



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE
Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej
Katedra Techniki Ciepłej i Ochrony Środowiska
Dr hab. inż. Małgorzata Wilk, prof. AGH
Al. Mickiewicza 30, bud. B4, p 4B; 30-059 Kraków
Tel.: +48 12 617 46 09; e-mail: mwilk@agh.edu.pl

Kraków, 30 czerwca 2023 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Darii Katli

pt.: "Research on the potential of electrolysis and gasification of solid fuels for the production of synthetic natural gas in a polygeneration system"
wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Anny Skorek-Osikowskiej
(promotor pomocniczy – dr inż. Michał Jurczyk)

1. Podstawa opracowania

Podstawę formalną wykonania recenzji (stopień doktora) do wniosku nr 1469/UMC/RIEO-1/2023 jest pismo Pana prof. dr hab. inż. Andrzeja Rusina Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Śląskiej nr RIE-BD.512.35.2023 z dnia 12.05.2023 r., informujące o powierzeniu roli Recenzenta, zgodnie z uchwałą ww. Rady z dnia 20 kwietnia 2023 r., oraz umowa o dzieło UMC/1484/2023 zawarta pomiędzy Politechniką Śląską a autorką tego opracowania. Zgodnie z umową wykonanie recenzji dotyczy oceny spełnienia warunków przez rozprawę doktorską określonych w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o Szkolnictwie Wyższym i nauce (j.t. Dz. U. z 2020 r. poz. 85, z późniejszymi zmianami).

2. Przedstawienie podstawowych danych o kandydatce

Pani Daria Katla uzyskała tytuł magistra 22.07.2019 r. na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej na kierunku: *Mechanika i budowa maszyn* w specjalności *Aircraft Propulsion systems*. Studia doktoranckie realizowała w latach 2019-2023 w dyscyplinie naukowej: Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka na Politechnice Śląskiej i nie ubiegała się wcześniej o tytuł doktora. Brała udział w 5 projektach finansowanych z Narodowego Centrum Nauki i Narodowego Centrum Badań i Rozwoju oraz przez Unię Europejską - Horizon 2020. Kierowała dwoma grantami naukowymi, jednym finansowanym z programu Unii Europejskiej InterPOWER, a drugim w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza Politechniki Śląskiej. Jest główną autorką trzech (200 pkt. MEiN, IF=8,857 i 7,147) i współautorką kolejnych dwóch artykułów naukowych (200 i 140 pkt. MEiN oraz odpowiednio IF=8,857 i 8,035)

z bazy *Journal Citation Report*, których cytowania wpływają na indeks Hirscha wynoszący 5. Brała udział w 7 międzynarodowych konferencjach naukowych w kraju i za granicą. W trakcie studiów doktoranckich odbyła dwa staże zagraniczne, miesięczny na Uniwersytecie w Saragossie w Hiszpanii oraz trzymiesięczny w KTH Royal Institute of Technology w Sztokholmie w Szwecji. Jest beneficjentką stypendium dla najlepszych doktorantów w latach akademickich 2019/20, 2020/21 oraz 2021/22 oraz grantu projakościowego Rektora Politechniki Śląskiej za publikacje w wysoko punktowanych czasopismach lub udzielone patenty w roku akademickim 2021/22.

Podsumowując, uważam, że dorobek doktorantki jest bogaty i oceniam go bardzo wysoko na tym etapie kariery zawodowej.

3. Przedstawienie informacji o ocenianej rozprawie

Recenzowana praca poświęcona jest systemom energetycznym tzw. „power to synthetic natural gas” (PtSNG) opartym na technologiach elektrolizy wody i tlenowego zgazowania biomasy. Celem Doktorantki jest opracowania prostego, efektywnego i taniego reaktora do wytwarzania metanu, ocena wpływu warunków procesu na efektywność produkcji, optymalizacja parametrów procesu oraz ocena termodynamicznego przebiegu procesu wytwarzania metanu, jak również ocena techniczno-ekonomiczna różnych konfiguracji układu produkcji syntetycznego gazu ziemnego wspartego technologią elektrolizy i zgazowania biomasy. W efekcie prowadzonych badań, obliczeń i analizy techno-ekonomicznej Doktorantka spodziewa się wysokosprawnego układu do produkcji syntetycznego gazu ziemnego w oparciu o proces elektrolizy, który umożliwi magazynowanie nadwyżek energii zgromadzonej przez odnawialne źródła energii.

Uważam, że temat rozprawy "*Research on the potential of electrolysis and gasification of solid fuels for the production of synthetic natural gas in a polygeneration system*" tj. "*Badanie potencjału procesów elektrolizy i zgazowania paliw stałych do produkcji syntetycznego gazu ziemnego w układzie poligeneracyjnym*" jest dobrze sformułowany i wpisuje się w dyscyplinę Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka. Moim zdaniem, podjęta tematyka badawcza dysertacji jest w pełni uzasadniona i dotyczy aktualnych ogólnoswiatowych trendów badawczych nad nowymi systemami magazynowania energii oraz realizację założonego dla Unii Europejskiej celu transformacji energetycznej oraz neutralności klimatycznej do 2050 r.. Problem racjonalnego zagospodarowania tlenu z elektrolizy wody jest nadzwyczaj aktualny również w Polsce – np. PAK aktualnie przygotowuje projekt zastosowania zgazowania biomasy z użyciem tlenu ze swoich elektrolizerów do produkcji dodatkowego wodoru. Zadania badawcze opisane w rozprawie doktorskiej mgr inż. Darii Katli są wynikiem realizacji projektu badawczego OPUS17 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki pt.: „Wykorzystanie procesu elektrolizy i zgazowania tlenowego do produkcji syntetycznego gazu ziemnego w układzie poligeneracyjnym”. Projekt ten dotyczył innowacyjnej koncepcji układu wykorzystującego wodór i tlen produkowany w procesie elektrolizy z wykorzystaniem nadmiarowej energii elektrycznej generowanej w źródłach odnawialnych (turbinach wiatrowych czy ogniwach fotowoltaicznych) oraz procesu tlenowego zgazowania paliw stałych do produkcji syntetycznego gazu ziemnego. Tematyka ta przedstawia rozwiązania wspierające magazynowanie energii w postaci syntetycznego metanu, który może być z powodzeniem wykorzystany w istniejących sieciach przesyłowych oraz jest znacznie prostszy w magazynowaniu niż wodór, oraz wspierające układ

generacji energii elektrycznej i ciepła z wykorzystaniem odnawialnych źródeł w celu zwiększenia niezawodności dostaw energii oraz obniżenia emisji zanieczyszczeń.

Praca doktorska Pani mgr inż. Darii Katli jest napisana w języku angielskim, liczy 164 strony i składa się ze spisu treści, spisu rysunków (44) i tabel (37), ważnych oznaczeń i skrótów oraz siedmiu głównych rozdziałów obejmujących wprowadzenie, motywację z zakresem i celami pracy, aktualny stan wiedzy oraz część badawczą, obejmującą metodologię prowadzenia badań eksperymentalnych i analizą techniczno-ekonomiczną, wyniki badań i obliczeń, podsumowanie i wnioski końcowe. Na końcu rozprawy znajduje się bibliografia, w tym 6 pozycji, w których Doktorantka jest głównym autorem i współautorem, streszczenia w języku angielskim i polskim oraz trzy załączniki z wynikami obliczeń. Spis poprawnie oznaczonej cytowanej literatury obejmuje 111 pozycji, głównie artykułów naukowych anglojęzycznych i raportów pochodzących w 80% z ostatnich pięciu lat. Aktualność cytowanych prac wskazuje na bardzo dobrą znajomość bieżącego merytorycznego światowego dorobku w tematyce dysertacji w zakresie prowadzonych badań, raportów i regulacji prawnych.

Rozdział pierwszy to wprowadzenie do aktualnej polityki energetycznej i klimatycznej Unii Europejskiej oraz rozwijania technologii magazynowania energii ze wskazaniem na produkcję wodoru jako podstawowego elementu realizacji Europejskiego Zielonego Ładu i europejskiej transformacji czystej energii. Wytworzenie wodoru w oparciu o odnawialne źródła energii i wykorzystanie go do produkcji syntetycznego gazu ziemnego wspierałoby dekarbonizację i dodatkowo wykorzystałoby istniejącą infrastrukturę gazu ziemnego.

Rozdział drugi przedstawia motywację, tezę, cele i zakres prowadzonych badań. Motywacją Doktorantki był rozwój wysokosprawnego układu magazynowania energii oraz możliwość odprowadzenia nadwyżki do sieci. Postawiona teza to możliwość *zastosowania elektrolizy i tlenowego zgazowania biomasy w celu wyprodukowania syntetycznego gazu ziemnego (SNG) w systemach poligeneracyjnych, którą Autorka zamierza potwierdzić eksperymentalnie i numerycznie*. Doktorantka sformułowała pewne założenia, aby postawić cele pracy, a mianowicie: nadwyżka produkowanej energii ze źródeł odnawialnych zostanie wykorzystana do produkcji gazu ziemnego z wodoru wytworzonego za pomocą elektrolizy, tlen - produkt uboczny powstający w procesie wytwarzania wodoru - zostanie wykorzystany jako czynnik zgazowujący proces zgazowania paliw stałych do wytwarzania syngazu dla procesu wytwarzania metanu. Głównym celem Doktorantki jest opracowanie prostego, efektywnego i taniego reaktora do wytwarzania metanu oraz ocena wpływu warunków procesu na efektywność produkcji metanu. Doktorantka zdefiniowała również cele szczegółowe do części eksperymentalnej i analizy techniczno-ekonomicznej, aby określić zakres zagadnień badawczych i zrealizować cele główne. Uważam, że postawione cele i zakres pracy są prawidłowe, a szczegółowe zaplanowanie i wykonanie badań eksperymentalnych i obliczeniowych umożliwi zrealizowanie postawionych celów.

Rozdział trzeci to aktualny stan wiedzy na temat procesów elektrolizy, magazynowania wodoru, procesu metanizacji, jego parametrów, stosowanych katalizatorów, istniejących reaktorów i technologii. Doktorantka przedstawia również proces zgazowania biomasy w celu produkcji syngazu jako nośnika węgla do procesu metanizacji, koszty i efektywność istniejących systemów wytwarzania syntetycznego gazu ziemnego oraz istniejące instalacje w skali przemysłowej oparte o zgazowanie biomasy.

W kolejnym rozdziale Doktorantka przedstawia stanowisko badawcze, zbudowane ze wsparciem projektu OPUS17, jego główne cechy konstrukcyjne, wyniki badań eksperymentalnych dla dwóch różnych konfiguracji stanowiska, zmiennych parametrów - tj. temperatury i ciśnienia, czasu nagrzewania, przy przepływie objętościowy dwutlenku węgla i wodoru w stosunku stechiometrycznym, $H_2:CO_2=4:1$, zastosowanych dwóch różnych katalizatorów (niklowy i rutenowy) czy różnych przepływów - wpływających m.in. na skład powstającego metanu oraz temperaturę katalizatora oraz konwersję dwutlenku węgla do metanu w warunkach atmosferycznych i w podwyższonym ciśnieniu reakcji.

W rozdziale 5 Doktorantka przedstawia i omawia założenia swoich obliczeń, analizę wrażliwości wykonaną dla symulacji procesu wytwarzania metanu z syngazu powstałego z czterech rodzajów biomasy o różnych składach chemicznych jako nośnika węglowego, wpływu różnych parametrów na powstawanie syngazu, takie jak temperatura i ciśnienie, zawartość wilgoci w biomacie czy zawracanie strumienia oraz efektywność procesu metanizacji. W rozdziale tym Doktorantka bada również integralność systemu do produkcji syntetycznego gazu ziemnego opartego o zgazowanie biomasy i elektrolizę rozpatrując wpływ różnych parametrów zgazowania biomasy na skład syngazu np. różną konfigurację dwóch reaktorów do zgazowania biomasy czy różny skład chemiczny biomasy oraz symulację przebiegu procesu metanizacji w kilku reaktorach. Dodatkowo Doktorantka rozważa różne możliwości przeprowadzania procesu w zależności od dostępności wytworzonego wodoru ze źródeł odnawialnych lub nie. W przypadku braku takiego wodoru rozważany jest przypadek skierowania syngazu do produkcji metanu, a następnie wykorzystanie go bezpośrednio w silniku gazowym jako układ „ciepło i energia elektryczna”.

Rozdział 6 to analiza potencjału termodynamicznego i ekonomicznego trzech przypadków układów energetycznych służących do integracji procesów wytwarzania SNG i zgazowania biomasy, uwzględniające różne konfiguracje i rozwiązania konstrukcyjne reaktorów, dostępność wodoru w procesie elektrolizy i wyłapywanie dwutlenku węgla. Symulacje obliczeniowe wykonane były w programie Aspen Plus w celu przewidywania składu chemicznego syngazu, jego wpływu na proces metanizacji i produkcję wodoru w procesie elektrolizy. Konieczne było przeprowadzenie symulacji w niestechiometrycznym stosunku $H_2:CO_2:CO$, aby uzyskać syntetyczny gaz ziemny z zawartością 90% metanu. Analiza ekonomiczna wykonana była przy założeniu kosztów w roku 2020 w celu określenia potencjału opłacalności takich układów energetycznych. Dodatkowo, ze względu na niestabilność rynku energetycznego, Doktorantka wykonała analizę zmian cen sprzedaży SNG dla zmiennych cen biomasy i energii elektrycznej z odnawialnych źródeł w latach 2018, 2020, 2021 oraz oszacowała progi rentowności układów energetycznych do produkcji SNG z elektrolizy i zgazowania biomasy.

Rozprawę doktorską zamyka rozdział 7 zawierający wnioski końcowe ze zrealizowanych badań i przeprowadzonych obliczeń, na podstawie których Doktorantka potwierdza zrealizowane cele i tezę, że układy „power to SNG” charakteryzują się wysoką sprawnością i potencjalnie mogą być konkurencyjne dla konwencjonalnego gazu ziemnego.

Podsumowując stwierdzam, że tytuł odzwierciedla zakres pracy, określoną tezę, cel i zakres, a na uwagę zasługuje kompleksowość wykonanych analiz.

3. Ocena rozprawy

Stwierdzam, że praca jest oryginalna, o charakterze użytkowym, a tematyka jest interesująca i wpisuje się w aktualne trendy badawcze i rozwojowe. Z punktu widzenia edytorskiego praca jest zredagowana poprawnie i starannie, układ jest przejrzysty, kolejność rozdziałów logiczna, a opracowane rysunki są czytelne i starannie wykonane, co ułatwia lekturę pracy.

Za główne osiągnięcia Doktorantki uważam:

- opanowanie i wykorzystanie różnorodnych technik pomiarowych oraz analitycznych w celu określenia wartości parametrów charakteryzujących stanowisko badawcze, co świadczy o zdolności Doktorantki do prowadzenia badań eksperymentalnych
- wykonanie badań eksperymentalnych polegających na:
 - ocenie procesu metanizacji w zależności od różnych parametrów procesu np. wpływu czynnika zgazowującego, różnych strumieni dwutlenku węgla i wodoru na skład chemiczny syntetycznego gazu ziemnego oraz określenie współczynnika konwersji dwutlenku węgla do metanu
 - określeniu wpływu działania katalizatorów (niklowego i rutenowego na tlenku glinu) na proces metanizacji strumieni dwutlenku węgla i wodoru tj. skład chemiczny syntetycznego gazu ziemnego, temperaturę złoża katalizatora, czynnika zgazowującego i przeprowadzenie analizy porównawczej ich wpływu na proces zgazowania
 - modernizacji i usprawnianiu układu pomiarowego, konstrukcji i różnych wariantów stanowiska badawczego do wytwarzania syntetycznego gazu ziemnego z elektrolizą i zgazowaniem biomasy, co świadczy o determinacji do realizacji zamierzonych celów badawczych, zdolności analitycznego myślenia i twórczym podejściu do pokonywania trudności eksperymentalnych
 - wykonanie analiz zgazowania różnych rodzajów biomasy oraz wyznaczenie składu chemicznego syngazu oraz ocenę ich wpływu na wytwarzania SNG
- wykonanie analizy techniczno-ekonomicznej dla 3 różnych wariantów układów energetycznych do wytwarzania syntetycznego gazu ziemnego:
 - opracowanie modeli termodynamicznych dla rozpatrywanych wariantów układów poligeneracyjnych
 - obliczenie sprawności proponowanych układów produkcji SNG
 - przeprowadzenie symulacji metanizacji w niestechiometrycznym stosunku $H_2:CO_2:CO$
 - wykonanie analizy wrażliwości granicznej ceny sprzedaży SNG dla różnych cen biomasy i energii elektrycznej z odnawialnych źródeł energii.

Podczas lektury pracy zauważyłam błędy edytorskie i mam pewne wątpliwości, które przytoczyłam poniżej, a mianowicie:

1. Str. 14. W spisie skrótów brakuje wyjaśnienia następujących oznaczeń: HG, FOM i VOM.
2. Str. 40 pkt. 3.4 Doktorantka opisuje proces zgazowania biomasy. Uważam, że w tym punkcie powinna być bardziej podkreślona złożoność prowadzonego procesu ze względu na różnorodność biomasy, jej właściwości fizyczne i chemiczne, a w szczególności granulację i skład chemiczny, które wpływają na skład chemiczny powstającego syngazu.

Dodatkowo brakuje propozycji zagospodarowania powstających węglików i koksików powstających w procesie zgazowania oprócz sugerowanego oczyszczania syngazu.

3. Str. 68 w pkt 5.1. Czy w pracy badano 6 różnych składów wsadów węglowych poza 4 wymienionymi składami biomasy? Jakie były dwa pozostałe? Czy Doktorantka wykonywała zgazowanie biomasy PG-1, PG-2, PG-3 i PG-4, z którego skład syngazu został przedstawiony w Table 5.2? Jeżeli tak, to proszę o podanie składu elementarnego tej biomasy. W oparciu o jaki wzór była wyliczana wartość LHV dla tych materiałów?
4. Str. 70 pkt. 5.1.1. Doktorantka przytacza równania Redlicha-Kwong-Soave użyte w symulacjach numerycznych. W ocenie Recenzenta brak przytoczenia równań lub odwołania do odpowiedniej pozycji literaturowej.
5. Str. 5.1.2 błąd edytorki. Jest: PR-1 case *a*, czy nie powinno być PG-1?
6. Str. 81. pkt. 5.2.1. Brakuje komentarza i odniesienia do literatury do „Boston-Mathas apla function.”
7. Str. 83. Brakuje komentarza i odniesienia do literatury do „Huron-Vidal mixing rules”.
8. W Figure 5.8 sugeruję zastąpić w legendzie (lit) na konkretne odnośniki literaturowe.
9. Str. 87 1st case: Doktorantka używa sformułowania „the oxygen flux to biomass flux ratio” wymiennie z “amounts of oxygen” (opis Figure 5.10 str. 88) lub oxygen to biomass ratio (opis Table 5.10) lub “assumed oxygen to fuel ratio” (opis Table 5.11). Czy te wyrażenia są tożsame?
10. Str. 88 Figure 5.10 w legendzie pojawia się H₂ (HG). Czy chodzi o Hydrogen Generator? Proszę uzupełnić wyjaśnienie w spisie skrótów. Dodatkowo wykresy na Figure 5.10 mają różne skale przedstawiające *Mole flow of process gas compounds....*, które utrudniają wykonanie analizy porównawczej.
11. Str. 99 Podany jest założony stosunek pary do paliwa = 0.42 i tlenu do paliwa = 0.48. Dlaczego są takie wartości? Proszę o uzasadnienie ten wybór lub odwołanie do literatury, lub opracowanej własnej procedury. Jest jeszcze błąd edytorski w Cl.
12. Str. 100 brak odwołania do Figure 6.
13. Table 6.11. Występuje pojęcie O&M. Proszę o wyjaśnienie.
14. Table 7.1 6. Kolumna jest przesunięta w stosunku do AEL.

Ponadto, chciałam zwrócić uwagę na fakt, że wymagania wprowadzenia SNG do sieci gazowej są bardzo wysokie i nie w każdej lokalizacji możliwe (opłacalne) do zrealizowania. Czy w swoich rozważaniach Doktorantka brała pod uwagę wykorzystanie SNG jako paliwa gazowego w postaci bio-CNG lub jako bio-LNG, które może być łatwo magazynowane i transportowane?

Pragnę podkreślić, że powyższe uwagi mają charakter dyskusyjny, w większości są to błędy edytorskie i nie umniejszają one wartości naukowej recenzowanej pracy Autorki.

5. Podsumowanie

Uważam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Darii Katli stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a pracę oceniam pozytywnie i wysoko.

Stwierdzam, że Doktorantka wykazała się dojrzałością naukową: sformułowała tezę, umiejętnie wytyczyła cele główne i szczegółowe pracy, zaplanowała i zrealizowała szereg badań eksperymentalnych i obliczeniowych, a następnie dokonała analizy otrzymanych wyników oraz poprawnie sformułowała wnioski końcowe potwierdzając postawioną tezę. Uważam, że mgr inż. Daria Katla wykazała, że posiada ogólną wiedzę teoretyczną i praktyczną w dyscyplinie naukowej inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

W związku z tym uważam, że recenzowana rozprawa doktorska spełnia warunki i wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o Szkolnictwie Wyższym i nauce (j.t. Dz. U. z 2020 r. poz. 85, z późniejszymi zmianami).

Podsumowując, zwracam się z prośbą do Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Darii Katli do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.

Dodatkowo chciałam zauważyć, że dołączony dorobek naukowy Doktorantki, powstały podczas realizacji zagadnień badawczych przedstawionych w dysertacji jest bardzo dobry na tym etapie kariery naukowej. Doktorantka jest bardzo aktywna naukowo, a dysertacja została napisana w języku angielskim, co podwyższą rangę tej pracy umożliwiając jej odbiór na arenie międzynarodowej.

W związku z powyższym **wniosuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Darii Katli ze względu na jej oryginalność, szeroki zakres badań oraz perspektywę rozwoju instalacji syntetycznego gazu ziemnego w układach energetycznych zasilanych energią z odnawialnych źródeł energii i elektrolizą.** Uważam, że to osiągnięcie wnosi istotny wkład Doktorantki w rozwój dyscypliny Inżynieria środowiska, Górnictwo i Energetyka.