

Dr hab. inż. Joanna Pawłat
Zemborzyce Podleśne 123A
20-515 Lublin
Tel.: 514907373
E-mail: j.pawlat@pollub.pl

Lublin, 25.11.2022 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Joanny Woroszył-Wojno

Tytuł rozprawy doktorskiej:

**„Badania rozkładu toluenu jako modelowego imitatora substancji smolistych
powstających w procesie zgazowania biomasy,
w układzie plazmowym i plazmowo-katalitycznym”**

Niniejszą recenzję wykonałam na prośbę Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej, Pana Prof. dr hab. inż. Tomasza Sosnowskiego.

Recenzję sporządziłam na podstawie przepisów dotyczących postępowania w przewodzie doktorskim, a w szczególności art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2022 r. poz. 574 z późniejszymi zmianami) a także wcześniejszych aktów prawnych m.in. art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami), w brzmieniu ustalonym ustawą z dnia 18 marca 2011 r. (Dz. U. Nr 84, poz. 455 z późniejszymi zmianami), oraz zgodnie z rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 22 września 2011 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. Nr 204, poz. 1200), Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora i komunikatów innych powiązanych organów.

Do zrecenzowania przedstawiono mi rozprawę doktorską mgr inż. Joanny Woroszył-Wojno pt. „Badania rozkładu toluenu jako modelowego imitatora substancji smolistych powstających w procesie zgazowania biomasy, w układzie plazmowym i plazmowo-katalitycznym”. Promotorem pracy jest Pan prof. dr hab. inż. Krzysztof Krawczyk zaś Promotorem pomocniczym jest Pan dr hab. inż. Michał Młotek.

1 . Ocena rozprawy doktorskiej

Podczas swej pracy naukowej Kandydatka podjęła tematykę związaną z oczyszczaniem gazu ze smół, jakie mogą powstawać w trakcie zgazowania biomasy. Udział biomasy w miksie energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych jest znaczący, a jej wykorzystanie zwłaszcza lokalnie, ze źródeł odpadowych jest ważnym elementem strategii dekarbonizacyjnej. Dlatego podjętą tematykę uważam za niezwykle ważną, aktualną, o wysokim potencjale aplikacyjnym, zwłaszcza, że badania były prowadzone przy wysokich natężeniach przepływu gazu.

Podstawą rozprawy jest 6 artykułów naukowych [A1-A6] indeksowanych w JCR o łącznym IF=20,554. W związku z tym, że artykuły są wieloautorskie, komplementarną częścią pracy są oświadczenia członków zespołu o wkładzie pracy. W oświadczeniach nie ma wprowadzić udziałów procentowych ale widoczny jest istoty wkład mgr inż. Joanny Woroszył-Wojno w ich powstanie.

W przedstawionej rozprawie mgr inż. Joanna Woroszył-Wojno nakreśliła cel i zakres prowadzonych prac badawczych. Głównym celem było poznanie mechanizmu rozkładu zanieczyszczeń, w tym przypadku toluenu przy zastosowaniu dwu układów: plazmowego i plazmowo-katalitycznego. Kandydatka dokonała wieloparametrowej analizy określając wpływ takich czynników jak rodzaj i skład katalizatora, parametry wyładowania elektrycznego, skład i natężenie przepływu gazu na rozkład toluenu jako imitatora substancji smolistych. Badała również stabilność katalizatorów w układzie plazmowo- katalitycznym oraz wpływ obu układów wyładowczych na wartość opałową gazu po rozkładzie toluenu.

W części wprowadzającej Autorka zwięźle opisuje potencjał biomasy jako źródła energii odnawialnej. Podaje również podstawowe wiadomości dotyczące procesu pirolizy, warunków jej prowadzenia, zachodzących reakcji i ich produktów. Zawartość produktów smolistych w gazie po zgazowaniu biomasy wymusza jego oczyszczanie przed użyciem.

Suche i mokre metody fizyczne oraz chemiczne sposoby oczyszczania gazu wraz omówieniem potencjalnych materiałów katalitycznych zostają zwięźle przedstawione przez Kandydatkę przed przedstawieniem możliwości oczyszczania gazu w oparciu o reaktory plazmowe. W kolejnej części Kandydatka przedstawia podstawowe informacje dotyczące zjawiska plazmy, sposoby jej generowania, szczególną uwagę poświęca reaktorom z wyładowaniem ślizgowym oraz dobrym rezultatom uzyskiwanym w skojarzeniu wyładowania ślizgowego i katalizatora niklowego.

Najcenniejszą częścią pracy oprócz przedmiotowych artykułów jest Autoreferat w języku polskim (33 strony) mgr inż. Joanny Woroszył-Wojno, przedstawiający w sposób syntetyczny wyniki badań własnych oraz odnoszący się do zamieszczonego w rozprawie cyklu powiązanych tematycznie publikacji, które stanowią trzon rozprawy doktorskiej. Autoreferat prezentuje główne wnioski wynikające z prowadzonych dotychczas badań, opatrzone go spisem literatury złożonym z 140 pozycji.

W metodologii prowadzenia badań Autorka przybliży zastosowany trójelektrodowy reaktor ze ślizgającym się łukiem oraz złożem katalitycznym umieszczonym ponad elektrodami, opisuje sposób podania gazu procesowego oraz pomiaru temperatury.

Do analizy jakościowej i ilościowej poszczególnych komponentów gazu zastosowano wyrafinowaną chromatografię gazową, również w skojarzeniu ze spektrometrią mas. Do oceny powierzchni katalizatora Doktorantka zastosowała spektrometr fluorescencji rentgenowskiej, dyfraktometr i promieniowanie CuK/alfa oraz skaningowy mikroskop elektronowy sprzężony ze spektrometrem rentgenowskim z dyspersją energii. Powierzchnię właściwą oznaczono za pomocą izotermy Brunauera, Emmetta i Tellera (BET). Pod względem zastosowanych technik badawczych warsztat Kandydatki jest satysfakcjonujący.

W kolejnej części opisano zastosowane katalizatory niklowe, zarówno zmodyfikowane katalizatory przemysłowe (badane w publikacjach [A1-A3]) jak i wytworzone przez Doktorantkę, o różnych procentowych zawartościach niklu (od 5% do 15% wagowych), które zostały opisane w publikacjach [A4 i A5], które stanowią bardzo cenne pozycje w jej dorobku. W publikacji [A6] opisano wyniki badań w układzie plazmowo-katalitycznym z zastosowaniem katalizatorów niklowych o strukturze plastra miodu opracowanych na Wydziale Nowych Technologii i Chemii WAT.

Wyładowanie ślizgowe zastosowano do rozkładu imitatora toluenu przy natężeniach 1 i 1,5 Nm³ w zależności od stężeń początkowych wybranego imitatora smół oraz mocy wyładowania. Zgodnie z oczekiwaniami stopień przemiany wzrastał wraz ze wzrostem mocy wyładowania zwłaszcza dla niższego z przepływów. Wyniki badań, które Kandydatka zawarła w publikacjach [A1-A2] wskazują, że końcowe wartości stężeń toluenu wciąż są zbyt wysokie by gaz po obróbce wyładowaniem ślizgowym można było przeznaczyć do zastosowania w turbinach i silnikach spalinowych. Zaproponowano do tych zastosowań układy plazmowo-katalityczne.

W swych publikacjach Kandydatka eksploruje kolejne możliwości oferowane przez katalizatory nikielowe w postaci utlenionej [A3-A5], zredukowanej [A2, A4-A6] oraz mieszanej [A1]. Zastosowanie układu plazmowo-katalitycznego pozwala na uzyskanie wyższych stopni przemiany toluenu aniżeli w przypadku zastosowania osobnych układów plazmowego i katalitycznego. Istotnym problemem w przypadku katalizatorów jest utrzymanie ich długotrwałej aktywności, wysoka powierzchni właściwa i stały dostęp do centrów aktywnych na tej powierzchni. Wysoka temperatura procesu, zależna m.in. od mocy wyładowań, rodzaju katalizatora, przepływu i składu gazu sprzyja zwiększeniu stopnia przemiany. Redukcja tlenku nikielu na powierzchni katalizatora wpływa zdecydowanie pozytywnie na stopień przemiany toluenu ze względu na większą aktywność nikielu metalicznego w tym procesie. Optymalizacja składu chemicznego katalizatora wymaga wielu wysiłków np. pomimo obecności wielu centrów aktywnych na powierzchni katalizatora ma miejsce fizyczna blokada dostępu do nich ze względu na obecność depozytów węglowych co opisano w publikacji [A5]. Jako jedną z przyczyn Kandydatka wskazała obniżoną wartość nikielu w stosunku do nośnika katalizatora opartego o Ca, jednak Katalizatory międzymetaliczne takie jak Ni₃Al, również były potencjalnie narażone na powstawanie takiego depozytu o czym świadczyła obecność nanowłókien na ich powierzchni po obróbce gazu [A6].

Należy oczekiwać, że komponenty gazu otrzymanego z biomasy o zmiennym składzie będą się zmieniać w pewnych granicach. W swych pracach z układami plazmowo-katalitycznymi mgr inż. Joanna Woroszył-Wojno obserwowała korzystny wpływ zawartości wodoru w gazie na stopień przemiany toluenu zwłaszcza dla katalizatorów o dużej dostępności centrów aktywnych lub przyspieszających reakcje metanizacji [A1, A4-A6]. Otrzymywane produkty pośrednie obróbki i osiągnięte wartości opałowe gazów były zależne

od użytego katalizatora. Wartości opałowe były z reguły wyższe niż przed obróbką, najwyższe wartości otrzymano podczas wykorzystania katalizatora w formie zredukowanej [A2].

Ważnym krokiem jest podjęcie się przez Kandydatkę przyczynków do opracowania mechanizmu rozkładu toluenu na podstawie przeprowadzonych pomiarów stabilnych produktów reakcji w układach plazmowo-katalitycznych [zwłaszcza w publikacjach A4-A5]. Zdaję sobie w pełni sprawę ze stopnia komplikacji jednak, co bardzo istotne, wskazano kierunki możliwych przemian, dając podstawę do dalszego zgłębiania tej problematyki w miarę rozwoju możliwości metrologiczno-aparaturowych.

Prowadzone dotychczas przez Doktorantkę badania wskazują, że osiągnięcie wysokiego 99% stopnia konwersji imitatora substancji smolistych-toluenu jest możliwe w układach plazmowo katalitycznych z katalizatorem niklowym w formie zredukowanej. Daje to perspektywę zastosowania tak przygotowanego gazu ze zgazowania biomasy w silnikach spalinowych i turbinach. W mojej opinii mgr inż. Joanna Woroszył-Wojno osiągnęła postawione sobie w pracy doktorskiej cele.

Uwagi:

Zabrakło mi biografii Kandydatki, tematyki i roku ukończenia studiów inżynierskich i magisterskich oraz zestawienia innych osiągnięć, np. dydaktycznych lub organizacyjnych. Brakuje też procentowego zestawienia udziału poszczególnych członków zespołu w przytaczanych publikacjach oraz opisu wkładu pracy Kandydatki. Wkład ten można znaleźć tylko w połowie przytoczonych publikacji (Scientific Reports, Catalysts) Widoczny jest jednak istotny wkład Doktorantki zarówno od strony koncepcyjnej jak i przeprowadzenia badań, opracowania wyników, itd. zwłaszcza w publikacjach gdzie jest ona pierwszą autorką.

Rozprawę doktorską mgr inż. Woroszył-Wojno oceniam dobrze. Praca nie budzi zastrzeżeń merytorycznych i **ma wkład w rozwój nauki rozszerzając istniejącą wiedzę w zakresie wykorzystania układów plazmowych zwłaszcza w skojarzeniu z materiałem katalitycznym do oczyszczania gazów powstających podczas zgazowania biomasy.**

Pragnę zadać Kandydatce następujące pytania:

1. Czy Kandydatka może przybliżyć w jaki sposób próbkowano produkty gazowe reakcji do dalszych analiz ich składu?
2. Jeśli istnieje taka możliwość, pomocnym byłoby zestawienie tabelaryczne dotyczące wszystkich wykorzystanych typów katalizatorów przy zbliżonych mocach wyładowania, przepływach gazu i stężeniach początkowych toluenu obejmujące stopień przemiany i żywotność katalizatora.
3. Czy Kandydatka zamierza prowadzić dalsze badania w tym obszarze z wykorzystaniem materiałów katalitycznych innego rodzaju lub innego systemu wyładowczego?

2. Osiągnięcia naukowo-badawcze Kandydatki

W bazie Web of Science i Scopus znajduje się 6 publikacji autorstwa mgr inż. Joanny Woroszył-Wojno, jej h-index wynosi 3 z odpowiednio dla poszczególnych baz: 21 cytowaniami oraz 19 cytowaniami (bez autocytowań).

Na szczególną uwagę zasługują wieloautorskie publikacje w uznanych czasopismach naukowych o międzynarodowym zasięgu, w których Kandydatka jest pierwszym autorem:

- "Toluene Decomposition in Plasma-Catalytic Systems with Nickel Catalysts on CaO-Al₂O₃ Carrier", *Catalysts*, 2022, 12(6), 635, 100 pkt., IF: 4,501;

- "Nickel catalyst in coupled plasma-catalytic system for tar removal", *Polish Journal of Chemical Technology*, 2021, 23(3), pp. 24–29, 70 pkt., IF: 1,15;

- "Decomposition of tars on a nickel honeycomb catalyst" *Catalysts*, 2021, 11(7), 860, 100 pkt., IF: 4,50.

Są to publikacje najnowsze, świadczące o rozwoju naukowym i znacznych postępach w zakresie pozyskania odpowiednich kompetencji w zakresie warsztatu badacza.

Pani Joanna Woroszył jest też współautorką trzech wysokopunktowanych artykułów, które ukazały się wcześniej w *Scientific Reports* (IF: 4,996), *Polish Journal of Chemical Technology* (IF:1,115) i *Industrial and Engineering Chemistry Research* (IF:4,326).

Kandydatka ma również publikację w języku polskim w Wydawnictwie Naukowym Tygiel pt. "Energetyka i Ochrona Środowiska - Współczesne rozwiązania i perspektywy na przyszłość".

Rezultaty jej prac były referowane na czterech konferencjach międzynarodowych i jednej krajowej.

3. Wnioski końcowe

Przedstawiona rozprawa doktorska Kandydatki pt. „Badania rozkładu toluenu jako modelowego imitatora substancji smolistych powstających w procesie zgazowania biomasy, w układzie plazmowym i plazmowo-katalitycznym” przygotowana pod opieką Promotora prof. dr hab. inż. Krzysztofa Krawczyka oraz Promotora pomocniczego dr hab. inż. Michała Młotka **odpowiada warunkom określonym art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2022 r. poz. 574 z późniejszymi zmianami).**

Przedstawiona w formie zbioru sześciu opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych w wysokopunktowanych czasopismach wraz ze streszczeniami w języku angielskim i polskim praca doktorska stanowi potwierdzenie wiedzy Kandydatki w dyscyplinie naukowej Inżynieria Chemiczna (dziedzina nauk- Nauki Inżynieryjno-Techniczne) jak i jej umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Warsztat naukowy Kandydatki oceniam bardzo dobrze.

Rozprawa doktorska prezentuje oryginalne rozwiązanie problemu naukowego dotyczącego oddziaływania układów plazmy oraz plazmy generowanej w wyładowaniu ślizgowym wraz z katalizatorem niklowym na oczyszczanie gazu z substancji smolistych. Wyniki prowadzonych badań mają potencjał wdrożeniowy i stanowią istotny wkład w rozwój nauki.

Podsumowując, w mojej ocenie Kandydatka spełnia wymagania, jakie zgodnie z przepisami zacytowanymi na początku niniejszej recenzji muszą spełniać kandydaci do stopnia doktora.



/Dr hab. inż. Joanna Pawłat, prof. PL/