umożliwiły wyjaśnienie jaki mają wpływ domieszki cyrkonu na właściwości Cu/ZnO/Al₂O₃ jako katalizatorów konwersji CO parą wodną i syntezy metanolu. Habilitant wykazał, że mieszane hydroksywęglany CuZnZrAl ulegają termicznemu rozkładowi wieloetapowo, lecz w zakresie niższych temperatur niż prekursorzy nie zawierające cyrkonu. Odmienny okazał się wpływ Zr na redukowalność prekursora fazy aktywnej. Redukcja CuO w układach CuZnZrAl przebiega w wyższej temperaturze i przez większą liczbę etapów cząstkowych niż w przypadku tlenków trójskładnikowych CuZnAl lub CuZnZr. Stopień rozwinięcia powierzchni właściwej mieszanych tlenków CuZnZrAl otrzymanych przez rozkład warstwowych hydroksywęglanów zależy przede wszystkim od sumarycznego udziału cyrkonu i glinu. Nie zaobserwowano wyraźnej zależności pomiędzy udziałem miedzi w katalizatorze i wielkością jej powierzchni. Najwyższe rozwinięcie powierzchni aktywnej miedzi uzyskano w przypadku układu o stosunkowo dużym udziale miedzi i co istotne domieszkowanego zarówno Zr i Al. W przypadku układów zawierających jedynie jeden rodzaj składnika strukturotwórczego, tj. Al lub Zr, powierzchnia aktywna miedzi okazała się wyraźnie niższa.

Habilitant prowadził również badania aktywności i termostabilności katalizatora Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ w warunkach syntezy metanolu. Celem tych badań było uzyskanie katalizatora o wyższej aktywności od obecnie stosowanych w instalacjach do produkcji metanolu, które są bardzo efektywne jedynie w zakresie do 260 °C, a w wyższych temperaturach ich trwałość jest niewystarczająca, wskutek przyspieszonej dezaktywacji termicznej. Habilitant wykazał, że w stosunku do standardowych katalizatorów Cu/ZnO/Al₂O₃ układy modyfikowane cyrkonem są bardziej aktywne, a przede wszystkim trwałe i mogą być stosowane w procesach prowadzonych w temperaturze nawet do 320 °C.

Kolejnym problemem, który był badany przez Habilitanta dotyczył otrzymywania porowatych, wysokopowierzchniowych układów Cu-Zn-Al(Zr) z prekursorów hydroksywęglanowych, których powierzchnia cechuje się wysoką reaktywnością i rozwiniętą strukturą porowatą (wysoki udział makro- i mezoporów). Habilitant zbadał również możliwość syntezy materiałów, o korzystnych właściwościach, na drodze karbonizacji wodnej zawiesiny surowca niskopowierzchniowego. Habilitant



otrzymał z pierwotnego ZnO aglomeraty hydrocynkit-ZnO z hydrocynkitem o strukturze blaszkowej, w którym zewnętrzna warstwa ZnO została pokryta warstwą hydrocynkitu. Produktem rozkładu hydrocynkitu był wysokopowierzchniowy ZnO, którego warstwa pokrywa ziarna niskopowierzchniowego, pierwotnego ZnO. Obróbka termiczna nie niszczy blaszkowej morfologii zewnętrznej warstwy, która charakteryzuje się wysoką powierzchnią właściwą i rozwiniętym systemem porów. Uzyskano około 30-krotne zwiększenia powierzchni właściwej, około 20-krotny wzrost objętości porów (przede wszystkim makro- i mezoporów) oraz zmniejszenia wielkości krystalitów tlenku cynku.

Habilitant wyjaśnił również wpływ czasu przebywania prekursora w środowisku, w którym był strącany na właściwości katalizatorów Cu/ZnO/Al₂O₃. Wykazał, że proces ten wpływa na redukowalność, powierzchnię miedzi w katalizatorze Cu/ZnO/Al₂O₃ i aktywność w reakcji niskotemperaturowej konwersji CO. Niekorzystny jest zbyt długi czas przebywania prekursora w roztworze, w którym był strącany, ponieważ zmniejsza się aktywność katalizatora. Przy opisie tego procesu Habilitant stosuje sformułowanie „starzenie” prekursora. Termin ten, pochodzący z literatury anglojęzycznej, nie opisuje zjawisk zachodzących w trakcie preparatyki prekursora katalizatora.

Habilitant określił również wpływ środowiska reakcji strącania na strukturę i stopień rozwinięcia powierzchni prekursora hydroksywęglanowego. Wykazał, że obecność alkoholu w środowisku strącania prekursora wpływa na strukturę i morfologię prekursora oraz że warunki kalcynacji prekursora katalizatora wpływają na jego właściwości.

Ważnym osiągnięciem Habilitanta jest opracowanie katalizatora do konwersji CO parą wodną, w przypadku, gdy gaz procesowy zawiera związki siarki. Wykazał, że aktywny tlenek glinu uzyskany na drodze szybkiej kalcynacji gibbsytu jest odpowiednim nośnikiem fazy Co-Mo. Domieszkowanie potasem układu Co-Mo/Al₂O₃ zmniejsza powierzchnię właściwą i utrudnia aktywację katalizatora. Maksimum szybkości redukcji przesuwają się w kierunku wyższych temperatur, lecz korzystnie wpływa na aktywność katalityczną. Najwyższą aktywność wykazuje układ zawierający około 3% wag. CoO, 16% wag. MoO₃ promowany potasem. Habilitant wykazał także, że osadzanie prekursora katalizatora K-Co-Mo na drodze impregnacji wysokopowierzchniowego tlenku glinu wodnym roztworem soli i dalsza obróbka termiczna jest efektywnym sposobem syntezy aktywnego katalizatora. Badania aktywności katalizatorów prowadzone były (H₄) w gazie zawierającym H₂S. Szkoda, że Habilitant nie przeprowadził również procesu konwersji CO w gazie zawierającym inne związki siarki np. COS i określił np. wpływ katalizatorów K-Co-Mo na szybkość reakcji hydrolizy COS do H₂S.

Habilitant wykazał również, że przez częściowe wysokotemperaturowe zgazowanie materiałów węglowych parą wodną uzyskuje się porowate nośniki o wysokiej powierzchni właściwej. Osadzenie na takich nośnikach fazy Co-Mo i promotowanie potasem prowadzi do uzyskania układów o korzystnych



właściwościach katalitycznych w reakcji niskotemperaturowej konwersji CO, w obecności związków siarki.

Ważnym efektem prac Habilitanta jest opracowanie nowych, ulepszonych wersji katalizatorów i sorbentów przemysłowych, których technologie wytwarzania zostały z powodzeniem wdrożone w Wytwórni Katalizatorów INS lub w Wytwórni Katalizatorów Grupy Azoty Zakłady Azotowe Tarnów. Niektóre rezultaty związane z najważniejszym osiągnięciem badawczym wdrożono, a część technologii już na trwałe weszła do praktyki przemysłowej lub jest w początkowej fazie takiego procesu.

Przedstawiony powyżej dorobek naukowy składający się na rozprawę habilitacyjną wskazuje, że Pan dr Paweł Kowalik jest dojrzałym pracownikiem naukowym zdolnym do samodzielnej pracy badawczej. Potrafi on analizować wyniki swoich prac i wykazuje ogromne zdolności w dyscyplinie technologia chemiczna. Wyniki, które uzyskał mają bez wątpienia charakter nowości naukowej i wnoszą z jednej strony znaczący wkład do nauki o katalizatorach i katalizie heterogennej, z drugiej mogą być zastosowane w skali przemysłowej do produkcji gazu syntezowego, i do jego oczyszczania.

W moim przekonaniu przedstawiona rozprawa habilitacyjna oraz dorobek naukowy Pana dr. Pawła Kowalika spełniają w pełni warunki uzyskania stopnia doktora habilitowanego nauk technicznych w dyscyplinie technologia chemiczna, określone w art.16 i 17 ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 84, poz. 455 z 2011 roku.).

Wnoszę zatem o dopuszczenie Pana dr. Pawła Kowalika do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.