

prof. dr hab. inż. Zofia Lendzion-Bieluń,
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

Recenzja

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Huberta Rondudy zatytułowanej:
**„Projektowanie oraz synteza nowych nośnikowych katalizatorów
kobaltowych do syntezy amoniaku”**

wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Wioletty Raróg-Pileckiej, prof. uczelni
na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej
w dyscyplinie naukowej inżynieria chemiczna

Wybór tematyki pracy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Huberta Rondudy dotyczy poszukiwań nowych układów katalitycznych do syntezy amoniaku. Katalityczna reakcja syntezy, w której azot, główny składnik powietrza, ulega przemianie do amoniaku jest jedną z najważniejszych reakcji dla przemysłu chemicznego. Amoniak jest podstawowym surowcem przemysłu nawozowego a także doskonałym magazynem dla wodoru, który obecnie jest uważany jako „paliwo przyszłości” dla wielu gałęzi przemysłowych oraz motoryzacji. Wysoka energochłonność procesu syntezy amoniaku sprawia, że prace dotyczące optymalizacji warunków prowadzenia reakcji, w tym poszukiwania nowych katalizatorów lub modyfikacji już znanych, są ciągle prowadzone i aktualne szczególnie teraz w dobie światowego kryzysu energetycznego. Nośnikowe katalizatory, w których fazę aktywną stanowi kobalt, należą do stosunkowo nowych układów katalitycznych, które próbuje się zaimplementować w reakcji syntezy amoniaku w warunkach niższego ciśnienia i niższej temperatury.

W mojej ocenie tematyka pracy Pana mgr inż. Huberta Rondudy jest bardzo aktualna, posiada duży potencjał aplikacyjny i wpisuje się w dziedzinę nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Cel i zakres rozprawy

Celem badawczym pracy, określonym przez Autora rozprawy, było opracowanie efektywnego katalizatora syntezy amoniaku na bazie kobaltu na nośniku typu tlenek magnezu-tlenek metalu ziem rzadkich, którego aktywność będzie większa od powszechnie stosowanych w przemyśle katalizatorów żelazowych. Do realizacji celu głównego Doktorant określił 5 zadań badawczych:

1. opracowanie formuły nośnika,
2. opracowanie sposobu wprowadzania prekursora kobaltu na nośnik,
3. optymalizacja zawartości fazy aktywnej – kobaltu,
4. dobór promotora kobaltu z grupy metali ziem alkalicznych,
5. badania kinetyczne reakcji syntezy amoniaku – opracowany katalizator kobaltowy vs. stosowany w przemyśle katalizator żelazowy.

Cel i zakres zaplanowanych badań został jasno i dobrze sformułowany.

Struktura i strona edytorska rozprawy

Przedłożona do recenzji rozprawa ma formę spójnego tematycznie zbioru 7 artykułów, które zostały opublikowane w czasopismach naukowych indeksowanych przez Thomson Reuters Journal Citation Reports, takich jak *International Journal of Hydrogen Energy (P1 i P2)*, *Surface and Interfaces (P3)*, *Applied Catalysis, A (P4)*, *RSC Advances (P5 i P6)* oraz *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers (P7)*. Sumaryczny *Impact Factor* opublikowanych prac, wchodzących do spójnego tematycznie zbioru, wynosi 33,938. Publikacje wchodzące w skład monotematycznego cyklu prac są wieloautorskie (od 6 do 9 autorów). We wszystkich publikacjach Doktorant jest pierwszym autorem, w jednej jest dodatkowo autorem korespondencyjnym i pełnił wiodącą rolę w ich tworzeniu, co potwierdzają oświadczenia Doktoranta oraz współautorów poszczególnych prac.

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Huberta Rondudy rozpoczyna się od *streszczenia* napisanego w języku polskim i angielskim. Kolejno Autor zamieścił *zyciorys naukowy*, w którym zamieścił wykaz prac naukowych wchodzących w skład monotematycznego cyklu publikacji oraz wykaz dodatkowych osiągnięć związanych z realizacją rozprawy doktorskiej na które składają się: *pozostałe publikacje naukowe, wystąpienia i prezentacje posterowe na konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym, projekty badawcze, patenty i zgłoszenia patentowe, nagrody i wyróżnienia oraz wskaźniki bibliometryczne*. W dalszej części

rozprawy Doktorant przedstawił *wykaz skrótów, wstęp i cel pracy, wstęp teoretyczny, przewodnik po publikacjach, wnioski, bibliografię*, która obejmuje 150 pozycji literaturowych, *publikacje będące podstawą rozprawy doktorskiej oraz oświadczenia współautorów*.

Cała rozprawa doktorska liczy 241 stron. Struktura pracy jest przejrzysta i spójna, dobrze koreluje z koncepcją i zakresem wykonywanych badań. Pod względem redakcyjnym rozprawa doktorska przygotowana została bardzo starannie, a występujące w pracy usterki edytorskie są nieliczne (jak np. błędne cytowanie literatury na stronie 54 w podpisie rysunku 12) i nie umniejszają wartości pracy oraz nie wpływają na moją pozytywną opinię na temat poziomu naukowego recenzowanej rozprawy.

Podsumowując, zaprezentowana struktura i strona edytorska pracy w pełni odpowiada oczekiwaniom stawianym rozprawom doktorskim.

Ocena merytoryczna pracy

Tytuł rozprawy odpowiada zaprezentowanym wynikom badań. *Wstęp i cel pracy* jasno wprowadzają czytelnika do tematyki rozprawy oraz zakresu badań podjętych w pracy. Autor, na podstawie przeglądu literaturowego przedstawia: główne kierunki wykorzystania amoniaku, przemysłowe warunki procesu syntezy, rodzaj stosowanych przemysłowo katalizatorów i ich wady oraz dotychczasowe kierunki badań nad nowymi nośnikowymi katalizatorami syntezy amoniaku na bazie kobaltu. Na tej podstawie Doktorant określa cel i zakres zadań badawczych. *Wstęp teoretyczny* składa się z 3 rozdziałów, w których przedstawione zostały metody wiązania azotu atmosferycznego, postawy teoretyczne syntezy amoniaku wraz z opisem mechanizmu katalitycznej reakcji syntezy na katalizatorze żelazowym oraz rozdział *Kataliza i katalizatory syntezy amoniaku*. W tym ostatnim rozdziale wstępu teoretycznego Autor opisuje właściwości najpopularniejszych katalizatorów syntezy amoniaku: żelazowego, rutenowego i kobaltowego.

W podrozdziale 2.3.1 Doktorant opisuje powszechnie stosowany w instalacjach przemysłowych syntezy amoniaku katalizator żelazowy. Omawia sposób jego preparatyki, rodzaj stosowanych promotorów oraz ich rolę. Należy jednak zwrócić uwagę, że obecnie na rynku stosowane są katalizatory żelazowe, które otrzymuje się poprzez redukcję fazy magnetytowej lub wustytowej. Biorąc pod uwagę, iż rodzaj prekursora istotnie wpływa na właściwości katalityczne formy aktywnej, w mojej ocenie w podanej charakterystyce katalizatora żelazowego powinno to być uwzględnione w przedstawionym podrozdziale pracy. Wśród katalizatorów nieżelaznych Autor wyróżnił katalizatory nośnikowe na bazie rutenu i kobaltu. Katalizator rutenowy na nośniku węglowym został zastosowany w kilkunastu instalacjach syntezy amoniaku na świecie pracujących według technologii KAAP (z ang. Kellogg Advanced Ammonia Process). Autor przedstawia rodzaj i rolę nośników stosowanych

w układach katalitycznych z rutenem zwracając szczególną uwagę na rolę tlenku magnezu oraz tlenków metali ziem rzadkich. Przedstawia zależności pomiędzy rodzajem nośnika, promotorem, sposobem preparatyki a takimi parametrami jak powierzchnia właściwa, dyspersja fazy aktywnej, wielkość cząstek fazy aktywnej w korelacji z szybkością reakcji syntezy amoniaku.

Doktorant podobnej analizy dokonuje w stosunku do kobaltu, który przez długi okres badań był uważany jako jedynie dobry dodatek zwiększający aktywność katalizatora żelazowego. Jednak, jak wynika z dalszych badań, zastosowanie odpowiedniego nośnika oraz promotora może doprowadzić do katalizatora o aktywności wyższej niż katalizator żelazowy oraz mniej wrażliwego na obecność amoniaku.

Przegląd literaturowy Autor dysertacji kończy rozdziałem zatytułowanym *Katalizatory nowej generacji*, w którym przedstawia najnowsze wyniki badań dotyczące katalizatorów nośnikowych syntezy amoniaku. Przedstawiona analiza wskazuje, iż poprawę efektywności pracy katalizatorów nośnikowych, których przedstawicielem jest katalizator rutenowy na nośniku węglowym, próbuje się osiągnąć poprzez zastosowanie nowych formuł nośników typu tlenek magnezu modyfikowany tlenkami metali ziem rzadkich oraz zastąpienie drogiego rutenu kobaltem. Należy zauważyć, iż duży wkład w badania nad katalizatorami nośnikowymi zarówno na bazie rutenu jak i kobaltu ma zespół, w którym Doktorant wykonywał badania kierowany przez Panią prof. Wiolettę Raróg-Pilecką.

Część teoretyczna pracy stanowi czytelne wprowadzenie do tematyki rozprawy doktorskiej. Forma prezentacji danych literaturowych, świadczy o dobrym zapoznaniu się Doktoranta z opisywanym problemem. W mojej ocenie część literaturowa przedstawiona w rozprawie jest ściśle powiązana z tematem badań recenzowanej rozprawy i potwierdza słuszność postawionych celów badawczych.

Rozdział 3 rozprawy *Przewodnik po publikacjach* składa się z 5 podrozdziałów i liczy 30 stron. Należy podkreślić, że prezentowane wyniki przeszły już zarówno formalną, jak i merytoryczną ocenę przez niezależnych, międzynarodowych ekspertów powołanych przez edytorów czasopism w których zostały opublikowane.

Poszczególne podrozdziały, w których Doktorant przedstawia wybrane wyniki badań dotyczące tematu rozprawy, odpowiadają zadaniom badawczym, które zostały zaplanowane do realizacji. Biorąc pod uwagę, iż wyniki każdego zaplanowanego zadania badawczego zostały dokładnie opisane w opublikowanych pracach, Doktorant ograniczył się jedynie do przedstawienia najważniejszych osiągnięć w poszczególnych zadaniach badawczych. Uważam, że wyniki prezentowane w poszczególnych artykułach, wchodzących w skład cyklu publikacji monotematycznych, obejmują wszystkie zadania badawcze jakie zostały

zaplanowane do realizacji w ramach ocenianej rozprawy. Na szczególne podkreślenie zasługuje właściwy, bardzo przejrzysty plan przeprowadzonych eksperymentów. Doktorant wykazał również, iż potrafi dobrać odpowiednie techniki badawcze do charakterystyki badanych układów katalitycznych. W mojej ocenie na szczególne wyróżnienie zasługują techniki temperaturowo programowane (TPD-H₂, TPD-CO₂, TPD-N₂, TPSR N_{ads}+H₂), które zostały wykorzystane przez Doktoranta w pracy, ich zastosowanie pozwoliło na wnikliwą analizę właściwości badanych katalizatorów.

Za najważniejsze osiągnięcie naukowe rozprawy doktorskiej można uznać:

1. Optymalizację składu nośnika tlenek magnezu-tlenek metalu ziem rzadkich dla katalizatora kobaltowego. Doktorant wykazał, że Katalizatory na nośniku z mieszanych tlenków są bardziej aktywne od katalizatorów na nośniku z pojedynczych tlenków.
2. Znalezienie korelacji pomiędzy składem chemicznym nośnika i jego zasadowością a aktywnością katalizatora. W wyniku zwiększonej zasadowości powierzchni nośnika zaobserwowano wzrost aktywności katalizatorów kobaltowych w syntezie amoniaku.
3. Opracowanie metody wprowadzania fazy aktywnej na nośnik prowadzącej do optymalnej wielkości cząstek kobaltu oraz dyspersji gwarantujących wyższą aktywność. Autor pracy stwierdził, że katalizator otrzymany metodą impregnacji mokrej wykazywał od 3- do 8-krotnie większą szybkość reakcji względem katalizatorów otrzymanych metodami strącania na nośniku.
4. Znalezienie korelacji pomiędzy ilością, wielkością cząstek kobaltu oraz jego właściwościami chemisorpcyjnymi a w konsekwencji aktywnością katalizatorów.
5. Dobór rodzaju i ilości właściwego promotora z grupy metali ziem alkalicznych.

Efektym finalnym pracy było osiągnięcie celu głównego rozprawy polegającego na opracowaniu formuły katalizatora kobaltowego promowanego barem na nośniku z mieszanych tlenków magnezu i lantanu na którym szybkość reakcji syntezy amoniaku jest dużo większa względem przemysłowego katalizatora żelazowego

Uważam, że opis i dyskusja badań własnych zostały przedstawione w jasny i logiczny sposób. Autor rozprawy doktorskiej jasno określił zagadnienia naukowe, które stanowiły cel pracy, a otrzymane w niej wyniki i ich interpretacja poszerzają stan wiedzy na temat katalizatorów kobaltowych na nośniku zbudowanym z tlenku magnezu z dodatkiem tlenku metalu ziem rzadkich aktywnych w reakcji syntezy amoniaku i wpływają na rozwój dyscypliny naukowej inżynieria chemiczna.

Poniżej przedstawiam kilka zagadnień w formie pytań do dalszej dyskusji w trakcie obrony:

- z opisu warunków pomiaru aktywności trudno jest stwierdzić w jakiej formie były testowane katalizatory podczas testów aktywności czy był to proszek czy granule? jaki był rozmiar ziaren?
- czy były przeprowadzane próby formowania katalizatora?
- czy były przeprowadzane testy wytrzymałościowe oraz badana ścieralność otrzymanych katalizatorów?

We wnioskach pkt. 9 Doktorant pisze: „Ocena właściwości opracowanego katalizatora kobaltowego, tj. aktywności, stabilności termicznej, kosztu wytwarzania i metod recyklingu wskazuje na duży potencjał aplikacyjny. Obiecującym rozwiązaniem wydaje się być zastosowanie opracowanego katalizatora kobaltowego jako uzupełnienia dla katalizatora żelazowego w dolnej warstwie złoża katalitycznego, pracującego w zakresie wysokiego stężenia amoniaku w mieszaninie reakcyjnej, gdzie aktywność kontaktu żelazowego jest niska.” Po przeczytaniu powyższego cytatu pojawia się pytanie, dlaczego Doktorant uważa, iż opracowany katalizator mógłby być zastosowany tylko jako uzupełnienie dla katalizatora żelazowego w reaktorze syntezy amoniaku a nie zastąpić w całości katalizator żelazowy?

Na zakończenie chciałabym się odnieść do dorobku naukowego Doktoranta. Na ogólny dorobek Autora ocenianej rozprawy składa się łącznie 22 publikacje z listy Journal of Citation Report (JCR), w tym w 11 jest pierwszym autorem, dodatkowo w 3 autorem korespondencyjnym, łączny Impact Factor opublikowanych prac wynosi 101,407. Jest współautorem 2 patentów i 2 zgłoszeń patentowych. Wyniki swojej pracy prezentował na licznych konferencjach krajowych i międzynarodowych w formie prezentacji posterowych oraz prezentacji ustnych. Poza tym Doktorant bardzo aktywnie pracował jako wykonawca w 11 różnych projektach badawczych. Uważam, że Doktorant podczas realizacji badań związanych z rozprawą doktorską wykazał się dużą aktywnością a Jego dorobek naukowy znacznie przewyższa wymagania stawiane osobom ubiegającym się o stopień naukowy doktora.

Wniosek końcowy

Oceniając przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską uważam, iż mgr inż. Hubert Rondudy przeprowadził oryginalne badania, które poprawnie zaplanował oraz w pełni zrealizował, a interpretacja uzyskanych wyników, forma ich przedstawienia oraz rzeczowa i wnikliwa analiza, świadczą o wysokich kompetencjach naukowo-badawczych Autora rozprawy i są niewątpliwie dowodem o Jego przygotowaniu do prowadzenia badań naukowych.

Z przekonaniem stwierdzam, że przedstawiona rozprawa doktorska w formie cyklu monotematycznych prac nt. „Projektowanie oraz synteza nowych nośnikowych katalizatorów kobaltowych do syntezy amoniaku” autorstwa Pana mgr inż. Huberta Rondudy, spełnia ustawowe i zwyczajowe warunki stawiane rozprawom doktorskim

określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r., dlatego też wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Huberta Rondudy do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Biorąc pod uwagę zakres, poziom oraz istotne znaczenie wykonanych badań uważam, iż oceniana rozprawa doktorska wyraźnie przewyższa przeciętne wymagania stawiane rozprawom doktorskim w dyscyplinie inżynieria chemiczna co upoważnia mnie do wniesienia wniosku o wyróżnienie niniejszej pracy doktorskiej. Podstawą do wnioskowania o wyróżnienie recenzowanej dysertacji jest fakt, że wyniki uzyskane w badaniach realizowanych w ramach przygotowania rozprawy doktorskiej zostały opublikowane w formie 7 artykułów w czasopismach z listy JCR o sumarycznym IF = 33,938 zamieszczonych w wykazie MNiSW a łączna liczba punktów za te publikacje przekracza 150. Ponadto praca dotyczy problematyki ważnej i bardzo aktualnej, obok istotnego aspektu poznawczego i zawartych nowości naukowych, ma znaczenie praktyczne.

