



Zachodniopomorski
Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ
Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych

Kierownik prof. dr hab. inż. Beata Michalkiewicz

Szczecin, 7.11.2022 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej 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” wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Krzysztofa Krawczyka jako promotora oraz dr hab. inż. Michała Młotka jako promotora pomocniczego

Biomasa jest obecnie uważana za najbardziej obiecujące źródło energii odnawialnej. W wyniku pirolizy biomasy otrzymuje się gaz zawierający tlenki węgla, wodór, metan, lekkie i ciężkie węglowodory. Te ostatnie stanowią przeszkodę dla zastosowania takiej mieszaniny gazów jako paliwo w silnikach spalinowych czy turbinach. Usuwanie substancji smolistych z gazu stanowi jeden z głównych problemów technologii zgazowania czy pirolizy biomasy.

Praca doktorska pani mgr inż. Joanny Woroszył-Wojno dotyczy rozwiązania tego właśnie problemu. Ma formę spójnego tematycznie zbioru sześciu publikacji w czasopismach notowanych na liście Journal Citation Reports. Do zbioru artykułów doktorantka dołączyła: przewodnik po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską, życiorys naukowy, streszczenie w języku polskim i angielskim, oświadczenia współautorów o udziale w procesie badań i przygotowaniu publikacji.

Sześć artykułów stanowiących osiągnięcie naukowe w myśli art. 13 ust 2 Ustawy z dnia 18 marca 2011 r. o zmianie ustawy – Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw to:

1. Młotek M.; Woroszył, J.; Ulejczyk, B.; Krawczyk, K. Coupled Plasma-Catalytic System with Rang 19pr Catalyst for Conversion of Tar, Scientific Reports 2019, 9; IF: 4,996



2. Młotek, M.; Ulejczyk, B.; Woroszył, J.; Walerczak, I.; Krawczyk, K. Purification of the Gas after Pyrolysis in Coupled Plasma-Catalytic System, *Polish Journal of Chemical Technology* 2017, 19, 94-98; IF: 1,115
3. Młotek, M.; Ulejczyk, B.; Woroszył, J.; Krawczyk, K. Decomposition of Toluene in Coupled Plasma-Catalytic System, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2020, 59, 4239-4244; IF: 4,326
4. Woroszył-Wojno, J.; Młotek, M.; Ulejczyk, B.; Krawczyk, K. Nickel Catalyst in Coupled Plasma-Catalytic System for Tar Removal, *Polish Journal of Chemical Technology* 2021, 23, 24-29; IF: 1,115
5. Woroszył-Wojno, J.; Młotek, M.; Ulejczyk, B.; Krawczyk, K. Toluene Decomposition in Plasma-Catalytic Systems with Nickel Catalysts on CaO-Al₂O₃ Carrier, *Catalysts* 2022, 12, 635; IF: 4,501
6. Woroszył-Wojno, J.; Młotek, M.; Perron, M.; Jóźwik, P.; Ulejczyk, B.; Krawczyk, K. Decomposition of Tars on a Nickel Honeycomb Catalyst. *Catalysts* 2021, 11, 860; IF: 4,501

Impact factor według listy Journal Citation Reports na rok wydania wszystkich publikacji waha się pomiędzy 1,115 a 4,996. Sumaryczny impact factor jest natomiast równy 20,554.

Udział doktorantki w ww. publikacjach polegał na prowadzeniu badań, zdefiniowaniu problemu badawczego, ustaleniu metod za pomocą których zostanie zrealizowane badanie, opracowaniu wyników, przygotowaniu publikacji.

W swoich badaniach mgr inż. Joanna Woroszył-Wojno zastosowała toluen jako imitator smół. Jego rozkład był badany w układzie plazmowym i plazmowo katalitycznym. Jako katalizatory zostały użyte materiały zawierające nikiel w postaci utlenionej oraz zredukowanej. Były to katalizatory stosowane w przemyśle oraz własnej produkcji. Wykorzystano przemysłowy katalizator metanizacji tlenków węgla: RANG 19PR (Ni + NiO/Al₂O₃) oraz katalizator stosowany w reformingu parowym metanu G-0117 zawierający nikiel w formie utlenionej lub zredukowanej. Katalizatory produkcji własnej zawierały nikiel lub tlenek niklu o różnym stężeniu. Jako nośniki zastosowano α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, CaO-Al₂O₃. Zastosowano również nowatorski katalizator ze stopu międzymetalicznego Ni₃Al.

Poddawany konwersji gaz oprócz toluenu zawierał składniki typowe dla gazu powstającego w wyniku zgazowania biomasy. Skład mieszaniny gazowej analizowano z wykorzystaniem trzech chromatografów gazowych, w tym jednego połączzonego ze



spektrometrem mas. Stosowane katalizatory były charakteryzowane metodami sorpcji ciekłego azotu w temperaturze 77 K, XRD, SEM, EDX.

Głównym celem badań było sprawdzenie skuteczności działania stosowanych katalizatorów, w tym odporności na dezaktywację, w procesie rozkładu toluenu przy wysokim przepływie gazu oraz zaproponowanie mechanizmu procesu rozkładu. Badano wpływ temperatury, mocy wyładowania ślizgowego, zawartości niklu w katalizatorze, zawartości toluenu w mieszaninie gazów na jego stopień rozkładu. W pozycjach A1, A4, A5 przedstawiono możliwy, prawdopodobny schemat rozkładu toluenu. Cel naukowy jaki postawiła sobie doktorantka został przez nią zrealizowany.

Analiza cyklu publikacji stanowiącego rozprawę doktorską wzbudziła kilka moich wątpliwości. Prosiłabym więc panią magister o ustosunkowanie się do nich.

W publikacji A1 stwierdzono na podstawie zdjęć SEM oraz analizie EDX obecność węgla na powierzchni katalizatora. Na podstawie zdjęć SEM można tylko powiedzieć, że powierzchnia uległa zmianie. Może to być pojawienie się węgla, może być spiekanie katalizatora. Analiza EDX wskazuje na podobne ilości węgla na powierzchni katalizatora przed i po procesie (Fig. 3 i Fig. 4). Podobnie w A3 tylko na podstawie zdjęć SEM wyciągnięto wniosek o obecności węgla po procesie.

Na jakiej podstawie stwierdzono pojawienie się depozytu węglowego skoro zdjęcia SEM czy EDX przedstawione w publikacjach nie potwierdzają tego wniosku?

W publikacji A2 stwierdzono, że katalizator nie zmieniał się podczas pomiarów aktywności, podczas gdy kilka wierszy wyżej wykazano zmiany powierzchni właściwej. Proszę o komentarz.

W publikacjach A1, A2 i A3 na widnie XRD widocznych jest wiele sygnałów. Zaznaczono niestety tylko obecność niklu i tlenku niklu. Zabrakło szczegółowego oznaczenia pozostałych pików. Jakim dokładnie fazom odpowiadają niezidentyfikowane na rysunkach piki?

W przypadku niektórych katalizatorów powierzchnia właściwa katalizatorów malała, w innych rosła. Jaka może być przyczyna takich zmian?

W kilku miejscach jako jednostkę objętości zastosowano ml, a przepływu NI/h . Poprawne jest używanie wyłącznie jednostek układu SI.

Przedstawiony cykl sześciu tematycznie związanych publikacji, w czasopismach posiadających Impact factor według listy Journal Citation Reports nie pozostawia wątpliwości co do tego, że rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego



jakim jest rozkładu toluenu, jako modelowy imitatora substancji smolistych powstających w procesie zgazowania biomasy, w układzie plazmowym i plazmowo-katalitycznym.

Za najważniejsze osiągnięcia i dokonania mgr inż. Joanny Woroszył-Wojno uważam:

- wykazanie, że w układzie plazmowo-katalitycznym przy użyciu zredukowanego katalizatora G-0117 można uzyskać konwersję toluenu wynoszącą 99%, co pozwoli na zastosowanie w ten sposób oczyszczonego gazu w silnikach spalinowych
- wykazanie, że etapy reakcji rozkładu toluenu zachodzą zarówno w plazmie jak i na powierzchni katalizatora
- wykazanie, że katalizatory zawierające nikiel są bardziej aktywne niż te, które zawierają tlenek niklu
- wykazanie wzmocnionego działania układu plazma – katalizator
- zaproponowanie mechanizmu procesu rozkładu toluenu w układzie plazmowo-katalitycznym

Podsumowując pragnę stwierdzić, że pani mgr inż. Joanna Woroszył-Wojno w ramach pracy doktorskiej zajmowała się bardzo ciekawą tematyką wymagającą szerokiej wiedzy, umiejętności pracy w laboratorium i systematyczności. Autorka opanowała wiedzę teoretyczną i metody badawcze niezbędne do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Podjęta tematyka jest aktualna i ma potencjalne znaczenie aplikacyjne.

Reasumując, przedstawiona do recenzji praca doktorska pani mgr inż. Joanny Woroszył-Wojno spełnia wszystkie wymogi i warunki określone w art. 13 ust. 1 – 3 „Ustawy z dnia 18 marca 2011 r. o zmianie ustawy – Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw” oraz w Art. 1 ust. 1 i 2 „Ustawy z dnia 21 kwietnia 2017 r. o zmianie ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz niektórych innych ustaw” stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Z pełnym przekonaniem wnioskuję o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

KIEROWNIK
Katedry Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych

prof. dr hab. inż. Beata Michalkiewicz

