

dr Paweł Kowalik

Autoreferat

w języku polskim

przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych

Załącznik nr 2
do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

Autoreferat**Paweł Kowalik****Wykształcenie i uzyskane stopnie naukowe**

- 1998** - magister chemii. Praca magisterska pt. „Opis retencji związków aromatycznych w chromatografii planarnej z odwróconymi fazami” (promotor prof. dr hab. Jan K. Różyło) - Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin.
- 2007** - doktor nauk chemicznych. Rozprawa doktorska pt. „Katalizatory miedziowe niskotemperaturowej konwersji tlenku węgla promotowane alkaliami” (promotor prof. dr hab. Tadeusz Borowiecki) wyróżniona przez Radę Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej.
- 2008** - Studia Podyplomowe w zakresie Inżynierii Chemicznej i Procesowej – Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska.

Zatrudnienie

Od 01.10.1998 Instytut Nawozów Sztucznych w Puławach (obecnie Instytut Nowych Syntez Chemicznych); Zakład Katalizatorów

Tytuł osiągnięcia naukowego

„Synteza i opis właściwości układów Cu-Zn-Al i Co-Mo-K do procesów z udziałem H₂ i CO_x”

	Publikacja	IF z roku wydania	Udział własny [%]	Punkty MNiSW
H1	P. Kowalik✉, M. Konkol, M. Kondracka, W. Próchniak, R. Bicki, P. Wiercioch: <i>Memory effect of the CuZnAl-LDH derived catalyst precursor - In situ XRD studies</i> , Appl. Catal. A: Gen 2013, 464, 339 Mój wkład w powstanie tej publikacji: opracowałem koncepcję badań, przeprowadziłem analizę części wyników, uczestniczyłem w opracowaniu wniosków, opracowałem manuskrypt, prowadziłem dyskusję z recenzentami.	3,674	50	40
H2	P. Kowalik✉, M. Konkol, M. Kondracka, W. Próchniak, R. Bicki, P. Wiercioch: <i>The CuZnZrAl hydroxycarbonates as copper catalyst precursors - Structure, thermal decomposition and reduction studies</i> , Appl. Catal. A: Gen. 2013, 452, 139 Mój wkład w powstanie tej publikacji: opracowałem koncepcję badań, przeprowadziłem analizę i interpretację części wyników, uczestniczyłem w opracowaniu wniosków, opracowałem manuskrypt, prowadziłem dyskusję z recenzentami.	3,674	50	40
H3	K. Antoniak✉, P. Kowalik, W. Próchniak, M. Konkol, A. Wach, P. Kuśtrowski, J. Ryczkowski: <i>Effect of flash calcined alumina support and potassium doping on the activity of Co-Mo catalysts in sour gas shift process</i> , Appl. Catal. A: Gen. 2012, 423, 114 Mój wkład w powstanie tej publikacji: opracowałem koncepcję pomiarów kinetycznych, przeprowadziłem analizę i interpretację części wyników, brałem udział w opracowaniu wniosków i manuskryptu, uczestniczyłem w dyskusji z recenzentami.	3,41	40	35

H4	<p>P. Kowalik ✉, M. Konkol, K. Antoniak, W. Próchniak, P. Wiercioch: <i>The effect of the precursor ageing on properties of the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for low temperature water gas shift (LT-WGS)</i>, J. Mol. Cat. A: Chem. 2014, 392, 127</p> <p>Mój wkład w powstanie tej publikacji: opracowałem koncepcję badań, przeprowadziłem analizę części wyników, uczestniczyłem w opracowaniu wniosków, opracowałem manuskrypt, prowadziłem dyskusję z recenzentami.</p>	3,615	50	30
H5	<p>K. Antoniak-Jurak ✉, P. Kowalik, W. Próchniak, W. Raróg-Pilecka, P. Kuśtrowski, J. Ryczkowski: <i>Sour gas shift process over sulfided Co–Mo–K catalysts supported on carbon material – Support characterization and catalytic activity of catalysts</i>, Fuel Process. Technol. 2015, 138, 305</p> <p>Mój wkład w powstanie tej publikacji: ustaliłem związek między obróbką cieplną a parametrami nośników węglowych, brałem udział w opracowaniu sposobu preparatyki, przeprowadziłem analizę wyników badań nośników i katalizatorów, udział w opracowaniu wyników oceny aktywności, wniosków i opracowaniu manuskryptu, uczestniczyłem w dyskusji z recenzentami.</p>	3,847	40	40
H6	<p>K. Antoniak-Jurak ✉, P. Kowalik, M. Konkol, W. Próchniak, R. Bicki, W. Raróg-Pilecka, P. Kuśtrowski, J. Ryczkowski: <i>Sulfur tolerant Co–Mo–K catalysts supported on carbon materials for sour gas shift process - Effect of support modification</i>, Fuel Process. Technol. 2016, 144, 305</p> <p>Mój wkład w powstanie tej publikacji: opracowałem koncepcję pomiarów kinetycznych, przeprowadziłem analizę i interpretację części wyników badań fizykochemicznych, brałem udział w opracowaniu wniosków, manuskryptu, uczestniczyłem w dyskusji z recenzentami.</p>	3,752	40	35
H7	<p>P. Kowalik ✉, M. Konkol, K. Antoniak-Jurak, W. Próchniak, P. Wiercioch, M. Rawski, T. Borowiecki: <i>Structure and morphology transformation of ZnO by carbonation and thermal treatment</i>, Mat. Res. Bull. 2015, 65, 149</p> <p>Mój wkład w powstanie tej publikacji: opracowałem koncepcję badań, przeprowadziłem analizę części wyników badań, uczestniczyłem w opracowaniu wniosków, opracowałem manuskrypt, prowadziłem dyskusję z recenzentami.</p>	2,435	50	30
H8	<p>P. Kowalik ✉, K. Antoniak-Jurak, W. Próchniak, P. Wiercioch, M. Konkol, R. Bicki, K. Michalska, M. Walczak: <i>The Evaluation of Synthesis Route Impact on Structure, Morphology and LT-WGS Activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts</i>, Catal. Lett. 2017, 147, 1422</p> <p>Mój wkład w powstanie tej publikacji: opracowałem koncepcję badań, przeprowadziłem analizę części wyników, uczestniczyłem w opracowaniu wniosków, opracowałem manuskrypt, prowadziłem dyskusję z recenzentami.</p>	2,911	50	25
H9	<p>P. Kowalik ✉, K. Antoniak-Jurak, R. Bicki, W. Próchniak, P. Wiercioch, K. Michalska: <i>The alcohol-modified CuZnAl hydroxycarbonate synthesis as a convenient preparation route of high activity Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for WGS</i>, Int. J. Hydrogen Energy, 2019, 44, 913</p> <p>Mój wkład w powstanie tej publikacji: opracowałem koncepcję badań, przeprowadziłem analizę wyników, opracowałem wnioski, manuskrypt, prowadziłem dyskusję z recenzentami.</p>	4,229	60	35

H10	<p>P. Kowalik ✉, P. Wiercioch, R. Bicki, W. Próchniak, K. Antoniak-Jurak, K. Michalska, G. Słowik: <i>Flash-calcined CuZnAl-LDH as high-activity LT-WGS catalyst</i>, Eur. J. Inorg. Chem. 10.1002/ejic.201801553</p> <p>Mój wkład w powstanie tej publikacji: opracowałem koncepcję badań, uczestniczyłem w zaprojektowaniu aparatury do szoków termicznych materiałów katalitycznych, przeprowadziłem analizę wyników badań, opracowałem wnioski i manuskrypt, prowadziłem dyskusję z recenzentami.</p>	2,507	60	35
P1	<p>Patent PL 220076; A. Gołębiowski, P. Kowalik, M. Dmoch, S. Ledakowicz: „Sposób syntezy metanolu”.</p> <p>Mój wkład: przeprowadziłem rozeznanie patentowe, jestem współautorem formuły katalizatora syntezy metanolu i podstaw technologii jego otrzymywania, uczestniczyłem w analizie obliczeń bilansowych i parametrów poszczególnych etapów węzła syntezy metanolu, jestem współautorem zastrzeżeń patentowych, opracowałem draft zgłoszenia.</p>	-	20	-
P2	<p>Patent PL 220089; A. Gołębiowski, P. Kowalik, S. Ledakowicz: „Sposób syntezy metanolu”.</p> <p>Mój wkład: przeprowadziłem rozeznanie patentowe, jestem współautorem formuły katalizatora syntezy metanolu i podstaw technologii jego otrzymywania, uczestniczyłem w analizie obliczeń bilansowych i parametrów poszczególnych etapów węzła syntezy metanolu, jestem współautorem zastrzeżeń patentowych, opracowałem draft zgłoszenia.</p>	-	25	-

Działalność naukowo-badawcza

1. Wprowadzenie

Bezpośrednio po zakończeniu studiów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej rozpocząłem pracę w Zakładzie Katalizatorów Instytutu Nawozów Sztucznych (obecnie Instytut Nowych Syntez Chemicznych), w zespole kierowanym przez doc. Andrzeja Gołębiowskiego i nadal jestem pracownikiem tej jednostki. Z tego względu moja działalność skupia się na jednej ze specjalizacji Instytutu tj. badaniach podstawowych i pracach rozwojowych w obszarze syntezy i formowania katalizatorów oraz problematyce związanej z ich eksploatacją w wytwórniach amoniaku, metanolu, wodoru i innych chemikaliów o bardzo dużym znaczeniu gospodarczym.

Rosnące zapotrzebowanie na strategiczne chemikalia jest motorem rozwoju technologii bardziej wydajnych a przy tym energooszczędnych i przyjaznych środowisku. Nie jest on możliwy bez stosowania nowoczesnych katalizatorów przemysłowych, gdyż są one zwykle jednym z kluczowych elementów takich technologii. Głównym wyzwaniem w tym obszarze jest opracowanie efektywnych (wysoka aktywność, selektywność, trwałość) katalizatorów

heterogenicznych, których aplikacja w wytwórniach chemikaliów pozwoliłaby na osiągnięcie korzyści technologiczno-ekonomicznych. Wiąże się z tym zasadniczy cel mojej działalności naukowo-badawczej, którym jest opracowanie od podstaw nowych typów czy też doskonalenie istniejących katalizatorów zarówno dla technologii w fazie koncepcyjno-rozwojowej, jak i technologii wykorzystywanych już w praktyce. Moje prace mają zatem charakter zarówno poznawczy jak i aplikacyjny a ich tematyka jest stosunkowo szeroka ze względu na zróżnicowanie wspomnianych procesów pod względem technologicznym i wymagania stawiane katalizatorom w nich stosowanych.

Najważniejszym obszarem, z którym związana jest moja aktualna działalność badawcza są procesy otrzymywania gazów syntezowych i wodoru, a szczególnie te procesy, które są podstawą technologii wielkoskalowych. W swej pracy naukowej skupiam się zatem na doskonaleniu sorbentów, katalizatorów parowego reformingu węglowodorów, metanizacji tlenków węgla, syntezy amoniaku, a przede wszystkim na katalizatorach parowej konwersji tlenku węgla.

Swoją pracę naukową w INS rozpocząłem od badań sorbentów siarkowodoru na bazie aktywnego tlenku cynku. Moje początkowe prace miały na celu ustalenie związku pomiędzy stopniem zatrucia chlorkami aktywnego tlenku cynku a jego powierzchnią właściwą i pojemnością sorpcyjną. Wynikiem tych badań było ustalenie empirycznych równań opisujących wpływ chlorków na właściwości powierzchniowe i efektywność sorbentów względem usuwania siarkowodoru w zakresie 180-230 °C. Badania nad sorbentami na bazie aktywnego tlenku cynku kontynuowałem w aspekcie poszukiwania formuły sorbentów odpowiednich do zastosowania jako warstwa osłonowa bardzo wrażliwych na związki siarki i chloru katalizatorów miedziowych do procesów nisko- i średniotemperaturowej konwersji CO. W odróżnieniu od konwencjonalnych sorbenty te miały być dostosowane do głębokiego usuwania związków chloru i siarki z „mokrych” gazów procesowych i wiązania ich w sposób trwały zabezpieczając tym samym główne złożę katalityczne. W ramach omawianych badań syntetyzowałem sorbenty Zn-Al, Zn-Cr, Zn-Cu, prowadziłem pomiary fizykochemiczne, modelowe zatrucia i długotrwałe testy sorpcyjne. W wyniku tych badań opracowałem formułę, recepturę i sposób formowania porowatych sorbentów Zn-Al o powierzchni właściwej ok. 200 m²/g, o wyraźnie lepszej efektywności oczyszczania gazów niż konwencjonalne sorbenty cynkowe.

Nie mniej istotne badania jakie prowadziłem dotyczyły poszukiwania formuły a w dalszym kroku opracowania technologii wytwarzania nowych przemysłowych sorbentów do odsiarczania gazów, których przewaga w stosunku do ówczynie stosowanych polegałaby na wyso-

kiej skuteczności w usuwaniu nie tylko H_2S lecz także prostych organicznych związków siarki. Usuwanie takich związków na aktywnym tlenku cynku jest szczególnie kłopotliwe w obszarze stosunkowo niskich temperatur (nawet około $160\text{ }^\circ\text{C}$) tj. w zakresie najbardziej interesującym od strony aplikacyjnej. Wynikiem omawianych prac było ustalenie, że stosowanie drogich układów niklowych nie jest konieczne, a efektywne w takich aplikacjach są sorbenty na bazie układu Cu/ZnO stabilizowanego tlenkiem glinu. W toku prac badawczych syntetyzowałem próbki sorbentów, wykonałem część testów fizykochemicznych i modelowe pomiary sorpcyjne. Wykazałem, że układy Cu/ZnO/ Al_2O_3 są sorbentami bifunkcyjnymi, tzn. katalizują uwodornienie prostych organicznych związków siarki do siarkowodoru, który w sposób trwały ulega powierzchniowej chemisorpcji. Uczestniczyłem w opracowaniu technologii otrzymywania takich sorbentów począwszy od prac wielkolaboratoryjnych, poprzez próby na instalacji pilotowej, skończywszy na wdrożeniu ich produkcji na instalacji doświadczalno-produkcyjnej. Byłem odpowiedzialny za opracowanie tymczasowych warunków technicznych i instrukcji technologicznej niezbędnych do uruchomienia produkcji. Prowadziłem także bieżącą ocenę efektywności pilotowych wsadów sorbenta Cu/ZnO/ Al_2O_3 w rzeczywistych warunkach odsiarczania gazu ziemnego w jednej z wytwórni amoniaku.

Należy podkreślić, że sorbenty miedziowo-cynkowe na trwałe weszły do praktyki przemysłowej w instalacjach odsiarczania gazu ziemnego pracujących w zakresie niskich temperatur. Znajdują też zastosowanie w niektórych procesach tzw. ultrapuryfikacji nie tylko w instalacjach sektora tzw. „wielkiej chemii” lecz także w instalacjach oczyszczających gazy na potrzeby produkcji spożywczej, np. CO_2 do napojów.

W trakcie pierwszych lat pracy w INS równolegle zaangażowany byłem w realizację badań mających na celu opracowanie zmodyfikowanych wersji katalizatorów niskotemperaturowej konwersji CO (*low-temperature water-gas shift, LT-WGS*) oraz katalizatora syntezy metanolu, które w stosunku do ówczesnie wytwarzanych miały cechować się radykalnie zwiększoną wytrzymałością mechaniczną. W ramach tego projektu prowadziłem badania laboratoryjne nad syntezą prekursorów CuZnAl metodą glinianową i gliniano-węglanową w warunkach laboratoryjnych, a dla wybranych formuł także w skali 1/2-technicznej. Kolejnym zagadnieniem badawczym była optymalizacja warunków obróbki termicznej, przygotowania granulatu materiału katalitycznego i jego tabletkowania w kształtki o pożądanej wytrzymałości. Prowadziłem badania w skali 1/2-technicznej nad poszczególnymi operacjami technologicznymi tj. kompaktowaniem, obróbką termiczną, granulacją, doborem rodzaju i ilości środka zmniejszającego tarcie oraz tabletkowaniem granulatu w finalne kształtki. Konsekwencją zwiększenia

wytrzymałości było niekorzystne zmniejszenie porowatości kształtek katalizatora. Koniecznym okazała się zatem pełna charakteryzacja parametrów fizykochemicznych i kinetycznych jego zmodyfikowanej wersji. W związku z tym brałem udział w testach kinetycznych prowadzonych w obszarze dyfuzyjnym w warunkach laboratoryjnych w sposób maksymalny odzwierciedlających rzeczywiste warunki procesowe. Jednym z bardzo ważnych rezultatów tych badań było ustalenie empirycznego równania kinetycznego dla nowej wersji katalizatora parowej konwersji CO. Rezultaty badań nie zostały opublikowane w postaci artykułów naukowych, lecz były podstawą do przygotowania zgłoszeń patentowych, które zaowocowały uzyskaniem patentów, a przede wszystkim zastosowaniem opracowanego katalizatora LT-WGS w wytwórniach chemicznych.

Po zakończeniu prac nad zwiększeniem wytrzymałości i kompleksową oceną zmodyfikowanego przemysłowego katalizatora Cu/ZnO/Al₂O₃ zainteresowałem się tematyką selektywności takiego katalizatora w warunkach procesu LT-WGS. Było to pochodną oczekiwań użytkowników katalizatorów, dążących do wyeliminowania negatywnych konsekwencji powstawania metanolu w procesie. Problem ten stał się poważny zarówno w aspekcie środowiskowym (emisja metanolu) jak i ekonomiki wytwarzania wodoru (jego część konsumowana jest w ubocznej reakcji syntezy metanolu), dla większości wytwórni amoniaku z gazów syntezowych. Szansą na alternatywne (w stosunku do problematycznej zmiany warunków procesu) rozwiązanie tej kwestii było poszukiwanie katalizatorów o wyższej selektywności. Moje zainteresowania skupiły się na opracowaniu skutecznej metody poprawy selektywności konwencjonalnych układów Cu/ZnO/Al₂O₃. Zagadnienie to okazało się na tyle interesujące i ważne, że badania nad nim wsparł KBN finansując projekt promotorski pt. „Katalizatory miedziowe niskotemperaturowej konwersji tlenku węgla promotorowane alkaliami”. W jego ramach przeprowadziłem badania, które zaowocowały lepszym poznaniem i kompleksowym opisem wpływu wprowadzenia alkaliów, a szczególnie związków cezu i potasu do prekursora i prekatalizatora na właściwości fizykochemiczne i katalityczne (aktywność, selektywność, stabilność) finalnego układu Cs,K-Cu/ZnO/Al₂O₃ w reakcji LT-WGS. Wykazałem, że dodatek alkaliów do układów Cu-Zn-Al (niezależnie od postaci materiału katalitycznego) wywołuje głębokie zmiany ich właściwości. W wyniku termicznej obróbki prekursorów domieszkowanych alkaliami uzyskuje się katalizatory o mniejszej powierzchni właściwej w porównaniu z układami niezawierającymi domieszek, ponadto obecność alkaliów utrudnia redukcję formy tlenkowej i tym samym aktywację katalizatora. Wykazałem inhibujący wpływ alkaliów zarówno na reakcję główną (parowa konwersja CO) jak i uboczną (synteza metanolu), przy

czym okazał się on znacznie silniejszy w stosunku do tworzenia metanolu. Efekt ten może być skutkiem częściowego blokowania atomów miedzi przez powierzchniowe węglany metali I grupy lub zmniejszenia dyspersji miedzi. Badania chemisorpcyjne wykazały, że pewien wpływ na wielkość powierzchni odgrywa intensywniejsza rekrytalizacja komponentów katalizatora w obecności alkaliów już na etapie kalcynacji. Z badań wynika, że spiekanie aktywnej miedzi zachodzi szybciej jeżeli na powierzchni katalizatora obecne są alkalia. Tym samym dodatek alkaliów, szczególnie w większych stężeniach, może obniżać termostabilność katalizatorów. Wpływ alkaliów na katalizatory Cu/ZnO/Al₂O₃ okazał się stosunkowo wyraźny i wieloaspektowy. Przy wyższych stężeniach jest on wyraźnie negatywny i uwidacznia się silnym zmniejszeniem aktywności. Pod względem negatywnego wpływu na aktywność katalizatorów Cu/ZnO/Al₂O₃ w kierunku parowej konwersji CO, alkalia można uporządkować następująco: Cs << K < Na < Li, przy czym aktywność katalizatora domieszkowanego cezem jest zbliżona do katalizatora standardowego niezawierającego promotora alkalicznego. Szczególnie ważnym rezultatem moich prac było wykazanie, że wszystkie alkalia skutkują radykalnym zmniejszeniem aktywności katalizatorów Cu/ZnO/Al₂O₃ w kierunku syntezy metanolu w warunkach procesu LT-WGS.

W wyniku prac nad ilościowym opisem wpływu cezu na fundamentalne właściwości katalizatorów Cu/ZnO/Al₂O₃ (o składzie chemicznym odpowiadającym przemysłowym katalizatorom LT-WGS) potwierdziłem bardzo silny wpływ Cs na zmniejszenie szybkości formowania metanolu na powierzchni Cu i tym samym zmniejszenie aktywności katalizatorów w kierunku niepożądanego reakcji syntezy metanolu. Ustaliłem także, że stężenie cezu nie powinno przekraczać 1% wag. Cs₂O. W tym zakresie stężeń zmniejszenie aktywności w kierunku parowej konwersji CO jest stosunkowo nieznaczne, podczas gdy szybkość syntezy metanolu jest radykalnie niższa. Obecność cezu (podobnie jak innych metali I grupy) w katalizatorze sprzyja procesom rekrytalizacji prowadzących do utraty aktywności, jednak jeżeli stężenie Cs₂O nie przekracza 1% wag. to procesy te są mało intensywne. Ponadto powierzchniowe domieszkowanie tlenkowej formy katalizatora LT-WGS alkaliami w pewnym stopniu poprawia odporność na działanie trucizn, częściowo neutralizując dezaktywujący wpływ chlorków.

Pochodną badań podstawowych były prace o charakterze technologicznym nad wdrożeniem do praktyki przemysłowej promotowanych alkaliami katalizatorów Cu/ZnO/Al₂O₃. Uczestniczyłem w badaniach preparatywnych i skalowaniu operacji jednostkowych pod kątem domieszkowania układu Cu/ZnO/Al₂O₃ alkaliami oraz nad kompleksową oceną partii pilotowych przemysłowych katalizatorów K-Cu/ZnO/Al₂O₃ i Cs-Cu/ZnO/Al₂O₃. Wyniki ba-

dań były podstawą zgłoszenia patentowego, co w dalszej kolejności zaowocowało uzyskaniem patentu. Finalny etap prac obejmował opracowanie podstaw technologii otrzymywania katalizatorów, których jestem współautorem.

Znaczenie opisanych badań podstawowych i aplikacyjnych w mojej pracy naukowo-badawczej oceniam jako bardzo duże – doprowadziły one bowiem do opracowania technologii otrzymywania dwóch nowych wersji katalizatorów LT-WGS, które z powodzeniem wprowadzone zostały do praktyki przemysłowej i obecnie znajdują szerokie zastosowanie. Pierwsza z nich (Cs-Cu/ZnO/Al₂O₃) charakteryzuje się wyższą selektywnością, natomiast druga wersja (K-Cu/ZnO/Al₂O₃) zwiększoną odpornością na działanie chlorków - silnej trucizny katalizatora.

Zwieńczeniem omawianych prac była obrona z wyróżnieniem rozprawy doktorskiej pt. "Katalizatory miedziowe niskotemperaturowej konwersji tlenku węgla promotowane alkaliami" i decyzja Rady Wydziału Chemii UMCS nadająca mi tytuł doktora nauk chemicznych w zakresie chemii. W okresie finalizacji prac nad rozprawą doktorską zostałem zastępcą kierownika, a niedługo po jej obronie zostałem zatrudniony na stanowisku adiunkta i objąłem funkcję kierownika Zakładu Katalizatorów INS.

2. Cel i zakres badań w ramach osiągnięcia naukowego

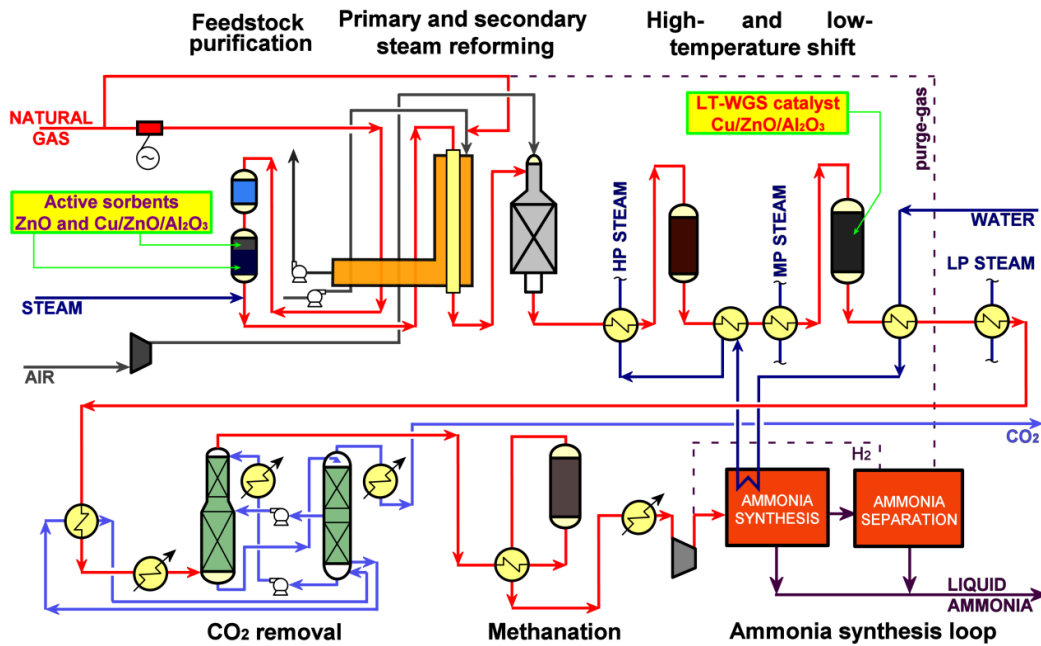
Zgłębienie zagadnień związanych z wytwarzaniem konwencjonalnych i promotowanych katalizatorów Cu/ZnO/Al₂O₃ w skali przemysłowej oraz problematyki obejmującej syntezę i ocenę właściwości aktywnych tlenków cynku i układów Cu/ZnO, a także poznanie problematyki zatrutowania katalizatorów i nabycie umiejętności modelowania i symulacji adiabatycznych reaktorów przemysłowych z katalizatorami i sorbentami stałymi przyczyniło się do wykrystalizowania moich zainteresowań naukowych. Mam na myśli najważniejszy obszar mojej działalności naukowej po uzyskaniu stopnia doktora, za który uważam procesy z udziałem CO_x i H₂ a przede wszystkim parowej konwersji tlenku węgla oraz katalizatory w nich wykorzystywane, a w szczególności:

- a) poznanie czynników determinujących fundamentalne właściwości układów Cu/ZnO/Al₂O₃ oraz określenie związku pomiędzy sposobem preparatyki a strukturą, właściwościami powierzchni i aktywnością katalityczną w reakcji LT-WGS.
- b) poszukiwanie ścieżek preparatyki układów Cu/ZnO/Al₂O₃ pod kątem opracowania technologii lepszych katalizatorów i sorbentów przemysłowych.

- c) modyfikacje katalizatorów typu $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ w kierunku poprawy ich aktywności i odporności na spiekanie.
- d) poszukiwanie formuły i opracowanie technologii wytwarzania siarczkowych katalizatorów $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ promotowanych Cs lub K, dedykowanych do średnio- (*medium-temperature sour-gas shift*, MT-SGS) i wysokotemperaturowej (*high-temperature sour-gas shift*, HT-SGS) konwersji CO w gazach procesowych o wysokim stężeniu związków siarki (*sour-gas shift*, SGS), np. gazach koksowniczych czy produktach zgazowania węgla.
- e) poszukiwanie nowych katalizatorów procesu wysokotemperaturowego (*high-temperature sour-gas shift* - HT-WGS), które mogłyby być eksploatowane w bardziej wymagających warunkach procesowych i w odróżnieniu od konwencjonalnych katalizatorów Fe-Cu-Cr byłyby pozbawione kancerogennego Cr^{+6} .

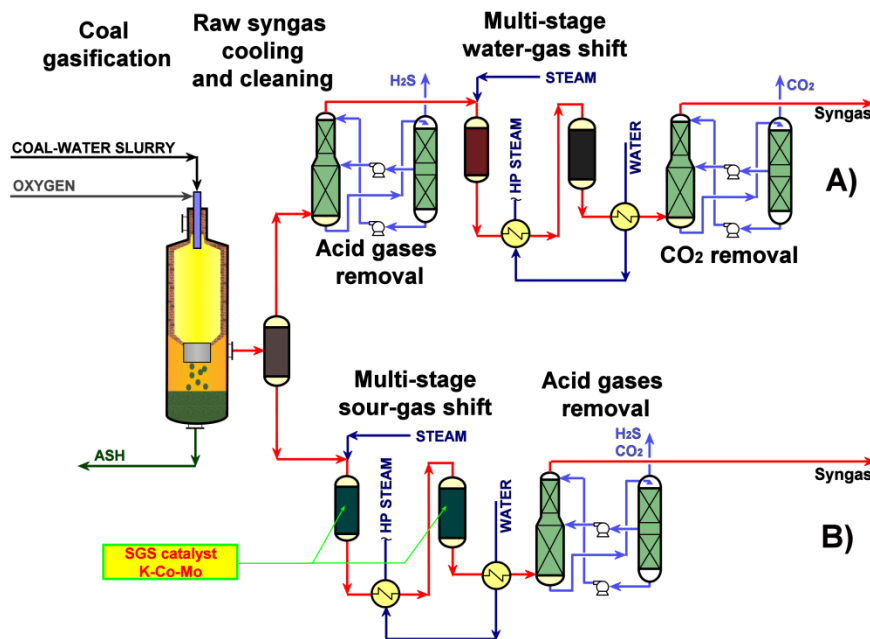
Moje badania w wymienionych obszarach miały na celu opracowanie najlepszych metod otrzymywania katalizatorów dla procesów WGS i poznanie właściwości katalizatorów WGS na bazie układów $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ i $\text{K-Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ oraz zjawisk towarzyszących poszczególnym operacjom jednostkowym w trakcie ich otrzymywania. Badania wymagały zastosowania szerokiego wachlarza technik, w tym przede wszystkim: sorpcyjnych, metod temperaturowo-programowanych, dyfrakcji rentgenowskiej, mikroskopii elektronowej i wyznaczania szybkości reakcji w reżimie kinetycznym lub dyfuzyjnym w reaktorach różniczkowych i bezgradientowych. Ich rezultaty umożliwiły określenie wpływu warunków syntezy, obróbki termicznej, dodatku modyfikatorów na właściwości fizykochemiczne, aktywność, selektywność i stabilność efektu katalitycznego.

Katalizatory będące obiektami moich badań znajdują zastosowanie w kluczowych procesach wytwarzania gazów syntezowych na potrzeby produkcji chemikaliów w tym szczególnie amoniaku. Na rysunku 1 przedstawiono schemat ideowy wytwórni amoniaku z gazu ziemnego ze wskazaniem węzłów LT-WGS i odsiarczania gazów, w których stosowane są katalizatory i sorbenty na bazie układów $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ i aktywnego ZnO.



Rys. 1. Schemat wytwórni amoniaku z gazu ziemnego.

Na rysunku 2 zamieszczono schematy wytwórni gazów syntezowych z węgla z ewentualnym wykorzystaniem konwencjonalnych (wrażliwych na związki siarki) katalizatorów WGS (ścieżka A) oraz katalizatora SGS na bazie układu K-Co-Mo (ścieżka B).



Rys. 2. Schemat wytwórni gazów syntezowych z węgla.

Zasadniczym celem badań było ustalenie efektywnego sposobu preparatyki katalizatorów LT-WGS oraz określenie wpływu sposobu realizacji i parametrów wybranych operacji jednostkowych na właściwości uzyskiwanych katalizatorów. Przedmiotem badań były zjawiska stosunkowo słabo opisane w literaturze tematu. Do najważniejszych celów cząstkowych zaliczam:

1. Identyfikacja możliwości syntezy wysokoaktywnych w reakcji LT-WGS katalizatorów Cu/ZnO/Al₂O₃ o wysokim udziale Cu technikami umożliwiającymi wytwarzanie katalizatorów w dużej skali.
2. Ustalenie wpływu środowiska syntezy prekursora na strukturę, podstawowe właściwości powierzchni i aktywność katalityczną w reakcji LT-WGS.
3. Określenie wpływu czasu starzenia hydroksywęglanowego prekursora Cu-Zn-Al na strukturę, właściwości powierzchni i aktywność właściwą katalizatora Cu/ZnO/Al₂O₃.
4. Wyjaśnienie wpływu sposobu kalcynacji hydroksywęglanowego prekursora na kształtowanie się formy tlenkowej katalizatora, jej redukowalność i właściwości katalityczne finalnej postaci.
5. Identyfikacja i opis zjawisk wywołanych oddziaływaniem wody na wysokopowierzchniowe produkty kalcynacji hydroksywęglanowego prekursora Cu-Zn-Al – tzw. „memory effect”.
6. Wyjaśnienie roli domieszkowania cyrkonem hydroksywęglanowego prekursora na kreowanie struktury, redukowalność, właściwości katalityczne i odporność na dezaktywację termiczną układów Cu/ZnO/Al₂O₃-ZrO₂ w reakcji LT-WGS i syntezy metanolu.
7. Określenie możliwości kreowania korzystnej struktury porowatej i stopnia rozwinięcia powierzchni tlenku cynku na drodze jego karbonizacji i obróbki termicznej oraz opis zjawisk im towarzyszących.
8. Wyjaśnienie wpływu nośnika na właściwości katalizatorów K-Co-Mo reakcji parowej konwersji CO w obecności związków siarki (SGS).
9. Ustalenie możliwości zastosowania aktywnych węgla modyfikowanych techniką częściowego zgazowania oraz aktywnego tlenku glinu otrzymywanego techniką szybkiej kalcynacji jako nośników katalizatora K-Co-Mo do procesu SGS.

Pozycje [H1-P2] związane z tą tematyką stanowią cykl publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego. Z oczywistych względów część rezultatów tych badań nie mogła być opublikowana w formie artykułów naukowych, lecz były one przedmiotem zgłoszeń patentowych.

Szerokie zastosowania katalizatorów Cu/ZnO/Al₂O₃ w procesach wytwarzania kluczowych chemikaliów są motorem do stałego poszukiwania bardziej wydajnych metod syntezy takich układów o możliwie najlepszych właściwościach katalitycznych. Badania szeregu zespołów dowodzą, że mikrostruktura katalizatora, a szczególnie stopień rozwinięcia powierzchni miedzi i Cu-ZnO *interface* w sposób kluczowy determinuje aktywność katalityczną

[1]. Panuje zgodność co do tego, że metaliczna miedź bierze udział w kreacji centrów aktywnych, zatem w toku preparatyki katalizatorów Cu/ZnO/Al₂O₃ należy dążyć do uzyskania miedzi o możliwie wysokim stopniu dyspersji. Dlatego jednym z elementów badań jakie prowadziłem była weryfikacja wybranych spośród szerokiego wachlarza technik [2,3,4] otrzymywania katalizatorów Cu/ZnO/Al₂O₃ pod kątem ich efektywności i przydatności w procesie LT-WGS. Celem badań było porównanie właściwości katalizatorów o takim samym składzie chemicznym (odpowiadających składem przemysłowym katalizatorom), lecz otrzymywanych 4 technikami, które w mojej ocenie mogłyby być w sposób relatywnie prosty zaimplementowane do produkcji katalizatorów w dużej skali. Jak wykazano w pracy [H8] metoda oparta na syntezie i rozkładzie termicznym prekursorów hydroksywęglanowych (*hydroxycarbonate route*) jest najkorzystniejsza, gdyż daje możliwość uzyskania pożądanej mikrostruktury ekspozującej powierzchnię aktywną układów Cu/ZnO/Al₂O₃, a w konsekwencji wysokiej ich aktywności. Nie potwierdziła się potencjalna przydatność innych technik syntezy prekursorów CuZnAl tj. mocznikowej, mrówczanowej i sol-żel. Efektem prac było wykazanie, że przewaga techniki węglanowej nad pozostałymi tkwi w 3 elementach: a) uzyskiwaniu prekursora o zdefiniowanym składzie chemicznym i korzystnym składzie fazowym, tj. z dominującym udziałem faz typu analogów hydrotalkitu, b) minimalizacji ryzyka spiekania i rekrystalizacji komponentów w toku obróbki termicznej i c) uzyskiwaniu materiału katalizacyjnego o wyższej porowatości, lepszej dyspersji miedzi i jej dostępności.

W przypadku katalizatorów Cu/ZnO/Al₂O₃ otrzymywanych z prekursorów hydroksywęglanowych istnieje wyraźny związek pomiędzy składem fazowym, właściwościami teksturalnymi prekursora i sposobem jego obróbki termicznej a aktywnością i trwałością efektu katalizacyjnego. Jest on określany terminem „*chemical memory*”. Innymi słowy każdy z etapów procesu preparatyki katalizatora w mniejszym lub większym stopniu 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. Szczególny wpływ mają pH, temperatura wytrącania i starzenia [5,6,7,8,9]

[1] M. Behrens, Meso- and nano-structuring of industrial Cu/ZnO/(Al₂O₃) catalysts, *J. Catal.* 237 (2009) 24–29.

[2] M. Behrens, D. Brennecke, F. Girgsdies, S. Kißner, A. Trunschke, N. Nasrudin, S. Zakaria, N. Idris, S. B. A. Hamid, B. Kniep, R. Fischer, W. Busser, M. Muhler, R. Schlögl, Understanding the complexity of a catalyst synthesis: Co-precipitation of mixed Cu,Zn,Al hydroxycarbonate precursors for Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts investigated by titration experiments, *Appl. Catal. A: Gen.*; 392 (2011) 93–102.

[3] W. Fu, Z. Bao, W. Ding, K. Chou, Q. Li, The synergistic effect of the structural precursors of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for water–gas shift reaction, *Catal. Comm.*, 12 (2011) 505–509.

[4] P. Kowalik, K. Antoniak-Jurak, W. Próchniak, P. Wiercioch, M. Konkol, R. Bicki, K. Michalska, M. Walczak, The evaluation of synthesis route impact on structure, morphology and LT-WGS activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts, *Catal. Lett.* 147 (2017) 1422–1433.

[5] B. Bems, M. Schur, A. Dassenoy, H. Junkes, D. Herein, R. Schlögl, Relations between Synthesis and Microstructural Properties of Copper/Zinc Hydroxycarbonates; *Chem. Eur. J.*, 9 (2003) 1885–2132.

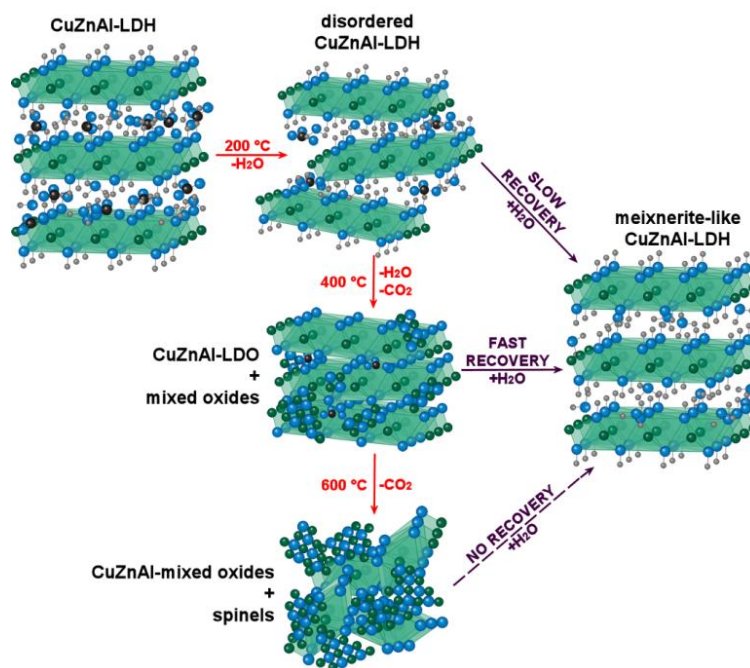
[6] A. Budiman, M. Ridwan, S. Min Kim, J. Choi, Ch. Won Yoon, J. Haa, D. Jin Suha, Y.-W. Suhe, Design and preparation of high-surface-area Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts using a modified co-precipitation method for the water-gas shift reaction, *Appl. Catal. A Gen.* 462–463 (2013) 220–226.

[7] P. Kowalik, M. Konkol, K. Antoniak, W. Próchniak, P. Wiercioch, The effect of the precursor ageing on properties of the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for low temperature water-gas shift (LT-WGS), *J. Mol. Catal. A* 392 (2014) 127–133.

oraz warunki obróbki termicznej [10]. Otrzymanie monofazowego prekursora jest stosunkowo trudne. Zwykle obserwuje się występowanie co najmniej kilku różnych faz krystalicznych [11,12,13,14]. Poprzez dobór sposobu prowadzenia wytrącania oraz warunków poszczególnych operacji istnieje możliwość uzyskiwania katalizatorów o zdefiniowanym składzie i strukturze, wysokiej dyspersji komponentów i korzystnej morfologii powierzchni [15,16,17].

Rezultaty badań nad domieszkowaniem tlenkowej formy katalizatora Cu-Zn-Al alkaliami, jakie przeprowadziłem w ramach pracy doktorskiej, skłoniły mnie do późniejszego zgłębienia zagadnienia przemian strukturalnych i powierzchniowych towarzyszących operacji wprowadzania promotorów z ich wodnych roztworów wskutek kontaktu powierzchni katalizatora z wodą. Jest to najprostszy i najbardziej skuteczny, a tym samym najbardziej interesujący sposób wprowadzania promotorów alkalicznych do układów Cu-Zn-Al. Przedmiotem badań, które realizowałem było wyjaśnienie wpływu temperatury obróbki termicznej prekursorów na rekonstrukcję ich warstwowej struktury wskutek kontaktu z wodą, tzw. „*memory effect*”, oraz opis kinetyki tych procesów. Wyniki tych badań opublikowano w pracy [H1]. Wykazano, że w skład prekursora typowego katalizatora CuZnAl odpowiadającego składem i sposobem otrzymywania materiałom stosowanym w przemyśle wchodzi fazy hydroksywęglanowe, przy czym dominujący udział mają struktury warstwowe (*layered double hydroxide*, LDH), w tym szczególnie analog hydrotalkitu. W procesie rozkładu termicznego takiego prekursora można wyróżnić 3 zasadnicze etapy, w trakcie których obserwuje się zmiany strukturalne o różnicowanym charakterze: do 200 °C - wydzielenie wody z przestrzeni międzyfazowych i zaburzenie warstwowej struktury materiału, w zakresie 200-400 °C - dehydroksylacja i gwałtowny rozkład węglanów, co prowadzi do całkowitego zaniku warstwowej struktury i częściowego wyodrębnienia się faz tlenkowych oraz powyżej 600 °C - rozkład resztkowych węglanów (Fig. 3.).

-
- [8] X. Jiang, X. Qin, Ch. Ling, Z. Wang, The Effect of Mixing on Co-Precipitation and Evolution of Microstructure of Cu-ZnO Catalyst, *AIChE Journal* 64 (2018) 2647–2654.
- [9] L. Xu, D. Peng, W. Liu, Y. Feng, Y. Hou, X. Li, Ch. Huang, A Modified Co-precipitation Method to Prepare Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst and Its Application in Low Temperature Water-gas Shift (LT-WGS) Reaction, *J. of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 33 (2018) 876–883.
- [10] M. Saito, K. Tomoda, I. Takahara, K. Murata, M. Inaba, Effects of pretreatments of Cu/ZnO-based catalysts on their activities for the water-gas shift reaction, *Catal. Lett.* 89 (2003) 11–13.
- [11] G. Simon, E. Prasetyo, S. Reiner, O. Hinrichsen, Continuous precipitation of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis in microstructured reactors with alternative precipitating agents, *Appl. Catal. A: Gen.* 450 (2013) 1–12.
- [12] S. R. Segal, K. B. Anderson, K. A. Carrado, Ch. L. Marshall, Low temperature steam reforming of methanol over layered double hydroxide-derived catalysts, *Appl. Catal. A* 231 (2002) 215–226.
- [13] F.S. Stone, D. Weller, Cu-ZnO and Cu-ZnO/Al₂O₃ Catalysts for the Reverse Water-Gas Shift Reaction. The Effect of the Cu/Zn Ratio on Precursor Characteristics and on the Activity of the Derived Catalysts, *Topics Catal.* 22 (2003) 305–318.
- [14] F. Zhang, Y. Liu, X. Xu, P. Yang, P. Miao, Y. Zhang, Q. Sun, Effect of Al-containing precursors on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol production, *Fuel Process. Technol.* 178 (2018) 148–155.
- [15] C. Baltés, S. Vukojević, F. Schüth, Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis, *J. Catal.* 258 (2008) 334–344.
- [16] Ch. Jeong, Y.-W. Suh, Preparation of Active Cu/ZnO-based Catalysts for Methanol Synthesis, *Appl. Chem. Eng.*, 27 (2016) 555–564.
- [17] S. Xiao, Y. Zhang, P. Gao, L. Zhong, X. Li, Z. Zhang, H. Wang, W. Wei, Y. Sun, Highly efficient Cu-based catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol, *Catal. Today* 281 (2017) 327–336.

**Fig. 3.**

Wykazano, że zmiany strukturalne prekursora CuZnAl-LDH kalcynowanego do 400 °C są w dużej mierze odwracalne. Materiał ten wykazuje wyraźny „*memory effect*” polegający na szybkim odtwarzaniu warstwowej struktury wskutek kontaktu z wodą, czemu towarzyszy wyraźny efekt egzoenergetyczny. Jednak hydratacja CuZnAl-LDH nie prowadzi do rekonstrukcji wyjściowej postaci materiału. Na intensywność tego procesu może wpływać stopień „zajęcia” przestrzeni międzywarstwowych przez CO₃²⁻. Hydratacja materiału po kalcynacji w 400 °C, tzn. zawierającego jedynie resztkowe węglany przebiega z największą intensywnością, podczas gdy analogiczna transformacja CuZnAl-LDH kalcynowanego w 200 °C i zawierającego w zasadzie „wyjściowy” udział węglanów jest procesem znacząco wolniejszym. Kalcynacja w 600 °C wywołuje na tyle głębokie zmiany strukturalne CuZnAl-LDH, że „*memory effect*” zanika niemal całkowicie. Wykazano także, że rekonstrukcji struktury materiału kalcynowanego w 400 °C towarzyszą zmiany w systemie porów skutkujące wyrażnym, bo około 30%-owym zmniejszeniem całkowitej ich objętości w stosunku do wyjściowego CuZnAl-LDH. Odtwarzanie struktury warstwowej wskutek kontaktu tlenków CuZnAl z roztworem wodnym jest procesem stosunkowo szybkim, a jego kinetykę dobrze opisuje model Avrami-Erofeev’a [18].

Jednym z kierunków polepszenia termostabilności miedzi, a tym samym wydłużenia okresu efektywności katalizatora jest modyfikacja formuły. Jedną z dyskutowanych w literaturze

ścieżek osiągnięcia tego celu jest wprowadzenie tlenkowych stabilizatorów. Obiecujące rezultaty w przypadku katalizatora uzyskano na drodze modyfikacji cyrkonem standardowego układu Cu/ZnO/Al₂O₃ [19,20]. Podjąłem badania w kierunku uzupełnienia luki w obszarze układów Cu/ZnO/Al₂O₃ domieszkowanych cyrkonem o potencjalnym zastosowaniu jako katalizatorów parowej konwersji CO i jako katalizatorów syntezy metanolu. Ich przedmiotem była próba jakościowego opisu prekursorów CuZnZrAl różniących się w szerokim zakresie składem chemicznym oraz analiza przebiegu procesów ich rozkładu termicznego oraz aktywacji. W wyniku przeprowadzonych badań wykazano, że mieszane hydroksywęgla-ny CuZnZrAl ulegają termicznemu rozkładowi wieloetapowo, lecz w zakresie niższych temperatur niż prekursorzy nie zawierające Zr. Odmienny okazał się wpływ Zr na redukowalność. Redukcja postaci CuO w układach CuZnZrAl przebiega w wyższej temperaturze i poprzez większą liczbę etapów cząstkowych niż w przypadku tlenków trójskładnikowych CuZnAl lub CuZnZr. Stopień rozwinięcia powierzchni właściwej mieszanych tlenków CuZnZrAl otrzymanych poprzez rozkład warstwowych hydroksywęglanów zależy przede wszystkim od sumarycznego udziału Zr+Al. Im jest on wyższy tym wyższa jest powierzchnia właściwa tlenkowych układów CuZnZrAl. Nie zaobserwowano wyraźnej zależności pomiędzy udziałem Cu 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. Wyniki omawianych badań opublikowano w pracy [H2].

Dalsze badania nad katalizatorami Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ prowadziłem szczególnie w aspekcie ich aktywności i termostabilności w warunkach syntezy metanolu. Obecnie typowe przemysłowe katalizatory oparte są na układach typu Cu/ZnO/Al₂O₃. Są one bardzo efektywne jedynie w zakresie do 260 °C, ponieważ w wyższych temperaturach ich trwałość jest niewystarczająca, wskutek przyspieszonej dezaktywacji termicznej. Najważniejszym rezultatem moich prac było wykazanie, że w stosunku do standardowych katalizatorów Cu/ZnO/Al₂O₃ układy modyfikowane Zr są bardziej aktywne a przede wszystkim trwałe, przez co są przydatne do procesów prowadzonych w temperaturze nawet do 320 °C. Skłoniło mnie to do zbadania możliwości wykorzystania takich układów jako katalizatorów syntezy metanolu w nowych konfiguracjach procesu.

[19] C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, *Fundamentals of industrial catalytic processes*, Wiley-Interscience, 2006.

[20] J. Słoczyński, R. Grabowski, P. Olszewski, A. Kozłowska, J. Stoch, M. Lachowska, Effect of metal oxide additives on the activity and stability of Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts in the synthesis of methanol from CO₂ and H₂, *Appl. Catal. A: Gen.* 310 (2006) 127–137.

Na podstawie wyników badań kinetycznych katalizatora Cu/ZnO/(Al₂O₃/ZrO₂) przy zróżnicowanym składzie reagentów i temperatur wyznaczono równanie kinetyczne syntezy metanolu. Brałem udział w opracowaniu nowych koncepcji konfiguracji węzła syntezy metanolu, których najważniejszym elementem są nowe typy reaktorów rurowych pozwalające na całkowite wykorzystanie ciepła reakcji do produkcji wartościowej pary technologicznej i podgrzewu wody, które to media zasilająby węzła saturacji technologicznego gazu ziemnego. Ważnym elementem tych rozwiązań jest katalizator Cu/ZnO/(Al₂O₃/ZrO₂). Wyniki prac nad katalitycznymi właściwościami układów Cu/ZnO/(Al₂O₃/ZrO₂) nie były przedmiotem artykułów naukowych, lecz były podstawą zgłoszenia wynalazków, które uzyskały już ochronę patentową [P1,P2].

Nowe rozwiązania procesu katalitycznej syntezy metanolu umożliwiają wyeliminowanie wad znanych rozwiązań i dodatkowo pozwalają na zmniejszenie niezbędnej ilości katalizatora, ze względu na zbliżony do optymalnego profil temperatury w reaktorze lub reaktorach chłodzonych wodą. Ułatwia to budowę dużych jednostek syntezy o bardzo dużej wydajności.

Sposób syntezy metanolu z gazu reakcyjnego zawierającego tlenki węgla i wodór obejmuje kilka etapów. W pierwszym etapie proces prowadzony jest w reaktorze, gdzie ciepło reakcji jest wykorzystane do produkcji pary, a następnie produkty reakcji są wykraplane. W drugim etapie syntezy proces prowadzony jest w reaktorach usytuowanych szeregowo, najpierw adiabatycznym, a następnie w jednym lub dwu reaktorach chłodzonych wodą o temperaturze nie niższej niż 150 °C, która podgrzewa się ciepłem reakcji do temperatury około 270 °C. Ewentualnie proces obejmuje trzeci etap, który prowadzony jest w reaktorze autotermicznym ze złożem katalizatora chłodzonym gazem opuszczającym zamknięty obieg syntezy. Proces syntezy metanolu prowadzony jest pod ciśnieniem 4-8 MPa, korzystnie 5,5-6,5 MPa. Reaktor adiabatyczny w drugim etapie syntezy jest dwuzłożowy, przy czym w górnym złożu instalowany jest konwencjonalny katalizator Cu/ZnO/Al₂O₃, którego maksymalna temperatura eksploatacji nie może być wyższa niż 260 °C, natomiast w dolnym złożu katalizator Cu/ZnO/(Al₂O₃/ZrO₂) o wyższej termostabilności, dedykowany do pracy powyżej 260 °C.

W innym rozwiązaniu synteza metanolu prowadzona jest w reaktorach rurowych chłodzonych wrzącą wodą i/lub w reaktorze autotermicznym, a katalizator umieszczony jest w rurach o średnicy wewnętrznej w zakresie 20-80 mm. W pierwszym reaktorze rurowym umieszczone są dwa rodzaje katalizatorów, zaś w drugim reaktorze rurowym i/lub reaktorze autotermicznym umieszczony jest jeden rodzaj katalizatora. W dolnej części rur pierwszego reaktora rurowego instalowany jest konwencjonalny katalizator Cu/ZnO/Al₂O₃, którego maksymalna

temperatura eksploatacji nie może być wyższa niż 260 °C, natomiast w dolnym złożu i/lub reaktorze autotermicznym katalizator Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂, dedykowany do pracy w temperaturach ponad 260 °C.

Poszukiwanie możliwie prostych i efektywnych metod syntezy układów Cu-Zn-Al jest motywu przewodnim moich dotychczasowych badań. Skupiam się na opracowaniu metod otrzymywania porowatych, wysokopowierzchniowych układów Cu-Zn-Al(Zr) poprzez prekursor hydroksywęglanowe. Powierzchnie takich materiałów cechują się wysoką reaktywnością, a rozwinięta struktura porowata (wysoki udział makro- i mezoporów) pozwala na ograniczenie limitów dyfuzyjnych i uzyskanie wysokiej dostępności powierzchni. W kolejnej pracy poświęconej temu zagadnieniu [H7] skupiłem się na możliwości syntezy materiałów o pożądanych właściwościach na drodze karbonizacji wodnej zawiesiny surowca niskopowierzchniowego dwutlenkiem węgla, wyznaczeniu uproszczonej kinetyki tego procesu oraz kompleksowej charakteryzacji produktów otrzymywanych przy zmiennym czasie karbonizacji. Przyjąłem nieco uproszczone podejście, gdyż nie badałem układów trójskładnikowych Cu-Zn-Al, lecz ograniczyłem się jedynie do jednego z komponentów katalizatora, tj. tlenku cynku. Ze względu na rozpoznawczy charakter syntezy techniką karbonizacji, uproszczenie to wprowadzono celowo, ograniczając tym samym problemy interpretacyjne, jakie mogły pojawić się w przypadku układów bardziej złożonych. W wyniku prac wykazano, że karbonizacja niskopowierzchniowego tlenku cynku w fazie wodnej prowadzi do uzyskania hydroksywęglanu cynku o strukturze hydrocynkitu, a wskutek jego rozkładu termicznego uzyskuje się wtórny tlenek cynku o radykalnie wyższej powierzchni niż surowiec wyjściowy (Fig. 4).

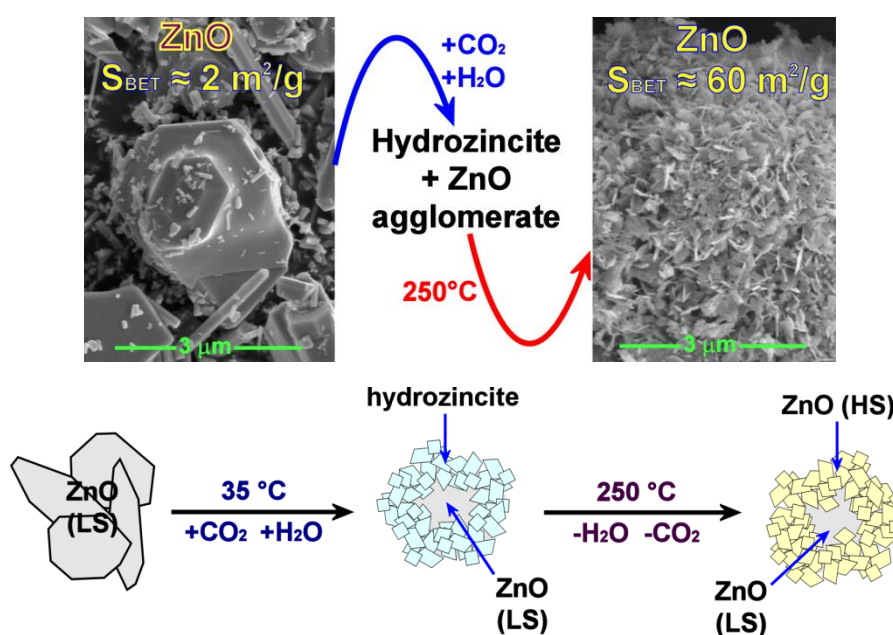


Fig. 4.

Rezultaty badań można podsumować następująco:

- W zawieszynie wodnej cząstki pierwotnego ZnO ulegają częściowemu rozpuszczeniu, a w wyniku następczej reakcji z CO₂ jony Zn²⁺ są strącane w postaci hydrocynkitu o strukturze blaszkowej (*sheet, disks*). Skutkuje to powstaniem aglomeratów hydrocynkit-ZnO. Zewnętrzna warstwa cząstek ZnO zostaje pokryta warstwą hydrocynkitu o chaotycznym ułożeniu „płytek”.
- Obróbka termiczna w temperaturze >200 °C skutkuje rozkładem warstewki hydrocynkitu, proces ten z najwyższą intensywnością przebiega w temperaturze około 250 °C, a jedynymi jego produktami gazowymi są CO₂ i H₂O.
- Stałym produktem rozkładu hydrocynkitu jest wtórny 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.
- Saturacja dwutlenkiem węgla wodnej zawiesziny ZnO i kalcynacja otrzymywanego na tej drodze materiału daje możliwość uzyskania około 30-krotnego zwiększenia powierzchni właściwej, około 20-krotnego wzrostu objętości porów (przede wszystkim makro- i mezoporów) oraz radykalnego zmniejszenia wielkości krystalitów tlenku cynku.

Celem moich dalszych badań związanych z układami Cu/ZnO/Al₂O₃ było pogłębienie wiedzy o wpływie operacji tzw. starzenia prekursora na właściwości katalizatorów. Mimo, że znanym jest, że starzenie prekursora może wpływać na właściwości materiałów katalitycznych, to literatura poświęcona temu zagadnieniu w aspekcie preparatyki katalizatorów Cu/ZnO/Al₂O₃ jest stosunkowo skromna. W pracach badawczych parametr ten jest niekiedy w ogóle pomijany w opisie preparatyki katalizatorów. Z całościowej analizy doniesień literaturowych dotyczących prekursorów Cu/ZnO lub Cu/ZnO/Al₂O₃ wynika, że panuje duża dowolność w podejściu do tej kwestii, a różnice w długości starzenia prekursorów stosowane przez różnych badaczy mogą być istotne. Ponadto informacje literaturowe o wpływie czasu starzenia wspomnianych prekursorów dotyczą obiektów otrzymywanych często odmiennymi metodami (współstrącanie przy stałym lub zmiennym pH, z roztworów stężonych lub rozcieńczonych) w warunkach dalece od siebie odbiegających (różna temperatura i intensywność mieszania). Zatem rzetelne porównywanie właściwości materiałów uzyskiwanych na tej drodze i wyciągnięcie jednoznacznych wniosków dotyczących procesów starzenia jest kłopotliwe lub wręcz niemożliwe. W świetle powyższego podjąłem się usystematyzowania wiedzy o wpływie czasu starzenia prekursora w środowisku jego strącania tzw. *mother liquor* na wła-

ściwości fizykochemiczne prekursora i formy tlenkowej oraz finalnej tj. zredukowanej postaci katalizatora o składzie i sposobie otrzymywania odpowiadającym przemysłowym katalizatorom LT-WGS. Celem częściowym tych prac było także przetestowanie możliwości polepszenia właściwości katalizatorów Cu/ZnO/Al₂O₃ na drodze optymalizacji czasu starzenia prekursora. Ich rezultatem było wykazanie, że wraz z wydłużeniem czasu starzenia prekursora Cu-Zn-Al zmianie ulega udział węglanów w prekursorze. Początkowo następuje wzrost, a następnie zmniejszenie stopnia karbonizacji prekursora (udział CO₂), przy czym udział trwałych węglanów (*high-temperature carbonates*, HT-CO₃) ulega stałemu obniżeniu w trakcie starzenia. Objawia się to zmianami w sposobie rozkładu termicznego prekursora i zmianą intensywności poszczególnych etapów jego dekompozycji. Wpływ czasu starzenia na powierzchnię właściwą katalizatora okazał się niejednoznaczny. Nie zaobserwowano także wpływu starzenia na morfologię (*platelet agglomerates*) zarówno prekursora jak i tlenkowej formy katalizatora. Stwierdzono natomiast zmiany redukowalności tlenkowej formy. Wykazano, że im dłuższy czas starzenia prekursora, tym większy udział trudniej redukowalnych form tlenkowych w materiale katalitycznym. Zbyt długie starzenie prekursora niekorzystnie wpływa na powierzchnię aktywną finalnego katalizatora. Efekt starzenia jest stosunkowo silny w tym aspekcie - powierzchnia aktywna wyraźnie zmniejsza się, jeżeli prekursor poddawany jest starzeniu ponad 2 godziny. Wykazano także, że aktywność katalityczna w reakcji LT-WGS jest proporcjonalna do powierzchni aktywnej miedzi. Korzystnym jest ograniczenie procesu starzenia prekursora jedynie do 1–2 godzin. Wyniki badań wraz z kompleksową analizą zagadnienia starzenia prekursora przedstawiono w pracy [H4].

Nie mniej istotny wpływ na strukturę i stopień rozwinięcia powierzchni prekursora hydroksywęglanowego ma środowisko reakcji strącania, a szczególnie skład rozpuszczalnika [21,22,23]. Typowo jako rozpuszczalnik stosuje się wodę (*aqueous precipitation*). Wg Budi-mana [6] zastosowanie rozpuszczalników organicznych pozytywnie wpływa na kształtowanie się odpowiedniej struktury prekursora. Podobny wniosek płynie z badań zespołu Malhebre [23]. W wyniku rozkładu termicznego prekursorów syntetyzowanych w obecności substancji organicznych uzyskuje się formę tlenkową katalizatora ze stosunkowo dużym udziałem HT-CO₃, a wskutek następczej aktywacji wodorem bardzo wysoki stopień rozwinięcia aktywnej powierzchni miedzi. Korzystny wpływ modyfikacji środowiska strącania prekursora wskutek dodatku surfaktantu (glikol etylenowy lub (*tetraethylammone hydroxide* - THA)) wykazały

[21] M. Adachi-Pagano, C. Forano, J.-P. Besse, Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction—control of size and morphology, *J. Mater. Chem.*, 13 (2003) 1988–1993.

[22] M. Adachi-Pagano, C. Forano, J.-P. Besse; Delamination of layered double hydroxides by use of surfactants, *Chem. Commun.*, 2000, 91–92.

[23] F. Malherbe, C. Forano, J.-P. Besse, Use of organic media to modify the surface and porosity properties of hydrotalcite-like compounds, *Microporous Materials* 10 (1997) 67–84.

także prace Chu et al. [24]. Ich wyniki wskazują, że dodatek surfaktanta prowadzi do znacznego polepszenia aktywności katalitycznej, przy czym szczególnie wysoką aktywnością i stabilnością cechuje się katalizator otrzymany w obecności THA.

Dotychczasowe badania nad syntezą układów Cu/ZnO/Al₂O₃ metodą współstrącania wobec modyfikowanych rozpuszczalników dotyczyły syntez układów różniących się składem (Cu/ZnO, Cu/ZnO/Al₂O₃, Cu/ZnO/ZrO₂) prowadzonych zróżnicowanymi technikami w odmiennych warunkach [25,26,27], co w istotny sposób utrudnia ich interpretację i porównanie efektów. Było to bodźcem do podjęcia własnych badań nad tym zagadnieniem w odniesieniu do możliwości polepszenia przemysłowych katalizatorów LT-WGS. Celem mojej pracy była weryfikacja potencjalnych efektów płynących z modyfikacji alkoholami środowiska reakcji strącania oraz zgłębienie wiedzy o związku pomiędzy warunkami syntezy a właściwościami katalizatorów Cu/ZnO/Al₂O₃ (*synthesis – structure – activity relationship*). Badania skupiały się na zwiększeniu stopnia rozwinięcia powierzchni aktywnej i jej stabilizacji poprzez prowadzenie syntezy prekursora w wodnych roztworach alkoholu mono- (etanol) lub dihydroksylowego (glikol etylenowy). Technika współstrącania w obecności 3 rozpuszczalników (*alcohol-assisted techniques*) otrzymano prekursorsy, z których uzyskano katalizatory Cu/ZnO/Al₂O₃ o zbliżonym składzie chemicznym odpowiadającym przemysłowym katalizatorom LT-WGS.

Rezultaty badań opublikowano w pracy [H9]. Wynika z nich, że obecność alkoholu w środowisku wytrącania wpływa na strukturę i morfologię prekursora. Synteza w środowisku wodnym prowadzi do otrzymania materiału o strukturze hydrotalkitu, natomiast modyfikacja środowiska strącania alkoholem prowadzi do istotnej modyfikacji struktury – fazą dominującą jest aurichalcyt. Dodatek alkoholu wywołuje większe nieuporządkowanie cząstek i wyższą porowatość materiału. Analogiczną morfologią cechują się formy tlenkowe katalizatorów. Wykazano, że stopień rozwinięcia powierzchni właściwej i aktywnej można także powiązać z właściwościami rozpuszczalnika, a katalizatory syntezowane zarówno w obecności glikolu jak i etanolu cechują się wyższą powierzchnią właściwą i powierzchnią aktywną miedzi niż układ otrzymany jedynie w środowisku wodnym. Wskutek obecności alkoholu podczas wytrącania prekursora korzystnie zmienia się struktura porowata materiałów, przy czym zmiany te mają charakter ilościowy tzn. wyraźnie wzrasta całkowita objętość porów, natomiast średni

[24] Z. Chu, H. Chen, Y. Yu, Q. Wang, D. Fang, Surfactant-assisted preparation of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis from syngas, *J. Mol. Catal. A: Chem.*; 366 (2013) 48–53.

[25] J. Agrell, M. Boutonnet, I. Melian-Cabrera, J. L. G. Fierro, Production of hydrogen from methanol over binary Cu/ZnO catalysts: Part I. Catalyst preparation and characterisation, *Appl. Catal. A: Gen.* 253 (2003) 201–211.

[26] L. Li, D. Mao, J. Yu, X. Guo, Highly selective hydrogenation of CO₂ to methanol over CuO/ZnO/ZrO₂ catalysts prepared by a surfactant-assisted coprecipitation method, *J. Power Sources* 279 (2015) 394–404.

[27] J. S. Hayward, P. J. Smith, S. A. Kondrat, M. Bowker, G. J. Hutchings, The Effects of Secondary Oxides on Copper-Based Catalysts for Green Methanol Synthesis, *ChemCatChem* 9 (2017) 1655–1662.

wymiar porów wzrasta jedynie nieznacznie. Dodatek glikolu etylenowego prowadzi do zmniejszenia krystalitów Cu w porównaniu z katalizatorem otrzymanym w środowisku wodnym. Modyfikacja ta nie wpływa jednak na zwiększenie aktywności katalitycznej w procesie LT-WGS. Bardzo dobre parametry powierzchni katalizatora syntetyzowanego techniką glikolową nie korespondują z jego aktywnością katalityczną. Wynika to z niskiej trwałości powierzchni miedzi, czego konsekwencją jest stosunkowo szybki spadek aktywności w warunkach LT-WGS wynikający z daleko posuniętej rekrytalizacji fazy aktywnej (zmniejszenie dyspersji Cu). Trwałość układów otrzymanych w wodzie i roztworze wodno-etanolowym jest wyraźnie wyższa.

Alcohol-assisted techniques pozwalają więc na otrzymanie hydroksywęglanowych prekursorów CuZnAl o lepszych właściwościach teksturalnych niż preparowane jedynie w środowisku wodnym. Prekursory syntezowane w obecności alkoholi cechują się wyższą powierzchnią właściwą i porowatością. Ich obróbka termiczna w 350 °C nie powoduje zniszczenia warstwowej struktury i nie prowadzi do dekompozycji HT-CO₃, a uzyskiwane formy tlenkowe są układami mezo- i makroporowatymi o lepszym rozwinięciu systemu porów niż układy konwencjonalne. Modyfikacja środowiska syntezy prekursorów alkoholem skutkuje wyższym stopniem rozwinięcia i lepszą dostępnością fazy aktywnej. Korzystniejsze właściwości fizykochemiczne nie korespondują w prosty sposób z aktywnością katalityczną. Efekt zwiększenia dyspersji miedzi w katalizatorach otrzymanych technikami *alcohol-assisted* jest nietrwały, dyspersja miedzi gwałtownie maleje w środowisku LT-WGS. Jest to szczególnie wyraźne w przypadku układu otrzymanego w obecności glikolu etylenowego.

Pomimo braku wyraźnego zwiększenia aktywności w reakcji LT-WGS technika *alcohol-assisted coprecipitation* może być jednak atrakcyjną metodą otrzymywania katalizatorów CuZnAl. Jak wykazano, jej głównym atutem jest otrzymywanie materiałów o bardzo dobrych w aspekcie katalizatorów metalicznych właściwościach fizykochemicznych. Niewątpliwą jej wadą jest natomiast ryzyko środowiskowe, co czyni problematyczną jej aplikację w produkcji wielkotonażowej.

Znanym jest, że niekorzystna rekrytalizacja fazy aktywnej katalizatorów może być już w trakcie rozkładu termicznego prekursorów, a jej tempo nasila się wraz z temperaturą i stężeniem pary wodnej w środowisku reakcji [28]. Należy zatem dążyć do skrócenia czasu roz-

[28] A. Tarasov, J. Schumann, N. Thomas, M. Behrens; Thermokinetic investigation of binary Cu/Zn hydroxycarbonates as precursors for Cu/ZnO catalysts; *Thermochim. Acta* 591 (2014) 1–9.

kładu termicznego prekursorów i ograniczenia czasu oddziaływania prekatalizatora (stałego produktu kalcynacji) z parą wodną w wysokiej temperaturze.

Literatura na temat procesów kalcynacji materiałów katalitycznych jest stosunkowo bogata [29,30], jednak doniesienia o katalizatorach Cu/ZnO/Al₂O₃ otrzymanych na drodze dynamicznej kalcynacji prekursorów są stosunkowo skąpe. Warte podkreślenia są próby kalcynacji prekursorów w piecach obrotowych [31,32] stwarzających korzystniejsze warunki doprowadzania ciepła i odprowadzania gazowych produktów kalcynacji. Jeszcze większe możliwości stwarza technika szoku termicznego, polegająca na gwałtownym podgrzaniu rozdrobnionego prekursora w strumieniu gorącego powietrza i równie gwałtownym schłodzeniu stałych produktów jego rozkładu. Dzięki korzystnym warunkom transportu ciepła, energia jest w sposób efektywny dostarczana do powierzchni materiału, a dzięki wysokiej powierzchni gazowe produkty reakcji są szybko usuwane ze środowiska reakcji. Proces szybkiej kalcynacji polega na doprowadzeniu ciepła potrzebnego do rozkładu materiału przy ultrakrótkich czasach, tj. przez 10⁰-10¹ s zamiast ponad 10⁴ s jak w przypadku konwencjonalnej kalcynacji statycznej [33]. Przekłada się to na możliwość osiągnięcia odpowiedniego stopnia kalcynacji w krótszym czasie, a tym samym zminimalizowania ryzyka niekorzystnego spiekania materiału katalitycznego. W związku z powyższym podjąłem próbę rozwiązania problemu niekorzystnych zmian fizykochemicznych w trakcie kalcynacji prekursora katalizatora Cu/ZnO/Al₂O₃ poprzez zmianę trybu kalcynacji i zastosowanie techniki szybkiej kalcynacji.

Obszerne badania nad sposobem i temperaturą kalcynacji prekursora przemysłowego katalizatora LT-WGS wykazały, że zastosowanie techniki szybkiej kalcynacji stwarza nowe możliwości wytwarzania katalizatorów LT-WGS o lepszych właściwościach fizykochemicznych, a przede wszystkim wyższej aktywności niż na drodze konwencjonalnej kalcynacji w warstwie. Dzięki bardzo korzystnym warunkom transportu ciepła i odprowadzania produktów gazowych rozkład termiczny prekursorów zachodzi w co najmniej 1000-krotnie krótszym czasie niż przy kalcynacji konwencjonalnej. W konsekwencji powstająca tlenkowa forma katalizatora jest mniej narażona na niekorzystne spiekanie, przez co powierzchnia właściwa i powierzchnia aktywnej miedzi w uzyskiwanych katalizatorach Cu/ZnO/Al₂O₃ cechują się wysokim stopniem rozwinięcia. Wyniki obszernych badań nad szybką kalcynacją prekursora

[29] B.P. Zolotovskii, R.A. Buyanov; Stud. Surf. Sci. Catal. (Preparation of Catalysts VI) 91, (1995) 793.

[30] F. M. Labajos, V. Rives, Inorg. Chem. 35, (1996) 5313.

[31] J. Schumann, T. Lunkenbein, A. Tarasov, R. Schlögl, M. Behrens; Synthesis and Characterisation of a Highly Active Cu/ZnO:Al Catalyst; ChemCatChem 6 (2014) 2889–2897.

[32] S. Kaluza, M. Behrens, N. Schiefenhövel, B. Kniep, R. Fischer, R. Schlögl, M. Muhler; A Novel Synthesis Route for Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts used in Methanol Synthesis: Combining Continuous Consecutive Precipitation with Continuous Aging of the Precipitate, ChemCatChem 3 (2011) 189–199.

[33] M. B. Gawande, A. Goswami, F.-X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, R. S. Varma; Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis; Chem. Rev. 116/6 (2016) 3722–3811

katalizatora Cu/ZnO/Al₂O₃ opublikowano w artykule [H10]. Ich analiza prowadzi do następujących wniosków:

- Niezależnie od temperatury szoku termicznego CuZnAl-LDH jego produktem są mieszane tlenki CuZnAl modyfikowane węglanami. Wraz ze wzrostem temperatury szoku termicznego wzrasta stopień kalcynacji prekursora i udział stabilnych, wysokotemperaturowych węglanów (HT-CO₃). Reszkowe węglany ulegają dekompozycji w trakcie aktywacji katalizatora wodorem w temperaturze do 270 °C. Udział węglanów w finalnej aktywnej postaci katalizatora jest śladowy.
- Wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji obserwuje się niższe stopnie rozwinięcia powierzchni właściwej i powierzchni aktywnej materiałów. Produkty szybkiej kalcynacji wykazują wyższe stopnie rozwinięcia powierzchni właściwej w porównaniu do materiału kalcynowanego w warunkach statycznych.
- Produkty kalcynacji prekursora CuZnAl-LDH w umiarkowanej temperaturze (do 450 °C) wykazują korzystną morfologię powierzchni. Tryb prowadzenia kalcynacji (dynamicznie lub statycznie) w tym zakresie temperaturowym nie ma istotnego wpływu na „blaszkową” morfologię uzyskiwanych materiałów. Temperatura 600 °C jest zbyt wysoka, nawet przy bardzo krótkim czasie kalcynacji. W takich warunkach, oprócz rozkładu termicznego zachodzą także głębokie, niekorzystne zmiany strukturalne i spiekanie.
- Szybka kalcynacja prekursorów CuZnAl-LDH (w temperaturze do 450 °C) stwarza możliwość otrzymania katalizatorów LT-WGS o wyższej aktywności niż otrzymywanych w sposób standardowy.

Innym, równie ważnym obszarem mojej pracy naukowej było doskonalenie katalizatorów parowej konwersji CO odpornych na związki siarki obecne w gazie procesowym. Katalizatory Cu/ZnO/Al₂O₃ są bardzo wrażliwe na te substancje. Związki siarki są ich silną trucizną, a ich obecność w strumieniu reagentów prowadzi do gwałtownej i nieodwracalnej dezaktywacji katalizatorów. Zatem układy Cu/ZnO/Al₂O₃ nie mogą być wykorzystywane w procesach wytwarzania wodoru z gazów zawierających tlenek węgla, jeżeli są one zanieczyszczone związkami siarki. Dotyczy to cennych pod kątem wykorzystania w produkcji chemikaliów surowców jakimi są produkty zgazowania węgla czy gaz koksowniczy.

W dobie zwiększającego się zainteresowania wykorzystaniem węgla jako surowca do produkcji chemikaliów wzrasta znaczenie technologii przetwarzania produktów jego zgazowania do gazów syntezowych. Proces parowej konwersji CO, w przypadku gdy gaz proceso-

wy zawiera związki siarki, realizowany jest w obecności nośnikowych katalizatorów Co-Mo promotowanych alkaliami. Fazę aktywną katalizatorów SGS (SGS - *Sour Gas Shift*) stanowią złożone siarczki molibdenu i kobaltu (Co-Mo-S species) [34]. Jako nośnik katalizatorów do procesu SGS stosuje się zwykle γ -Al₂O₃ w postaci kształtek różniących się geometrią i wielkością ziarna.

W związku z tym podjąłem badania ukierunkowane na opracowanie własnego katalizatora SGS o potencjalnej przydatności w procesach konwersji produktów zgazowania węgla i gazów koksowniczych. Motywem wiodącym tych prac był dobór nośników o odpowiednich właściwościach, tj. możliwie wysokiej porowatości a jednocześnie wysokiej wytrzymałości mechanicznej kształtek. Obiektami badań w tym aspekcie były tlenki glinu otrzymywane techniką szybkiej kalcynacji (*flash calcination*) uformowane techniką granulacji talerzowej oraz komercyjne materiały węglowe poddawane specyficznej obróbce cieplnej.

W wyniku badań, które opublikowano w pracy [H3] wykazano, że aktywny tlenek glinu uzyskany na drodze szybkiej kalcynacji gibbsytu jest odpowiednim nośnikiem do osadzenia fazy Co-Mo i jej domieszkowania potasem jako katalizatora SGS. Z badań XPS i pomiarów szybkości reakcji SGS wynika, że im wyższy udział powierzchniowych *species* typu Co-Mo-S i Mo⁵⁺ tym wyższa jest aktywność katalizatora SGS. Domieszkowanie potasem układu Co-Mo/Al₂O₃ zmniejsza powierzchnię właściwą i utrudnia aktywację katalizatora – maksimum szybkości redukcji przesuwa się w kierunku wyższych temperatur lecz w wyraźnie korzystny sposób wpływa na aktywność katalityczną. Najwyższą aktywność w warunkach SGS wykazuje układ zawierający około 3% wag. CoO, 16% wag. MoO₃, promotowany potasem, przy czym optymalny stosunek molowy K/Mo wynosi 0,06. Wykazano także, że osadzanie prekursora układu K-Co-Mo na drodze impregnacji wysokopowierzchniowego tlenku glinu wodnym roztworem soli i dalsza obróbka termiczna jest efektywnym sposobem syntezy aktywnego katalizatora SGS.

Drugi z wymienionych wątków badań nad katalizatorem SGS miał na celu rozpoznanie możliwości zastosowania węgla aktywnych Norit oraz syntetycznych materiałów węglowych Sibunit jako nośników katalizatorów Co-Mo promotowanych alkaliami. Preparatyka nośników polegała na wysokotemperaturowym wygrzewaniu (1900 °C) wyjściowego materiału w atmosferze helu oraz częściowym zgazowaniu parą wodną. W zależności od temperatury obróbki uzyskano nośniki o zróżnicowanej porowatości i powierzchni właściwej. Konkluzje

[34] A.R. de la Osa, A. De Lucas, J.L. Valverde, A. Romero, I. Monteagudo, P. Sanchez; Performance of a sulfur-resistant commercial WGS catalyst employing industrial coal-derived syngas feed; Int. J. of Hydr. Energy, 36 (2001) 44–51

płynące z prac dotyczących węgla Norit (w sposób szczegółowy opisane w pracy [H5]) sprwadają się do stwierdzenia, że częściowe zgazowanie Noritu pozwala na uzyskanie nośnika węglowego o wysokiej czystości i (w odróżnieniu od materiału surowego) cechującego się częściowym uporządkowaniem struktury i obecnością dobrze uformowanych faz grafitopodobnych. Istotnym spostrzeżeniem było także wykazanie głębokich zmian struktury porowatej i praktycznie wyrugowania mikroporów przy jednoczesnym radykalnym zwiększeniu udziału mezo- i makroporów. Nie mniej ważnym było ustalenie, że poprzez modyfikację (kontrolowane zgazowanie) właściwości powierzchni węgla Norit można otrzymać nośnik o korzystnych parametrach w aspekcie katalizatorów Co-Mo do reakcji SGS. Aktywność kontaktów spreparowanych na otrzymanych węglach okazała się dość zróżnicowana. Katalizatory osadzone na nośnikach węglowych o dużym stopniu zgazowania wykazywały wyższą aktywność w porównaniu z układem odniesienia na tlenkowym nośniku glinowym.

W odróżnieniu od węgla Norit zastosowanie analogicznej modyfikacji syntetycznego węgla Sibunit nie przyniosło aż tak wyraźnego efektu zwiększenia stopnia rozwinięcia powierzchni aktywnej ani zmian struktury, porowatości i objętości porów. Badania katalizatorów spreparowanych na bazie materiałów Sibunit różniących się stopniem zgazowania wykazały, że aktywność katalityczna w kierunku SGS koreluje ze stopniem rozwinięcia powierzchni nośnika. Rezultaty badań (przedstawione w pracy [H6]) wskazują, że nośnik Sibunit może być odpowiednim materiałem do preparatyki wysokoaktywnych katalizatorów SGS, jednak celowa jest jego wysokotemperaturowa obróbka prowadząca do częściowego zgazowania.

Głębsze poznanie zjawisk towarzyszących preparatyce katalizatorów $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ jest jednym z czynników warunkujących dalszy postęp w technologii produkcji szeregu chemikaliów. Za bardzo ważny efekt swych badań uważam identyfikację i weryfikację możliwości syntezy aktywnych katalizatorów CuZnAl z wykorzystaniem konwencjonalnej (lecz przy znacznie zmodyfikowanych parametrach poszczególnych operacji jednostkowych) techniki współstrącania i obróbki termicznej prekursorów hydroksywęglanowych. Należy zatem podkreślić, że wnioski płynące z moich badań dotyczących katalizatorów parowej konwersji CO i syntezy metanolu mogą być wykorzystane w opracowaniu lepszych katalizatorów dla szeregu innych procesów. Wynika to z szerokiej gamy zastosowań katalizatorów CuZnAl o takiej samej lub zbliżonej formule – np. synteza metanolu ($\text{Cu/ZnO/MgO/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$), synteza wyższych alkoholi ($\text{Cs/K-Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$), procesy uwodornień, reaktywne odsiarczania

nie oraz parowa konwersja CO. Przedstawione osiągnięcia dotyczące nośników i katalizatorów K-Co-Mo do procesu SGS stanowią ważny krok w kierunku opracowania własnego przemysłowego katalizatora dla procesu, który mógłby być wykorzystany w przerobie produktów zgazowania węgla do gazów syntezowych. Wydaje się zatem, że wyniki badań przedstawionych w najważniejszym osiągnięciu mogą przyczynić się do rozwoju dyscypliny technologii chemicznej a szczególnie jej ważnej części jaką są technologie wytwarzania chemikaliów w procesach z udziałem H_2 i CO_x . Dodatkowym argumentem do takiego twierdzenia jest dotychczasowe praktyczne wykorzystanie części z nich. Część prac badawczych zaowocowała opracowaniem 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 wprowadzono wdrożono, a część technologii już na trwałe weszła do praktyki przemysłowej lub jest w początkowej fazie takiego procesu. Obrazuje to zestawienie:

Lp.	Katalizator/sorbent	Aplikacja
1	Katalizator niskotemperaturowej konwersji tlenku węgla.	Grupa Azoty Zakłady Azotowe „Kędzierzyn”, Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police”, Grupa Azoty S.A., Tarnów, Grupa Azoty Zakłady Azotowe „Puławy”, Anwil S.A., PT Pupuk Kalimantan / Indonezja, Nitrogenművek Zrt. / Węgry
2	Sorbent PSMC do odsiarczania gazu ziemnego.	Grupa Azoty Zakłady Azotowe „Puławy”, Azot Czerkassy / Ukraina, Rovno Azot / Ukraina, Messer / Polska
3	Sorbent cynkowy PSC-1E.	PKN Orlen S.A.

Dalsze plany badawcze związane są z opracowaniem nowej generacji katalizatora LT-WGS. Szansę na osiągnięcie tego celu widzę we wprowadzeniu domieszek zwiększających trwałość katalizatora LT-WGS oraz optymalizacji sposobu przygotowania materiału katalitycznego w aspekcie zmiany geometrii kształtek katalizatora. W moim przekonaniu nowoczesne katalizatory LT-WGS powinny być uformowane w kształtki o wysokim stopniu rozwinięcia powierzchni geometrycznej w jednostce objętości złoża, których aplikacja w reaktorach o odpowiedniej konfiguracji pozwoli na zwiększenie wydajności procesów przy zachowaniu, a nawet zmniejszeniu wskaźników energetycznych. Jest to uwarunkowane opracowaniem wydajnego i skutecznego sposobu formowania materiału katalitycznego w drobnopiękiste kształtki a więc o wysokim stopniu wykorzystania powierzchni wewnętrznej i pod-

wyższej aktywności z jednostki objętości złoża tj. tabletki w formie pierścieni Raschiga, tabletki z wyoblonymi podstawami, czy też kształtki o pofalowanej powierzchni bocznej.

W perspektywicznych planach badawczych zamierzam także skupić się na opracowaniu modelu konwencjonalnych reaktorów oraz reaktorów z wtryskiem pary lub kondensatu czy też reaktorów z wewnętrznym rozdziałem strumieni wykorzystujących nowe katalizatory oraz opracowanie stosownego programu symulującego takie reaktory. Narzędzie takie pozwoli na identyfikację możliwości realizacji procesów parowej konwersji CO przy większym obciążeniu reaktorów wypełnionych nowoczesnymi drobnoziarnistymi katalizatorami LT-WGS i SGS.

3. Wnioski

Wyniki omawianych prac skłaniają do wniosków zarówno o charakterze poznawczym jak i aplikacyjnym. Obiektami moich badań w tej materii były bowiem układy zbliżone składem do katalizatorów Cu/ZnO/Al₂O₃ wykorzystywanych w przemyśle. Generalnym wnioskiem do jakiego skłaniają mnie rezultaty przeprowadzonych badań jest wykazanie, że istnieje stosunkowo dużo możliwości polepszenia miedziowych katalizatorów LT-WGS. Należy podkreślić, że efekt ten można osiągnąć na drodze stosunkowo prostych, i jak się wydaje tanich modyfikacji technologicznych. Badania jakie przeprowadziłem świadczą o tym, że zarówno metoda syntezy prekursora katalizatora oraz warunki jak i sposób prowadzenia jego dalszej obróbki i transformacji do finalnej postaci determinują ostateczny efekt i przydatność technologiczną katalizatora. Wyprowadziłem szereg szczegółowych wniosków dotyczących zjawisk zachodzących w trakcie poszczególnych operacji technologicznych procesu wytwarzania katalizatora i powiązałem je z właściwościami fizykochemicznymi i uzyskiwanym efektem katalitycznym. Do najważniejszych zaliczam następujące spostrzeżenia:

1. Technika współstrącania prekursora hydroksywęglanowego z roztworów wodnych daje najlepsze rezultaty i pozwala na otrzymanie najlepszych zarówno pod względem aktywności w reakcji WGS układów Cu/ZnO/Al₂O₃ jak i właściwości tekstualno-powierzchniowych. Ich efektywność zdecydowanie przewyższa układy o takim samym składzie chemicznym lecz uzyskane technikami *homogeneous precipitation*, *sol-gel auto-combustion*, *formate-assisted synthesis*. Kontrolowane współstrącanie pozwala na uzyskanie prekursora z dominującym udziałem faz węglanowych o strukturze warstwowej (*Layered Double Hydroxide* 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 Cu.

2. Starzenie prekursora CuZnAl-LDH w sposób kluczowy wpływa na redukowalność, powierzchnię miedzi w katalizatorze Cu/ZnO/Al₂O₃ i aktywność w reakcji LT-WGS. Niekorzystnym jest zbyt długie starzenie prekursora, proces nie powinien trwać dłużej niż 2 godziny, gdyż skutkuje to zmniejszeniem aktywności katalizatora LT-WGS. Starzenie prekursora nie wpływa na aktywność właściwą miedzi.
3. Modyfikacja środowiska reakcji strącania CuZnAl-LDH pozwala na otrzymanie katalizatorów o lepszych właściwościach niż preparowane w środowisku wodnym. Prekursory syntezowane w obecności etanolu lub glikolu etylenowego cechują się wyższą powierzchnią właściwą i porowatością, a formy tlenkowe uzyskiwane w wyniku ich transformacji są układami mezo- i makroporowatymi o lepszym rozwinięciu systemu porów niż układy konwencjonalne. Radykalnie lepsze właściwości fizykochemiczne nie korespondują w prosty sposób z aktywnością katalityczną. Efekt wysokiej dyspersji miedzi w katalizatorach otrzymanych technikami *alcohol-assisted* jest nietrwały.
4. W procesie kalcynacji CuZnAl-LDH można wyróżnić 3 zasadnicze etapy, w których obserwuje się zmiany strukturalne o zróżnicowanym charakterze. Jeśli temperatura obróbki termicznej nie przekracza 400 °C to zmiany te są w dużej mierze odwracalne. Produkt rozkładu CuZnAl-LDH wykazuje silny „memory effect” polegający na szybkim odtwarzaniu warstwowej struktury pod wpływem wody, a tym samym także wodnych roztworów soli. *Memory effect* objawia się również zmianami tekstualnymi materiału polegającymi na wyraźnym, bo o około 30% zmniejszeniu całkowitej objętości porów prekursora po hydratacji w stosunku do wyjściowego CuZnAl-LDH.
5. Atrakcyjnym - ze względu na prostotę i uzyskiwane efekty - alternatywnym sposobem syntezy wysokopowierzchniowych tlenków jest konwersja materiałów tlenkowych (niskopowierzchniowych) do hydroksywęglanów w środowisku wodnym w reakcji z CO₂ i dalszy rozkład termiczny do wtórnych tlenków o wysokiej powierzchni właściwej. Wykorzystując tę metodę można otrzymać warstwowy ZnO, w którym rdzeń stanowi tlenek niskopowierzchniowy, a warstwę zewnętrzną wysokopowierzchniowy ZnO. Poprzez dobór czasu saturacji CO₂ istnieje możliwość uzyskiwania ZnO a także mieszanych tlenków CuZnAl o zróżnicowanej morfologii, powierzchni właściwej i porowatości i o bardzo dobrych właściwościach sorpcyjnych. Układy takie znajdują zastosowanie jako efektywne sorbenty do głębokiego odsiarczania surowców gazowych.
6. Zastosowanie techniki szybkiej kalcynacji (*flash-calcination*) prekursorów CuZnAl-LDH stwarza nowe możliwości wytwarzania katalizatorów LT-WGS o lepszych właściwo-

ściach fizykochemicznych i wyższej aktywności niż na drodze konwencjonalnej kalcynacji w warstwie. Dzięki bardzo korzystnym warunkom transportu ciepła i odprowadzania produktów gazowych proces rozkładu termicznego prekursora zachodzi w co najmniej 1000-krotnie krótszym czasie niż przy kalcynacji konwencjonalnej. W konsekwencji powstająca tlenkowa forma katalizatora jest mniej narażona na niekorzystne spiekanie, przez co powierzchnia aktywnej miedzi w finalnych katalizatorach Cu/ZnO/Al₂O₃ wykazuje wysoki stopień rozwinięcia.

7. Modyfikacja układu Cu/ZnO/Al₂O₃ tlenkiem cyrkonu wpływa korzystnie na trwałość efektu katalitycznego. Wprowadzenie soli cyrkonu do hydroksywęglanowego prekursora (CuZnAlZr-LDH) skutkujące częściowym podstawieniem Al₂O₃ tlenkiem cyrkonu (ZrO₂) zwiększa powierzchnię i stabilizację dyspersji miedzi w warunkach procesów LT-WGS i syntezy metanolu. Katalizatory Cu/ZnO/Al₂O₃ modyfikowane ZrO₂ ze względu na wysoką aktywność i lepszą trwałość są szczególnie przydatne do procesu syntezy metanolu w zakresie >260 °C.
8. Poprzez 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 WGS w obecności związków siarki (*sour-gas shift*).

4. Pozostałe osiągnięcia badawcze

Moje zainteresowania skupiają się także na procesie i katalizatorach wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla (*high-temperature water-gas shift* – HT-WGS). W obecnej praktyce przemysłowej proces ten prowadzony jest na katalizatorach Fe–Cr–Cu. Jednym z kluczowych mankamentów takich układów jest obecność w formule niebezpiecznego dla środowiska Cr⁶⁺ o kancerogennych i mutagennych właściwościach. Drugą ich istotną wadą jest konieczność prowadzenia procesu parowego reformingu (poprzedzającego proces HT-WGS) przy stosunku para/gaz nie mniejszym niż 2,8. Korzystne technologicznie obniżenie tej wartości wiąże się z ryzykiem powstawania węgla żelaza ($5\text{Fe}_3\text{O}_4 + 32\text{CO} \rightleftharpoons 3\text{Fe}_5\text{C}_2 + 26\text{CO}_2$), katalizującego reakcje uboczne (reakcje Fischera-Tropscha), w wyniku których konsumowany jest wodór. Oprócz utraty wytrzymałości katalizatora, zawęglanie wywołuje szereg poważnych niekorzystnych konsekwencji prowadzących do zmniejszenia efektywności procesu.

Obecnie zaangażowany jestem w poszukiwania nowych formuł katalizatorów HT-WGS. Dotychczasowym ich wynikiem jest wykazanie, że mieszane tlenki Zn-Al o odpowiedniej strukturze i dodatkowo promotowane alkaliami i Re katalizują reakcję WTKCO w przedziale temperatur (320-400 °C). Rezultaty tych badań były podstawą do opracowania zgłoszeń patentowych dla nowych katalizatorów HT-WGS. Potencjalne wykorzystanie katalizatora WTKCO o nowej formule jest szansą na następujące korzyści technologiczno-ekonomiczne:

- możliwość pracy przy niższym stosunku para/gaz,
- wyeliminowanie ryzyka narażenia obsługi i negatywnego oddziaływania na środowisko dzięki temu, że katalizator nie zawiera Cr,
- wyeliminowanie czasochłonnej aktywacji katalizatora we wstępnym etapie eksploatacji,
- stabilna i długotrwała eksploatacja,
- poprawa wskaźników energetycznych dzięki niskim oporom przepływu będących konsekwencją stabilnej i wysokiej wytrzymałości mechanicznej kształtek katalizatora.

Oprócz prac naukowych o charakterze podstawowym, za bardzo ważny obszar swojej działalności naukowej uważam prace, które zaliczam do tzw. katalizy stosowanej. Ważnym ich elementem są sorbenty do oczyszczania surowców węglowodorowych ze związków siarki będących silnymi truciznami katalizatorów. Uczestniczyłem w pracach nad nowym drobnoziarnistym sorbentem na bazie aktywnego tlenku cynku formowanym techniką wyłaczania i tabletkowania. Byłem odpowiedzialny za opracowanie koncepcji i podstaw technologii oraz interpretację wyników badań nad skalowaniem poszczególnych operacji jednostkowych. Ich efektem było opracowanie Uproszczonego Projektu Procesowego i dokumentacji technologicznej dla wielowariantowej technologii produkcji. Sorbenty takie są dedykowane do głębokiego usuwania siarkowodoru i prostych merkaptanów z gazu ziemnego, gazów procesowych i ciekłych węglowodorów. Wykazują szereg atutów w stosunku do konwencjonalnych produktów na bazie hydrocytnitu formowanego w kształtki o stosunkowo dużych rozmiarach. Najważniejsze z nich to: wyższa zawartość składnika aktywnego w jednostce objętości złoża, wysoka porowatość, przez co sorbent cechuje się lepszą skutecznością usuwania związków siarki z gazów procesowych i ostrym profilem sorpcji po długości złoża, a także wysoką wytrzymałością mechaniczną. Co istotne, sposób formowania umożliwia produkcję sorbenta z dużą wydajnością.

Nie mniej ważnym zagadnieniem moich badań było opracowanie nowego typu niklowego katalizatora parowego reformingu węglowodorów w wariacie allo- i autotermicznym oparte-

go na nowym pod względem składu i formy typie nośnika (Ni/CaO-Al₂O₃). Jego zastosowanie umożliwia:

- zwiększenie aktywności w jednostce objętości złoża co jest konsekwencją, obok wysokiej aktywności materiału katalitycznego, także większego rozwinięcia powierzchni geometrycznej złoża katalizatora,
- poprawę właściwości hydrodynamicznych dzięki większej porowatości złoża i w efekcie zmniejszenie strat ciśnienia gazu procesowego na katalizatorze, lub alternatywnie zwiększenie obciążenia reformera i wzrost wydajności produkcji gazu syntezowego przy niezmienionych oporach przepływu,
- polepszenie właściwości termokinetycznych (intensyfikację transportu ciepła między ogrzewaną od zewnątrz ścianą reaktora rurowego, a płynącym w nim gazem procesowym).

Zastosowanie takiego katalizatora pozwoliło na osiągnięcie lepszych parametrów technologicznych procesów parowego reformingu węglowodorów zapewniających szereg korzyści eksploatacyjnych:

- wykorzystywanie, jako surowca w procesie produkcji gazu syntezowego, zarówno gazu ziemnego wysokometanowego jak również produktu regazyfikacji LNG (Liquefied Natural Gas) zawierającego więcej wyższych węglowodorów – dzięki zwiększonej odporności katalizatorów na zawęglanie przy zachowaniu wysokiej aktywności materiału katalitycznego (ze względu na korzystniejsze dla dysocjacyjnej adsorpcji pary wodnej właściwości kwasowo-zasadowe i brak w składzie powszechnie stosowanych metali alkalicznych, które prowadzą do niekorzystnego spadku aktywności katalizatorów),
- eksploatację w ostrzejszych warunkach procesowych – dzięki znacznie wyższej wytrzymałości mechanicznej, zwiększonej odporności na działanie niszczących sił dylatacyjnych w rurach reformerowych, wysokiej odporności na szoki temperaturowe i działanie pary wodnej.

Sprostanie oczekiwaniom przemysłu chemicznego było inicjatorem prac nad uzyskaniem katalizatorów metanizacji tlenków węgla o wysokiej aktywności w obszarze niskotemperaturowym (nawet nieco ponad 220 °C). Moje zaangażowanie w te badania polegało na analizie wpływu domieszkowania układu Ni-Al na właściwości fizykochemiczne i kinetyczne, ustaleniu korzystnego wpływu La i optymalizacji składu finalnego katalizatora Ni-Al-La. W kolejnym etapie prac uczestniczyłem w opracowaniu przepisu wstępnego, założeń techniczno-aparaturowych i tymczasowych warunków technicznych tj. dokumentacji niezbędnej do rozpoczęcia produkcji nowego typu katalizatora w skali pilotowej. Nowy typ katalizatora został

wdrożony do produkcji przemysłowej i z powodzeniem został już zastosowany w kilku wytwórniach amoniaku.

Poza wymienionymi zajmowałem się także innymi zagadnieniami:

- Katalizatorami Fe-Al do wysokotemperaturowego rozkładu N_2O – byłem członkiem zespołu, który opracował formułę katalizatora, sposób jego formowania w kształtki o wielkości dostosowanej do szerokiego spektrum warunków procesowych, a także kompleksową dokumentację technologiczną wytwarzania katalizatora w skali przemysłowej.
- Katalizatorami K-Co-Zn/ Al_2O_3 do niskotemperaturowego rozkładu N_2O – uczestniczyłem w realizacji projektu badawczego, w wyniku którego opracowano skuteczny katalizator rozkładu N_2O typu impregnowanego dedykowany do jego neutralizacji w gazach resztkowych nie tylko wytwórni kwasu azotowego (Zgłoszenie patentowe nr P.411562) lecz także w innych aplikacjach, w których emisja N_2O stanowi poważny problem środowiskowy.
- Katalizatorami na bazie $\gamma-Al_2O_3$ uformowanego w drobne kształtki o rozwiniętej powierzchni geometrycznej – do otrzymywania bioetylenu na drodze selektywnego odwodnienia bioetanolu. Byłem odpowiedzialny za przeprowadzenie badań laboratoryjnych, opracowanie podstaw technologii wytwarzania katalizatora, opracowanie dokumentacji technologicznej do prób w skali pilotowej i pełnej skali przemysłowej oraz ocenę właściwości finalnego katalizatora. Rezultatem prac jest wdrożenie produkcji katalizatora, jego eksport i aplikacja w zagranicznych wytwórniach bioetylenu.
- Technologią otrzymywania nowego typu katalizatora Co-Ce-Ba/ Al_2O_3 do niskociśnieniowej syntezy amoniaku – byłem kierownikiem badań INS w projekcie mającym na celu opracowanie przemysłowego katalizatora niskotemperaturowej syntezy NH_3 . W ich wyniku opracowano technologię wytwarzania nowego katalizatora przetestowaną w skali pilotowej. Wyniki oceny nowego typu katalizatora wskazują, że może być on atrakcyjną alternatywą dla katalizatora konwencjonalnego w wytwórniach opartych o proces niskotemperaturowy. Nasze rozwiązanie okazało się na tyle oryginalne, że zostało zgłoszone do Europejskiego Urzędu Patentowego (EP 17000829.6), a także uzyskało szereg wyróżnień na wystawach wynalazków.

Podsumowanie

Wyniki prac badawczych zostały opublikowane zarówno w czasopismach o zasięgu globalnym (np. Applied Catalysis, Catalysis Today, Catalysis Letters, Catalysis Science&Technology) i krajowym (Przemysł Chemiczny, Chemik) i zaprezentowane na konferencjach naukowych. Staram się je także przedstawiać na specjalistycznych branżowych konferencjach katalitycznych organizowanych przez INS dla podmiotów gospodarczych będących użytkownikami katalizatorów.

Mój dotychczasowy dorobek zamyka się liczbą około **45** artykułów i rozdziałów monografii naukowych, **23** zgłoszeń patentowych (2 do Europejskiego Urzędu Patentowego w tym 1 patent przyznany) oraz ponad **30** referatów i komunikatów prezentowanych na konferencjach naukowych. Większość, bo **ponad 40 artykułów naukowych opublikowałem po uzyskaniu stopnia naukowego doktora**. Wszystkie prace ukazały się w czasopismach znajdujących się na liście filadelfijskiej.

Sumaryczna wartość **IF** moich artykułów obliczona na podstawie bazy **Journal Citation Reports** dla roku opublikowania wynosi **84,213**, w tym **po uzyskaniu stopnia naukowego doktora 83,721**. Moje prace były cytowane **145** razy **bez autocytowań** zgodnie z bazą *Web of Science* (stan na dzień 01.03.2019 r.). **Indeks Hirscha** opublikowanych przeze mnie prac według bazy *Web of Science* wynosi **8**.

Brałem udział w realizacji **10** projektów badawczych finansowanych przez KBN, MEiN, NCBiR lub NCN. Byłem **kierownikiem zadań INS w ramach 3 projektów NCBiR** realizowanych przez konsorcja naukowe: Projekt NCBiR nr SP/J/166183/12 „Etap 14. Katalizatory i procesy otrzymywania gazów syntezowych z gazu ziemnego w wytwórniach chemikaliów wykorzystujących jądrowe źródła ciepła”, Projekt NCBiR nr PBS1/A1/6/2012 „Wykorzystanie LNG jako surowca do produkcji nawozów azotowych - nowe rozwiązania technologiczne”, Projekt NCBiR nr PBS2/A1/13/2012 „Kobaltowy katalizator do energooszczędnego procesu syntezy amoniaku”.

W roku 2009 otrzymałem nagrodę zespołową I stopnia NOT w Lublinie za wybitne osiągnięcia w dziedzinie techniki za opracowanie "Wysokotemperaturowy katalizator do rozkładu N₂O". Rozwiązania, których jestem współautorem zostały także wyróżnione na: Międzynarodowej Wystawie Innowacji Technicznych Patentów i Wynalazków INVENT ARENA 2018, Trzyniec, Czechy; Międzynarodowym Festiwalu Wynalazków Silicon Valley 2018 (SVIIF), USA; 69. Międzynarodowej Wystawie Wynalazków iENA 2017 Pomysły, Wynalazki, Nowe Produkty 2017, Norymberga; XX Moskiewskim Międzynarodowym Salonie Wynalazków

i Innowacyjnych Technologii „ARCHIMEDES 2017”, Moskwa; Targach Tajwan Innotech Expo Tajpej, Tajwan 27-29.09.2018.

Istotną częścią mojej działalności naukowej jest ścisła współpraca z szeregiem jednostek akademickich, w tym wydziałami chemicznymi: Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Politechniki Warszawskiej, Uniwersytetu Jagiellońskiego. Bardzo ważnym elementem mojej działalności jest współpraca z Wytwórnią Katalizatorów Grupy Azoty Zakłady Azotowe Tarnów-Mościce S.A. polegająca na próbach rozwiązywania bieżących problemów technologicznych wytwarzania i eksploatacji katalizatorów oraz modelowaniu reaktorów katalitycznych.

Od 2014 należę do Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz Polskiego Klubu Katalizy.

Puławy, 05.03.2019 r.

A rectangular box containing a handwritten signature in blue ink that reads "Paweł Kowalik".