



Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wydział Metali Nieżelaznych

Katedra Przeróbki Plastycznej i Metaloznawstwa Metali Nieżelaznych

dr hab. inż. Krzysztof Żaba, prof. Uczelni

Kraków, 13 października 2024 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Jarosława Pura pt. „Badanie mikrostruktury i właściwości pakietów siatek katalitycznych stosowanych w procesie utleniania amoniaku”

Praca wpisuje się w obszary badawcze, dotyczy zjawisk zachodzących w pakietach katalitycznych, stosowanych w przemysłowych instalacjach produkcji kwasu azotowego, w szczególności w procesie utleniania amoniaku z zastosowaniem katalizatorów platynowych. Przedstawione w rozprawie zjawiska mają duże znaczenie z punktu widzenia wydajności procesu utleniania amoniaku, a zwłaszcza ekonomicznego wykorzystania katalizatora.

Kluczowym etapem pozyskiwania związków azotowych jest utlenianie amoniaku z wykorzystaniem katalizatorów z metali szlachetnych. Katalizatory tego typu mają najczęściej postać pakietów kilkunastu siatek zbudowanych z drutów o bardzo małej średnicy – około 80 μm . Typowy pakiet katalityczny składa się z siatek katalitycznych (na bazie stopów platyny) oraz z siatek katalityczno-wychwytyjących (na bazie stopów palladu). Od sprawności i trwałości całego pakietu katalitycznego w trakcie wielomiesięcznej eksploatacji, w dużej mierze zależą koszty całego procesu. Zasadne zatem jest dążenie do jak najlepszego zrozumienia procesów zachodzących w materiale katalizatora, w wyniku długotrwałej

ekspozycji na wysoką temperaturę (powyżej 1173 K), ciśnienie i zjawiska towarzyszące utlenianiu.

Zmiany morfologii siatek katalitycznych, wpływające między innymi na ich efektywność, były wielokrotnie opisywane w literaturze. Z jej analizy wynika, że obserwowano szereg zjawisk, które pozwalają lepiej zrozumieć procesy zachodzące w reaktorze w trakcie długotrwałej eksploatacji. Jednak znaczną część, szczególnie tych przekrojowych, komplementarnych opracowań sporządzono w latach 70-tych i 80-tych dwudziestego wieku, w okresie, w którym dostępność wielu technik badawczych była ograniczona, a analizy prowadzono w skali laboratoryjnej. Obecnie, w obliczu rozwoju metod badań mikrostruktury, nowych zaawansowanych metod preparatyki i obrazowania możliwy jest bardziej zaawansowany opis zjawisk zachodzących na powierzchni katalizatora.

Autor rozprawy podjął w pracy dwa powiązane ze sobą aspekty badawcze. Pierwszy z nich dotyczył materiałowego aspektu przemian zachodzących w pakietach katalitycznych, w trakcie długotrwałej eksploatacji. Opisane zostały m.in. procesy uwalniania i resorpcji metali szlachetnych na powierzchni katalizatora i towarzyszące tym zjawiskom zmiany morfologii. W dalszym etapie prac porównano sposób i intensywność procesów degradacji katalizatorów w zależności od parametrów utleniania amoniaku, takich jak temperatura, ciśnienie czy intensywność dostarczania substratów reakcji. Drugi wątek badawczy dotyczył koncepcji wytwarzania nowego typu katalizatora o układzie gradientowym, który ma tę samą formę siatki, ale utkany jest z drutu o budowie płaszcz-rdzeń, w którym materiał zewnętrznej warstwy różni się pod względem składu chemicznego od materiału wewnątrz drutu. Ocenił możliwość zastosowania tego typu drutów zrealizowano poprzez zaprojektowanie procesu technologicznego, wykorzystującego metalurgię proszków oraz wieloetapową przeróbkę plastyczną, zakładając jednocześnie wykorzystanie, w jak największym stopniu, standardowej technologii wytwarzania drutów. Przeprowadzono analizę materiałową półproduktów na różnych etapach wytwarzania drutu o budowie płaszcz-rdzeń. Głównym efektem realizacji tego zagadnienia było poddanie eksperymentalnych siatek z drutów typu płaszcz-rdzeń próbnej eksploatacji w przemysłowym reaktorze utleniania amoniaku, w rzeczywistych warunkach pracy.

Z powyższych względów uważam, że problematyka i temat rozprawy doktorskiej mgr inż. Jarosław Pura zostały trafnie sformułowane i zasługują na uznanie. Wybór tematyki jest jak najbardziej aktualny i wpisuje się w trendy badawcze w obszarze analizy procesów degradacji pakietów katalitycznych stosowanych w procesie utleniania amoniaku oraz możliwości poprawy ich cech użytkowych i funkcjonalnych poprzez zastosowanie drutów rdzeniowych w pakietach siatek katalitycznych stosowanych w przemysłowym procesie utleniania amoniaku.

Ocena rozprawy doktorskiej

Recenzowana rozprawa, napisana pod opieką naukową Prof. dr hab. inż. Haliny Garbacz obejmuje 151 stron, zawiera 6 rozdziałów, streszczenie w języku polskim oraz angielskim, 123 pozycje literaturowe, w tym 44 z ostatnich dziesięciu lat.

Część I dysertacji, stanowi przegląd literaturowy, genezę oraz cele pracy oraz metodykę badawczą. (rozdział 1-3, strony 13-61). W rozdziale pierwszym doktorant skupia się na zagadnieniach związanych z katalizatorami oraz możliwościami ich zastosowań. Doktorant zaznacza, że katalizatory mają szerokie zastosowanie w przemyśle naftowym oraz azotowym. W tym pierwszym stosuje się je w krakingu frakcji naftowych, gdzie wykorzystywane są katalizatory karboniowe oraz w reformingu frakcji benzynowych. W przemyśle azotowym szczególne znaczenie mają katalizatory z metali szlachetnych, które stosowane są w dwóch najważniejszych etapach pozyskiwania kwasu azotowego: katalitycznego wytwarzania amoniaku przy kontakcie platynowym oraz późniejszym utlenianiu amoniaku do postaci tlenków, również z udziałem katalizatora platynowego.

W podrozdziale 1.1 Doktorant opisuje proces katalicznego utleniania amoniaku wraz z opisem funkcji jaką pełni katalizator. W podrozdziale 1.2 stanowi opis przemysłowego procesu otrzymywania kwasu azotowego Wymieniono oraz opisano różnice pomiędzy najczęściej stosowanymi katalizatorami zbudowanymi z siatki tkanej oraz dzianej. Doktorant zwraca uwagę na stosowane obecnie pakiety i układy siatek zbudowane z dwóch lub trzech siatek o różnej gęstości oczek oraz na wykorzystywane stopy metali szlachetnych do ich produkcji.

Kolejny podrozdział (1.3) zawiera informację dotyczące metali szlachetnych stosowanych jako katalizatory utleniania amoniaku. Zamieszczono w nim opis metali z grupy platynowców ich właściwości oraz możliwości ich zastosowania jako katalizatory w różnych dziedzinach przemysłu. Kolejny podrozdział (1.4, strony 26-32) zamiera opis procesów degradacji w warunkach katalitycznego utleniania amoniaku. Autor pracy skupia się na przedstawieniu mechanizmu degradacji powierzchni katalizatorów oraz wyjaśnia mechanizm straty pierwiastków szlachetnych w procesie utleniania amoniaku wyjaśniając procesy to powodujące. W dalszej części Doktorant opisuje alternatywne rodzaje katalizatorów z metali szlachetnych zaznaczając, że w procesach utleniania amoniaku nie stosuje się alternatywy dla metali szlachetnych. Można natomiast wykorzystać fakt, że tylko powierzchnia katalizatora bierze udział w reakcji chemicznej co daje możliwość do wytworzenia układów, w których zewnętrzna warstwa ma określone właściwości katalityczne, a rdzeń zbudowany jest z materiału tańszego. Ostatni podrozdział zawiera opis związany z metodą przetwórstwa platyny (podrozdział 1.6, strony 34-36).

Analiza literaturowa, oparta jest głównie o publikacje naukowe oraz wydania literaturowe. Została wykonana poprawnie, obejmując najważniejsze zagadnienia dotyczące tematyki podjętej w pracy.

Na podstawie analizy stanu literaturowego Autor, w rozdziale drugim dysertacji, przedstawia genezę oraz cel pracy (str. 37-46). Cel badawczy pracy został określony w dwóch punktach:

1. Analiza procesów degradacji pakietów katalitycznych stosowanych w procesie utleniania amoniaku,
2. Ocena możliwości zastosowania drutów rdzeniowych w pakietach siatek katalitycznych stosowanych w przemysłowym procesie utleniania amoniaku.

Cele badawcze pracy według Doktoranta, powinny zostać osiągnięte poprzez zrealizowanie szeregu badań. Jednym z nich są badania pakietów katalitycznych pracujących w warunkach przemysłowych, w rzeczywistych instalacjach. Doktorant zaznacza, że wszystkie pakiety katalityczne zostały pozyskane przy współpracy z Mennicą- Metale Sp. z o.o w ramach realizowanego projektu POIG. 01.01.02-00-015/09 „Zaawansowane materiały i technologie ich wytwarzania”. Ta część badań obejmować ma analizę zmian morfologii siatek w zależności od położenia (kolejności) w pakiecie, kierunku przepływu gazów i miejsca w przykładowym reaktorze utleniania amoniaku, porównania procesów degradacji i ich intensywności w zależności od parametrów utleniania amoniaku w reaktorach oraz opisie zmian morfologii siatek katalitycznych i katalityczno-wychwytyjących na różnych etapach eksploatacji.

Zrealizowanie drugiego celu badawczego Doktorant opiera na zaprojektowaniu procesu technologicznego, prowadzącego do wytworzenia drutów rdzeniowych z wykorzystaniem metalurgii proszków i wieloetapowej przeróbki plastycznej. Następnie Doktorant zakłada poddanie, wytworzonych w ramach pracy, eksperymentalnych siatek rdzeniowych, próbnej eksploatacji w przemysłowym reaktorze utleniania amoniaku. Uzasadniając podjęte badania Doktorant skupia się na ciągłej potrzebie obniżenia kosztów procesu utleniania amoniaku. Zmiany w splocie poszczególnych siatek oraz zmiana składu chemicznego doprowadzi do wytworzenia układu gradientowego, w którym powierzchnia (płaszcz) wykonany jest ze standardowego stopu o dobrych, potwierdzonych właściwościach katalitycznych lub katalityczno-wychwytyjących, natomiast rdzeń wykonany jest ze stopu o zwiększonej zawartości typowego składnika stopowego.

W recenzowanej pracy Doktorant zakłada wytworzenie drutu rdzeniowego, którego płaszcz wykonany byłby z czystego palladu, a rdzeń ze stopu Pd-Ni5. Rodzaj zastosowanych materiałów podyktowany był m.in. wymogom warunkowego dopuszczenia do próbnej eksploatacji w przemysłowym reaktorze utleniania amoniaku.

Następnie Doktorant sprawdza zasadności koncepcji drutu o podwójnej funkcjonalności. Rdzeń drutu wykonany został ze stopu Pd-Ni5 (typowego dla siatek wychwytyjących), a płaszcz ze stopu Pt-Rh7 (typowego dla siatek katalitycznych). Wykonanie płaszcza ze stopu Pt-Rh7 miało na celu zapewnienie dobrych właściwości katalitycznych od samego początku eksploatacji. Na dalszym etapie eksploatacji według Doktoranta po

wstępnym zużyciu płaszcz, drut powinien przejść rolę drutu wychwytyjącego (Pd-Ni5), a w konsekwencji stać się katalizatorem analogicznym do katalizatorów drugiego kontaktu

W rozdziale 3 (str. 47-61), podzielonym na dwa podrozdziały (3.1-3.2) Doktorant przedstawia informacje dotyczące zastosowanych materiałów oraz metodyki badań własnych. Badania prowadzono na materiałach pozyskanych dzięki współpracy z Mennica-Metale Sp. z o. o. Zarówno materiał jak i metody badawcze dobrano indywidualnie w zależności od zagadnienia jakie poddawano analizie oraz realizowanego celu rozprawy. Do badań wykorzystano zestaw nowoczesnych, zaawansowanych technik i urządzeń pomiarowych, m. in. SEM, EDS, μ XCT, FIB, EBSD. Do badań wybrane zostały próbki pochodzące z rzeczywistego reaktora, w którym występują wszystkie typy siatek katalitycznych ze stopów Pt-Rh7, Pd-Pt35-Rh7, Pd-Ni5.

W podrozdziale 3.1. wykonano analizę procesów degradacji pakietów siatek katalitycznych stosowanych w procesie utleniania amoniaku, a w szczególności analizę zmian morfologii siatek i drutów w zależności od położenia (kolejności) w pakiecie, kierunku przepływu gazów i miejsca w przykładowym reaktorze utleniania amoniaku, porównanie procesów degradacji i ich intensywności w zależności od parametrów utleniania amoniaku w reaktorach oraz opis zmian morfologii siatek katalitycznych i katalityczno-wychwytyjących na różnych etapach eksploatacji. Celem badań było scharakteryzowanie wszystkich siatek występujących w rzeczywistym pakiecie, w szczególności opis zmian morfologii siatek i drutów w zależności od położenia w pakiecie i miejsca w reaktorze. Niniejsza analiza uwzględniała dodatkowo badanie morfologii, rozmieszczenia i liczby charakterystycznych narośli, w zależności od kierunku przepływu gazu w reaktorze. Pełna charakterystyka przykładowego jednego pakietu katalitycznego była próbą usystematyzowania wiedzy na temat procesów degradacji materiału siatek i jednocześnie wstępem do dalszych, bardziej szczegółowych analiz zawartych w pracy.

W podrozdziale 3.2. wykonano ocenę możliwości zastosowania drutów rdzeniowych w pakietach siatek katalitycznych. W tym celu wyprodukowano prototypową siatkę, której płaszcz wykonano z czystego palladu, a rdzeń ze stopu Pd-Ni5 (siatka oznaczona Pd/Pd-Ni5). Rodzaj zastosowanego stopu podyktowany był wymogami reaktora, w którym przebiegać miała próbna eksploatacja. Do eksperymentu wybrano siatkę katalityczno-wychwytyjącą, ze względu na jej mniejszy wpływ na wydajność pracy reaktora i mniejsze ryzyko niepowodzenia – strat w procesie produkcji. Sama siatka charakteryzowała się parametrami lepszymi (większa zawartość palladu) niż stosowane powszechnie siatki Pd-Ni5. Stanowiło to jeden z wymogów uzyskania zgody na umieszczenie prototypowej siatki w reaktorze. Kolejnym etapem prowadzonych badań było wyprodukowanie dwóch zestawów siatek katalitycznych z drutów rdzeniowych, których płaszcz wykonany był ze stopu Pt-Rh7 (typowego dla siatek katalitycznych), a rdzeń ze stopu Pd-Ni5 (typowego dla siatek katalityczno-wychwytyjących). Zewnętrzna powłoka ze stopu platyny miała zapewnić dobre właściwości katalityczne, natomiast rdzeń ze stopu palladu dobre właściwości mechaniczne i obniżenie kosztów materiałowych. Proces wytwarzania siatek z drutów rdzeniowych składał się z dwóch zasadniczych etapów. Metodą metalurgii proszków uzyskiwano spieki o odpowiednim układzie rdzeniowym. Etap ten składał się z procesu wytwarzania proszków

stopowych, prasowania ich w specjalnie przygotowanych matrycach oraz spiekania. Drugi etap stanowiła przeróbka plastyczna uzyskanego spieku, w ramach której wykorzystano proces technologiczny stosowany w produkcji standardowych siatek. Proces ten obejmował kucie na gorąco, walcowanie profilowe, ciągnięcie oraz dzianie siatki. Wytworzone siatki poddane zostały eksploatacji w przemysłowych reaktorach utleniania amoniaku.

Przedstawiona w rozdziale 3 metodyka badawcza została opracowana bardzo skrupulatnie i przejrzysto. Doktorant zaproponował kompleksowe podejście do kwestii opracowania zagadnień niezbędnych do prawidłowego wykonania eksperymentów. W pracy zastosowano bardzo szeroki aparat badawczy, wykorzystujący nowoczesne metody i urządzenia do przygotowania próbek, wykonywania poszczególnych badań oraz ich analizy.

Wyniki badań przedstawiono w rozdziale 4 (str. 62-124), podzielonym na podrozdziały 4.1 „Analiza procesów degradacji pakietów siatek katalitycznych stosowanych w procesie utleniania amoniaku” oraz 4.2. „Ocena możliwości zastosowania drutów rdzeniowych w pakietach siatek katalitycznych”. Wyniki badań przedstawiono w podrozdziałach analogicznych do zamieszczonych w punkcie 3 „Materiał i metodyka badawcza”.

W podrozdziale 4.1. w etapie pierwszym Autor wykonał analizę zmian morfologii siatek w zależności od położenia (kolejności) w pakiecie, kierunku przepływu gazów i miejsca w przykładowym reaktorze utleniania amoniaku. Do badań wybrano siatki pochodzące z reaktora. Na szczycie pakietu katalitycznego znajdowała się siatka ze stopu Pt-Rh7, udziana z drutu o średnicy około 80 μm . Po sześciomiesięcznej eksploatacji średnica drutów uległa niewielkiemu zmniejszeniu (ok. 92% średnicy wyjściowej), a na powierzchni pojawiły się charakterystyczne narośla. Na powierzchni drugiej siatki ze stopu Pt-Rh7 zaobserwowano wyraźnie większą liczbę narośli, które były one usytuowane głównie po bokach drutów katalitycznych oraz po stronie odpływu gazu. Różnice w wyglądzie pierwszej i drugiej siatki Pt-Rh7 są znaczące i wskazują, że warunki ich pracy nie były takie same oraz że w kwestii sposobu i intensywności zużycia, kolejność siatek w pakiecie, jak i ich zorientowanie względem kierunku przepływu gazu miała duże znaczenie. Natomiast w przypadku siatki ze stopu Pd-Pt35-Rh7 po eksploatacji zauważono, że jej morfologia uległa bardzo dużym zmianom. Proces powstawania narośli był przyspieszony przez procesy charakterystyczne dla siatek wychwytyjących. Intensywne zmiany morfologii tej siatki skutkowały zwiększeniem powierzchni, na której katalityczne utlenianie może zachodzić. Obserwacje prowadzone przy większym powiększeniu wykazały, że druty ze stopu Pd-Pt35-Rh7 w całości pokryte były naroślami, które w pełni zastąpiły ich rdzeń. Kolejnymi analizowanymi siatkami były trzy siatki katalityczno-wychwytyjące ze stopu Pd-Ni5. W przeciwieństwie do poprzednich, siatki były tkane prostym splotem krzyżowym i były znacznie gęstsze. Proces odzysku platyny był na tyle skuteczny, że w wyniku kilkumiesięcznej eksploatacji, powierzchnia siatek wychwytyjących uległa znaczącym zmianom. Szczególnie silne skutki procesu wychwytywania platyny można było zaobserwować na pierwszej siatce katalityczno-wychwytyjącej. Na powierzchni drutów, od strony napływu gazu, pojawiły się masywne narośla, przez co w wielu obszarach siatka ta została całkowicie zabudowana, a w niektórych obszarach trudno było określić, jaki był jej pierwotny splot. Równocześnie zaobserwowano

liczne uszkodzenia siatki w postaci braku ciągłości drutów. Podobnym zmianom morfologii uległa druga siatka wychwytyjąca, choć zmiany te były wyraźnie mniejsze. Ostatnia siatka znajdująca się bezpośrednio pod nimi uległa zmianom w najmniejszym stopniu. Analogiczne badania Doktorant wykonał dla próbek pobranych z środka i z brzegu (50 cm od krawędzi) pakietu katalitycznego. Analiza wyników badań wskazuje na występowanie niejednorodnych warunków w analizowanym reaktorze.

W etapie 2 Autor zrealizował badania porównawcze sposobu i intensywności procesów degradacji w zależności od parametrów utleniania amoniaku w reaktorach. Do badań wykorzystano siatki pochodzące z 3 różnych reaktorów, oznaczonych w pracy symbolami A, B, C. Celem było określenie, w jaki sposób ciśnienie, nominalna temperatura pracy oraz intensywność przepływu reagentów wpływa na morfologię siatek po długotrwałej eksploatacji.

Największe, najbardziej liczne i rozbudowane narośla występowały na próbce A, pochodzącej z reaktora pracującego pod niskim ciśnieniem (250 kPa) i z najniższą w zestawieniu nominalną temperaturą pracy 1123-1163 K. Powstałe narośla miały charakterystyczny kształt. Wyraźnie zarysowany był trzon będący punktem mocowania narośli do rdzenia drutu i rozbudowana, porowata korona. Topografia powierzchni rdzenia drutu także uległa znaczącym zmianom, gdyż pojawiły się charakterystyczne zagłębienia o wyraźnie zaznaczonych prostych krawędziach. Na powierzchni rdzenia znajdowały się nieliczne, małe pory.

Wyraźnie odmienną powierzchnię miały druty siatki katalitycznej pochodzącej z reaktora B. W reaktorze tym, panowało dwukrotnie większe ciśnienie (500 kPa), a nominalna temperatura wynosiła 1163 K. W przypadku tego drutu, na powierzchni było znacznie mniej narośli, a nawet występowały obszary, w których narośli nie było wcale lub były one bardzo małe. Kształt narośli był inny niż w przypadku reaktora A, bowiem były one znacznie mniejsze i zbudowane z brył o ostrych, wydłużonych krawędziach. Na powierzchni rdzenia zaobserwowano na zmianę płytkie, gładkie zagłębienia oraz obszary występowania bardzo drobnych narośli. Występowały one najczęściej od strony drutu, która odpowiadała kierunkowi odpływu reagentów.

Powierzchnia drutu pochodzącego z trzeciego reaktora C, również wysokociśnieniowego, ale o mniejszym obciążeniu przepływem reagentów, charakteryzuje się trzecim typem topografii. Nie było na niej wyraźnie rozwiniętych narośli, natomiast na całej powierzchni rdzenia stwierdzono obecność licznych zagłębień i krótkich, poskręcanych, przylegających do rdzenia wstęg materiału

Na powierzchni drutów występowała wyraźna segregacja rodu. Na próbce A zwiększoną zawartość tego pierwiastka można było zaobserwować głównie na powierzchni narośli oraz na powierzchni rdzenia, w obszarach o podwyższonej chropowatości. Na próbce B obszary zwiększonej zawartości rodu tworzyły siatkę, odpowiadającą obszarowi występowania granic ziaren. Natomiast w próbce C rod segregował bardzo intensywnie, ale tym razem punktowo, w obszarach o wielkości od 5 do 20 μm .

Obserwowane druty charakteryzowały się bardzo złożoną budową, a czynnikiem determinującym sposób ich degradacji był kierunek przepływu reagentów. Na podstawie wyników badań μ XCT stwierdzono, że największy ubytek masy, stanowiący ponad 60% wystąpił w przypadku próbki C. Ubytki masy pozostałych drutów też były znaczne i wynosiły ok 50% dla próbki A i ok. 40% dla próbki B.

Zmiany morfologii, powierzchni i składu chemicznego w zależności od warunków eksploatacji zbadano także dla siatek wychwytyjących ze stopów palladu. Próbki pochodziły z tych samych reaktorów utleniania amoniaku, co siatki katalityczne. Również w tym przypadku, występowały znaczące różnice w morfologii siatek po sześciomiesięcznej eksploatacji. W siatce pochodzącej z reaktora A druty znacząco zwiększyły swoją objętość, ale otwory w siatce nie uległy zabudowaniu. Dobrze widoczny był m.in. splot siatki. Istniała również pewna różnica w morfologii narośli, w zależności od kierunku przepływu reagentów. W przypadku siatek pochodzących z reaktorów B i C oczka siatki zostały zabudowane, a w skrajnych przypadkach dochodziło nawet do spajania kilku siatek w pakiecie. Powyższe badania potwierdziły, że zróżnicowane warunki panujące w reaktorach, mogą mieć wpływ na morfologię tworzących się narośli, ich liczbę i rozmieszczenie. Wysoka temperatura, ciśnienie i intensywność przepływu reagentów intensyfikuje znacząco zjawisko transportu platyny i tym samym procesy degradacji siatek.

W etapie końcowym tego zagadnienia badawczego Doktorant dokonał opisu zmian morfologii siatek katalitycznych i katalityczno-wychwytyjących na różnych etapach eksploatacji. Zarówno w przypadku siatek katalitycznych ze stopu Pt-Rh7, jak i wychwytyjących ze stopu Pd-Ni5, wykonano badania porównawcze stanu siatki po jednomiesięcznej i sześciomiesięcznej eksploatacji w tym samym reaktorze. W przypadku siatki katalitycznej Pt-Rh obserwacje SEM i badania EDS wykazały, że siatki wyglądają bardzo podobnie, a procesowi utleniania amoniaku, towarzyszy zjawisko powstawania narośli od początku eksploatacji. Średnica rdzenia po miesiącu zmalała do około 70 μ m a po kolejnych pięciu miesiącach eksploatacji zmniejszyła się do około 60 μ m. W przypadku siatki katalityczno-wychwytyjącej Pd-Ni5, analiza SEM wykazała bardzo duże zmiany w drutach już po pierwszym miesiącu eksploatacji, a mianowicie druty zwiększyły swoją średnicę niemal dwukrotnie, przy czym wystąpiła bardzo intensywna zmiana topografii powierzchni. Analiza EDS wykazała, że porowaty rdzeń składał się głównie z palladu i wychwyconej platyny, a pomiędzy obłymi strukturami występował przede wszystkim nikiel w bardzo drobnej postaci. Dalsze pięć miesięcy eksploatacji, doprowadziło do zintensyfikowania procesu wychwytywania platyny. Wyniki badań z użyciem mikroskopu jonowego FIB dla drutów wsadowych ujawniły mikrostrukturę złożoną z ziaren równoosiowych, jako efekt ciągnięcia będącego końcową operacją wytwarzania. Po miesiącu eksploatacji widoczne wcześniej na powierzchni zagłębienia, w rzeczywistości były porami sięgającymi w głąb materiału. Natomiast po sześciomiesięcznej eksploatacji obserwacje potwierdziły bardzo dużą intensywność procesów towarzyszących wychwytywaniu platyny, jednocześnie nie było możliwości zidentyfikowania pierwotnego układu drutów.

Według Autora uzyskane wyniki wskazują, że najistotniejszym parametrem był sposób dotarcia mieszaniny reagentów do kolejnych siatek. Istotnym jest również to, że

zróżnicowane warunki pracy miały znaczący wpływ na proces uwalniania i resorpcji materiału katalizatora na powierzchni drutów i tym samym determinowały zmiany budowy przestrzennej, morfologii powierzchni czy składu chemicznego w trakcie eksploatacji.

Podrozdział 4.2., podzielony na pięć obszarów badawczych, poświęcony jest opisowi procesu wytwarzania jednej siatki Pd/PdNi5 oraz dwóch siatek Pt-Rh7/Pd-Ni5 różniących się grubością płaszczka. W pierwszym etapie wytworzono proszki stopowe, które zostały pozyskane od partnera przemysłowego badań – Mennicy - Metale Sp. z o.o. W drugim etapie prasowania i spiekania proszków, koniecznym wymaganiami było zastosowanie materiałów o właściwościach nie gorszych niż materiały aktualnie stosowane w danym reaktorze, dlatego rdzeń wykonano z proszków o 5% wag. zawartość niklu, czyli standardowego stopu, a płaszcz z czystego palladu. Pełną analizę efektów konsolidacji Doktorant wykonał dla drutu rdzeniowego, którego płaszcz wykonany był z czystego palladu, a rdzeń ze stopu Pd-Ni5. Konsolidacja nastąpiła równomiernie na całym przekroju próbki.

Następnym etapem po procesie prasowania, było spiekanie, w wyniku którego uzyskano jednorodny pręt o nieco zmniejszonej średnicy, bowiem średnica wypraski wynosiła 12 mm, natomiast spieku około 11 mm. W kolejnym etapie próbki poddano przeróbce plastycznej w procesie wieloetapowego ciągnięcia do średnicy 800 μm , 400 μm , 200 μm i 80 μm i poddano obserwacjom SEM powierzchni i przekroje poprzeczne oraz wykonano analizę EDS. Wynikiem badań było zmiany wprowadzone w procesie technologicznym, polegające na zastosowaniu mniejszych redukcji przekrojów na wstępnych etapach przeróbki (kucie i walcowanie profilowe) oraz modyfikacji liczby i warunków procesów wyżarzania międzyoperacyjnego. Jednak parametry tych procesów zostały utajnione przez Mennicę-Metale Sp. z o. o. Dla drutów Pd-Ni5/Pt-Rh7 Autor zrealizował badania skutków przeróbki plastycznej obejmujące m.in. ocenę stanu powierzchni drutów poddanych walcowaniu i ciągnięciu oraz powierzchniową analizę składu chemicznego metodą EDS po kolejnych etapach przeróbki plastycznej. Takie same analizy przeprowadzono dla obydwu drutów, o różnej grubości płaszczka. W przypadku drutu I, o cienkim płaszczku, na etapie konsolidacji zakładano, że grubość płaszczka będzie stanowiła 14.7 % średnicy całkowitej. W przypadku drutu II, o grubym płaszczku, na tym samym etapie zakładano płaszcz o grubości 20.5% grubości całkowitej drutu. Analiza SEM wykazała, że powierzchnia obu drutów na kolejnych etapach przeróbki była typowa dla procesów walcowania i procesów ciągnięcia.

Na podstawie wyników badań kształtu, wymiarów, obserwacji powierzchni i przekroju poprzecznego, zdecydowano, że w dalszej części prac analizie poddane będą wyniki uzyskane dla drutu I, ponieważ już pierwsze badania wykazały stabilność układu rdzeniowego w zadowalającym stopniu. W pierwszym etapie wykonano badania grubości płaszczka na przekroju poprzecznym, po poszczególnych etapach odkształcenia plastycznego. Proces wieloetapowej przeróbki plastycznej nie wprowadził nowych wad w materiale i nie wpłynął na znaczne zmniejszenie względnej grubości płaszczka, a osiowo symetryczny stan naprężeń podczas ciągnięcia spowodował ujednorodnienie układu rdzeniowego.

W kolejnym etapie wykonano profile zmian składu chemicznego w obszarze połączenia pomiędzy materiałem płaszczka (wyjściowo PtRh7) oraz materiałem rdzenia (wyjściowo PdNi5). Na etapie walcowania do średnicy 1,6 mm szerokość strefy przejściowej była dosyć duża i wynosiła 8 μm . Zauważalne było także występowanie niewielkiej ilości platyny w materiale rdzenia, co było skutkiem oddziaływania temperatury na etapie uzyskiwania litego materiału, przy czym ten efekt pozwala uzyskać lepsze dopasowanie właściwości cieplnych i mechanicznych płaszczka i rdzenia. Pod koniec procesu walcowania strefa przejściowa zmniejszyła się dwukrotnie, co odpowiada redukcji średnicy drutu z 1,6 na 0,8 mm. Zauważalny jest także wzrost zawartości platyny w rdzeniu.

W końcowym etapie przeróbki plastycznej zaobserwowano dla odmiany wzrost szerokości strefy przejściowej. Ostatnie redukcje przekrojów odbywały się w ramach jednego procesu, czemu towarzyszyło silne nagrzewanie drutu. Należy zauważyć, że wzbogaceniu rdzenia w platynę nie towarzyszyło wcale zubożenie materiału płaszczka w ten pierwiastek. Według Doktoranta najprawdopodobniej platyna ta pochodziła głównie z rozszerzonej strefy przejściowej. Istotnym wnioskiem była konieczność wprowadzenia zmian w technologii, polegająca na obniżeniu temperatury lub zmniejszenia liczby procesów wyżarzania międzyoperacyjnego, tak aby cała platyna występująca w drutach znajdowała się na powierzchni, spełniając rolę katalizatora.

W następnym etapie zrealizowano proces wykonania siatki. Na początku, w próbie gięcia, oceniano stabilność układu rdzeń-płaszcz. W przypadku niewłaściwej ilości operacji wyżarzania powierzchnia drutu ulegała złuszczeniu. Proces dziania siatki wykonano w warunkach przemysłowych. Zastosowano splot BarackVIII. Po procesie dziania, na podstawie obserwacji mikroskopowych, nie stwierdzono obecności wad powierzchniowych.

W ostatnim etapie wykonane siatki poddano badaniom eksploatacyjnym w warunkach przemysłowych. W przypadku siatki Pd/Pd-Ni5 eksploatacja w reaktorze utleniania amoniaku trwała sześć miesięcy. Siatka pracowała przy ciśnieniu 450 kPa w temperaturze 1160 K.

Dodatkowo, w celach porównawczych, pozyskano z tej kampanii siatkę konwencjonalną, która znajdowała się powyżej siatki testowej. Siatka umieszczona była w dolnej części pakietu, jako jedna z ostatnich. Siatki wykonane z drutów rdzeniowych Pd-Ni5/Pt-Rh7, o dwóch grubościach płaszczka, eksploatowane były w ramach kolejnej kampanii produkcji kwasu azotowego, w tym samym reaktorze. Siatki umieszczono obok siebie, pomiędzy siatkami katalitycznymi i siatkami katalityczno-wychwytującymi. Warunki eksploatacji były takie same i odpowiadały warunkom pracy reaktora wysokociśnieniowego o dużej intensywności przepływu reagentów. Badanie przeprowadzone po sześciomiesięcznej eksploatacji wykazały, że siatki z drutów rdzeniowych Pd/Pd-Ni5 zachowywały spójność, a druty, z których zostały wykonane, nie różniły się pod względem morfologii powierzchni od drutów siatek konwencjonalnych pochodzących z tego samego reaktora. Analiza z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej SEM wykazała, że powierzchnia drutów jest typowa dla drutów katalityczno-wychwytujących pochodzących z niższych warstw pakietu katalitycznego, która pokryta była naroślami zbudowanymi z palladu

i wychwyconej platyny. Druty konwencjonalne pokryte były większymi naroślami, co skutkowało także większą ich średnicą po eksploatacji. Analiza EDS pokazała, że siatki wychwytyjące z drutów rdzeniowych charakteryzowały się bardzo dobrą zdolnością do wychwytywania platyny. Nieznaczna różnica w ilości platyny pomiędzy siatką konwencjonalną a siatką Pd/Pd-Ni5 związana była głównie z położeniem w reaktorze. Podobnie siatki z drutów rdzeniowych Pd-Ni5/Pt-Rh7 przez cały okres eksploatacji zachowały spójność. Siatka wykonana z drutu rdzeniowego o grubym płaszczu pokryta była znacznie bardziej licznymi, a zarazem bardziej rozwiniętymi naroślami. Zastosowanie drutów rdzeniowych, wykonanych z dwóch typów materiałów, tj. katalitycznego stopu Pt-Rh7 i wychwytyjącego stopu Pd-Ni5, spowodowało niestandardowy sposób degradacji katalizatora łączący szczególne cechy degradacji każdego z nich. Typowo dla stopu Pt-Rh powstały charakterystyczne narośla i analogicznie, typowo dla stopów Pd-Ni, nastąpiło trawienie w głąb materiału rdzenia i rozrost jego średnicy.

Wyniki zaprezentowane w rozdziale 4, w postaci dużej liczby rysunków (52) w postaci obserwacji mikrostrukturalnych, analiz składu chemicznego, wykresów profilu powierzchni, modeli wykonanych na podstawie badań mCT oraz tabel (2) zostały przedstawione w sposób zrozumiały i łatwy w odbiorze. Analiza danych została przeprowadzona w sposób prawidłowy.

Rozdział 5 (str. 125-137) obejmuje dyskusję wyników badań w odniesieniu do analizy procesów degradacji pakietów siatek katalitycznych stosowanych w procesie utleniania amoniaku (podrozdział 5.1) oraz do oceny możliwości zastosowania drutów rdzeniowych w pakietach siatek katalitycznych (podrozdział 5.2). Należy stwierdzić, że w tym rozdziale, pomimo przedstawienia przez Doktoranta wielu interesujących informacji dotyczących analizy wyników badań, zawarto wiele powtórzonych sformułowań oraz rysunki, które zamieszczono w podrozdziałach 4.1 i 4.2.

Rozdział 6 (str. 138-141) obejmuje podsumowanie i siedem, syntetycznie przedstawionych, wniosków, zredagowanych w sposób prawidłowy, obejmujący zagadnienia zawarte w dysertacji.

Praca zakończona jest spisem literatury, zamieszczonym w rozdziale 7.

Uwaga ogólna

Ze względu na politykę związaną z poufnością, stosowaną przez Mennice- Metale Sp. z o.o Doktorant nie przedstawił w pracy szczegółowych informacji dotyczących parametrów jednostkowych procesów obróbki plastycznej i cieplnej, Trudno zatem wykonać analizę korelacji wpływu parametrów procesów na jakość geometryczną, powierzchni i mikrostruktury uzyskanych półwyrobów i wyrobów po tych procesach.

Osiągnięcia Doktoranta

1. realizacja długotrwałych testów eksploatacyjnych (6 miesięcy) procesów degradacji pakietów katalitycznych zbudowanych z siatek katalitycznych ze stopu Pt-Rh7, siatek katalitycznych wysokopalladowych ze stopu Pd-Pt35-Rh7 i siatek katalityczno - wychwytyjących ze stopu Pd-Ni5, stosowanych w procesie utleniania amoniaku oraz modelowego opisu zjawisk zachodzących na powierzchni i rdzeniu siatek katalitycznych
2. wykonanie siatki z drutu rdzeniowego Pd/Pd-Ni5 oraz dwóch siatek z drutu rdzeniowego Pt-Rh7/Pd-Ni5 różniących się grubością płaszcza, realizacja 6 miesięcznych badań eksploatacyjnych w przemysłowym reaktorze utleniania amoniaku stosowanym w procesie produkcji kwasu azotowego oraz wykonanie zaawansowanych badań siatek w trakcie i po okresie eksploatacji, w wyniku których stwierdzono poprawne funkcjonowanie nowych siatek.

Lektura pracy była dużą przyjemnością z uwagi na jej logiczny układ oraz sposób przedstawienia, zarówno informacji w części analizy literaturowej, jak i wyników badań. Znaczna ilość zrealizowanych badań eksperymentalnych i materiałowych, niewątpliwie świadczy o dużej wiedzy Doktoranta w wielu obszarach badawczych, zaprezentowanych w dysertacji, jak i o umiejętności planowania eksperymentów oraz właściwej analizy i wnioskowania.

Praca została zredagowana poprawną polszczyzną, zarówno w znaczeniu ogólnym, jak i technicznym.

Przedstawiona do oceny dysertacja stanowi oryginalne osiągnięcie Doktoranta. Badania zostały zrealizowane na wysokim poziomie z dbałością o szczegóły, z zachowaniem zasad prawidłowej realizacji eksperymentu naukowego, z zastosowaniem zaawansowanej aparatury badawczej, udokumentowane dużą ilością obserwacji mikrostrukturalnych i tabel. Dysertację można określić jako kompendium wiedzy, które może być wykorzystane przy dalszych pracach naukowo-badawczych oraz aplikacyjnych, dotyczących materiałów stosowanych na siatki katalityczne stosowane w procesie utleniania amoniaku.

Uwagi krytyczne

Lektura rozprawy nasuwa pewne uwagi i wątpliwości, które mają charakter dyskusyjny.

1. Rozdział 2 Geneza i cele pracy (strony 34-46) Doktorant opisuje dwa cele badawcze niniejszej pracy. Uzasadnione byłoby sformułowanie nie tylko celów badawczych zawartych w dwóch punktach. Cały rozdział opiera się na opisie problemów związanych z degradacją pakietów siatek katalitycznych w procesie utleniania oraz ocenie możliwości zastosowań drutów rdzeniowych w pakietach siatek katalitycznych. Tego typu opis, opierający się na pozycjach literaturowych, powinien zostać zawarty i być uzupełnieniem rozdziału pierwszego „Przegląd literaturowy”.

Trafnym byłoby sformułowanie celu pracy popartego hipotezami i możliwymi rozwiązaniami.

2. Niestety w pracy nie zamieszczono rozdziału Wprowadzenie. Jego rolę w pewnym stopniu przejęło Streszczenie, które, z jednej strony jest zbyt długie, a z drugiej, jeśli zamiarem Autora było również wprowadzenie do tematyki zawartej w dysertacji, zbyt krótkie i powierzchowne.

3. Rozdział 3, podrozdział 3.1.1. „W przypadku siatek katalitycznych i pośrednich, ocenie poddawana była przede wszystkim licznosc i rozmieszczenie oraz kształt i rozmiary charakterystycznych narośli. Dodatkowo, oceniano średnicę i stan zachowanego rdzenia drutów”. Jaką metodą oceniano liczebność, rozmiary oraz średnicę narośli? Czy była to ocena jakościowa „obserwacyjna”?

4. Rysunek 4.1, strona 64. Doktorant pisze „Widoczne na powierzchni drutów katalitycznych charakterystyczne narośla posiadały wąską podstawę oraz rozłożystą, porowatą koronę”. Przy tym powiększeniu widocznym na zdjęciu nie da się sformułować takiego wniosku. Wprawdzie Doktorant zaznaczył, że wybrane wyniki zostały zawarte w pracy, nie mniej jednak analizując i opisując w taki sposób wyniki badań należałoby się poprzeć zdjęciami o większym powiększeniu podobnie jak zostało to przedstawione na rysunku 4.12.

5. Rysunek 4.1, strona 64. „Od strony odpływu gazu, obserwowanych narośli było znacznie więcej (rys. 4.1b)” Czy była to ocena ilościowa czy jakościowa? Na podstawie ilu wykonanych zdjęć przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej Doktorant wysunął wniosek o „większej” ilości narośli?

6. Rozdział 4 „Wyniki badań” podrozdział 4.1.1. Doktorant opisuje wyniki badań mikrostruktury dla trzech rodzajów siatek pochodzących z reaktora: Pt-Rh7, Pd-Pt35-Rh7 oraz Pd-Ni5. Tylko dla pierwszego typu siatek Pt-Rh7 zostały zamieszczone i opisane zdjęcia mikrostruktur stanu wyjściowego drutów stosowanych do produkcji siatek. Zasadne byłoby zamieszczenie takich fotografii dla pozostałych dwóch typów siatek, co potwierdziłoby wysunięte wnioski dotyczące zmian zachodzących na ich powierzchni.

7. Rysunek 4.12 oraz 4.17. Zasadne byłoby dodanie opisu rodzaju siatek katalitycznych co pozwoliłoby nie wracać do wstępnego opisu podrozdziału 4.1.2, tak jak zostało to uczynione w przypadku opisu wyników badań siatek katalityczno-wychwytyjących Pd-Ni5 (rys. 4.18-4.20).

8. Rozdział 5, mimo, że bardzo interesujący, zawiera wiele sformułowań i rysunki, które zamieszczono w podrozdziałach 4.1 i 4.2.

9. Literatura rozprawy nasuwa pewne uwagi związane z brakiem jednolitego opisu. Niektóre pozycje literaturowe pozbawione są tytułów, zawierają jedynie nazwiska autorów i rok wydania

10. W pracy brak jest spisu rysunków i tabel.

Powyższe uwagi merytoryczne i edycyjne nie umniejszają dużej wartości dysertacji. Uważam rozprawę doktorską za wartościową.

Ocena końcowa

Ocena przedstawionej do zaopiniowania rozprawy doktorskiej mgr inż. Jarosława Pura upoważnia mnie do stwierdzenia, że Autor dokonał właściwej analizy stanu zagadnienia i na tej podstawie trafnie sformułował cele rozprawy. Poprzez zaawansowane badania materiałowe oraz wnikliwą analizę cele zostały przez Doktoranta osiągnięte.

Podsumowując moją recenzję stwierdzam, że mgr inż. Jarosław Pura wykazał się dobrą znajomością przedmiotu badań. Udowodnił przy tym dobre przygotowanie merytoryczne, umiejętności wykorzystania metod, technik i narzędzi badawczych, zdolność do samodzielnego planowania i realizacji badań naukowych oraz ich analizy.

Recenzowana rozprawa doktorska może być przypisana do dyscypliny naukowej Inżynieria Materiałowa.

Wniosek

Przedłożona do zaopiniowania rozprawa doktorska mgr inż. Jarosława Pura pt. „Badanie mikrostruktury i właściwości pakietów siatek katalitycznych stosowanych w procesie utleniania amoniaku” spełnia wymagania ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki określonej w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn.zm.).

W związku z powyższym wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie mgr inż. Jarosława Pura do publicznej obrony przedłożonej rozprawy doktorskiej.



dr hab. inż. Krzysztof Żaba, prof. AGH