

dr hab. Anna Śrębowata, prof. IChF  
Instytut Chemii Fizycznej PAN  
ul. Kasprzaka 44/52  
01-224 Warszawa  
e-mail: asrebowata@ichf.edu.pl  
tel. +(48 22) 343 3320

Warszawa, 27 lipca 2023 r.

**R E C E N Z J A**

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

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

wykonanej w Katedrze Technologii Chemicznej

Wydziału Chemicznego

Politechniki Warszawskiej

promotor pracy: **dr hab. inż. Wioletta Raróg–Pilecka, prof. uczelni**

Podstawą opracowania opinii jest uchwała RNDICh.5-10.2023 Rady Naukowej Dyscypliny *Inżynieria Chemiczna* z dn. 23 maja 2023 roku. Recenzja została opracowana według wymagań określonych w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce w oparciu o przedstawioną dokumentację otrzymaną dnia 6 czerwca 2023 r.

Chociaż proces syntezy amoniaku prowadzony jest na skalę przemysłową od wielu lat i ciągle udoskonalany, nadal prowadzi się go pod wysokim ciśnieniem 15–30 MPa i w wysokiej temperaturze 400–500°C, w wyniku czego należy on do szczególnie energochłonnych.

W związku z tym, istnieje potrzeba obniżenia energochłonności procesu, a głównym celem badaczy jest opracowanie nowych, lub modyfikacja obecnie używanych katalizatorów syntezy amoniaku, które pozwolą na prowadzenie reakcji pod niższym ciśnieniem i w niższej temperaturze.

Zatem tematyka rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Huberta Rondudy jest niezwykle ważna i mieści się w głównym nurcie prac badawczych poświęconych poszukiwaniu nowoczesnych, skutecznych i stabilnych katalizatorów syntezy amoniaku.

### **Ocena formalna pracy**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została przygotowana w formie zbioru siedmiu tematycznie spójnych artykułów opublikowanych w latach 2020-2023 w renomowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym, w tym dwóch prac w International Journal of Hydrogen Energy, dwóch prac w RSC Advances, jednej w Surf. Interfaces, jednej w Applied Catalysis A: General i jednej Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.

Współczynnik oddziaływania wymienionych czasopism jest wysoki i zawiera się w zakresie od 3,9 dla RSC Advances do 7,2 dla International Journal of Hydrogen Energy. Przy czym, sumaryczny IF dla siedmiu artykułów wynosi 39,6, co daje wysoki średni IF = 5,657. We wszystkich publikacjach Doktorant jest pierwszym autorem.

Układ dysertacji jest intuicyjny i logiczny. Praca zawiera 241 ponumerowanych stron, podzielonych na 4 główne rozdziały oraz nienumerowane rozdziały obejmujące życiorys naukowy Doktoranta, wykaz skrótów, a także bibliografię, publikacje będące podstawą rozprawy doktorskiej oraz oświadczenia współautorów.

We wstępie teoretycznym, Doktorant stworzył ciekawy rys historyczny syntezy amoniaku. Zamieścił także podstawowe informacje dotyczące aktualnego stanu wiedzy na temat syntezy amoniaku, w tym zobrazował schemat instalacji, przybliżył mechanizm reakcji, podał warunki syntezy amoniaku na skalę przemysłową, a także dokonał przeglądu katalizatorów. Szczególną uwagę poświęcił katalizatorom na bazie żelaza, rutenu i kobaltu. Na kolejnych stronach pracy został przedyskutowany wpływ domieszkowania katalizatora żelazowego promotorami strukturalnymi i elektronowymi na powierzchnię właściwą, redukowalność i aktywność katalityczną układów opartych na bazie tego metalu. Opis ten jest jednak bardzo ogólny. Zabrakło mi w tym miejscu np. tabeli zawierającej konkretne dane dotyczące rodzaju katalizatora, warunków reakcji, czy aktywności, jak to zostało ujęte

w rozdziałach dotyczących katalizatorów na bazie rutenu i kobaltu. Przegląd literaturowy zamyka rozdział zawierający dane dotyczące katalizatorów nowej generacji, między innymi układów na osnowie perowskitów oraz tlenków mieszanych jak np. tlenek magnezu – tlenek metalu ziem rzadkich. Tym samym rozdział ten wprowadza w tematykę podjętą w rozprawie doktorskiej, a dotyczącą opracowania katalizatorów kobaltowych opartych na nośniku typu tlenek magnezu-tlenek metalu ziem rzadkich, o aktywności większej od powszechnie stosowanych w przemyśle katalizatorów żelazowych.

Rozdział 3 stanowi „Przewodnik po publikacjach”, w którym Autor zawarł krótkie wyjaśnienia dotyczące konstrukcji dalszej części rozprawy, a także główny cel pracy i 5 szczegółowych zadań badawczych niezbędnych do jego osiągnięcia. Doktorant zastrzegł także, że ze względu na bardzo obszerny materiał doświadczalny, obejmujący syntezę i charakterystykę metodami fizykochemicznymi 19 materiałów nośnikowych i 40 katalizatorów, w pracy przedstawiono tylko najważniejsze wyniki, które w opinii Autora są kluczowe do zilustrowania istoty poszczególnych zadań. Na kolejnych stronach rozprawy Pan mgr inż. Hubert Ronduda przedstawił scenariusz przyczynowo – skutkowy kolejnych etapów prac badawczych, wyjaśniając skrupulatnie argumentację dla podejmowanych decyzji na poszczególnych etapach prac badawczych jak np.

- wyeliminowanie w początkowej fazie badań nośnika z tlenku mieszanego zawierającego tlenek magnezu - tlenek europu,
- wyselekcjonowanie układów o największej gęstości centrów zasadowych, a jednocześnie największej dyspersji cząstek kobaltu na nośniku z tlenków mieszanych,
- wyselekcjonowanie tlenku mieszanego  $MgO-La_2O_3$  o stosunku molowym magnezu do lantanu wynoszącym 7, jako gwarantującego najwyższą aktywność katalizatorów kobaltowych w reakcji syntezy amoniaku,
- wyselekcjonowanie impregnacji mokrej jako metody syntezy gwarantującej optymalne właściwości fizykochemiczne katalizatora kobaltowego, kluczowe dla zapewnienia wysokiej aktywności badanych układów,
- ustalenie optymalnego loadingu fazy metalicznej (40% wag Co),
- ustalenie, że domieszkowanie barem ma pozytywny wpływ na aktywność katalizatora

kobaltowego osadzonego na tlenku mieszanym,

- finalnie, ustalenie optymalnego składu katalizatora i porównanie właściwości katalitycznych najlepszego katalizatora opracowanego w ramach pracy z katalizatorem żelazowym stosowanym na skalę przemysłową.

Tę część pracy zamyka podrozdział zawierający wnioski oraz obszerna, bo licząca 150 pozycji literaturowych bibliografia. Następnie Autor wymienił wszystkie publikacje stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej oraz załączył wymienione w spisie artykuły. Na ostatnich stronach pracy znajdują się oświadczenia współautorów wszystkich artykułów stanowiących podstawę przedstawionej do recenzji pracy.

### **Ocena merytoryczna pracy**

Z całą stanowczością należy podkreślić, że tematyka recenzowanej rozprawy jest niezwykle aktualna, i to w wymiarze ogólnościowym. Wnosi wiele nowych elementów do wiedzy o nowatorskich układach katalitycznych dedykowanych do syntezy amoniaku. Cel pracy został niezwykle trafnie sformułowany i osiągnięty poprzez realizację dobrze zaplanowanych i przemyślanych zadań badawczych.

Chociaż prace P1-P7 są wieloautorskie (od 6 do 9 Współautorów), to z załączonych deklaracji wyraźnie wynika, że Pan mgr inż. Hubert Ronduda brał istotny udział w ich powstawaniu. Doktorant wykonał samodzielnie lub partycypował w opracowaniu koncepcji i metodologii badawczej, syntezie nowych materiałów katalitycznych, badaniach termogravimetrycznych i sorpcyjnych, badaniach aktywności katalitycznej. Analizował i interpretował uzyskane wyniki, przygotowywał manuskrypty, wysyłał je do wydawców czasopism i brał udział w przygotowaniu odpowiedzi na recenzje.

Reasumując, Doktorant wykazał się dużą umiejętnością projektowania i prowadzenia złożonych badań, co w efekcie pozwoliło na sformułowanie ważnych, z naukowego punktu widzenia, korelacji, a także ważnych uogólnień i wniosków, do których w szczególności należy:

- ustalenie, że zastosowanie tlenków mieszanych jako nośników fazy aktywnej gwarantuje lepszą aktywność niż katalizatorów opartych na pojedynczych



**IChF**

Instytut Chemii Fizycznej PAN

tlenkach,

- ustalenie wpływu zasadowości nośnika na właściwości katalizatora oraz optymalnego stosunku Mg/Metal ziem rzadkich zapewniającego wysoką aktywność i stabilność termiczną badanych układów katalitycznych,
- ustalenie zależności pomiędzy strukturą, morfologią, składem katalizatorów, a reaktywnością układów opartych na tlenkach mieszanych MgO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- finalnie, opracowanie katalizatora konkurencyjnego dla obecnie stosowanego katalizatora żelazowego.

Na podkreślenie zasługuje również rzetelność i dokładność w prowadzeniu badań mających na celu osiągnięcie założeń pracy. Materiał zawarty w każdej, z włączonych do cyklu (P1-P7), publikacji jest bardzo obszerny, kompleksowy, a uzyskane wyniki wnikliwie zanalizowane i zinterpretowane. Pan mgr inż. Hubert Ronduda udowodnił, że ma predyspozycje wytrawnego naukowca.

Praca praktycznie nie ma słabych stron. Została przygotowana niezwykle starannie, a jej lektura jest klarowna, całkowicie zrozumiała w przekazie i czyta się ją z ogromną przyjemnością. Z obowiązku recenzenta muszę jedynie zaznaczyć, że w tekście stanowiącym wprowadzenie do zbioru publikacji pojawiły się pewne pojedyncze niezręczności językowe i stylistyczne. Podczas lektury pracy nasunęło mi się także kilka pytań i komentarzy:

- *.”(str 69) Doktorant stwierdził, że „...istnieje ścisły związek pomiędzy wielkością cząstek kobaltu a ich postacią krystaliczną. Większe cząstki kobaltu (>40 nm) mają tendencje do krystalizacji w formie heksagonalnej, podczas gdy mniejsze cząstki (<20 nm) w formie regularnej. Wiedząc że aktywność pojedynczego centrum aktywnego kobaltu w formie heksagonalnej jest 2-krotnie większa niż kobaltu w formie regularnej, można przypuszczać, że jego forma krystaliczna miała wpływ na własności chemisorpcyjne i aktywność badanych katalizatorów”.* Jednakże wartości przedstawione w Tabeli 20 sugerują obecność cząstek kobaltu o wielkości nie przekraczającej 10 nm. Na kolejnych stronach pracy Autor postuluje powstawanie cząstek o regularnych kształtach. Czy badania metodą mikroskopii elektronowej potwierdziły lub wykluczyły aby metoda impregnacji mokrej prowadziła do powstania



**IChF**

Instytut Chemii Fizycznej PAN

nanocząstek kobaltu silnie niehomogenicznych w swej wielkości, w tym również pojedynczych nanocząstek o wielkości  $>40$  nm?

- Na stronie 81 Autor napisał „*Stwierdzono bowiem, że bar zlokalizowany był w bliskim sąsiedztwie atomów kobaltu. Zwiększyło to efektywność transferu elektronów od  $Ba^{2+}$  z  $BaO$  do sąsiadujących atomów kobaltu, wywołując lokalny wzrost gęstości. Był to czynnik odpowiedzialny za znaczący wzrost aktywności pojedynczego miejsca aktywnego*” Bar w swej naturze jest pierwiastkiem dwuwartościowym. Czy Doktorant dopuszcza możliwość transferu elektronów z  $Ba^{2+}$  z podpowłoki 5p do kobaltu?
- Autor stwierdził bardzo korzystny wpływ dodatku baru na właściwości katalityczne układów kobaltowych. Czy wykonano badania katalityczne dla monometalicznego katalizatora barowego osadzonego na tlenku mieszanym tlenek magnezu- tlenek lantanu?
- Doktorant posługuje się wartością TOF dla zobrazowania aktywności badanych katalizatorów, ale nie znalazłam wzoru stosowanego do obliczeń.

Jednakże wymienione powyżej zapytania i komentarze wynikają z ciekawości i w żadnym stopniu nie umniejszają wysokiego poziomu pracy.

Oceniając całość dotychczasowych dokonań naukowych Pana mgr inż. Huberta Rondudy pragnę podkreślić, że dorobek naukowy jest imponujący i obejmuje łącznie 22 publikacje w renomowanych czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej, o sumarycznym  $IF=101,407$ . Bogaty ilościowo i jakościowo dorobek naukowy, był zaprezentowany również w formie wystąpień ustnych i posterowych podczas konferencji krajowych i międzynarodowych (w sumie 22 prezentacje).

Na podkreślenie zasługuje również fakt, że Doktorant był wykonawcą w 11 projektach naukowych. Ponadto jest współautorem 2 patentów i dwóch zgłoszeń patentowych, laureatem nagród, wyróżnień i stypendium, do których zalicza się min. nagrodę zespołową I-go stopnia Rektora PW za osiągnięcia naukowe w roku akademickim 2020/2021, czy też stypendium Funduszu Stypendialnego im. Adama i Haliny Stepkowskich Fundacji Politechniki Warszawskiej za osiągnięcia naukowe w roku akademickim 2018/2019.



**ICChF**

Instytut Chemii Fizycznej PAN

Reasumując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa spełnia wszelkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim i Kandydatom w art. 187 ustawy z dnia 20lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.

Dlatego wnoszę o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoką wartość przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej, dojrzałość w formułowaniu hipotez badawczych, a także obszerny zakres prac, dużą wnikliwość i rzetelność Doktoranta w prowadzeniu pracy naukowej, a także niezwykle bogaty ogólny dorobek naukowy Pana mgr inż. Huberta Rondudy wnioskuję o wyróżnienie pracy.