



Łukasiewicz

Institut
Nowych Syntez
Chemicznych

Puławy dn. 18 lipca 2023

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

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Huberta Rondudy**
zatytułowanej:

„Projektowanie oraz synteza nowych nośnikowych katalizatorów kobaltowych do syntezy amoniaku”

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

Praca doktorska **Pana mgr inż. Huberta Rondudy** poświęcona została opracowaniu nowoczesnego katalizatora do syntezy amoniaku, aktywniejszego od dotychczas powszechnie stosowanego w przemyśle katalizatora żelazowego. Badania nad katalizatorami do syntezy amoniaku prowadzone są od lat w zespole badawczym z Katedry Technologii Chemicznej Politechniki Warszawskiej, pod kierownictwem promotora niniejszej pracy doktorskiej prof. Wioletty Raróg-Pileckiej. Szeroko publikowane wyniki badań niewątpliwie świadczą o renomie zespołu badawczego.

Ze względu na fakt, że amoniak jest jednym z ważniejszych produktów syntezy chemicznej i stanowi podstawę współczesnego przemysłu nawozowego to badania o potencjale aplikacyjnym są ważne dla ewentualnego dalszego rozwoju tej gałęzi przemysłu chemicznego. Podjęty w ramach doktoratu temat jest moim zdaniem



aktualny, zwłaszcza w kontekście obecnie rozwijanego kierunku „zielony amoniak” czy obniżania energochłonności procesu.

Recenzowana praca oparta została głównie na cyklu siedmiu publikacji wieloautorskich powstałych w latach 2020-2023. Wszystkie publikacje opublikowane zostały w czasopiśmie umieszczonych na liście MEiN posiadających *Impact Factor (IF)*. We wszystkich publikacjach Doktorant jest pierwszym autorem. Udział w powstaniu artykułów został udokumentowany oświadczeniami wszystkich współautorów. Wynika nich znaczący, niebudzący wątpliwości wkład Doktoranta.

Wraz z cyklem publikacji przedstawiono, w formie zbliżonej do klasycznej rozprawy doktorskiej, przewodnik po publikacjach uzupełniony o cel pracy, podstawy teoretyczne dotyczące omawianego zagadnienia oraz spis bibliografii. Pracę podsumowują najważniejsze wnioski z wykonanych badań. Dodatkowo Doktorant umieścił streszczenie pracy w języku polskim i angielskim oraz swój życiorys naukowy.

W mojej opinii, od strony formalnej, recenzowana rozprawa spełnia warunki stawiane pracom doktorskim.

Nakreślona we wstępie motywacja podjęcia pracy odnosi się do jednoznacznie sformułowanego celu badawczego pracy, czyli opracowania nowoczesnego katalizatora syntezy amoniaku, który mógłby stanowić alternatywę stosowanego najczęściej w przemyśle katalizatora żelazowego, a tytuł rozprawy celnie oddaje jej zawartość. W uzupełnieniu celu badawczego Doktorant podał pięciopunktowy zakres zadań badawczych, prowadzący do osiągnięcia celu głównego.

Wstęp teoretyczny pracy (strony 21–51) zbiera syntetyczne informacje o procesie syntezy amoniaku oraz o stosowanych i będących przedmiotem badań w tym procesie katalizatorach. Ponadto w każdym z artykułów wchodzących w cykl publikacji zamieszczony jest wstęp teoretyczny powiązany z przedmiotem badań. Na szczególną uwagę zasługuje podrozdział pt. *Katalizatory nowej generacji*, w którym Doktorant przedstawił najnowsze kierunki badań nad modyfikacją katalizatorów syntezy amoniaku. Trafny dobór pozycji bibliograficznych (150 pozycji), dodatkowo rozszerzony o literaturę przywoływaną w publikacjach, których Doktorant jest współautorem uprawnia mnie do stwierdzenia, że posiada On wiedzę w obszarze katalizatorów syntezy amoniaku na odpowiednim dla doktoratu poziomie.

Część eksperymentalna rozprawy została opisana szczegółowo w siedmiu publikacjach. Na podkreślenie zasługuje, że wszystkie publikacje są spójne tematycznie, a wnioski wynikające z badań opisanych w publikacji stanowią punkt wyjścia do kolejnych badań prezentowanych w następnej publikacji. Pierwszym

etapem prac był dobór nośnika dla katalizatora kobaltowego. Punktem wyjścia przy opracowaniu było sprawdzenie potencjału w tej roli układu tlenek magnezu–tlenek metalu ziem rzadkich, a następnie określenie optymalnej ilości tlenków (stosunek molowy Mg/Ln). Po zoptymalizowaniu tego parametru przeanalizowano różne sposoby nanoszenia fazy aktywnej (mokra impregnacja, strącanie z osadzaniem, strącanie z osadzaniem w obecności mocznika) oraz zoptymalizowano ilość fazy aktywnej. Ostatni etap funkcjonalizacji katalizatora obejmował dobór promotora powierzchniowego. Wykonano badania porównując wpływ dwóch metali ziem alkalicznych: baru i wapnia na aktywność katalizatora. Określono optymalne stężenie promotora powierzchniowego. Podsumowaniem obranej ścieżki badawczej było porównanie aktywności opracowanego katalizatora z katalizatorem komercyjnym i wykazanie przewagi tego pierwszego.

Ogrom włożonej pracy prowadzącej do opracowania finalnej postaci katalizatora objawia się wykonaniem syntezy blisko 60 różnych próbek nośnika i katalizatora. Uwagę zwraca również bogaty wachlarz użytych metod charakterystyki fizykochemicznej nośników i katalizatorów, takich jak: sorpcja N₂, XRD, XPS, TPR, FTIR-DRIIFT, TPD-H₂, TPD-CO₂, SEM-EDX, TEM, STEM. Takie podejście umożliwiło uzyskanie kompleksowej charakterystyki badanych nośników i katalizatorów, a informacje z nich wynikające w pełni uzasadniają zastosowanie powyższych technik instrumentalnych. W mojej ocenie szczególną wartość podczas opracowania finalnej formuły katalizatora ma bezpośrednia weryfikacja uzyskanych efektów funkcjonalizacji katalizatora pomiarami aktywności na każdym etapie projektowania katalizatora.

Wysoka wartość merytoryczna badań oraz wynikające z nich wnioski nie podlegają dyskusji, a ich ocenę potwierdza fakt uzyskania pozytywnych recenzji i opublikowania ich w formie artykułów. Nadmienię jedynie, że wszystkie publikacje ukazały się w czołowych czasopismach naukowych, których *IF* mieścił się w zakresie 3,9–7,2. Cykl publikacji spaja przewodnik (strony 52–84), w którym Doktorant w spójny i zwięzły sposób opisuje obraną ścieżkę badawczą, cytując najistotniejsze wyniki badań zaczerpnięte z publikacji. W przewodniku po publikacjach Doktorant świadomie zrezygnował z opisu zastosowanych metod badawczych, jednak wystarczający opis stosowanych metod znajduje się w poszczególnych artykułach.

Esencję dyskusji uzyskanych wyników badań zawarto we wnioskach pracy (strony 84–85), które trafnie opisują zaobserwowane korelacje prowadzące do osiągnięcia celu głównego pracy.

Praca, moim zdaniem, wnosi wiele elementów nowości w rozwój badań katalizatorów syntezy amoniaku. Jest to przede wszystkim opracowanie nowatorskiej formuły katalizatora syntezy amoniaku. Innym elementem nowości było wyjaśnienie przyczyn różnicy efektu dodatku metali ziem alkalicznych (bar, wapń) na aktywność katalizatora.

Rozprawa pod względem edytorskim i graficznym została przygotowana starannie. Układ przewodnika po pracy jest przejrzysty. Drobne literówki, niewychwycone podczas korekty tekstu, są nieistotne.

Rozprawa doktorska niewątpliwie ma aspekt aplikacyjny, dlatego podczas publicznej obrony chciałbym poznać zdanie Doktoranta w następujących zagadnieniach:

- W jakiej ostatecznej formie (kształt, rozmiar) katalizatora powinien zostać zaimplementowany w reaktorze przemysłowym? Jaki wpływ będzie miała forma katalizatora na efektywność wykorzystania kształtki katalizatora i opory dyfuzji w procesie kontaktowym?
- Podczas produkcji katalizatora, na drodze mokrej impregnacji, istnieje ryzyko powstawania ścieków zawierających kobalt. Ze względu na obostrzenia, może to stanowić istotny problem dla produkcji katalizatora. W jaki sposób zamknąć obieg kobaltu w procesie produkcyjnym i tym samym uniknąć wytworzenia ścieków zawierających ten pierwiastek?.
- Doktorant wskazuje korzyści zastosowania katalizatora kobaltowego. Z jednej strony może to być zmniejszenie energochłonności procesu poprzez zastosowanie niższego ciśnienia w pętli syntezy, z drugiej zwiększenie szybkości reakcji w dolnej warstwie złoża, dla wysokiego stężenia amoniaku, poprzez zastąpienie nim części katalizatora żelazowego. Które z rozwiązań będzie korzystniejsze energetycznie?

Pan mgr inż. Hubert Ronduda jest współautorem 22 publikacji naukowych, przy czym aż 16 z nich dotyczy tematyki katalizatorów syntezy amoniaku. *Impact Factor* siedmiu publikacji wchodzących w skład cyklu jest wysoki i wynosi średnio 5,7, a sumaryczny *IF* wynoszący ponad 100 i *h-index* 9 całego dorobku jest imponujący.

Na podstawie przedłożonej do recenzji rozprawy doktorskiej stwierdzam, że Doktorant nabył umiejętność wykonania badań, opracowania i interpretacji wyników wykorzystujących wiele technik pomiarowych. Praca zawiera elementy nowości naukowej i według mnie spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami).

Wnioskuje do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej o **dopuszczenie mgr inż. Huberta Rondudy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Ze względu na wysoki poziom prac wchodzących w skład cyklu oraz dotychczasowy dorobek Doktoranta z pełnym przekonaniem wnioskuje także o **wyróżnienie pracy.**

Ingo Marka

