

Prof. dr hab. Stanisław Ledakowicz  
Katedra Inżynierii Bioprosesowej  
Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska  
Politechniki Łódzkiej  
ul. Wólczańska 213  
90 924 Łódź

Łódź, 18.05.2023

## RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Bartosza Moszowskiego

### OBNIŻENIE STĘŻENIA N<sub>2</sub>O W GAZACH WYLOTOWYCH Z INSTALACJI KWASU AZOTOWEGO

Promotor pracy:

dr hab. inż. Marcin Wilk

Promotor pomocniczy: dr hab. inż. Marek Inger

Rozprawa doktorska została przedstawiona do oceny Radzie Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej, ale ja mam problem z ustaleniem miejsca wykonania tej pracy, bowiem Doktorant umieścił na stronie tytułowej Politechnikę Wrocławską, gdzie jest prowadzony przewód doktorski, a w dole tej strony dodał jako miejsce Opole. Część eksperymentalna pracy została przeprowadzona w instalacji kwasu azotowego TKV w Grupie Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A., a skądinąd wiem, że Doktorant pracuje w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Nowych Syntez Chemicznych w Puławach, skąd pochodzą obaj promotorzy dr hab. inż. Marcin Wilk i promotor pomocniczy dr hab. inż. Marek Inger, obaj wybitni specjaliści w zakresie produkcji kwasu

azotowego. Przedmiotem recenzowanej pracy jest opracowanie technologii niskotemperaturowego rozkładu  $N_2O$ , który charakteryzuje się ok. 300 razy większym współczynnikiem globalnego ocieplenia GWP niż  $CO_2$ . Uważa się, że  $N_2O$  obok  $CO_2$  i  $CH_4$  za trzeci najważniejszy gaz cieplarniany a jego udział w globalnym efekcie szacuje się na 6%. Ze względu na stale rosnące ceny uprawnień do emisji gazów cieplarnianych i niszczenie warstwy ozonowej przez  $N_2O$  podjęcie tematyki redukcji tego gazu z instalacji kwasu azotowego, który jest największym jego emitentem w przemyśle chemicznym, uważam za w pełni uzasadnione. Zwłaszcza, że ze względu na przeprowadzenia badań w warunkach rzeczywistych w instalacji pilotowej z wykorzystaniem gazów resztkowych pochodzących z przemysłowej instalacji kwasu azotowego TKV w Zakładach Azotowych w Kędzierzynie, doktorat ten mógłby pretendować do doktoratu wdrożeniowego.

W literaturze przedmiotu bardzo dużo jest doświadczalnych prac poświęconych katalizatorom do zarówno nisko- jak i wysoko-temperaturowego rozkładu  $N_2O$ . Jednakże, stosunkowo niewiele jest prac poświęconych badaniom prowadzonych w warunkach rzeczywistych. Dlatego uważam za cenne skoncentrowanie badań na aspekcie praktycznym. Co prawda, Doktorant nie definiuje wyraźnie tezy pracy ale zakłada, „że uzyskane rezultaty będą stanowić podstawę do pierwszego polskiego wdrożenia niskotemperaturowego rozkładu  $N_2O$ ”.

Po wystarczającym przeglądzie literatury przedmiotu na 47 stronach pracy Doktorant sformułował wyraźnie główny cel pracy – „opracowanie założeń technologicznych do projektu węzła niskotemperaturowego rozkładu  $N_2O$  w instalacji kwasu azotowego TKV”, a kolejno przedstawił „następujące cele szczegółowe:

1. Projekt i budowa pilotowego reaktora demonstracyjnego, zlokalizowanego na boczniku instalacji kwasu azotowego TKV

2. Badania aktywności katalizatora  $K-Zn_{0,4}Co_{2,6}O_4/Al_2O_3$  w reaktorze pilotowym i wyznaczenie parametrów kinetycznych dla warunków rzeczywistych
3. Obliczenia symulacyjne niskotemperaturowego rozkładu  $N_2O$  i dobór reaktora
4. Analiza ekonomiczna efektywności wdrożenia niskotemperaturowego rozkładu  $N_2O$  w instalacji kwasu azotowego TKV

Na zakończenie przedstawiania celów pracy Doktorant stwierdza, że „Po wykonaniu powyższych celów osiągnięto 8 poziom gotowości technologicznej TRL dla zaproponowanego rozwiązania” - takie definitywne stwierdzenie nie powinno się znaleźć w tym miejscu pracy ale ewentualnie we wnioskach.

Zanim przejdę do omawiania realizacji poszczególnych celów pracy odniosę się do części literaturowej. Po wprowadzeniu dotyczącym tlenku azotu (I) jako gazu cieplarnianego, Doktorant omówił metody ograniczające emisję  $N_2O$ , dzieląc je na metody pierwotne i wtórne. W ramach metod wtórnych rozpatruje dwa mechanizmy zachodzących reakcji chemicznych: Langmuira-Hinshelwooda i Eley-Rideala. Niestety nie stosuje odpowiadającym tym mechanizmom modeli kinetycznych lecz tylko uproszczoną kinetykę pierwszego rzędu, pomijając opory dyfuzyjne, którym jednak dalej poświęca trochę uwagi przytaczając definicje modułów Thiele'go i Weisza. Podkreśla dalej rolę dyfuzji w porach katalizatora, zarówno molekularnej jak i dyfuzji Knudsen, przytaczając korelacje na binarne współczynniki dyfuzji i definicję efektywnego współczynnika dyfuzji. Świadczy to o tym, że Doktorant zdaje sobie w pewnej mierze sprawę z wpływu oporów dyfuzyjnych na szybkość procesu katalitycznego, jednakże w dalszych rozważaniach pomija zupełnie ten problem. Ponadto mam wątpliwości co do definicji modułu Weisza (co oznacza liczba 36 w mianowniku?), Autor nie podaje w Spisie symboli co oznacza  $\rho_p$  a także jednostek przy niektórych symbolach np. szybkościach reakcji, czy stałych szybkości reakcji, których nie ma w tym Spisie symboli. Dlaczego szybkości

reakcji  $-r$  pisane są ze znakiem ujemnym (równania 2.1, 2.2) a w równaniu 2.3 znak minus przy energii aktywacji jest za nisko umieszczony; także w równaniu 2.11  $j=1$  powinien być umieszczony poniżej znaku sumowania; a wymiar (jednostka) współczynnika dyfuzji molekularnej  $D_{ij}$ , str. 32 jest błędny - zamiast  $m/s$  powinno być  $m^2/s$ . Sporo miejsca Doktorant poświęcił technologii nisko-temperaturowej i stosowanym katalizatorom, co jest zrozumiałe w kontekście stosowanej metody.

Rozdział 3 poświęcony jest Materiałom i metodom badawczym, w którym Doktorant szczegółowo scharakteryzował dwie szarże wyprodukowanego w INS Łukasiewicz stosowanego katalizatora, m.in. parametry nośnika, którym był  $Al_2O_3$ , skład chemiczny, teksturę, właściwości mechaniczne oraz strukturę krystalograficzną, wyznaczoną metodą dyfraktometrii proszkowej XRD. Przebadał także aktywność katalizatorów w warunkach modelowych (w reaktorze o obj.  $30\text{ cm}^3$ ), w trybie temperaturowo programowanym. Szkoda, że nie wyznaczył parametrów kinetycznych reakcji w tym laboratoryjnym reaktorze. Ciekawe byłoby ich porównanie z wyznaczonymi stałymi szybkości reakcji w reaktorze instalacji pilotowej (demonstracyjnej). Reaktor demonstracyjny R-105, o objętości  $80\text{ dm}^3$  z dwoma wymiennymi koszami katalizatora, jeden o przepływie osiowym a drugi o przepływie promieniowym, został podłączony poprzez bocznik do instalacji TKV w Zakładach Azotowych Kędzierzyn S.A. Grupa Azoty. Przedstawione są szczegółowe rysunki i zdjęcia tego reaktora oraz węzeł całej instalacji DeNOx z reaktorem badawczym R-105. Podczas badań rejestrowane było stężenie  $N_2O$  na wlocie i wylocie z tego reaktora w trybie on-line.

Rozdział 4 obejmuje właściwą część badawczą z krótkim opisem badań i wynikami trzech serii pomiarów, w postaci tabelarycznej- Tabele 4.2 do 4.5 na 15 stronach, co można było zamieścić jako załącznik na końcu rozprawy. Dalej wyniki pomiarów przedstawione są w postaci wykresów w większości zależności stopnia przereagowania  $N_2O$  w funkcji temperatury i obciążenia katalizatora

GHSV (Gas Hourly Space Velocity). Dodatkowo zbadano wpływ obecności  $\text{NO}_x$  w strumieniu gazów resztkowych na stopień konwersji  $\text{N}_2\text{O}$ , potwierdzając jego znane z literatury negatywne oddziaływanie. Niestety brak jest powołania się na konkretną pozycję literaturową na str. 80. Wyniki pomiarów oporów przepływu (spadek ciśnienia w funkcji objętościowego natężenia przepływu gazów) są zgodne z oczekiwaniem, że przy przepływie radialnym są znacznie niższe opory przepływu niż podczas przepływu osiowego. Najwięcej zastrzeżeń mam do obliczeń parametrów kinetycznych, które właściwie należałoby nazwać pseudo-, czy quasi- kinetycznych, ponieważ nie wykluczono wpływu dyfuzji. Doktorant podaje w części literaturowej kryterium Weisza-Pratera, pokazuje jak liczyć efektywne współczynniki dyfuzji ale nie wykorzystuje tych wzorów. Z równania Arrheniusa Doktorant oblicza wartości czynnika przedwykładniczego i pozorną energię aktywacji (choć nie stosuje tego przymiotnika pozorna) dla wszystkich trzech serii pomiarowych. Wyniki zamieszczone w Tabeli 4.6 są zadziwiające. Jak to jest możliwe, żeby dla serii trzeciej, dla której osiągnięto najwyższe wartości szybkości reakcji, czynnik przedwykładniczy był 4 rzędy wielkości mniejszy niż dla serii pierwszej i drugiej, przy podobnych wartościach pozornych energii aktywacji? To wymaga wykazania przez Doktoranta prawidłowości tych danych poprzez obliczenie wartości eksperymentalnych stałych szybkości.

Ale największą herezję popełnił Doktorant w pierwszym zadaniu Rozdziału 5, na str. 87: "Zgodnie z równaniem kinetycznym reakcji pierwszego rzędu stała szybkości reakcji (równanie 2.3) dla danego katalizatora jest funkcją dwóch parametrów temperatury  $T$  i średniego czasu przebywania...." Stała szybkości reakcji chemicznej nie może zależeć od czasu; w równaniu 2.3 nie występuje czas przebywania, a Doktorant chyba miał na myśli stopień konwersji i jego zależność od obciążeniu katalizatora GHSV, które jest odwrotnie proporcjonalnie zależne od czasu przebywania – równanie 2.4. Oczekuję wyjaśnienia tego stwierdzenia, bądź przyznania się do błędu.

Rozdział 5 dotyczy przemysłowej implementacji technologii nisko-temperaturowego rozkładu  $N_2O$ . Analiza uzyskanych danych dotyczących zależności stopnia konwersji od względnej objętości katalizatora wydają się być poprawna ale prosiłbym aby Doktorant pokazał przykładowe obliczenia np. dla osiągnięcia tego 80% stopnia przereagowania  $N_2O$ . Doktorant stwierdza, że końcowa konwersja  $N_2O$  nie zależy od jego stężenia początkowego, powołując się na artykuł w Applied Catalysis B: Environmental, 70, 353-359, 2007, ale chciałbym zaznaczyć, że ta zależność została wykazana w tej pozycji literaturowej dla wysokich stężeń  $N_2O$  500-1500 ppm, gdy tymczasem w instalacji TKV stężenie  $N_2O$  w kominie wynosi 80-140ppm. Po przeanalizowaniu ograniczeń w lokalizacji nowego aparatu i możliwości technicznych zabudowy w instalacji TKV Doktorant zaproponował konkretne rozwiązanie polegające na modernizacji istniejącego reaktora R-104 poprzez wymianę istniejącego kosza do katalizatora na nowy o dwóch sektorach do  $deNO_x$  i  $deN_2O$ , co przy sumarycznej objętości złoża katalizatora do  $deN_2O$  -  $34,9 m^3$  ma zapewnić 90% konwersję  $N_2O$ . Przedstawione rysunki konstrukcyjne nowego reaktora R-104B i schemat PID zaproponowanego rozwiązania wydają się być technicznie bez zarzutu i są możliwe do wdrożenia.

Kolejno Autor przedstawia bilans masowo-ciepłny dla węzła redukcji  $NO_x$ , niskotemperaturowego rozkładu  $N_2O$  oraz rozprężania gazów resztkowych. Analizując wyniki zawarte w Tabelach 5.4 i 5.5 nie zauważam żadnych obliczeń dotyczących bilansu ciepła. Zazwyczaj przedstawia się zarówno bilanse masowe i cieplne w postaci wykresów Sankeya, co jest bardziej czytelne niż przedstawianie wyników w formie tabelarycznej. Doktorant nie komentuje wyników tych obliczeń „bilansu masowo-cieplnego” dla węzła redukcji  $NO_x$  i nisko-temperaturowego rozkładu  $N_2O$  oraz rozprężania gazów resztkowych, a takiego komentarza bym oczekiwał.

Ostatnim punktem realizacji celu pracy była analiza ekonomiczna efektywności wdrożenia nisko-temperaturowego rozkładu  $N_2O$  w instalacji kwasu

kwasu azotowego TKV. Doktorant wykazał opłacalność tej modernizacji, a wynik netto po wdrożeniu tej inwestycji już po upływie 1 roku ma przynieść 15 mln zł.

Recenzent nie ma praktycznie szans sprawdzenia poprawności wyników tych obliczeń w rozdziale 5, ale patrząc na reprezentowany przez Doktoranta warsztat inżynierski i biorąc pod uwagę kontrolę uzyskanych wyników przez opiekujących się Doktorantem promotorów myślę, że z dużym prawdopodobieństwem są one w absolutnym porządku. Tak więc z tego inżynierskiego punktu widzenia praca wydaje się być bez zastrzeżeń.

Praca jest napisana zwięźle poprawnym językiem chociaż nie zawsze klarownie. Recenzowana rozprawa składa się w sumie ze 128 stron i podzielona jest na pięć rozdziałów a oddzielną część stanowi Podsumowanie wraz z wnioskami i obszerny spis literatury liczący 205 pozycji. Niestety Doktorant nie ustrzegł się błędów, które wykazałem w trakcie omawiania realizacji celów pracy, które w całości przeprowadził.

Niezależnie od tych wątpliwości uważam, że recenzowana rozprawa jest przykładem dobrego i bardzo solidnego rzemiosła naukowego, uzyskane wyniki obliczeń i zaproponowanych konstrukcji reaktora świadczą o dużej dojrzałości inżynierskiej Doktoranta.

Powyższe uwagi nie umniejszają ogólnej wartości merytorycznej pracy, dyskusja wyników jest poprawna i w zasadzie wystarczająca. Autor rozprawy wykazał się niezbędną ogólną wiedzą teoretyczną a zwłaszcza jej praktyczną implementacją i umiejętnością jej wykorzystania w samodzielnym rozwiązywaniu postawionych przed nim celów.

W związku z tym wnoszę o dopuszczenie rozprawy doktorskiej mgr inż. Bartosza Moszowskiego do publicznej obrony, ponieważ moim zdaniem praca ta spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim.



Prof. dr hab. inż. Stanisław Ledakowicz