

Politechnika Warszawska



**Wydział
Chemiczny**

Katedra Technologii Chemicznej

Załącznik 4
do wniosku o przeprowadzenie
postępowania habilitacyjnego

Autoreferat

dr inż. Michał Młotek

Warszawa 24 czerwca 2021

SPIS TERŚCI

1	Dane osobowe	5
2	Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne	5
3	Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.....	5
4	Działalność naukowo-badawcza	6
4.1	Przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora.....	6
4.2	Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora	6
5	Osiągnięcia naukowe stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego	8
5.1	Tytuł osiągnięcia naukowego.....	8
5.2	Publikacje naukowe oraz inne prace będące podstawą osiągnięcia naukowego	8
5.3	Wprowadzenie	11
5.3.1	Badania reakcji rozkładu szkodliwych związków chemicznych	13
5.3.2	Utlenianie termiczne.....	14
5.3.3	Spalanie katalityczne	14
5.3.4	Metody adsorpcyjne, biologiczne i kriogeniczne	15
5.3.5	Przetwarzanie metanu	16
5.3.6	Reakcje rozkładu substancji smolistych	17
5.4	Metody plazmowe i plazmowo-katalityczne do prowadzenia procesów chemicznych	18
5.5	Badania własne	23
5.5.1	Przetwarzanie metanu w plazmie wyładowania ślizgowego i barierowego	23
5.5.2	Rozkład LZO w plazmie wyładowania ślizgowego.....	29
5.5.3	Rozkład związków trwałych i niebezpiecznych w plazmie wyładowania ślizgowego.....	37
5.6	Podsumowanie	45
5.7	Przyszłe cele badawcze.....	47
6	Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.	48
6.1	Współpraca z ośrodkami naukowymi	48
6.2	Współpraca z przemysłem	48
6.3	Współpraca wewnątrz Politechniki Warszawskiej.....	49
7	Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.....	50
7.1	Osiągnięcia dydaktyczne.....	50
7.2	Osiągnięcia organizacyjne	52
7.3	Popularyzacja nauki	52
8	Informacje dodatkowe.....	52

8.1	Uzyskane patenty	52
8.2	Wdrożenia	52
8.3	Ekspertyzy.....	52
8.4	Doświadczenie zdobyte poza Uczelnią	53
8.5	Doskonalenie zawodowe.....	54
8.6	Aktywność recenzencka.....	54
8.7	Referaty na międzynarodowych i krajowych konferencjach	54
8.8	Międzynarodowe i krajowe nagrody	54
8.9	Projekty badawcze	54
9	Podsumowanie dorobku naukowego i wskaźniki bibliometryczne	56
	Bibliografia:.....	57

1 Dane osobowe

Imię i nazwisko: Michał Bogusław Młotek

Nazwisko rodowe:

ORCID: 0000-0001-7686-1745

Scopus ID: 57193241191

2 Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne

2002–2010: Studia doktoranckie

Politechnika Warszawska Wydział Chemiczny

Dziedzina: Nauki Techniczne

Dyscyplina: Technologia Chemiczna

temat: „Przemiany metanu w skojarzonym układzie plazmowo-katalitycznym”

1993–2001: Jednolite studia magisterskie

Politechnika Warszawska Wydział Chemiczny,

Zakład Technologii Nieorganicznej i Ceramiki

kierunek: technologia chemiczna, specjalizacja: Technologia Nieorganiczna i Ceramika

temat: „Elektroplazmowe utlenianie podtlenku azotu w ślizgowym wyładowaniu łukowym.”

Ukończone z oceną dobrą.

3 Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych

1.01.2013–do chwili obecnej Adiunkt naukowo-dydaktyczny na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej

4 Działalność naukowo-badawcza

4.1 Przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

Od początku swojej kariery naukowej związany jestem z Wydziałem Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Ukończyłem na nim studia magisterskie i obroniłem pracę dyplomową pt.: „Elektroplazmowe utlenianie podtlenku azotu w ślizgowym wyładowaniu łukowym”. Moje zainteresowania naukowe zawsze skupiały się wokół zastosowania plazmy nierównowagowej w technologii chemicznej. W swojej pracy magisterskiej zastosowałem układ plazmowy i plazmowo katalityczny do przetwarzania podtlenku azotu, który jest jednym z gazów cieplarnianych. Po zakończeniu studiów magisterskich zostałem przyjęty na studia doktoranckie, na których zajmowałem się plazmowo-katalitycznym przetwarzaniem metanu. Zbadałem wpływ katalizatorów zawierających Ag, Cu, Ni Pd i Pt na proces utleniającego i nieutleniającego sprzęgania metanu (poz.10 i 11 z Zał. 5). Opracowałem, otrzymałem i zbadałem katalizatory za pomocą których jest możliwe jednoetapowe sprzęganie metanu do etylenu. W swoim doktoracie udowodniłem, że za pomocą katalizatora można wpływać na kierunek przemian chemicznych prowadzonych w środowisku plazmy.

4.2 Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora kontynuowałem badania dotyczące procesów plazmowych i plazmowo-katalitycznych. Wiedząc, że za pomocą aktywnego i selektywnego katalizatora można poprawiać selektywność procesów plazmowych przystąpiłem do badania wpływu katalizatorów na procesy utleniającego sprzęgania metanu oraz rozkładu związków trwałych i niebezpiecznych. Zbadałem wpływ katalizatorów, opartych na zeolitach, na skład produktów. W przypadku stosowania zeolitów NaY lub ZSM-5 w produktach zaobserwowano złożone związki aromatyczne takie jak pochodne naftalenu. Zeolity SAPO powodowały powstawanie węglowodorów C3 i C4. Wyniki te opisano w czasopiśmie Fuel i zaprezentowałem na międzynarodowej konferencji Hakone 12. W następnych pracach skupiłem się na prowadzeniu procesów rozkładu trwałych związków chemicznych w tym lotnych związków organicznych (LZO) w układzie plazmowo-katalitycznym. Jako substancje modelowe LZO zastosowałem chloroform, cykloheksan i toluen. Wyniki tych badań przedstawiono w publikacjach i na wystąpieniach konferencyjnych krajowych i międzynarodowych. Prowadziłem również badania dotyczące rozkładu substancji niebezpiecznych w plazmie wyładowania ślizgowego. Badania te można podzielić na dwie grupy: rozkład substancji smolistych w gazie popirolitycznym oraz rozkład substancji trwałych i nielotnych, w których substancjami modelowymi były toluen i dimetoksymetylo fosforan (DMMP). Badania dotyczące substancji smolistych opisano w trzech publikacjach i zaprezentowano na wielu konferencjach międzynarodowych. W 2018 r. nawiązałem współpracę z Wydziałem Nowych Technologii i Chemii WAT, której przedmiotem był rozkład DMMP. Związek ten jest substancją modelową bojowych środków trujących oraz pestycydów zawierających atom fosforu. Badania prowadzono w wyładowaniu ślizgowym w opracowanym przeze mnie reaktorze. Praca ta była częścią projektu

badawczego PBS3/A5/50/2015, a jej szczegółowe wyniki przedstawiono w sprawozdaniu z wykonania projektu.

Poza głównym obszarem zainteresowania, przedstawionym dotychczas, równolegle prowadziłem prace w ramach innych projektów badawczych realizowanych w zespole plazmy nierównowagowej. W 2016 roku nawiązałem współpracę z czołowym polskim producentem jednorazowych narzędzi chirurgicznych. Przedmiotem współpracy było opracowanie sposobu modyfikacji powierzchni rurek polietylenowych stosowanych do produkcji kateterów. Efektem tej współpracy było wdrożenie opracowanej technologii do produkcji niektórych wyrobów firmy Balton oraz publikacja pt.: „Modification of polyethylene tube surface in dielectric barrier discharge”. Wykorzystując doświadczenie zdobyte przy współpracy z firmą Balton, w 2018 r. podjąłem współpracę z dr inż. Agnieszką Gadomską-Gajadhur w celu zbadania wpływu plazmy wyładowania barierowego na właściwości powierzchni rusztowań komórkowych. W toku badań opracowałem metodę poprawy właściwości porowatych tworzyw sztucznych. Wyniki pracy opisano w publikacji pt.: “Modification of PLA scaffold surface for medical applications”.

Moje osiągnięcia naukowe są ściśle powiązane z projektowaniem i budową reaktorów wykorzystujących plazmę nierównowagową. We wszystkich pracach używałem zaprojektowanych i zbudowanych przeze mnie reaktorów. O ile sama idea reaktora z wyładowaniem barierowym lub ślizgowym jest powszechnie znana to rozwiązania konstrukcyjne, aby użyć takiego wyładowania w procesie chemicznym są zazwyczaj unikatowe. Wiele z opracowanych przeze mnie konstrukcji zostało objętych ochroną patentową. Jestem współautorem 3 patentów, 1 wzoru użytkowego i 2 zgłoszeń patentowych dotyczących konstrukcji reaktorów z plazmą nierównowagową. W 2015 nawiązałem współpracę z firmą Instal Rzeszów, której efektem było zbudowanie przemysłowej wersji reaktora z wyładowaniem ślizgowym. Opracowany przeze mnie reaktor został zaprezentowany na Spotkaniach z Przemysłem w 2018 r. organizowanych przez Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej i na konferencji Nafta Gaz Chemia w 2019 r.

Wyniki prac prowadzonych po uzyskaniu stopnia doktora (lata 2011–2021) są przedmiotem łącznie 16 artykułów naukowych, 4 patentów, 2 zgłoszeń patentowych i 45 wystąpień konferencyjnych. Szczegółową listę dorobku naukowego po uzyskaniu stopnia doktora przedstawiłem w **Załączniku 5**.

5 Osiągnięcia naukowe stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego

5.1 Tytuł osiągnięcia naukowego

„Plazmowe i plazmowo-katalityczne procesy do rozkładu trwałych związków organicznych”

5.2 Publikacje naukowe oraz inne prace będące podstawą osiągnięcia naukowego

Dorobek będący przedmiotem postępowania habilitacyjnego stanowi 9 oryginalnych artykułów (A1-9) oraz wzoru użytkowego i zgłoszenia patentowego (P1-2). Wszystkie te prace powstały po uzyskaniu stopnia doktora w latach 2011–2021. Sumaryczny IF wynosi 22,155 (27,894), liczba punktów MNiSW 770.

W nawiasie podano IF z 2019/2020 r., podano ujednoliczoną punktację MNiSW z 2021 r.

(☒ - oznacza autora korespondencyjnego)

[A1]	<p>K. Schmidt-Szałowski☒, K. Krawczyk, J. Sentek, B. Ulejczyk, A. Górska, M. Młotek, Hybrid plasma-catalytic systems for converting substances of high stability, greenhouse gases and VOC. Chemical Engineering Research & Design 2011, 89(12), 2643-2651. IF₂₀₁₁=1,968 (3,350) MNiSW₂₀₂₁= 100 pkt</p> <p><i>przygotowanie metodyki badawczej, wykonanie pomiarów, wykonanie analizy wyników, przygotowanie części artykułu, dyskusja z recenzentami.</i></p> <p><i>wkład habilitanta 40%</i></p>
[A2]	<p>K. Krawczyk☒, M. Młotek B. Ulejczyk, K. Pryciak, K. Schmidt-Szałowski, Oxidative methane conversion in dielectric barrier discharge. European Physical Journal-Applied Physics 2013, 61(2), 24307 p1-p6. IF₂₀₁₃= 0,789 (0,630) MNiSW₂₀₂₁= 40 pkt</p> <p><i>twórca hipotezy badawczej, wykonanie analizy statystycznej wyników, wykonanie pomiarów, opracowanie wyników doświadczalnych i ich interpretacja, przygotowanie artykułu, dyskusja z recenzentami.</i></p> <p><i>wkład habilitanta 50%</i></p>
[A3]	<p>K. Krawczyk☒, M. Młotek B. Ulejczyk, K. Schmidt-Szałowski, Methane Conversion with Carbon Dioxide in Plasma-Catalytic System. Fuel 2014, 117, 608–617. IF₂₀₁₄= 3,520 (5,578) MNiSW₂₀₂₁= 140 pkt</p> <p><i>pomysłodawca badań, przygotowanie metodyki badań, wykonanie pomiarów, wykonanie analizy statystycznej wyników, przygotowanie części artykułu, dyskusja z recenzentami.</i></p> <p><i>wkład habilitanta 60%</i></p>

[A4]	<p>M. Młotek[✉], E. Reda, K. Krawczyk, Conversion of tetrachloromethane in large scale gliding discharge reactor. Open Chemistry 2015, 13, 212-217. IF₂₀₁₅= 1,207 (1,216) MNiSW₂₀₂₁= 70 pkt</p> <p><i>twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie doświadczeń, opracowanie i wykonanie analizy wyników, przygotowanie artykułu, dyskusja z recenzentami.</i></p> <p><i>wkład habilitanta 70%</i></p>
[A5]	<p>M. Młotek[✉], E. Reda, P. Józwik, K. Krawczyk, Z. Bojar Plasma-catalytic decomposition of cyclohexane in gliding discharge reactor. Applied Catalysis A: General 2015, 505, 150–158. IF₂₀₁₅= 4,012 (5,006) MNiSW₂₀₂₁= 100 pkt</p> <p><i>twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie doświadczeń, opracowanie i wykonanie analizy wyników, przygotowanie części artykułu, dyskusja z recenzentami.</i></p> <p><i>wkład habilitanta 55%</i></p>
[A6]	<p>M. Młotek[✉], E. Reda E. Reszke, B. Ulejczyk, K. Krawczyk, A Gliding Discharge Reactor Supplied by a Ferro-Resonance System for Liquid Toluene Decomposition. Chemical Engineering Research & Design 2016, 111, 277-283. IF₂₀₁₆= 2,538 (3,350) MNiSW₂₀₂₁= 100 pkt</p> <p><i>twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie doświadczeń, opracowanie i wykonanie analizy wyników, przygotowanie artykułu, dyskusja z recenzentami.</i></p> <p><i>wkład habilitanta 55%</i></p>
[A7]	<p>M. Młotek[✉], J. Woroszył, I. Walerczak, B. Ulejczyk, K. Krawczyk, Purification of the gas after pyrolysis in coupled plasma-catalytic system. Polish Journal of Chemical Technology 2017, 19(4), 94-98. IF₂₀₁₇= 0,550 (1,193) MNiSW₂₀₁₇= 20 pkt</p> <p><i>twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie analizy wyników, przygotowanie artykułu, dyskusja z recenzentami, pozyskanie środków na badania.</i></p> <p><i>wkład habilitanta 60%</i></p>
[A8]	<p>M. Młotek[✉], J. Woroszył, B. Ulejczyk, K. Krawczyk, Coupled Plasma-Catalytic System with Rang 19PR Catalyst for Conversion of Tar. Scientific Reports 2019, 9, 13562 IF₂₀₁₉= 3,998 (3,998) MNiSW₂₀₂₁= 100 pkt</p> <p><i>pomysłodawca badań, wykonanie pomiarów, opracowanie i wykonanie analizy wyników, przygotowanie artykułu, dyskusja z recenzentami, pozyskanie środków na badania.</i></p> <p><i>wkład habilitanta 60%</i></p>

[A9]	<p>M. Młotek[✉], J. Woroszył, B. Ulejczyk, K. Krawczyk Decomposition of Toluene in Coupled Plasma-Catalytic System. <i>Industrial & Engineering Chemistry Research</i>, 2020, 59, 4239-4244 IF₂₀₁₉= 3,573 (3,573) MNiSW₂₀₁₉= 100 pkt</p> <p><i>pomysłodawca badań, wykonanie pomiarów, opracowanie i wykonanie analizy wyników, przygotowanie artykułu, dyskusja z recenzentami, pozyskanie środków na badania</i></p> <p><i>wkład habilitanta 65%</i></p>
[P1]	<p>M. Młotek, K. Krawczyk, E. Reszke, K. Schmidt-Szałowski, Reaktor do prowadzenia procesów chemicznych, W.127458, zgłoszenie 2013, przyznany 2019.</p> <p>MNiSW₂₀₁₈=75 pkt</p> <p><i>twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, przygotowanie treści zgłoszenia patentowego, opracowanie zastrzeżeń patentowych, dyskusja z rzecznikiem patentowym,</i></p> <p><i>wkład habilitanta 25% (zgodnie z wnioskiem złożonym do Urzędu Patentowego RP)</i></p>
[P2]	<p>M. Młotek, K. Krawczyk, B. Ulejczyk, Reaktor do prowadzenia procesów chemicznych w plazmie wyladowania ślizgowego, Zgłoszenie P.418622 w 2016r.</p> <p>MNiSW₂₀₁₈=0pkt</p> <p><i>twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, przygotowanie stanu techniki, przygotowanie treści zgłoszenia patentowego, dyskusja z rzecznikiem patentowym,</i></p> <p><i>wkład habilitanta 40% (zgodnie z wnioskiem złożonym do Urzędu Patentowego RP)</i></p>

Oświadczenia współautorów, określające indywidualny wkład każdego z nich w publikacjach [A1-9, P1 i P2] stanowią treść **Załącznika 5** do wniosku.

Plazmowe i plazmowo-katalityczne procesy do rozkładu trwałych związków organicznych

5.3 Wprowadzenie

Szybki rozwój cywilizacyjny i technologiczny obok wymiernych korzyści powoduje również zanieczyszczenie i degradację środowiska naturalnego przez emisję szkodliwych związków nieorganicznych i organicznych do atmosfery. Zanieczyszczeniami powietrza określa się wszystkie substancje, które nie są jego naturalnymi składnikami lub takie, które występują w nim w ilościach zdecydowanie przekraczających naturalny skład. Zanieczyszczenia te to najczęściej gazy, ciała stałe w postaci pyłu oraz ciecz w postaci aerozolu. Mogą one pochodzić ze źródeł naturalnych lub antropogenicznych, najwięcej z nich emituje przemysł chemiczny, metalurgiczny, cementowy, paliwowy i energetyczny. Do głównych zanieczyszczeń powietrza należą gazy takie jak: CH₄, CO, CO₂, NO_x, SO₂, niemetanowe lotne związki organiczne (LZO), pyły PM₁₀ i PM_{2,5}, aerozole oraz zanieczyszczenia biologiczne (wirusy, bakterie, grzyby). LZO to grupa związków organicznych (np.: ksylen, benzen, czterochlorek węgla, dichlorometan), które łatwo przechodzą w postaci pary, charakteryzują się wysoką prężnością par i niską rozpuszczalnością w wodzie, a ich temperatura wrzenia mieści się w zakresie 50-250°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Niektóre z nich to bardzo trwałe i mało reaktywne związki, które ulegają reakcji rozkładu dopiero w wyższych warstwach atmosfery. Wiele z tych związków jest uznawanych za niebezpieczne dla zdrowia (działanie kancerogenne), dlatego ich emisja podlega ścisłej kontroli i musi spełniać określone normy oraz podlega opłatom. W Polsce opłaty te reguluje Obwieszczenie Ministra Klimatu [1]. W przypadku substancji takich jak czterochlorek węgla, halony lub freony opłaty te są bardzo wysokie i przekraczają 200 zł/kg odpadu [1].

Wiele związków chemicznych pochodzenia antropogenicznego emitowanych do atmosfery ma charakter odorów. Substancje te mają negatywny wpływ na zdrowie, samopoczucie oraz komfort życia człowieka. W Polsce problem uciążliwości zapachowej zanieczyszczeń emitowanych do środowiska do dzisiaj nie został rozwiązany. Zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego powodują również powstawanie dziury ozonowej i przyspieszenie zmian klimatycznych. O ile powstawanie i powiększanie się dziury ozonowej zostało w dużym stopniu ograniczone przez zaprzestanie powszechnego stosowania freonów, to problemy związane z emisją gazów cieplarnianych w tym dwutlenku węgla i metanu oraz lotnych związków organicznych (LZO) nadal pozostają

nierozwiązane. Surowe przepisy dotyczące odprowadzania zanieczyszczeń do powietrza zmuszają zakłady przemysłowe do stosowania nowych i bardziej wydajnych technologii kontroli i ograniczania emisji tych substancji.

Lotne związki organiczne stosowane są w przemyśle chemicznym i farmaceutycznym. Pełnią one rolę rozpuszczalników lub substratów w wielu procesach chemicznych. W przypadku procesów przemysłowych, większość emisji pochodzi ze stosowania rozpuszczalników organicznych. W Polsce największy udział w emisji LZO ma przemysł – 39%, istotnymi źródłami emisji LZO są również: rolnictwo - 14% i energetyka 17%. Ze źródeł naturalnych (lasów) emisję lotnych związków organicznych w roku 2018 szacowano na poziomie 256 tys. ton, nie jest ona jednak wliczana do sumy krajowej. Emisja LZO w Polsce zmniejsza się i w 2018 roku była niższa o 11% w porównaniu do roku 1990. Największą redukcję emisji LZO (o 9%) uzyskano przez ograniczenie stosowania rozpuszczalników, na przykład przez zastąpienie farb rozpuszczalnikowych farbami wodnymi. Zmniejszenie emisji uzyskano również w wyniku zmian technologicznych w głównych sektorach gospodarki (Tabela 1).

Tabela 1. Emisja LZO w latach 1990-2018 w Polsce [2].

Źródło emisji wg kategorii NFR	1990 tys. ton	2005 tys. ton	2010 tys. ton	2017 tys. ton	2018 tys. ton
Ogółem	821,76	811,16	806,45	757,37	732,69
1. Energia	496,96	423,69	405,02	344,13	340,15
A. Spalanie paliw	340,21	305,69	298,66	249,97	247,05
1. Przemysły energetyczne	2,99	2,51	2,85	2,75	2,75
2. Przemysł wytwórczy i budownictwo	34,07	31,75	33,36	46,20	46,87
3. Transport	154,12	114,38	100,22	76,45	74,90
4. Inne sektory	149,03	157,05	162,23	124,56	122,52
B. Emisja lotna z paliw	156,75	118,01	106,35	94,16	93,10
1. Lotna emisja z paliw stałych	131,62	90,08	72,32	64,69	62,49
2. Lotna emisja z systemu gazu ziemnego i ropy naftowej	25,13	27,93	34,04	29,47	30,61
2. Procesy przemysłowe	154,64	280,53	299,85	304,62	281,57
A. Produkty mineralne	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B. Przemysł chemiczny	1,49	2,84	2,98	4,16	4,01
C. Produkcja metali	1,89	1,07	1,04	1,26	1,23
D. Stosowanie rozpuszczalników i innych produktów	107,94	235,29	254,70	248,68	225,66
G. – L. Inne	43,33	41,33	41,13	50,52	50,67
3. Rolnictwo	162,32	98,95	93,69	101,64	103,79
B. Nawozy naturalne	153,86	92,88	87,57	94,67	97,95
D. Gleby rolne	8,44	6,05	6,12	6,97	5,84
F. Spalanie resztek roślinnych	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01

Do grupy lotnych związków organicznych, które są wyjątkowo szkodliwe dla środowiska naturalnego zaliczamy związki zawierające chlor. Takim związkiem jest na przykład czterochlorek węgla, który został objęty całkowitym zakazem produkcji w większości krajów. Dotyczy to głównie przemysłu petrochemicznego, chemicznego i farmaceutycznego. Zasady zielonej chemii i rozporządzenie REACH [3] zobowiązują do prowadzenia reakcji z możliwie jak najmniejszą emisją lotnych związków organicznych do atmosfery. Pomimo tego, dopuszczalne jest stosowanie LZO w przypadku, gdy są one niezbędne w procesach technologicznych. Podejmowano wiele prób ograniczenia emisji tych zanieczyszczeń, jednak jest jeszcze wiele obszarów działalności człowieka, w których są one niewystarczające. Istnieje szereg metod pozwalających na obniżenie stężenia LZO w gazach poreakcyjnych. Metoda ograniczenia emisji powinna być odpowiednio dobrana do danego procesu technologicznego. Głównymi kryteriami doboru są:

- rodzaj i stężenie stosowanych związków organicznych
- temperatura i natężenie przepływu gazów poreakcyjnych
- czas pracy instalacji.

Metody ograniczania emisji można podzielić na:

1. pierwotne: zmiana procesu technologicznego poprzez zastosowanie innych surowców zawierających mniejszą ilość LZO oraz zastępowanie technologii rozpuszczalnikowych wodnymi.
2. wtórne: zastosowanie instalacji do oczyszczania gazów poreakcyjnych. Metody te mogą utylizować LZO lub tylko usuwać je ze strumienia gazów poreakcyjnych.

5.3.1 Badania reakcji rozkładu szkodliwych związków chemicznych

Badania reakcji rozkładu LZO prowadzone są od lat. Głównymi metodami przemysłowymi, które ograniczają ich emisję są:

- spalanie termiczne [4, 5, 6, 7, 8],
- rozkład katalityczny lub fotokatalityczny [9, 10],
- metody adsorpcyjne i absorpcyjne [11, 12, 13],
- metody biologiczne i kriogeniczne [14, 15, 16].
- metody plazmowe – głównie w fazie badań

5.3.2 Utlenianie termiczne

Spalanie lotnych związków organicznych zachodzi w temperaturach rzędu 700-1000 °C. Nowoczesne reaktory są zazwyczaj układami wielostopniowymi [4], a ich sprawność dochodzi do ok. 98 %. Temperatura prowadzenia procesu jest zależna od rodzaju związku i jego stężenia. Istotnym parametrem prowadzenia procesu termicznego utleniania LZO jest stężenie tlenu, który powinien być w nadmiarze [5]. Przy niskich stężeniach związków organicznych w oczyszczanych gazach konieczne jest zastosowanie dłuższego czasu przebywania w reaktorze i dostarczenie dodatkowej ilości energii, do czego wykorzystywane jest spalanie metanu w palniku gazowym. W wysokich temperaturach możliwe jest zachodzenie reakcji następczych produktów rozkładu z utworzeniem innych szkodliwych związków oraz NO_x. W przypadku rozkładu związków chlorowcopochodnych może powstawać bardziej szkodliwy fosgen lub dioksyny. Spalanie jest metodą ekonomiczną w przypadku stosowania wysokich stężeń reagentów. Przy niskich stężeniach lotnych związków organicznych zbyt dużo energii przeznaczane jest na ogrzanie nieszkodliwych składników gazu.

5.3.3 Spalanie katalityczne

Utlenianie katalityczne jest nowoczesną metodą oczyszczania gazów niezawierających związków chlorowcopochodnych. Cechuje się ona niższą energochłonnością niż metoda termiczna. W procesie katalitycznego spalania stosuje się różne katalizatory w zależności od stężenia i rodzaju LZO w gazie. Najczęściej stosowanymi substancjami aktywnymi są tlenki Ni, Co i Cu [9]. Aktywnymi, ale niezbyt często stosowanymi katalizatorami są metale szlachetne Pt, Pd na nośnikach Al₂O₃ lub SiO₂. Dużą ich wadą jest bardzo wysoka cena i łatwość zatrucia chlorem. Katalizatory takie mogą być stosowane do rozkładu węglowodorów alifatycznych i aromatycznych. Zastosowanie tych katalizatorów pozwala na obniżenie temperatury prowadzenia procesu do 300 - 600°C [10]. Skuteczność oczyszczania, w zależności od rodzaju zanieczyszczeń, dochodzi do 98%. Przy wysokich stężeniach związków organicznych instalacje wykorzystujące metody katalityczne mogą pracować w sposób autotermiczny.

Dezaktywacja katalizatora jest głównym problemem związanym z utlenianiem katalitycznym. Katalizatory mogą się łatwo dezaktywować przez adsorpcję pary wodnej lub innych półproduktów. Katalizatory, w których substancją aktywną są tlenki metali są

dobrą alternatywą dla drogich katalizatorów z metali szlachetnych, ponieważ tlenki metali są bardziej odporne na dezaktywację przez zatrucie niż metale szlachetne.

5.3.4 Metody adsorpcyjne, biologiczne i kriogeniczne

Najtańszą i bardzo uniwersalną metodą jest metoda adsorpcyjna, którą stosuje się do oczyszczania gazów z rozpuszczalników organicznych o stosunkowo niskich lub zmiennych w czasie stężeniach. Adsorbent, projektowany jest w szerokim zakresie natężenia przepływu gazu od 100 do 100000 m³/h i stężeń związków organicznych od 0,5 do 500 mg/m³. W zależności od rodzaju usuwanych zanieczyszczeń można uzyskać wysokie wydajności oczyszczania nawet do ok. 90%. Wadą tego procesu jest to, że zanieczyszczenia nie są utylizowane lecz tylko przenoszone z fazy gazowej do porów np. węgla aktywnego. Po wypełnieniu całej jego powierzchni należy go zregenerować, a zdesorbowane LZO poddać utylizacji lub skroplić i oczyścić, aby można było je użyć ponownie do procesu produkcyjnego. Do desorpcji LZO używa się gorącego powietrza lub pary wodnej.

Do unieszkodliwiania odorów oraz biodegradowalnych związków organicznych stosowane są biofiltry. Warunkiem wydajnej pracy biofiltra jest utrzymanie odpowiedniej temperatury gazu i biofiltra (powyżej 5°C) i wilgotności złoża filtracyjnego (40 do 70%). Głównym elementem biofiltra jest warstwa porowatego materiału, na którym rozwijają się mikroorganizmy zdolne do przetworzenia zanieczyszczeń zawartych w gazie. Podczas powolnego przepływu gazów przez warstwę materiału filtracyjnego zanieczyszczenia są sorbowane, a następnie rozkładane przez mikroorganizmy. Przy sprawnej pracy biofiltra cała ilość pochłoniętych zanieczyszczeń ulega rozkładowi przez mikroorganizmy. Skuteczność oczyszczania gazu z LZO wynosi od 95% do 98%.

Kriogeniczna kondensacja jest rozwiązaniem, w którym wykorzystuje się obniżenie temperatury strumienia gazu odprowadzanego z instalacji i skroplenia LZO. Pozwala to na wychwycenie ciekłych LZO i zawrócenie ich do procesu lub poddanie dalszej obróbce. Instalacja taka została opracowana i wdrożona przez firmę Linde–Gaz [10].

Kondensacja łączona jest często z separacją membranową, co zapewnia skuteczniejsze oczyszczenie niż zastosowanie jednej z metod. Metoda ta oparta jest na selektywnej przepuszczalności LZO przez membrany. Membrany wykonane są

przeważnie z polidimetylosiloksanu – gumy silikonowej w postaci włókien. Układy takie najlepiej nadają się do usuwania zanieczyszczeń ze strumieni, w których zawartość LZO jest większa niż 1000 ppm. Koszt separacji wzrasta proporcjonalnie do wzrostu strumienia objętości gazu, ale jest niezależny od stężenia LZO [14, 15].

5.3.5 Przetwarzanie metanu

Metan jest substancją mało aktywną chemicznie, co wynika z wysokiej energii dysocjacji wiązań C-H. Metan ulega jedynie utlenianiu (spalanie lub konwersja parą wodną) lub chlorowaniu, pomimo tego jest bardzo ważnym surowcem dla przemysłu chemicznego i energetycznego. Metan poddany reakcji półspalania lub konwersji parą wodną jest głównym źródłem wodoru w przemyśle nawozowym i petrochemicznym. Do połowy lat 80 XX wieku metan był surowcem do plazmowej produkcji acetylenu [17]. Stosowane technologie jego otrzymywania różniły się sposobem ogrzewania reaktora oraz odzyskiwaniem ciepła:

- przez spalanie w tlenie części dostarczanego metanu (BASF, Sachsse),
- przez cykliczne prowadzenie procesu pirolizy i ogrzewania przez spalanie metanu (Wulff),
- przeponowo przez ścianę reaktora (IAF).

Obecnie prowadzone badania dotyczące wykorzystania gazu ziemnego jako surowca chemicznego, mają na celu opracowanie metod bezpośredniego przetwarzania prostych węglowodorów w substancje bardziej złożone, np. w półprodukty stosowane do wytwarzania tworzyw sztucznych lub ciekłych paliw. Taką reakcję można prowadzić w warunkach utleniających, gdzie utleniaczem jest tlen lub dwutlenek węgla lub redukujących z udziałem wodoru. Utleniające sprzęganie metanu było istotnym kierunkiem badań w katalizie w latach 90 XX wieku. Istotną wadą opracowanych procesów było to, że katalizator do sprzęgania metanu, w celu otrzymania np. C_2H_6 lub C_2H_4 , katalizuje także proces utleniania produktów sprzęgania (C_2H_6 i C_2H_4), co prowadzi do powstawania CO i CO_2 . Stopień przemiany jednoetapowego procesu utleniającego sprzęgania metanu do węglowodorów C2 zwykle nie przekraczał ok. 25%, a selektywność przemiany CH_4 do węglowodorów C2 wynosiła ok. 80%. Obok procesów katalitycznych badano plazmowe procesy przetwarzania metanu i innych lekkich

węglowodorów, które uważane były za jeden z możliwych sposobów bardziej efektywnego wykorzystania zasobów gazu ziemnego z ekonomicznego i ekologicznego punktu widzenia. W wyniku licznych prac badawczych, prowadzonych m. in. w Polsce [18], opracowano, w skali laboratoryjnej lub półtechnicznej, wiele modeli reaktorów, w których plazmę wytwarza się w łuku elektrycznym lub w plazmotronie, przeważnie w strumieniu wodoru. Reakcje węglowodorów zachodzą w wysokiej temperaturze, a strumień plazmy może osiągać temperaturę powyżej 10000 °C. Ze względu na konieczność szybkiego ochładzania produktów procesu znaczna część ciepła zawarta w strumieniu gazów opuszczających reaktor nie zostaje wykorzystana, co zmniejsza sprawność energetyczną procesu. Nowoczesne koncepcje zastosowania plazmy do przetwarzania węglowodorów nie nawiązują do dawnych procesów wysokotemperaturowych, jakimi były metody z wykorzystaniem łuku elektrycznego opracowane przez zakłady Huls lub DuPont. Obecnie wykorzystuje się w nich własności plazmy nierównowagowej otrzymywanej w wyładowaniu barierowym, ślizgowym lub mikrofalowym. Głównymi produktami jakie otrzymywano były węglowodory C₂ (acetylen, etylen, etan), wodór oraz śladowe ilości węglowodorów C₃ i C₄. W reakcjach prowadzonych w warunkach utleniających powstawały dodatkowo tlenek węgla i w niewielkich ilościach inne związki organiczne m. in. metanol lub formaldehyd.

5.3.6 Reakcje rozkładu substancji smolistych

Zgazowanie i piroliza uważane są obecnie za najkorzystniejsze wykorzystanie biomasy. Otrzymany w tych procesach gaz syntezowy nie może jednak być bezpośrednio zastosowany w silnikach spalinowych i turbinach gazowych, ponieważ w procesie powstaje duża ilość wyższych węglowodorów (substancje smoliste), które powodują uszkodzenie urządzeń spalających paliwo. Węglowodory ulegające kondensacji, w tym jedno- lub wielopierścieniowe związki aromatyczne i ich tlenowe pochodne są głównymi składnikami substancji smolistych. Taka mieszanina jest bardzo trudna do badania, dlatego jako jej substancje modelowe stosuje się toluen lub naftalen [19, 20, 21]. W praktyce przemysłowej znanych jest wiele metod oczyszczania gazów ze smół np.:

- kraking termiczny [22, 23],
- separacja mechaniczna [24, 25]
- reforming katalityczny [19–21].

Proces krakingu termicznego wymaga wysokich temperatur (>800 °C), co w znaczący sposób zwiększa koszt prowadzenia procesu. W procesie reformingu katalitycznego można przekształcić smoły w wartościowe produkty w niższych temperaturach (~600 °C). W porównaniu do procesu krakingu termicznego wymaga on stosowania drogich katalizatorów, które są bardzo podatne na zatrucie i tworzenie na ich powierzchni depozytów węglowych [21].

Istnieje wiele metod usuwania smolistych produktów zgazowania biomasy. Można je podzielić na mechaniczne polegające na kondensacji smół i usunięciu przy pomocy filtrów, metody wytrącania elektrostatycznego, wykorzystanie skruberów, metody krakingu katalitycznego lub termicznego i metody plazmowe. Stosowanie metod fizycznych, w których główną rolę odgrywają absorpcja i kondensacja cieczy, powoduje powstawanie dużej ilości niebezpiecznych ścieków.

Opisane wcześniej metody przetwarzania LZO, metanu i substancji smolistych posiadają szereg wad. Wymagają dużych nakładów finansowych, skomplikowanej instalacji i nie gwarantują całkowitego rozkładu szkodliwych związków. Dlatego poszukuje się nowych, bardziej efektywnych metod utylizacji bądź przetwarzania związków niebezpiecznych zawartych w gazach poreakcyjnych. W celu uniknięcia nadmiernego zużycia energii, proces oczyszczania gazów powinien być prowadzony w niskich temperaturach. Warunki takie można uzyskać w niektórych wyładowaniach elektrycznych np. w nierównowagowej plazmie wyładowania ślizgowego barierowego lub iskrowego. Wśród metod plazmowych najkorzystniejsze rezultaty uzyskano [26, 27, 28, 29, 30] stosując wyładowanie ślizgowe. Uzyskano 25-50% przemianę smół zawartych w gazie syntezowym [30]. Zastosowanie układu plazmowo-katalitycznego z wyładowaniem ślizgowym i przemysłowym katalizatorem niklowym (producent – INS Puławy) uzyskano 89% przemianę węglowodorów (toluenu) [26]. W ostatnich latach prowadzone są intensywne badania dotyczące zastosowania plazmy nierównowagowej do rozkładu związków organicznych.

5.4 Metody plazmowe i plazmowo-katalityczne do prowadzenia procesów chemicznych

W nowoczesnych procesach plazmowych wykorzystuje się szczególne własności plazmy nierównowagowej, która jest źródłem wysokoenergetycznych elektronów będących czynnikiem aktywującym molekuły substratów. Głównymi zaletami tej metody

jest prosta instalacja oraz to, że energia plazmy zamiast być wykorzystywana wyłącznie na podgrzewanie gazów, zużywana jest na dysocjację wywołaną zderzeniami z elektronami i jonizację gazu w celu wytworzenia rodników, które rozkładają cząsteczki gazu. Substancje w wyniku zderzeń z wysokoenergetycznymi elektronami ulegają wzbudzeniu i inicjują dalsze przemiany chemiczne. Plazma jako środowisko prowadzenia procesów chemicznych została zastosowana w XIX wieku [31, 32]. Pierwszym polskim naukowcem zajmującym się wykorzystaniem plazmy był I. Mościcki. Za pomocą wyładowań elektrycznych w reaktorze specjalnie do tego celu skonstruowanym i później wielokrotnie modyfikowanym wytwarzał tlenki azotu [33], z których produkowano kwas azotowy.

Obecnie technologie plazmowe bardzo się rozwinęły i stosowane są w wielu dziedzinach życia zarówno codziennego (oświetlenie), jak i w przemyśle (obróbka metali), analityce i nauce. Plazma wykorzystywana jest również do modyfikacji powierzchni materiałów (folie, powłoki antyrefleksyjne na soczewkach) i syntezy (ozon, nanorurki, nanocebulki) [34, 35, 36]. Obecnie bardzo wiele prac badawczych poświęconych jest zastosowaniu plazmy w ochronie środowiska [37, 38, 39, 40]. Badanych jest wiele układów reakcyjnych, w których można utylizować zanieczyszczenia emitowane przez różne gałęzie przemysłu. Najczęściej stosowanymi wyładowaniami są koronowe [39], barierowe [41] i ślizgowe [42, 43]. Do najszerzej badanych dziedzin należą:

- rozkład tlenków azotu N_2O i NO_x [44]
- rozkład związków siarki SO_2 , H_2S , CH_3SH [45, 46, 47, 48, 49, 50]
- rozkład lotnych związków organicznych [51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59]
- synteza ozonu [60, 61, 62]
- przetwarzanie metanu [63, 64]
- oczyszczanie wody [65, 66, 67]
- rozkład substancji niebezpiecznych [68]

Rozwój elektroniki i elektrotechniki przyczynił się do powstania nowych systemów zasilania reaktorów plazmowych, co pozwala na zwiększenie wydajności i zmniejszenie energochłonności metod plazmowych. Sterowanie odbywa się za pomocą układów elektronicznych, które pozwalają na optymalne wykorzystanie energii dostarczanej do reaktora [69, 70, 71]. Z tego powodu plazma nierównowagowa staje się jednym ze sposobów ograniczenia emisji zanieczyszczeń lub przetworzenia ich

w surowce chemiczne np. gaz syntezowy. Jedną z technologii plazmowych jest metoda, która wykorzystuje wiązkę elektronów do usuwania SO_x i NO_x z gazów spalinowych opracowana przez prof. A. Chmielewskiego. Technologia ta jako instalacja pilotowa została zastosowana do oczyszczania spalin w elektrowniach Kawęczyn i Pomorzany [72]. Produktem prowadzonego procesu plazmowego jest mieszanina siarczanu i azotanu amonu, która może być zastosowana jako nawóz sztuczny.

Przykładem przemysłowej instalacji plazmowej stosowanej w procesie utylizacji związków niebezpiecznych jest technologia opracowana przez prof. A. Czernichowskiego, która ma za zadanie dopalać do dwutlenku węgla i wody, gazy po pirolizie związków organicznych [73].

Stwierdzono, że plazmowy proces rozkładu rozpoczyna się od wytworzenia rodnika, który powstaje w wyniku zderzenia cząsteczki z wysokoenergetycznym elektronem. W wielu publikacjach wykazano, że zanieczyszczenia gazowe mogą ulegać rozkładowi w plazmie nierównowagowej zarówno w warunkach laboratoryjnych jak i przemysłowych [74]. Wadą procesów chemicznych prowadzonych w plazmie jest ich niska selektywność do produktów, które mogą być wykorzystane w procesach przemysłowych. Związane jest to z rodnikowym mechanizmem procesów plazmowych. Powstałe w plazmie rodniki mogą dowolnie rekombinować, tworząc szeroki wachlarz produktów. Na podstawie wielu badań [75-95] stwierdzono, że selektywność procesu można zwiększyć stosując odpowiedni katalizator. Procesy plazmowo-katalityczne badano stosując plazmę równowagową i nierównowagową. Można znaleźć wiele doniesień literaturowych dotyczących badań mechanizmu działania stałych katalizatorów, które umieszczano w obszarze plazmy różnego typu wyładowań: koronowego [75], jarzeniowego [76], barierowego [77, 78, 79, 80, 81], ślizgowego [82, , 44] mikrofalowego [83] lub w plazmie otrzymanej w palniku plazmowym [84]. W układach plazmowo-katalitycznych badano m.in. przetwarzanie metanu, rozkład lotnych związków organicznych lub innych zanieczyszczeń w fazie gazowej (np. NO_x, H₂S). W wielu przypadkach efekt działania katalizatora w połączeniu z plazmą był uznany za niezadowalający. Krótki czas życia aktywnych cząstek generowanych w plazmie może być jedną z przyczyn takiego stanu rzeczy. Dlatego wydajność reakcji w układach plazmowo-katalitycznych jest silnie uzależniona od odległości złoża katalitycznego od źródła plazmy.

Procesy plazmowo-katalityczne można podzielić na dwie kategorie:

- 1) procesy, w których katalizator znajduje się poza strefą wyładowania,

2) procesy, w których katalizator znajduje się w strefie wyładowania.

Układy plazmowo–katalityczne, w których katalizator znajduje się w strefie wyładowania są układami skojarzonymi. W skojarzonym układzie plazmowo-katalitycznym reakcje z udziałem cząstek aktywnych, rodników wygenerowanych w plazmie zachodzą na centrach aktywnych powierzchni katalizatora. Cząstki te powstają w wyniku zderzenia reagentów z wysokoenergetycznymi elektronami i jest to pierwszy etap reakcji. W następnym etapie rodnik reagując na centrach aktywnych [AC] znajdujących się na powierzchni katalizatora, przekształca się w produkt.

Szybkość reakcji rodników i cząsteczek wzbudzonych w fazie gazowej jest większa od szybkości dyfuzji reagentów do powierzchni katalizatora. Z tego względu skuteczne działanie katalizatora, możliwe jest wtedy, gdy znajduje się on jak najbliżej strefy wyładowania. W przeciwnym przypadku, czas jaki mija od chwili utworzenia się cząstek aktywnych do ich kontaktu z powierzchnią katalizatora jest dłuższy, niż ich średni czas życia w fazie gazowej. W takim przypadku będą dwa oddzielne procesy: plazmowy i katalityczny.

Najbardziej optymalnym układem wydaje się być taki, w którym katalizator jest umieszczony bezpośrednio w strefie wyładowania. Katalizator stosowany w takim układzie musi posiadać bardzo dobre właściwości mechaniczne, odporność na szoki termiczne i elektryczne oraz nie może przewodzić prądu. W skojarzonym układzie plazmowo-katalitycznym najczęściej stosuje się wyładowanie barierowe [85]. Ze względu na właściwości katalizatorów i sposoby generowania plazmy nierównowagowej wiele procesów plazmowo-katalitycznych prowadzonych jest w układzie nieskojarzonym, w którym złożo katalityczne znajduje się poza strefą wyładowania. Układy takie stosuje się w przypadku gdy:

- umieszczenie katalizatora bezpośrednio w strefie wyładowania może spowodować jego uszkodzenie lub dezaktywację
- złożo katalizatora uniemożliwia powstanie wyładowania i generowanie plazmy.

Katalizatorami takimi są kontakty otrzymane na wysokoporowatych nośnikach, które zazwyczaj nie mają dużej wytrzymałości mechanicznej, katalizatory metaliczne lub otrzymane na węglu aktywnym. Takie katalizatory nie mogą być zastosowane w układzie skojarzonym, dlatego badania prowadzone są w układzie, w którym katalizator umieszczony jest bezpośrednio za strefą wyładowania [64]. Plazma nierównowagowa

w połączeniu z działaniem katalizatora przyspieszającym wybrane reakcje w niskich temperaturach może być nowym sposobem wytwarzania cennych chemikaliów, takich jak nienasycone węglowodory, oksygenaty (alkohole i formaldehyd) oraz otrzymywanie gazu syntezowego (H_2 i CO) lub rozkład niebezpiecznych i stabilnych substancji.

W układach katalitycznych, plazmowych i plazmowo-katalitycznych badano wpływ katalizatorów zawierających platynę, wanad, nikiel lub mangan na przemianę trwałych związków organicznych. Stwierdzono, że zastosowanie plazmy nierównowagowej znacznie poprawia aktywność katalizatorów. W gazach poreakcyjnych nie obserwowano cięższych związków organicznych niż substrat, a stopień przemiany jaki uzyskano był wyższy niż suma stopni przemiany samego układu katalitycznego lub plazmowego [86, 87]. Dużą zaletą prowadzonego procesu plazmowo-katalitycznego było dokładniejsze utlenienie badanego związku, co powoduje, że reakcja zaszła w większym stopniu w kierunku dwutlenku węgla niż w procesach katalitycznym lub plazmowym.

Ośrodki naukowe na całym świecie podejmowały badania procesów rozkładu związków chloroorganicznych w różnych rodzajach wyładowań oraz w układach plazmowo-katalitycznych [88]. Wiele tych badań prowadzonych było w wyładowaniu ślizgowym lub barierowym. W Katedrze Technologii Chemicznej prowadzono badania rozkładu chloroformu w układzie plazmowo-katalitycznym z wyładowaniem ślizgowym i stałym złożem katalizatora manganowego. W temperaturze ok. $500\text{ }^\circ\text{C}$ uzyskano niemal całkowity rozkład chloroformu. Wadą tej metody było pojawienie się w produktach procesu CCl_4 . Stosując katalizator MnO/ZrO przy stopniu przemiany $CHCl_3$ bliskim 100% selektywność przemiany chloroformu do CCl_4 wynosiła ok. 20% [89, 90]. Duża zawartość CCl_4 w gazie po reakcji bardzo utrudnia zastosowanie tej metody jako skutecznej do rozkładu chlorowcopochodnych. Mając na uwadze wpływ umiejscowienia katalizatora na proces chemiczny podjęto próbę zbudowania takiego reaktora, w którym będzie można wprowadzić katalizator bezpośrednio do plazmy wyładowania ślizgowego. Taki reaktor zaprojektowałem i zbudowałem w ramach mojej pracy doktorskiej pt.: "Badania przemiany metanu w skojarzonym układzie plazmowo-katalitycznym". W tej pracy przedstawiłem badania dotyczące sprzęgania metanu do węglowodorów C_2 w gazie zawierającym dwutlenek węgla lub wodór.

5.5 Badania własne

Przeprowadzone przeze mnie badania dotyczyły zastosowania plazmy nierównowagowej do utylizacji lotnych związków organicznych, utleniającego przetwarzania metanu i rozkładu smół w gazie po pirolizie biomasy. Badania, których poszczególne etapy zostały opublikowane, obejmowały następujące problemy.

1. Rozkład lotnych związków organicznych w plazmie nierównowagowej.
 - 1.1. Reakcje chlorowcopochodnych w wyładowaniu ślizgowym [A1, A4]
 - 1.2. Reakcje LZO w wyładowaniu ślizgowym [A1, A5, A6]
2. Przetwarzanie metanu w warunkach utleniających [A1, A2, A3]
3. Rozkład substancji smolistych w gazie po pirolizie biomasy [A7, A8, A9].

5.5.1 Przetwarzanie metanu w plazmie wyładowania ślizgowego i barierowego

Moje prace dotyczące przemiany metanu skupiły się na zbadaniu wpływu nowych katalizatorów w wyładowaniu ślizgowym i barierowym na reakcje metanu w warunkach utleniających **A1**. Układ plazmowo-katalityczny z wyładowaniem barierowym i katalizatorami nośnikowymi na Al_2O_3 zawierającymi Fe, Ag, Pd oraz z wyładowaniem ślizgowym i katalizatorami nośnikowymi zawierającymi Pt i Pd, zastosowano do utleniającego sprzęgania metanu. W układach tych oczekiwano, że w produktach reakcji pojawią się tlenowe pochodne metanu. W układzie plazmowo-katalitycznym w procesie przetwarzania metanu z dwutlenkiem węgla zastosowanie katalizatorów Fe/ Al_2O_3 i Ag/ Al_2O_3 , przyspieszyło reakcje tworzenia metanolu. Katalizator Fe/ Al_2O_3 powodował ponadto wzrost stopnia przemiany metanu w węglowodory C3 i C4 oraz ograniczał stopień przemiany CH_4 do CO. W obecności Ag/ Al_2O_3 obserwowano wyższą zawartość tlenku węgla oraz zmniejszenie się ilości produktów C4. Stosując katalizator Na-ZSM-5 zaobserwowano wzrost całkowitego stopnia przemiany metanu i dwutlenku węgla ze zwiększoną selektywnością w węglowodory C4. Na podstawie przeprowadzonych badań i doniesień literaturowych stwierdzono, że powstawanie rodników lub jonów jest pierwszym i limitującym etapem nieutleniającej konwersji metanu w plazmie nierównowagowej [91, 92, 93]. W zależności od typu prowadzonego procesu stwierdzono, że reakcjami inicjującymi proces przetwarzania metanu są:

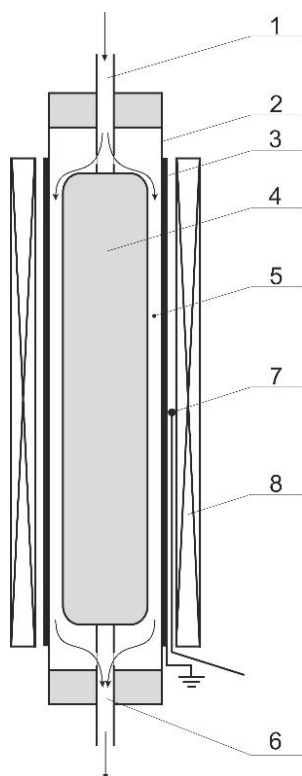




Reakcje następcze jakie zachodzą z udziałem rodników powstałych w pierwszej fazie procesu plazmowego mogą prowadzić do różnych produktów, szczególnie gdy stosowany jest aktywny i selektywny katalizator. Uzyskane wyniki eksperymentów pozwalają stwierdzić, że systemy hybrydowe, które łączą proces plazmowy z działaniem katalizatorów stałych mogą być obiecującą metodą na efektywne przetwarzanie stabilnych związków chemicznych. Stwierdzono, że układ plazmowo-katalityczny wpływa na drogę przemiany reagentów oraz ostateczny skład produktu.

Powyższe wyniki skłoniły mnie do poszukiwania aktywnych katalizatorów do jednoetapowego przetwarzania metanu w oksygenaty **A2**. Taki kierunek badań podejmowany był w wielu laboratoriach na całym świecie. Poszukiwano nowych metod przetwarzania metanu, które można będzie prowadzić w niskich temperaturach i ciśnieniu. Utleniające sprzężenie metanu do metanolu jest postrzegane jako nowoczesny proces jego przemiany. Alternatywą dla katalitycznej konwersji metanu może być plazma nierównowagowa. Jedną z technik plazmowych do produkcji metanolu i wyższych węglowodorów, przez częściowe utlenianie metanu, jest wyładowanie barierowe (DBD).

W publikacji **A2** opisano wpływ temperatury prowadzenia procesu, składu gazu i natężenia przepływu gazu na skład produktów i stopień przemiany metanu w plazmie wyładowania barierowego w środowisku utleniającym. Do tego celu zbudowałem reaktor, w którym będzie możliwość ogrzewania przestrzeni wyładowania (Rys. 1).

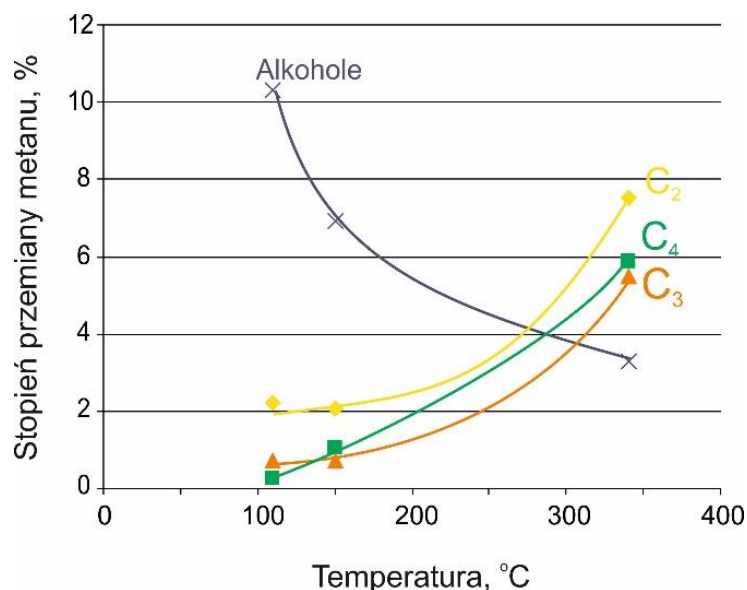


Rys. 1 Reaktor z wyładowaniem barierowym do utleniającego sprzęgania metanu. 1 - wlot gazu, 2 – korpus kwarcowy, 3 – elektroda uziemiona, 4 – elektroda wysokonapięciowa, 5 – szczelina wyładowcza, 6 – wylot gazu, 7 – termopara, 8 – ogrzewanie zewnętrzne.

Badania prowadzono przy stałej mocy wyładowania. Etan i propan były głównymi produktami przemiany metanu. W gazie poreakcyjnym obserwowano też wodór, tlenki węgla, inne węglowodory (etylen, acetylen, propylen, n-butan i i-butan) oraz alkohole (metanol i etanol). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że całkowity stopień przemiany metanu oraz stopień przemiany metanu do CO, wodoru i węglowodorów wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, natomiast stopień przemiany metanu do alkoholi zmniejsza się (Rys. 2).

Wydłużanie czasu przebywania reagentów w strefie plazmy, co było efektem zmniejszenia natężenia przepływu gazu, powodowało, że stopień przemiany metanu do węglowodorów wzrastał, natomiast stopień przemiany metanu do metanolu zmniejszał się. Wzrost zawartości tlenu w mieszaninie z metanem powodował wzrost całkowitego stopnia przemiany metanu, stopnia przemiany metanu do wodoru, dwutlenku i tlenku węgla, metanolu oraz zmniejszenie stopnia przemiany metanu w węglowodory. W badanym układzie temperatura reakcji i czas przebywania reagentów odgrywają ważną rolę. Wzrost temperatury reagentów powoduje mniejszą selektywność przemiany metanu

do metanolu. Podobny efekt zaobserwowali też Nair [94]. Wyższa temperatura procesu powoduje wzrost selektywności przemiany metanu do węglowodorów i CO.



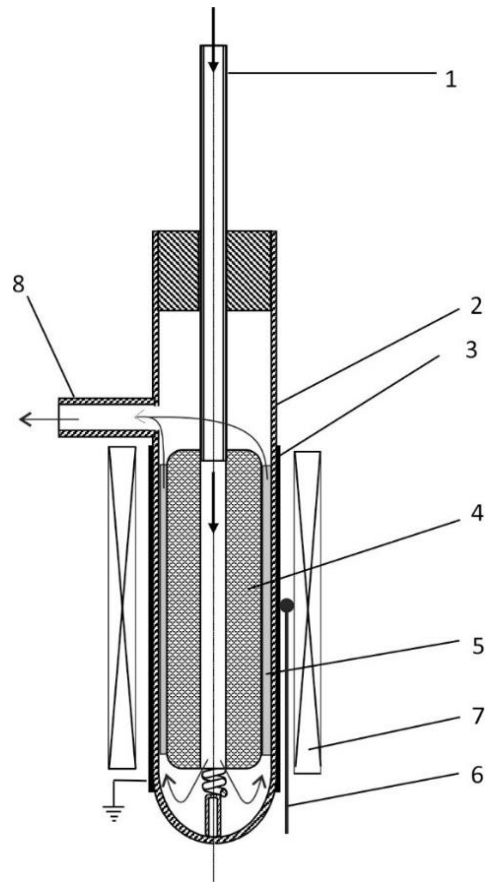
Rys. 2. Zależność składu gazu po procesie plazmowo-katalitycznym od temperatury złoża katalitycznego

Stopień przemiany metanu do etanu lub propanu przy mocy wyładowania 19 W w temperaturze 340 °C, wynosił odpowiednio 7 i 8%, a w temperaturze 150 °C 5 i 2%. Czas przebywania reagentów w strefie wyładowania wpływa na selektywność przemiany metanu. Przy krótszym czasie przebywania uprzywilejowana jest reakcja, w której tworzy się metanol. W przypadku zastosowania dłuższego czasu przebywania głównymi produktami są węglowodory i tlenek węgla. Na tej podstawie można przypuszczać, że metanol jest produktem przejściowym w reakcji utleniającego przetwarzania metanu.

Dalsze badania przemiany metanu w warunkach utleniających przeprowadziłem w układzie plazmowo-katalitycznym. W reaktorze z wyładowaniem barierowym szczelinę wyładowczą wypełniłem złożem katalitycznym, aby cząstki aktywne wygenerowane w plazmie mogły jak najszybciej trafić na powierzchnię katalizatora. W publikacji **A3** przedstawiono wyniki pomiarów wpływu czterech rodzajów wypełnień na proces przemiany metanu i dwutlenku węgla w plazmie wyładowania barierowego. Do badań zastosowano reaktor opracowany i zbudowany w Katedrze Technologii Chemicznej (Rys. 3). Niska selektywność i duża czułość na niewielkie zmiany warunków prowadzenia procesów plazmowych jest ich dużą wadą. Rozwiązaniem tego problemu było zastosowanie złoża katalitycznego w strefie wyładowania. Do badań zastosowano

sprężony układ plazmowo-katalityczny, w którym złożę katalizatora umieszczono bezpośrednio w szczelinie wyladowniczej wyladowania barierowego (Rys. 3).

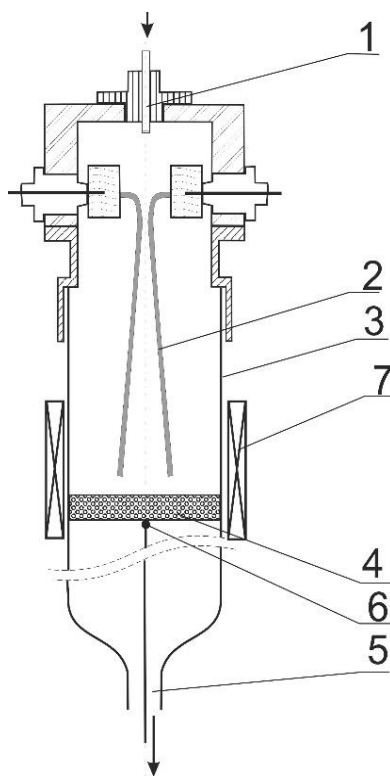
Jako wypełnienie zastosowano Al_2O_3 , $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oraz zeolity NaY i Na-ZSM-5. W tym układzie reakcyjnym przeprowadzono reakcję utleniającego sprzęgania metanu w obecności CO_2 i argonu. Molowy stosunek $[\text{CO}_2]:[\text{CH}_4]$ w mieszaninie gazów wlotowych ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{Ar}$) wynosił 1. Zbadano wpływ temperatury (130–340 °C) i natężenia przepływu gazu na przemianę metanu i CO_2 . Głównymi produktami reakcji były: wodór, tlenek węgla, węglowodory C2 – C4, alkohole (metanol i etanol). Zaobserwowano znaczące różnice składu gazu po reakcji. Zastosowanie układu homogenicznego lub z czystym Al_2O_3 prowadziło do uzyskania alkoholi jako głównych produktów przemiany metanu i dwutlenku węgla podczas gdy w układzie plazmowo-katalitycznym z katalizatorem $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ uzyskano głównie wodór, tlenek węgla i węglowodory. Zastosowanie zeolitów jako wypełnienia szczeliny wyladowniczej spowodowało zmianę głównych produktów reakcji. W gazie po reakcji nie obserwowano alkoholi, a w ich miejsce pojawił się izobutan i węglowodory aromatyczne, które po ok. godzinie od rozpoczęcia reakcji także zanikły, a w ich miejsce pojawiło się więcej węglowodorów C4. Efekt ten może być wynikiem pojawieniem się depozytu węglowego na powierzchni zeolitów, który blokował centra aktywne katalizatora kierujące reakcję w kierunku węglowodorów aromatycznych. Należy podkreślić, że obecne węglowodory aromatyczne to głównie metylowe pochodne naftalenu, a nie pochodne benzenu, które są uważane za prekursorzy powstawania sadzy. Zeolit NaY nie wykazywał szczególnej aktywności w prowadzonym procesie, a skład gazu poreakcyjnego w większości przypadków podobny były do tych uzyskanych z $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ lub zeolitem Na-ZSM-5. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłem, że rodzaj wypełnienia przestrzeni wyladowania ma bardzo istotny wpływ na przebieg procesu. Zastosowanie różnych katalizatorów powodowało zmianę stopnia przemiany metanu lub zmianę składu otrzymywanych produktów.



Rys. 3 Reaktor plazmowo-katalityczny z wyładowaniem barierowym do utleniającego sprzęgania metanu. 1 - wlot gazu, 2 – korpus kwarcowy, 3 – elektroda uziemiona, 4 – elektroda wysokonapięciowa, 5 – złożo katalityczne, 6 – termopara, 7 - ogrzewanie zewnętrzne, 8 –wylot gazu.

5.5.2 Rozkład LZO w plazmie wyładowania ślizgowego

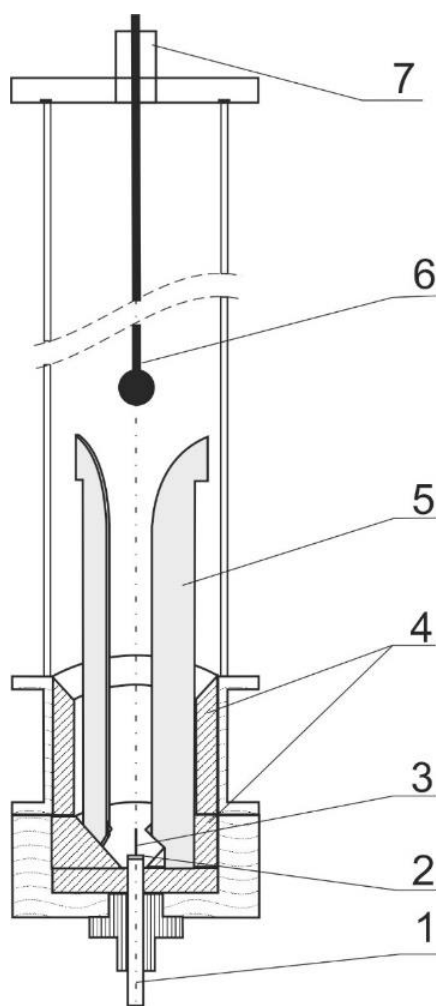
Moje prace dotyczące rozkładu lotnych związków organicznych były rozwinięciem prac wcześniej prowadzonych w Zakładzie Technologii Nieorganicznej i Ceramiki (obecnie Katedra Technologii Chemicznej). W swoich badaniach zastosowałem nowe układy plazmowo-katalityczne (publikacja A1, A5) oraz powiększyłem skalę reaktora (publikacja A4, A6). W publikacji A1 opisano badania rozkładu trichlorometanu w mieszaninach z powietrzem w reaktorze z wyładowaniem ślizgowym pracującym w układzie plazmowym i plazmowo-katalitycznym. Wyładowanie ślizgowe (GD) charakteryzuje się połączeniem plazmy równowagowej tuż po jego inicjacji oraz plazmy nierównowagowej w dalszej części wyładowania. Ten rodzaj wyładowania może być generowany pod ciśnieniem atmosferycznym i wytwarzać wysokoenergetyczne elektrony, przy stosunkowo niskiej temperaturze gazu. Schemat reaktora przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Reaktor plazmowo-katalityczny z wyładowaniem ślizgowym i stałym złożem katalizatora. 1 – wlot gazu, 2 – elektrody, 3 – korpus kwarcowy, 4 – stałe złożo katalizatora, 5 – wylot gazu, 6 – termopara, 7 – ogrzewanie zewnętrzne.

Zbadano wpływ trzech katalizatorów zawierających chrom, mangan i platynę, na proces rozkładu chloroformu jako substancji modelowej chlorowcopochodnych. Stwierdzono, że w obecności katalizatorów wzrósł stopień przemiany CHCl_3 . Rodzaj katalizatora miał bardzo istotny wpływ na skład produktów reakcji. W procesie prowadzonym w obecności katalizatora MnO/ZrO osiągnięto wysoki stopień przemiany CHCl_3 wynoszący powyżej 95%. Katalizator ten niestety powodował wzrost szybkości niepożądanego tworzenia się CCl_4 . Stopień przemiany CHCl_3 do CCl_4 wyniósł około 20%. Efektu tego nie obserwowano z katalizatorem z Pt osadzoną na kordierycie (Pt/K). Katalizator platynowy spowodował zmniejszenie szybkości tworzenia się CCl_4 , co spowodowało wzrost selektywności procesu rozkładu CHCl_3 do Cl_2 i HCl powyżej 90%. Stopień przemiany z CHCl_3 do CCl_4 nie przekraczał 10%. Zbadano też aktywność katalizatora Pt/K bez użycia plazmy. Katalizator ten wykazuje wysoką aktywność w reakcji rozkładu CHCl_3 w temperaturze ok. 380 °C, jednak stopień przemiany CHCl_3 i selektywność przemiany CHCl_3 do Cl_2 i HCl była niższa niż obserwowana w sprzężonym układzie plazmowo-katalitycznym. Osiągnięciem było uzyskanie wysokich stopni przemiany LZO w skojarzonym procesie plazmowo-katalitycznym.

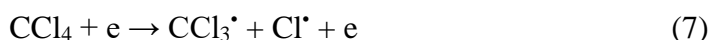
Na podstawie bardzo dobrych wyników jakie uzyskałem i opisałem w publikacji **A1** zbudowałem układ wielkolaboratoryjny (Rys. 5) do prowadzenia procesu rozkładu czterochlorku węgla w wyładowaniu ślizgowym **A4**.



Rys. 5. Wielkolaboratoryjny reaktor z wyładowaniem ślizgowym. 1 – wlot gazu, 2 – dysza, 3 - elektroda inicjująca, 4 – korpus ceramiczny, 5 - elektrody, 6 – termopara, 7 – wylot gazu.

Badania te miały na celu powiększenie skali oraz sprawdzenie czy jest możliwy rozkład związków chlorowcopochodnych, powstających niekiedy jako produkty rozkładu mniej trwałych związków oraz zaproponowanie mechanizmu rozkładu CCl_4 . Badania przeprowadzono w układzie homogenicznym (bez udziału katalizatora), aby poznać jak najwięcej możliwych dróg reakcji w plazmie nierównowagowej. Proces prowadzono w zakresie mocy wyładowania 1-4 kW, stężenia początkowego CCl_4 w powietrzu 0,04-0,29% i natężenia przepływu gazu 1000 i 1400 Nl/h . Na podstawie badań literaturowych i laboratoryjnych rozkładu tetrachlorometanu [95, 88, 89] w wyładowaniu ślizgowym stwierdzono, że proces ten jest bardzo złożony. Wyładowania powodują dużą liczbę reakcji następczych, w których bierze udział również wiele związków pośrednich. Pierwszym etapem reakcji rozkładu CCl_4 w układzie powietrze- CCl_4 jest oderwanie

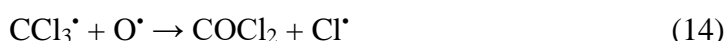
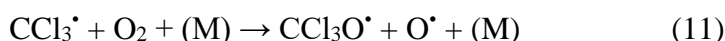
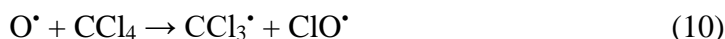
atomu chloru przez przyłączenie elektronu, co powoduje powstanie rodnika CCl_3^\bullet oraz anionu chlorkowego Cl^- lub rodnika Cl^\bullet .



Konwersja CCl_4 może być również wynikiem prostej dysocjacji w bardzo wysokich temperaturach, w wyniku której powstaje rodnik Cl lub cząsteczka Cl_2 . Temperatura taka może pojawić się w miejscu inicjacji wyładowania ślizgowego, które początkowo ma charakter kwasi-równowagowy.



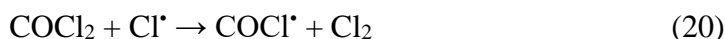
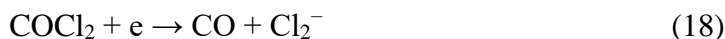
W obecności wzbudzonego tlenu CCl_4 i rodniki CCl_3 mogą reagować inaczej:



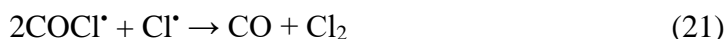
Kolejne etapy przemian obserwowanych w plazmie to reakcje rekombinacji rodników, które prowadzą do powstania cząsteczek takich jak CO_2 , Cl_2 , fosgen lub chlorowcowane węglowodory C_2 .



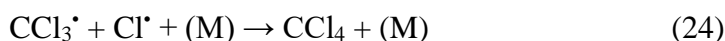
Fosgen (COCl_2) jest jednym z niepożądanych toksycznych produktów tych reakcji. Jednak łatwo ulega rozkładowi zgodnie z równaniami reakcji:



Powstający COCl^\bullet łatwo może być utleniony do Cl_2 i CO lub CO_2



Rodniki CCl_3 mogą powodować regenerację CCl_4

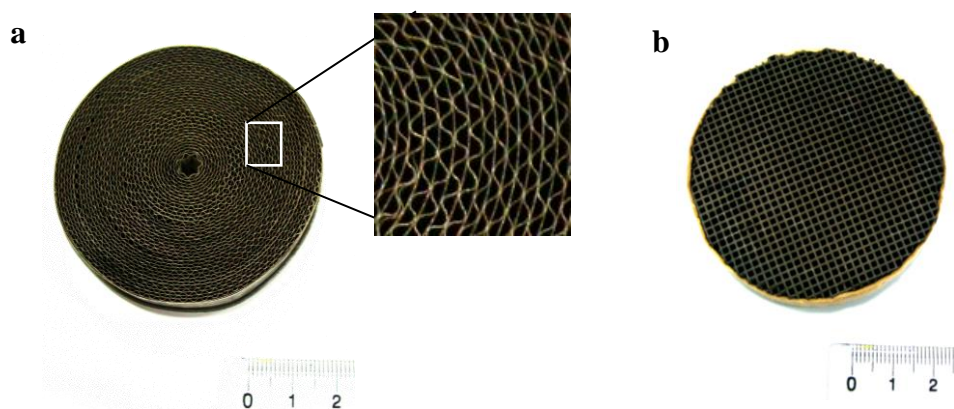


Na podstawie wyników pomiarów stwierdziłem, że czas przebywania reagentów w strefie wyładowania i stężenie początkowe CCl_4 wpływa na proces jego rozkładu. Zaobserwowano wyższy stopień przemiany CCl_4 i mniejsze zużycie energii przy dłuższym czasie przebywania reagentów w przestrzeni wyładowania i wyższym stężeniu początkowym CCl_4 . Dowodzi to, że wyładowanie ślizgowe może być zastosowane jako skuteczna metoda rozkładu chlorowcopochodnych.

Inną grupą lotnych związków organicznych, których rozkład badałem, były pierścieniowe węglowodory alifatyczne i aromatyczne opisane w publikacjach **A5** i **A6**. Są to związki stosowane jako rozpuszczalniki, których emisję do atmosfery trudno kontrolować ze względu na dużą zmienność jej czasu trwania i szeroki zakres stężeń emitowanych związków. Przeprowadziłem badania rozkładu cykloheksanu w układzie plazmowo-katalitycznym z katalizatorem niklowym. Jako katalizator zastosowano kształtkę z kordierytu z naniesionym na nią tlenkiem niklu oraz taśmę z Ni_3Al zwiniętą w formie plastra miodu. Przy doborze katalizatorów wzięto pod uwagę wyniki wcześniejszych badań wykonanych na Wojskowej Akademii Technicznej [96, 97] oraz dane z literatury dotyczącej konwersji węglowodorów [98, 99].

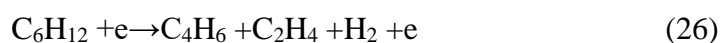
Celem badań w pracy **A5** było opisanie konwersji cykloheksanu i kinetyki rozkładu C_6H_{12} w wielkolaboratoryjnym, trójelektrodowym, reaktorze z wyładowaniem ślizgowym.

Badania prowadzono w układzie homogenicznym i plazmowo-katalitycznym, ze stałym złożem katalizatora umieszczonym nad strefą plazmy. Zastosowano katalizatory zawierające nikiel w formie plastra miodu wykonane z Ni_3Al i Ni/kordieryt (Rys. 6). Oba katalizatory miały podobną powierzchnię właściwą BET.



Rys. 6. Katalizatory zawierające nikiel do rozkładu cycloheksanu: a – katalizator wykonany z Ni_3Al , b – katalizator ceramiczny zawierający 3 % wt Ni na kordierycie. Skala w cm.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że układ plazmowo-katalityczny może być skutecznie wykorzystany do rozkładu węglowodorów cyklicznych. Głównymi produktami reakcji były tlenki węgla i woda, a także ślady węglowodorów C1 do C3. Efektem działania katalizatora Ni₃Al było zwiększenie stopnia przemiany cykloheksanu, który wynosił około 98%, oraz zmiany w składzie produktów reakcji. W obecności katalizatora uzyskano wyższy stopień przemiany cykloheksanu do CO i CO₂ w porównaniu z układem homogenicznym. Efekt ten może być wynikiem reakcji produktów rozkładu cykloheksanu zachodzących w wyładowaniu z tlenem zawartym w gazie zachodzących na powierzchni katalizatora (reakcje 29 i 30) lub reakcja CO₂ z węglem wytworzonym w reakcji (28) (reakcja (31)).

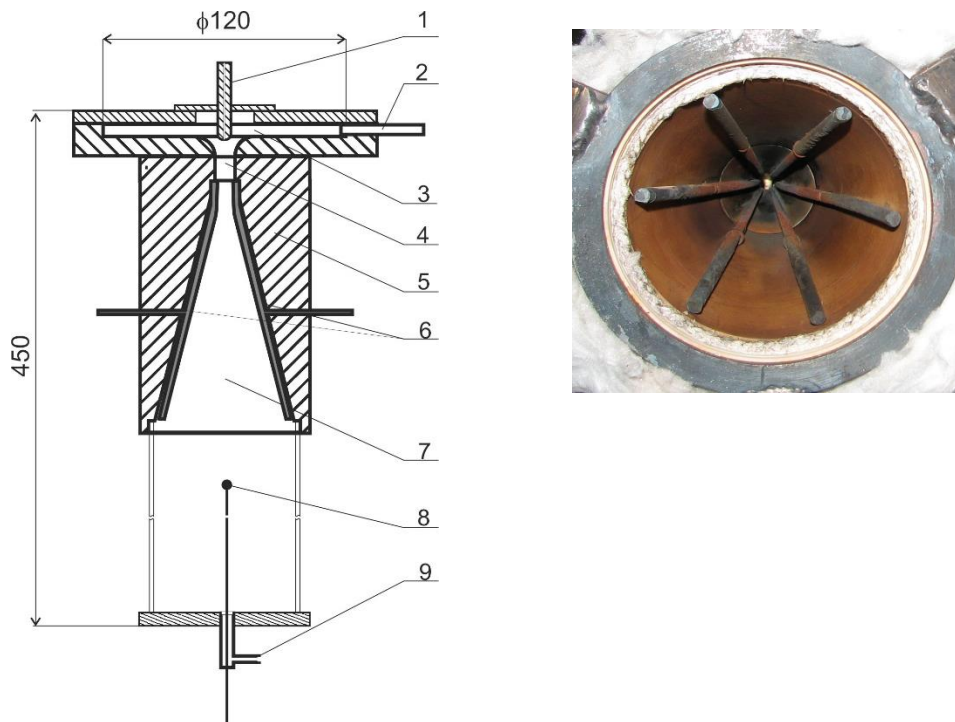


Zbadano również wpływ tego procesu na właściwości katalizatorów. Zmiany powierzchni katalizatora po doświadczeniach analizowano za pomocą technik SEM i EDS. Zmiany powierzchni katalizatora były szczególnie widoczne w przypadku folii z Ni₃Al. Czysta i lśniąca powierzchnia folii sprzed eksperymentu po testach aktywności została pokryta złożoną strukturą. W jej składzie obserwowano zarówno tlenek niklu będący efektem utlenienia powierzchni katalizatora jak i drobiny materiału elektrod wyrwanych z nich przez wyładowanie i produkty ich utlenienia.

Należy zauważyć również, że obecność złoża katalizatora za strefą wyładowania ślizgowego może wpływać na szereg warunków procesu, takich jak parametry elektryczne wyładowań, hydrodynamikę przepływu gazu przez strefę wyładowczą, temperaturę reagentów gazowych. Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono znaczący wpływ badanych katalizatorów na skład gazu po reakcji.

Istotnym problemem, jest powiększenie skali reaktorów z wyładowaniem ślizgowym i przeprowadzenie w nich badań. W związku z tym zaprojektowałem i zbudowałem wielkolaboratoryjny, sześcieelektrodowy, reaktor z wyładowaniem ślizgowym i stożkową komorą reakcyjną, której kształt ograniczał przestrzeń martwą reaktora. W opracowanym reaktorze przeprowadziłem badania rozkładu ciekłego toluenu, który zastosowano jako związek modelowy LZO. W publikacji A6 opisano wpływ

plazmy wyładowania ślizgowego generowanego w sześcielektrodowym reaktorze (rys. 7) zasilanym przez zasilacz pracujący w rezonansie po stronie wysokiego napięcia na stopień przemiany toluenu.



Rys. 7. Sześcielektrodowy wielokolaboracyjny reaktor z wyładowaniem ślizgowym. 1 – dysza do cieczy, 2 – dysza do prowadząca gaz, 3 - komora cyklonowa, 4 – zwężka Venturiego, 5 - korpus ceramiczny, 6 - elektrody, 7 – przestrzeń wyładowcza 8 – termopara, 9 – wylot gazu.

Układ taki może dostarczyć do reaktora prąd o wysokiej mocy i zapewnia dużą sprawność energetyczną zasilacza. Układ ferrezonansowy składał się z kondensatorów rezonansowych i transformatorów wysokiego napięcia zasilanych z falownika cyfrowego. Falownik do regulacji mocy wyładowania był stosowany przez D. Stryczewską [100], a kondensatory do stabilizacji wyładowań (ale niepracujące w trybie rezonansowym) umieszczone w obwodzie wysokiego napięcia [101] zastosowano w znanych zasilaczach. Jednak oba te elementy nie były dotąd używane razem. Nowy zasilacz zastosowany do generowania wyładowania ślizgowego został wyprodukowany przez firmę Ertec-Poland. Zastosowanie transformatorów rezonansowych zasilanych z falownika pozwala na projektowanie wielofazowych układów, w których przy zadanej przez użytkownika wartości całkowitego prądu wyładowania uzyskuje się wysoką wydajność energetyczną. Ta cecha została osiągnięta przez zastosowanie układu rezonansowego utworzonego

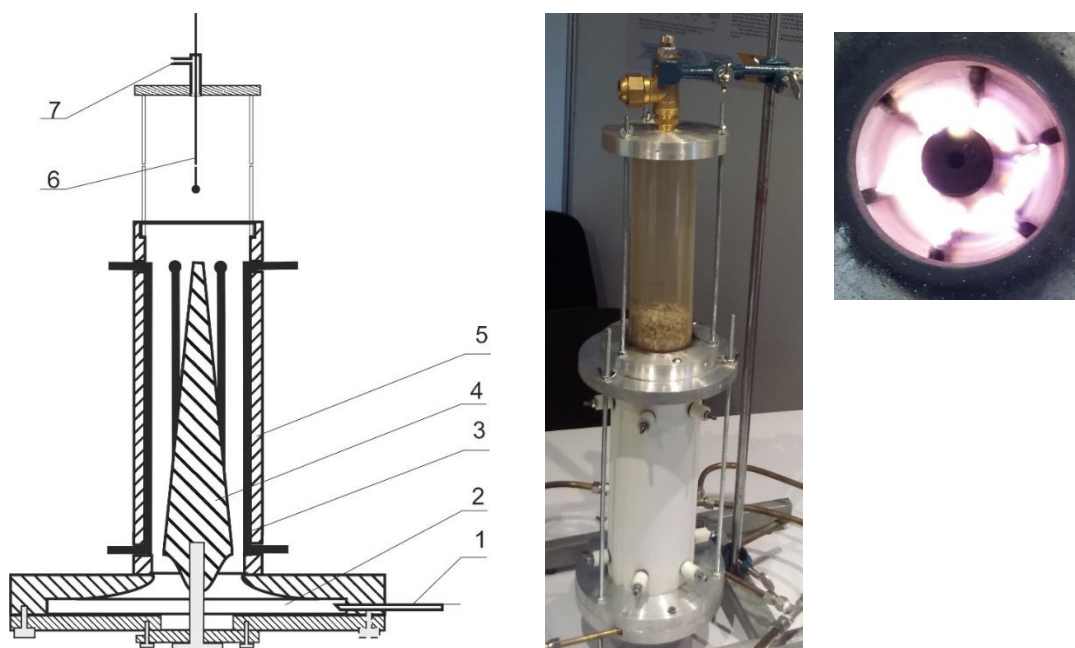
przez kondensatory rezonansowe i transformatory wysokiego napięcia. W zasilaczu zastosowano zestaw 6 transformatorów, każdy z nich ma zwiększony poziom rozproszenia strumienia magnetycznego, osiągnięty poprzez rozgałęzienie strumienia głównego bocznikiem magnetycznym.

Całkowity stopień przemiany toluenu zależał głównie od stężenia początkowego C_7H_8 i natężenia przepływu gazu. Przeprowadzenie reakcji w nowym układzie reakcyjnym pozwoliło uzyskać znaczący wzrost wydajności energetycznej. Opracowana konstrukcja reaktora pozwoliła na zastosowanie dużych natężeń przepływu reagentów. Wirowy przepływ gazu przechodzącego przez zwężkę Venturiego do strefy plazmy powodował dłuższy czas przebywania reagentów w strefie wyładowania oraz ich dobre wymieszanie. Głównymi produktami tego procesu była woda, dwutlenek węgla oraz w określonych warunkach tlenek węgla. W produktach reakcji nie obserwowano sadzy, wyższych węglowodorów lub innych ciekłych produktów przemiany toluenu. Początkowe stężenie toluenu i szybkość przepływu gazu wpływały również na selektywność przemiany toluenu do CO i CO₂. Tlenek węgla zaobserwowano, gdy zastosowano niskie początkowe stężenie toluenu. Można stwierdzić, że przez zastosowanie nowej konstrukcji reaktora i źródła zasilania uzyskano całkowitą przemianę toluenu (100%) bez tworzenia się w tym układzie sadzy lub wyższych węglowodorów alifatycznych lub aromatycznych.

5.5.3 Rozkład związków trwałych i niebezpiecznych w plazmie wyładowania ślizgowego

W dalszym etapie pracy z plazmą wyładowania ślizgowego podjęto próbę rozkładu substancji trwałych i niebezpiecznych w plazmie wyładowania ślizgowego. W tym celu podjęto współpracę z Wydziałem Nowych Technologii i Chemii WAT. W ramach tej współpracy przeprowadzono badania rozkładu dimetylometoksy fosforanu (DMMP) w plazmie wyładowania ślizgowego. Prace te były elementem projektu badawczego PBS2/A1/10/2013. Uzyskano niemal 100% rozkład DMMP, a produktami reakcji były P_2O_5 , CO_2 i woda. Prace te miały na celu sprawdzenie, czy cięższe związki organiczne będzie można wprowadzić do przestrzeni wyładowania i czy przereagują one w plazmie. Na podstawie otrzymanych wyników wspólnie z Wydziałem Nowych Technologii i Chemii WAT i firmą Galactico wystąpiono o grant PBS2 „Wielkolaboratoryjny reaktor plazmowo-katalityczny do prowadzenia procesów rozkładu zanieczyszczeń ciekłych i gazowych w warunkach plazmy nierównowagowej wyładowania ślizgowego”. Prowadzone badania ukierunkowane były na konkretne zastosowania w praktyce. W projekcie wspólnie z partnerem przemysłowym, planowane było opracowanie wielkolaboratoryjnego reaktora plazmowo-katalitycznego do rozkładu wycofanych z użycia pestycydów i do rozkładu węglowodorów (produktów smolistych) zawartych w gazie po zgazowaniu biomasy.

Efektem tego projektu badawczego było zaprojektowanie i zbudowanie dwóch reaktorów: plazmowego i plazmowo-katalitycznego (Rys. 8) oraz trzy publikacje w czasopismach recenzowanych **A7-A9**.



Rys. 8. Wielkolaboratoryjny reaktor z wyładowaniem ślizgowym z elektrodą centralną. 1 – wlot gazu, 2 – komora cyklonowa, 3 - elektrody robocze, 4 – elektroda centralna, 5 - korpus ceramiczny, 6 – termopara, 7 –wylot gazu. A – schemat reaktora, B – widok reaktora, C – widok wyładowania.

Ze względu na ówczesne możliwości aplikacji opracowanego reaktora, badania skupiły się na rozkładzie substancji smolistych tworzących się podczas zgazowania biomasy w reaktorze z wyładowaniem ślizgowym w mniejszej skali. Do badań użyto reaktora opisanego w publikacji A4 z dołożonym stałym złożem katalizatora nad strefą wyładowania (Rys. 5).

Pierwszym etapem pracy **A7** było zbadanie rozkładu toluenu w układzie plazmowo-katalitycznym, w którym zastosowano zredukowaną formę przemysłowego katalizatora G-0117. Toluenu zastosowano jako związek modelowy substancji smolistych. Katalizator G-117 jest nośnikowym katalizatorem niklowym. Nikiel występuje w nim w formie NiO i przed użyciem wymaga zredukowania. Badania prowadzono stosując natężenie przepływu gazu 1,5 Nm³/h o składzie zbliżonym do gazu otrzymywanego podczas pirolizy biomasy i początkowym stężeniu toluenu 2000 ppm w układzie homogenicznym. Stwierdzono, że stopień przemiany C₇H₈ nie zależał od mocy wyładowania, co może wynikać z krótkiego czasu przebywania. Ponadto wysokoenergetyczne elektrony generowane w plazmie inicjowały także inne reakcje np.: dysocjację CO₂, podczas której powstawały rodniki tlenowe. Rodniki te mogą reagować z toluenem, zwiększając jego stopień przemiany lub rekombinować ze sobą, z wytworzeniem cząsteczki tlenu. W toku badań najwyższy stopień przemiany toluenu

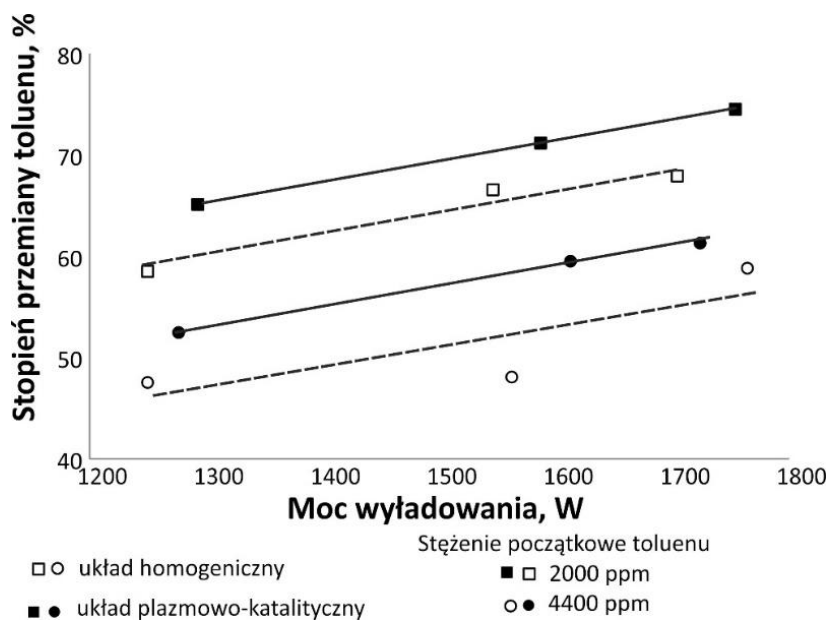
wynoszący 80% uzyskano stosując początkowe stężenie toluenu 1000 ppm i moc wyładowania 1400 W. Zaobserwowano także wpływ układu plazmowo-katalitycznego na skład gazu popirolitycznego. Ilość CO, CO₂ i H₂ zmniejszyła się ze wzrostem mocy wyładowania. W produktach reakcji zaobserwowano także metan, acetylen i śladowe ilości innych węglowodorów C₂.

Wartość opałowa gazu po procesie plazmowym była niższa przy wyższym natężeniu przepływu gazu. Najwyższą wartością opałową gazu, wynoszącą 8,83 MJ/m³, uzyskano w układzie plazmowo-katalitycznym przy natężeniu przepływu gazu 1,5 Nm³/h i mocy wyładowania 1700 W. Zastosowanie katalizatora powoduje także znaczące zmniejszenie ilości wodoru w gazie opuszczającym reaktor. W przypadku reaktora plazmowego zawartość wodoru zmniejsza się średnio o około 12%. W tych samych warunkach w układzie plazmowo-katalitycznym ułamek molowy wodoru zmniejszył się o 43%, co jest spowodowane tym, że wodór zużywany jest głównie w reakcji metanizacji. W układzie plazmowo-katalitycznym uzyskano także mniejsze ilości CO. Dużym sukcesem prowadzonych badań był niemal całkowity rozkład toluenu oraz osiągnięcie najwyższej wartości opałowej gazu opuszczającego reaktor w układzie plazmowo-katalitycznym ze zredukowaną formą katalizatora G-0117. Uzyskana wartość kaloryczna była powyżej minimalnej wartości umożliwiającej zastosowanie gazu jako paliwo do silników gazowych lub turbin. Zastosowanie wyładowania ślizgowego jest skuteczną techniką rozkładu toluenu będącego substancją modelową smoły popirolitycznej. Uzyskane wyniki były powtarzalne, a na podstawie bilansu masowego można stwierdzić, że większość produktów zostało oznaczonych.

Kolejnym katalizatorem niklowym zbadanym przeze mnie w procesie rozkładu toluenu w syntetycznym gazie popirolitycznym był katalizator RANG-19PR A8. Jest to komercyjny katalizator do metanizacji tlenku węgla, otrzymywany w procesie współstrącania. Postać utleniona katalizatora RANG-19 składała się z Ni, NiO, Al₂O₃ i cementu wysokoglinowego. Stężenie obu form Ni wynosiło 19% wag. [102]. Preredukowana forma RANG 19PR zawierała tylko Ni bez NiO. Powierzchnia świeżego katalizatora, obliczona z izotermy absorpcji BET, wynosiła 152 m²/g. W procesie metanizacji katalizator ten jest aktywny w niższych temperaturach, co może mieć duży potencjał aplikacyjny.

Zbadano wpływ katalizatora RANG-19PR na skład i wartość opałową gazu otrzymanego po pirolizie biomasy. Zmiana stężenia początkowego toluenu i mocy wyładowania ma wpływ na stopień przemiany toluenu ($X_{C_7H_8}$). Ze wzrostem mocy

wyładowania i zmniejszeniem stężenia początkowego toluenu jego stopień przemiany zwiększał się. W układzie homogenicznym najwyższą wartość $X_{C_7H_8}$ wynoszącą 68% uzyskano przy stężeniu początkowym toluenu 2000 ppm i mocy wyładowania 1700 W. W tych samych warunkach w układzie plazmowo-katalitycznym stopień przemiany toluenu wynosił ok. 76% (Rys. 9).



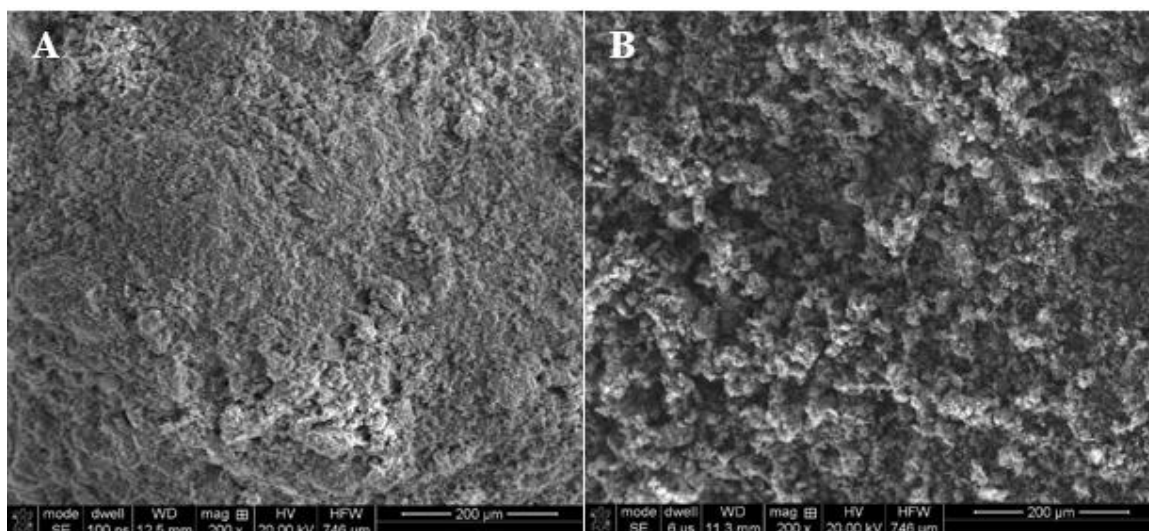
Rys 9. Wpływ obecności katalizatora na stopień przemiany toluenu w układzie plazmowo-katalitycznym.

Najwyższą wartość $X_{C_7H_8}$ wynoszącą ponad 89% uzyskano stosując moc wyładowania 1700 W i stężeniu początkowym toluenu 4400 ppm, a temperatura katalizatora wynosiła 400 °C. W powyższych warunkach przeprowadzono pomiary w układzie katalitycznym i homogenicznym. Na ich podstawie stwierdzono, synergię działania złoża katalizatora i wyładowania ślizgowego. W temperaturze 400 °C z samym katalizatorem stopień przemiany toluenu wynosił zaledwie 46%, a w układzie homogenicznym ok. 55%.

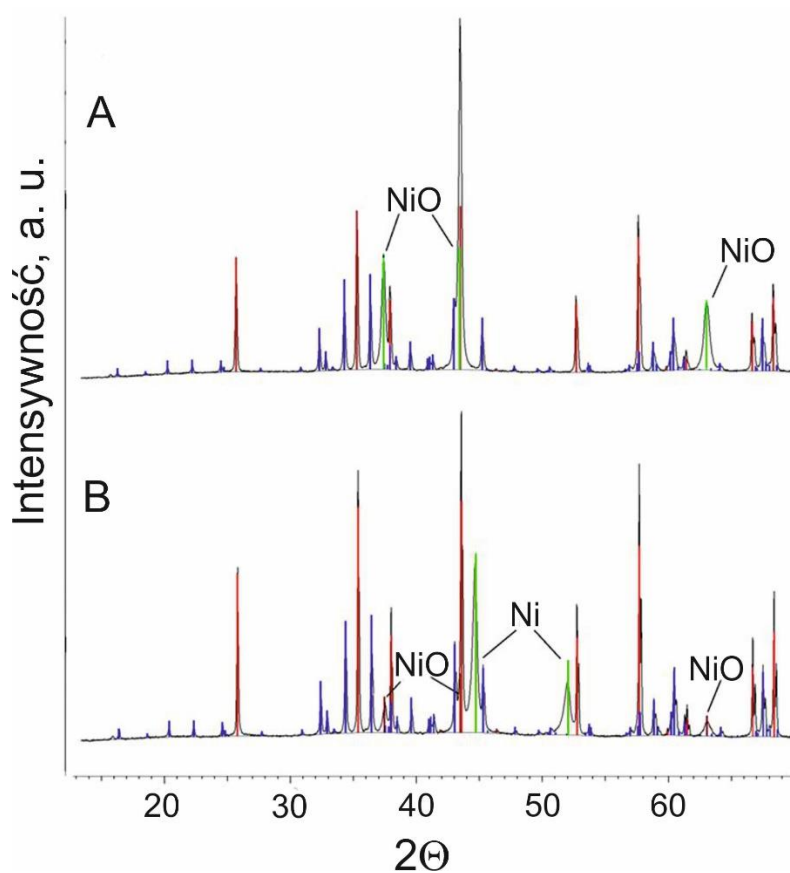
Określono także wpływ temperatury złoża katalitycznego na proces rozkładu toluenu. Badania przeprowadzono stosując stałą moc wyładowania (1250 W) i stężenie początkowe toluenu (3200 lub 4400 ppm), ale w różnych temperaturach: poniżej 200 °C i w 400 °C. Stwierdzono prawie dwukrotny wzrost stopnia przemiany toluenu ze wzrostem temperatury. Obecność złoża katalizatora miała także wpływ na skład gazu. W układzie homogenicznym stężenie dwutlenku węgla było niższe niż w przypadku układu plazmowo-katalitycznego. Ponadto wyższe było stężenie tlenu węgla i tlenu,

którego śladowe ilości powstawały w każdym z badanych układów, co może być przyczyną dysocjacji dwutlenku węgla. W układzie plazmowo-katalitycznym stężenie tlenków węgla nie zmieniło się znacząco. Stężenie tlenu było znacznie niższe niż w układzie homogenicznym. Może to być efekt tworzenia się wody z tlenu i wodoru na powierzchni katalizatora. W układzie plazmowo-katalitycznym ułamek molowy wodoru zmniejszał się wraz ze wzrostem mocy wyładowania niezależnie od początkowego stężenia toluenu. Efekt ten mógł być spowodowany powstawaniem metanu, który może tworzyć się w dwóch procesach: rozkładu toluenu oraz metanizacji tlenków węgla. W układzie homogenicznym stężenie metanu nie zależało od mocy wyładowania i temperatury. Może to świadczyć o tym, że obie reakcje, w których powstał metan, mogą przebiegać równolegle. Jednak w układzie plazmowo-katalitycznym stężenie metanu gwałtownie rosło wraz ze wzrostem mocy wyładowania. Wzrost mocy wyładowania spowodował wzrost temperatury, a w efekcie wzrosła szybkość egzotermicznej reakcji metanizacji na powierzchni katalizatora. RANG-19PR jest aktywny powyżej 200 °C, dlatego wysokie stężenie metanu przy 1750 W wynikało głównie z metanizacji tlenków węgla. W gazach po reakcji wykryto śladowe ilości węglowodorów C₂ (głównie etynu). Obecność tych gazów była efektem rozkładu toluenu [103] i sprzęgania metanu. Udział molowy azotu był taki sam w strumieniu wlotowym i wylotowym, co wskazuje na niewielką zmianę objętości gazów w wyniku procesu.

Podczas pomiarów zmieniał się skład katalizatora i wielkość powierzchni BET oraz tekstura powierzchni. Powierzchnia była bardziej chropowata i utworzyła się znaczna ilość węgla, co widać na widmach SEM (Rys. 10). Tlenek niklu i nikiel metaliczny były obecne zarówno przed, jak i po pomiarach. Obecność metalicznego niklu lub NiO na powierzchni została potwierdzona analizą XRD (Rys. 11). Mikroanaliza EDX powierzchni katalizatora wykazała obecność niklu jako podstawowego pierwiastka, który jest głównym składnikiem katalizatora. Analiza EDX wykazała również obecność glinu i wapnia. Substancje te są składnikami skomplikowanej i opatentowanej struktury nośnika katalizatora. Na powierzchni katalizatora widać ślady węgla, który był głównie sadzą. Może to być przyczyną niskiego wzrostu konwersji toluenu w układzie plazmowo-katalitycznym. W katalizatorze przed pracą węgiel pochodził z węglanów zawartych w katalizatorze.



Rys. 10. Zdjęcie SEM powierzchni katalizatora G-0117: A - przed pracą, B - po pracy.



Rys. 11. Obraz dyfrakcyjny XRD powierzchni katalizatora G-117: przed pracą (A), po pracy (B).

Nie można precyzyjnie określić selektywności przemiany toluenu do poszczególnych produktów ze względu na przebiegający szereg reakcji, których produktami są benzen i acetylen. Reakcje te są pośrednim etapem utleniania toluenu do

dwutlenku węgla i wody. Półprodukty te mogą również prowadzić do powstawania sadzy, która następnie może utleniać się lub ulegać reakcji metanizacji. Reakcji tej może ulegać również zawarty w gazie tlenek węgla. Ponadto CO może reagować z parą wodną lub powstawać w reakcji Boudouarda. W plazmie nierównowagowej wyładowania ślizgowego zachodzi również reakcja dysocjacji dwutlenku węgla. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdziłem, że wyładowanie ślizgowe jest skuteczną techniką do rozkładu substancji smolistych zawartych w gazie popirolitycznym szczególnie przy ich niskim stężeniu początkowym. Ponadto obecność katalizatora RANG19PR zwiększała stopień przemiany substancji smolistych, a sam katalizator nie ulegał szybkiej dezaktywacji.

Następnym etapem badań **A9** było określenie wpływu mocy wyładowania, początkowego stężenia toluenu i obecności katalizatora G-0117 na stopień przemiany C_7H_8 oraz skład gazu po reakcji. Określono trwałość aktywności katalizatora podczas badań trwających ok. 40 minut. Porównano przebieg procesu w układzie homogenicznym i plazmowo-katalitycznym. W obydwu układach stopień przemiany toluenu zwiększał się ze wzrostem mocy wyładowania. Najwyższą wartość wynoszącą 75% uzyskano w układzie plazmowo-katalitycznym. W każdym badanym układzie powstała woda, niewielkie ilości tlenu, metanu, acetylenu, etylenu i etanu. W gazie po reakcji stwierdzono także obecność benzenu i 1-metylocykloheksa-1,3-dieniu oraz węglowodorów C3 i C4 (np. but-2-en) powstałych w wyniku przemiany toluenu. Ilości wodoru, tlenu węgla i dwutlenku węgla zmieniały się w niewielkim stopniu w porównaniu do ich zawartości w gazie przed reakcją.

Nikiel zawarty na powierzchni katalizatora miał wpływ na przebieg procesu plazmowo-katalitycznego. Katalizator G-0117 zmienił się podczas pomiarów aktywności. Powierzchnia właściwa BET katalizatora G-0117 wynosiła 3,2 przed i 5,6 m^2/g po pomiarach aktywności. Powstały depozyty węglowe na powierzchni katalizatora, co jest widoczne na obrazach SEM. Tekstura powierzchni katalizatora G-0117 zmieniła się po procesie - była bardziej chropowata i pokryta warstwą węgla. Depozyt węglowy nie spowodował znacznego spadku aktywności katalizatora.

Uzyskane wyniki porównano z moimi wcześniejszymi badaniami, opisanymi w publikacji **A7**, przeprowadzonymi ze zredukowanym katalizatorem G-117. Przy niskim początkowym stężeniu toluenu wyniki dla obu form katalizatora G-117 były podobne. Istotne różnice w pracy katalizatora zaobserwowano gdy stężenie toluenu wzrosło do

4000 ppm. Stosując zredukowany katalizator G-117, gdzie fazą aktywną jest metaliczny nikiel, uzyskano stopień przemiany toluenu ok. 99%. W układzie z niezredukowanym G-117 $X_{C_7H_8}$ był niższy i malał ze wzrostem stężenia toluenu. Był to efekt mniejszej aktywności tlenku niklu niż metalicznego niklu. Zaobserwowano, że podczas eksperymentu prowadzonego w stałych warunkach (1500 l/h, 1500 W, 3200 ppm toluenu) tlenek niklu na powierzchni G-117 został zredukowany, co spowodowało wzrost stopnia przemiany toluenu z 66% do 92%. Ponadto w wyniku redukcji NiO do niklu metalicznego zaobserwowano reakcję metanizacji tlenków węgla. Na podstawie wyników badań przeprowadzonych ze zredukowaną i utlenioną formą katalizatora G-117 można stwierdzić, że zredukowany nikiel jest bardziej aktywną formą katalizatora. Wykonano bilans masowy pierwiastków układu plazmowo-katalitycznego, na podstawie którego stwierdzono, że prawie wszystkie produkty wytworzone w trakcie procesu zostały oznaczone. Uzyskane wyniki są powtarzalne i dobrze skorelowane z wcześniej już otrzymanymi.

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń i uzyskanych wyników stwierdzono, że wyładowanie ślizgowe jest skuteczną techniką rozkładu toluenu w gazie popirolitycznym. W układzie plazmowo-katalitycznym z katalizatorem RANG-19PR (przemysłowym katalizatorem do metanizacji tlenków węgla) uzyskano wyższy stopień przemiany toluenu niż w układzie homogenicznym. W produktach reakcji zaobserwowano niewielką ilość węglowodorów C2-C4. Obecność Ni+NiO/Al₂O₃ (RANG19PR) w strefie plazmy zwiększała przemianę toluenu i metanizację tlenków węgla.

Zastosowanie katalizatora spowodowało wzrost wartości opałowej gazu po reakcji. Było to efektem rozkładu toluenu do węglowodorów oraz dysocjacją dwutlenku węgla. Uzyskana wartość opałowa gazu była wyższa niż minimalny poziom wymagany dla silników spalinowych i turbin do produkcji energii elektrycznej. Zawartość toluenu, który jest imitatorem smół, w gazie została zmniejszona dziesięciokrotnie.

5.6 Podsumowanie

Stosowanie nowoczesnych technologii rozkładu gazowych odpadów w wielu instalacjach przemysłowych nie prowadzi do zadowalającego rezultatu. Jednym z najistotniejszych problemów w procesach rozkładu szkodliwych par i gazów jest ich niskie stężenie w gazach poreakcyjnych. W celu ograniczenia zużycia energii stężenie początkowe zanieczyszczeń powinno być jak najwyższe, a temperatura prowadzenia procesu możliwie niska. Jedną z metod stosowanych do przetwarzania substancji trwałych lub trudno poddających się przemianom chemicznym są procesy, w których stosuje się plazmę nierównowagową. Mogą one być zastosowane do unieszkodliwiania zanieczyszczeń powietrza, a tym samym przyczynić się do poprawy środowiska naturalnego. Plazmę nierównowagową można wytworzyć w wyładowaniu barierowym, ślizgowym, mikrofalowym, jarzeniowym i powierzchniowym. W tych warunkach wytwarzane są wysokoenergetyczne elektrony (do 10 eV), które podczas zderzeń z cząsteczkami par i gazów mogą aktywować nawet trwałe molekuly już w stosunkowo niskiej temperaturze. Reakcje chemiczne cząstek aktywnych powstałych w plazmie (rodników, wzbudzonych molekuli) są bardzo szybkie. Wadą tych procesów jest ich niewielka selektywność. Z tego powodu interesujące są badania układów skojarzonych, łączących aktywację substratów w warunkach plazmy nierównowagowej z działaniem selektywnych katalizatorów, których zadaniem jest przetworzenie aktywnych składników wytworzonych w plazmie w pożądane produkty.

Badania procesów zachodzących w plazmie nierównowagowej prowadzone są w bardzo wielu dziedzinach. Opisane przeze mnie prace badawcze dotyczą rozkładu toksycznych i trwałych substancji oraz przetwarzania i sprzęgania metanu. Zastosowano w nich plazmę wyładowania ślizgowego lub barierowego. Reakcje prowadzono w układzie plazmowym i plazmowo-katalitycznym. W tych warunkach uzyskano wysokie stopnie przemiany substratów i zaobserwowano wpływ obecności katalizatora na przebieg procesu chemicznego. Zarówno w procesach utleniającego przetwarzania metanu jak i rozkładu trwałych substancji w układzie plazmowo-katalitycznym uzyskiwano wyższe stopnie przemiany. Ponadto w publikacjach **A7**, **A8** i **A9** opisano wpływ plazmy i katalizatora na skład gazu, w którym generowano wyładowanie. W procesie plazmowo-katalitycznym część wodoru używana była w reakcji metanizacji tlenku węgla. Efektu takiego nie obserwowano w układzie homogenicznym. Do czasu pojawienia się publikacji **A7** nie było wielu doniesień literaturowych dotyczących

plazmowego rozkładu smół w gazie o składzie gazu popirolitycznego i zachodzących w nim przemian.

Stwierdzono także, że cząstki aktywne powstające w plazmie mają wpływ na skład katalizatora. W zależności od składu gazu, w którym generowano wyładowanie, powierzchnia katalizatora mogła być utleniona lub zredukowana podczas prowadzenia reakcji chemicznej. Efekt taki opisano w publikacji **A9**. Tlenek niklu, który jest składnikiem katalizatora G-117 został zredukowany do niklu wodorem zawartym w gazie. Reakcja ta zaszła przy mocy wyładowania ok. 1500 W, gdy temperatura złoża katalizatora wynosiła ok. 250 °C.

Istotnym elementem prowadzonych procesów była konstrukcja reaktora. Nowe modele reaktorów opracowanych przeze mnie, opisanych w publikacjach **A6-A9** i zaprezentowanych na konferencji Hakone 15 pozwoliły na uzyskanie większych wydajności rozkładu. Związane to było z lepszym wypełnieniem plazmą przestrzeni reakcyjnej oraz wydłużenia czasu przebywania reagentów w strefie wyładowania. Efekt ten uzyskano przez zastosowanie wirowego ruchu gazu w przestrzeni, w której generowane było wyładowanie. Konstrukcje reaktorów, których jestem współautorem, opisane w publikacji **A6** i Hakone 15 zostały zgłoszone do ochrony patentowej.

Za moje najważniejsze osiągnięcia naukowe uważam:

1. Opracowanie układów plazmowo-katalitycznych do rozkładu lotnych związków organicznych, w których nie będą powstawały niebezpieczne produkty.
2. Opracowanie aktywnego katalizatora do rozkładu substancji smolistych zawartych w gazie popirolitycznym.
3. Wskazanie, co jest substancją aktywną w opracowanym katalizatorze do rozkładu toluenu.
4. Opracowanie nowego typu reaktora z wyładowaniem ślizgowym, który może być łatwo skalowalny.

5.7 Przyszłe cele badawcze

Dalsze badania będą dotyczyć prowadzenia procesów chemicznych w plazmie nierównowagowej:

- Rozkład ciekłych trwałych i szkodliwych związków organicznych
- Otrzymywanie wodoru
- Modyfikacja powierzchni polimerów.

6 Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

Działalność naukową prowadziłem w dwóch dziedzinach: przetwarzania lub rozkładu trwałych związków chemicznych, modyfikacji powierzchni polimerów. Współpracowałem z wieloma ośrodkami naukowymi w Polsce i na świecie.

6.1 Współpraca z ośrodkami naukowymi

1. Staż badawczy na Uniwersytecie w Orleanie w zespole prof. A. Czernichowskiego. Brałem udział w badaniach rozkładu trwałych związków organicznych i siarkowodoru w plazmie nierównowagowej. Celem badań było zmniejszenie zużycia energii i zwiększenie wydajności procesu prowadzonego w plazmie wyładowania ślizgowego.
2. Współpraca z Uniwersytetem w Brunshwiku (Niemcy) z zespołem prof. K. H. Gericke w ramach projektu Era-Net. Prowadzono badania aktywacji dwutlenku węgla i metanu w plazmie nierównowagowej. Celem badań było opracowanie nowych skojarzonych układów plazmowo-katalitycznych i określenie ich skuteczności w reakcjach sprzęgania metanu i dwutlenku węgla oraz wyjaśnienie mechanizmu reakcji metanu w warunkach wyładowania ślizgowego, barierowego i skojarzonego układu plazma – katalizator. Celem praktycznym badań było zmniejszenie zużycia energii i uproszczenie procesu przetwarzania metanu w plazmie nierównowagowej. Efektem tej współpracy były trzy publikacje i trzy wystąpienia konferencyjne (konferencje poz. 14, 16 i 18 z Zał. 5).
3. Współpraca z Wojskową Akademią Techniczną w ramach realizacji projektu PBST 27-246/2015/WAT; PBS3/A5/50/2015. Prowadzono badania dotyczące rozkładu imitatorów bojowych środków trujących w plazmie wyładowania ślizgowego. Celem było zbadanie wpływu parametrów prowadzenia procesu na stopień przemiany DMMP w skojarzonym układzie plazmowo-katalitycznym. Efektem tej współpracy był **raport** do sprawozdania z projektu.

6.2 Współpraca z przemysłem

1. Współpraca z firmą „ECP”. Moim zadaniem był udział w budowie reaktorów z wyładowaniem ślizgowym oraz prowadzenie badań w zbudowanych reaktorach. Efektem współpracy było wytworzenie reaktora dla kontrahenta firmy ECP.
2. Współpraca z firmą „Ertec”. Moim zadaniem był udział w budowie zasilacza do reaktorów z wyładowaniem ślizgowym. Opracowałem zakres parametrów jakie powinien spełniać zasilacz i przeprowadziłem testy działania zasilacza z reaktorem z wyładowaniem ślizgowym. Efektem współpracy było zbudowanie zasilacza oraz jedna publikacja (A6) i dwa wystąpienia konferencyjne.

3. Współpraca z firmą „Balton”. Moim zadaniem było opracowanie metody modyfikacji powierzchni zewnętrznej rurek polietylenowych stosowanych do wytwarzania jednorazowych narzędzi chirurgicznych. Efektem tej współpracy było opracowanie reaktora do modyfikacji powierzchni rurek i przeprowadzenie jego testu w ramach pracy magisterskiej. Powstał jeden artykuł opublikowany w czasopiśmie z listy filadelfijskiej (poz. 22) i dwa wystąpienia konferencyjne.

4. Współpraca z firmą „Instal Rzeszów”. Moim zadaniem było opracowanie demonstratora reaktora z wyładowaniem ślizgowym. Efektem tej współpracy było wykonanie dokumentacji projektowej i prototypu reaktora oraz układu zasilania.

5. Współpraca z firmą „Casale”. Moim zadaniem było opracowanie na podstawie danych literaturowych, składu katalizatora do utleniania amoniaku. Efektem tej współpracy było wykonanie dokumentacji projektowej czterech form katalizatora o dwóch składach. Przeprowadzono badania aktywności katalizatorów, na podstawie których stwierdzono potencjał aplikacyjny otrzymanych katalizatorów i planowana jest dalsza współpraca.

6.3 Współpraca wewnątrz Politechniki Warszawskiej

1. Współpraca z dr Bogumiłą Chmielewską z Wydziału Inżynierii Lądowej w ramach projektu INNOTECH-K3/IN3/50/229332/NCBR/14. Moim zadaniem było:

- opracowanie metody pomiaru temperatury płyty betonowej wiaduktu autostrady podczas nakładania warstw izolacji przeciwwilgociowej oraz wykonanie tych pomiarów,
- wykonanie analizy składu gazu powstającego pod izolacją przeciwwilgociową płyty betonowej wiaduktu autostrady.

2. Od 2016 r. współpracuję z dr inż. Agnieszką Gadomską-Gajadhur z Katedra Chemii i Technologii Polimerów (WCh PW). Prowadzimy badania modyfikacji plazmowej porowatych rusztowań komórkowych przeznaczonych do hodowli chondrocytów celem zwiększenia hydrofilowości powierzchni materiału. Efektem współpracy są prace dyplomowe oraz artykuł (publikacje poz. 27).

7 Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

7.1 Osiągnięcia dydaktyczne

Moja działalność dydaktyczna związana jest z Wydziałem Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Rozpocząłem ją w 2012 r. Zakładzie Technologii Nieorganicznej i Ceramiki, który w 2013 r. został przekształcony w Katedrę Technologii Chemicznej, gdzie prowadzę następujące zajęcia:

Kierunek Technologia Chemiczna, profil ogólnoakademicki:

- Technologia Chemiczna – ćwiczenia (15 h, prowadzący)
- Technologie uzdatniania wody i oczyszczania ścieków – seminarium (15 h, kierownik przedmiotu)
- Inżynieria reaktorów chemicznych – ćwiczenia (15 h, prowadzący)
- Fizykochemiczne podstawy procesów katalitycznych seminarium (30 h, kierownik przedmiotu)

Kierunek Technologia Chemiczna, profil praktyczny:

- Aparatura chemiczna - wykład (30 h, współprowadzący)
- Aparatura chemiczna – laboratorium (45 h, kierownik przedmiotu);

Nagrody i dyplomy za osiągnięcia dydaktyczne

- Dyplom za znakomitą realizację zajęć dydaktycznych w 2015 r.
- Nagroda Zespołowa II stopnia za osiągnięcia dydaktyczne w latach 2018-2019.

Kierowanie pracami dyplomowymi

Kierowałem i byłem opiekunem merytorycznym prac inżynierskich i magisterskich realizowanych przez studentów kierunku Technologia Chemiczna na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej oraz we współpracy w jednostkami zewnętrznymi. Dotychczas kierowałem następującymi pracami dyplomowymi:

Lp.	Imię i nazwisko dyplomanta	Temat pracy	Rodzaj	Rok obrony
1	Marlena [REDACTED]	Reaktor plazmowy do modyfikacji powierzchni zewnętrznej elementów wykonanych z polietylenu	inż.	2014
2	Piotr [REDACTED]	Reaktor plazmowy do modyfikacji powierzchni tworzyw sztucznych stosowanych do celów medycznych	inż.	2014
3	Adam [REDACTED]	Modyfikacja powierzchni tworzyw sztucznych	inż.	2015
4	Ewelina [REDACTED]	Zbadanie kinetyki rozkładu toluenu w plazmie wyładowania ślizgowego	inż.	2015
5	Michał [REDACTED]	Wpływ plazmy wyładowania ślizgowego na skład	inż.	2016

		gazu otrzymanego z biomasy		
6	Adam [REDACTED]	Modyfikacja powierzchni tworzyw sztucznych stosowanych do celów medycznych	mgr	2016
7	Ewelina [REDACTED]	Reakcje metanu i dwutlenku węgla w skojarzonym procesie plazmowo-katalitycznym	mgr	2016
8	Magdalena [REDACTED]	Zbadanie kinetyki rozkładu szkodliwych substancji w plazmie wyładowania ślizgowego	inż.	2017
9	Aleksandra [REDACTED]	Modyfikacja powierzchni porowatych membran polilaktydowych stosowanych do celów medycznych	inż.	2017
10	Marta [REDACTED]	Modyfikacja powierzchni tworzyw sztucznych stosowanych do celów medycznych	mgr	2017
11	Michał [REDACTED]	Reakcje metanu, dwutlenku węgla i wody w plazmie wyładowania ślizgowego i w układzie plazmowo-katalitycznym	mgr	2017
12	Maciej [REDACTED]	Modyfikacja konstrukcji reaktora z wyładowaniem ślizgowym do prowadzenia reakcji z ciekłymi reagentami	inż.	2018
13	Emilia [REDACTED]	Zbadanie kinetyki rozkładu szkodliwych substancji w plazmie wyładowania ślizgowego	mgr	2018
14	Magdalena [REDACTED]	Reakcje metanu i dwutlenku węgla w układzie plazmowym i plazmowo-katalitycznym	mgr	2018
15	Aleksandra [REDACTED]	Modyfikacja powierzchni porowatych membran polilaktydowych stosowanych do celów medycznych	mgr	2018
16	Emilia [REDACTED]	Zbadanie kinetyki rozkładu szkodliwych substancji metodami plazmowymi i katalitycznymi	mgr	2019
17	Maciej [REDACTED]	Reakcje z ciekłymi reagentami w reaktorze z wyładowaniem ślizgowym	mgr	2019
18	Natalia [REDACTED]	Otrzymywanie membran ceramicznych do separacji gazów	mgr	2020
19	Katarzyna [REDACTED]	Reakcje metanu i dwutlenku węgla w układzie plazmowym i plazmowo-katalitycznym	inż.	2020
20	Paulina [REDACTED]	Określenie wpływu parametrów procesu na kinetykę rozkładu szkodliwych substancji w plazmie wyładowania ślizgowego	inż.	2020
21	Katarzyna [REDACTED]	Reakcje metanu, dwutlenku węgla i wody w układzie plazmowym i plazmowo-katalitycznym	inż.	2020
22	Martyna [REDACTED]	Zaprojektowanie i wykonanie reaktora pracującego pod zwiększonym ciśnieniem do procesu zgazowania węgla	inż.	2020
23	Adam [REDACTED]	Modyfikacja powierzchni elastomerów metodą chemiczną	mgr	2020
24	Michalina [REDACTED]	Rozkład amoniaku w plazmie niskotemperaturowej	inż.	2021

Opieka nad pracami dyplomowymi:

Lp.	Imię i nazwisko dyplomanta	Temat pracy	rodzaj	Rok obrony
1	Piotr [REDAKTOWANE]	Utlenianie toluenu w plazmie nierównowagowej	mgr	2016

7.2 Osiągnięcia organizacyjne

Funkcje pełnione w miejscu pracy:

- Od 2017 r. jestem członkiem komisji ds. utworzenia praktycznego profilu kształcenia na kierunku Technologia Chemiczna na Wydział Chemicznym PW;
- Od 2017 r. członek komisji dziekańskiej ds. utworzenia Warszawskiego Chemicznego Parku Naukowo-Technologicznego na Wydziale Chemicznym PW;
- Od 2019 r. jestem członkiem Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej;
- Od 2020 r. jestem członkiem Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej;
- Pełniłem funkcję eksperta w komisjach ds. obron inżynierskich z zagadnień Technologia Chemiczna I w latach 2015-2021

7.3 Popularyzacja nauki

- Prowadziłem spotkania z młodzieżą szkół średnich.

8 Informacje dodatkowe

8.1 Uzyskane patenty

Listę patentów podano w załączniku 5.

8.2 Wdrożenia

Wdrożenie w firmie Balton modyfikacja powierzchni rurek stosowanych do wyrobu kateterów (2017 r.).

8.3 Ekspertyzy

- Oznaczenie zawartości argonu i azotu nad cieczami w strzykawce podwójnej „BioGlue Syringe” metodami GC i GC/MS Pomiary wykonano na zlecenie firmy [REDAKTOWANE] sp. z o. o. 2016 r.
- Zbadanie wydajności układu fotokatalitycznego do rozkładu węglowodorów dostarczonym przez firmę [REDAKTOWANE] z Gdańska 2019 r.

8.4 Doświadczenie zdobyte poza Uczelnią

2009	Staż badawczy w na Uniwersytecie w Brunszwiku w ramach projektu Era-Net
2001- 2006	Staż badawczy w Firmie ECP we Francji: Budowa reaktorów z wyładowaniem ślizgowym

8.5 Doskonalenie zawodowe

1. Kurs "Emisja głosu", w ramach Programu Rozwojowego Politechniki Warszawskiej 10.2013 - 02.2014,
2. Warsztaty „Wprowadzenie do programu do modelowania komputerowego COMSOL Multiphysics ver. 4.4” 05.2014
3. Warsztaty „Nowa perspektywa finansowa 2014-2020 dla sektora nauki badań i rozwoju – jak przygotować się do skutecznego pozyskiwania środków” – 05.2014

8.6 Aktywność recenzencka

W latach 2011–2020 wykonałem 2 recenzje na rzecz renomowanych czasopism naukowych, tj:

- A. Indarto, Methanol synthesis from methane and oxygen with [Ga Cr]/Cu-Zn-Al catalyst in a dielectric barrier discharge, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013 r.
- K. L. Pan; D. L. Chen; M. B. Chang, Applied Catalysis A: General, Removal of Phenol from Gas Streams via Combined Plasma Catalysis, 2016 r.

8.7 Referaty na międzynarodowych i krajowych konferencjach

Mój dorobek konferencyjny zawiera 51 pozycji. Przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora uczestniczyłam w 18 konferencjach naukowych, na których zaprezentowałam 18 plakatów.

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora mój dorobek konferencyjny zwiększył się o kolejne 33 pozycje. Wyniki moich prac były prezentowane w formie: 4 prezentacji ustnych i 29 plakatów. Dokładna lista konferencji znajduje się w **Załączniku 5**.

8.8 Międzynarodowe i krajowe nagrody

- II miejsce za plakat na Kongresie Technologii Chemicznej w sekcji X, Warszawa, czerwiec 2009 r.
- Dyplom „Best Paper” za najlepszą publikację w 2019 r.

8.9 Projekty badawcze

Kierowanie projektami:

- M. Młotek Zaprojektowanie plazmowo - katalitycznego reaktora doświadczalnego, przygotowanie dokumentacji do wykonania reaktora przez firmę Instal, 2015
- M. Młotek Otrzymywanie wodoru z gazu zawierającego metan i dwutlenek węgla metodami plazmową i plazmowo-katalityczną I-Chem.1, 2020.

Wykonawca

1. K. Schmidt–Szałowski, K. Krawczyk; Inżynieria procesów ograniczania emisji oraz utylizacji gazów szkodliwych i ciepłarnianych, punkt V. 4: Opracowanie skutecznej metody niszczenia substancji lotnych (VOCs)

w gazach przy zastosowaniu plazmy nierównowagowej; zamawiany; 2007 - 2010.

2. Jan Sentek, Skojarzone procesy plazmowo–katalityczne do przetwarzania gazowych reagentów, Projekt NCN N N205 0829 33, 2007-2009
3. K. Krawczyk; Chemiczna aktywacja dwutlenku węgla i metanu; Era-Net Chemistry, międzynarodowy; 139/ERA-NET/2008, 2008 - 2011.
4. K. Krawczyk; Reaktor do prowadzenia procesów rozkładu zanieczyszczeń ciekłych w plazmie nierównowagowej wyładowania ślizgowego, N N205 0829 33, 2011 - 2014.
5. Wioletta Raróg-Pilecka; Katalizatory kobaltowe do niskociśnieniowych instalacji syntezy amoniaku, N N209119737, 2009-2012
6. Elżbieta Truskiewicz; Katalizatory rutenowe osadzone na węglu do procesu metanizacji tlenku węgla, 2011/01/D/ST8/07157, 2011 – 2016.
7. K. Krawczyk, Wielkolaboratoryjny reaktor plazmowo-katalityczny do prowadzenia procesów rozkładu zanieczyszczeń ciekłych i gazowych w warunkach plazmy nierównowagowej wyładowania ślizgowego, 2011/01/B/ST8/07257, 2013 - 2016.
8. B. Chmielewska, Labiryntowa hydroizolacja obiektów inżynierskich nr INNOTECH-K3/IN3/50/229332/NCBR/14, 2014-2016
9. Projekt POWR.03.05.00-00-Z306/17-00 NERW PW pt.: Nauka – Edukacja – Rozwój – Współpraca” zad 21 poz 21 „Przygotowanie materiałów dydaktycznych do zajęć dla studentów na profilu praktycznym”.

9 Podsumowanie dorobku naukowego i wskaźniki bibliometryczne

<i>dane naukometryczne</i>	<i>Przed doktoratem (1998–2010)</i>			<i>Po doktoracie (2011–2021)</i>			<i>suma</i>
	<i>liczba</i>	<i>IF</i>	<i>Pkty MNiSW</i>	<i>liczba</i>	<i>IF</i>	<i>Pkty MNiSW</i>	
artykuły	18			17			35
- z IF	11	17,209 (46,926)	770	16	44,995 (51,034)	1550	27
- inne	6	-	20	1	-		7
monografie	0	-		-	-		
rozdziały w monografiach	2	-	-	2	-	-	4
zgłoszenia patentowe	0	-	0	2	-	0	2
patenty	1	-	75(30)	3	-	225	4
know how	0	-	-	1	-	0	1
wdrożenia	0	0	0	1	-	-	1
Suma MNiSW		-	860			1775	2635
Wystąpienia konferencyjne	18	-	-	33	-	-	51
projekty badawcze		-	-	2	-	-	
	WOS	Scopus	GS	WOS	Scopus	GS	
sumaryczna liczba cytowań	61	b. d.	b. d.	278	390	535	
- bez autocytowań	b. d.	b. d.	b. d.				
indeks Hirscha	b. d.	b. d.	b. d.	9	9	10	

W nawiasie podałem wartość IF z 2019r.

.....
(podpis wnioskodawcy)

Bibliografia:

- [1] M. Kurtyka, Obwieszczenie Ministra Klimatu w sprawie wysokości stawek opłat za korzystanie ze środowiska na rok 2021, Monitor Polski Poz. 961, Warszawa 2020.
- [2] Ministerstwo Klimatu, Krajowy bilans emisji SO₂, NO_x, CO, NH₃, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 1990 – 2018 – raport syntetyczny, Warszawa 2020.
- [3] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX%3A02006R1907-20210101&qid=1610692318904> dostępne 3.04.2021.
- [4] R. L. Ronning, M. V. Wilson, Two-stage thermal oxidation of dryer offgas, U.S Patent nr 7,654,011 B2.
- [5] D. A. Lewandowski, Design of Thermal Oxidation Systems for Volatile Organic Compounds, Lewis Publishers, Boca Raton (2000), 26.
- [6] B.-S. Choi, J. Yi, Chem. Eng. J. 76 (2000), 103–114
- [7] M. Tomatis, M. T. Moreira, H. Xu, W. Deng, J. He, A. M. Parvez, J. Clean. Prod. 233 (2019), 808-818
- [8] N.N. Gnesdilov, K.V. Dobrego, I.M. Kozlov, Int. J. Heat Mass Tran. 50(13, 14), (2007), 2787-2794.
- [9] M. S. Kamalb, S. A. Razzaka, M. M. Hossain, Atmos. Environ. 140 (2016) 117-134.
- [10] L. F. Liotta, Appl. Catal. B-Environ. 100 (2010) 403-412.
- [11] W. K. Pui R. Yusoff, M. K. Aroua, Rev. Chem. Eng. 35(5), (2019) 649–668.
- [12] M. Tokumura, R. Nakajima, H. T. Znad, Y. Kawase, Chemosphere 73(5), (2008), 768-775.
- [13] R. Hadjoudj, H. Monnier, Ch. Roizard, F. Lopicque, Ind. Eng. Chem. Res. 43(9), (2004), 2238–2246.
- [14] https://www.linde-gaz.pl/pl/industries/Chemistry/voc_emission_control dostępne 3.11.2020.
- [15] S. Verstraetea J. Hermiab S. Vigneronc, Stud. Environ. Sci. 61, (1994) 359-373.
- [16] G. Rebollar-Perez, E. Carretier, N. Lesage, P. Moulin. Membranes 1, (2011), 80-90.
- [17] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 4th edition, vol. 13, 1995.
- [18] A. Szymański, Chemia Stosowana, 1984, 28, 207.
- [19] B. Zha, X. Zhang, L. Chen, R. Qu, G. Meng, X. Yi, L. Sun, Biomass. Bioenerg. 34, (2010), 140-144.
- [20] H. Noichi, A. Uddin E. Sasaoka. Fuel Process. Technol., 91, (2010) 1609-1616.
- [21] D. Świerczyński, S. Libs, C. Courson, A. Kiennemann. Appl. Catal. B-Environ, 74, (2007), 211-222.
- [22] M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, K. Sumathy, Fuel Process Technol., 87, (2006), 461-472.
- [23] L. Fagbemi, L. Khezami R. Capart. Appl. Energy, 69, (2001), 293-306.
- [24] B.S. Pathak, D.V. Kapatel, P.R. Bhoi, A.M. Sharma, D.K. Vyas, Int. Energy J., 8, (2007), 15-20.
- [25] A.G. Bhawe, D.K. Vyas J.B. Patel, Renew. Energ., 33, (2008), 1716-1720.
- [26] J. Nadziakiewicz, K. Pikoń, S. Stelmach, Przem. Chem. 91(6), 2012, 1270.

- [27] K. Pikoń Z. Czekańska, S. Stelmach, W. Ścierański, Arch. Waste Manag. Environ. Prot. 12(4), (2010), 61-72.
- [28] S. A. Nair, A. J. M. Pemen, K. Yana, F. M. van Gompel, H. E. M. van Leuken, E. J. M. van Heesch, Fuel Process. Technol. 84, (2003), 161-173.
- [29] V. A. Bityurin, E. A. Filimonova, G. V. Naidis, IEEE Trans. Plasma Sci. 37, (2009), 911-919.
- [30] L. P. L. M. Rabou, R. W. R. Zwart, B. J. Vreugdenhil, L. Bos, Energ. Fuels 23, (2009), 6189-6198.
- [31] H. Buff, A. W. Hoffman, J. Chem. Soc. 12, (1860), 282.
- [32] M. Berthelot, Ann. Chim. Phys. 10, (1877), 69.
- [33] I. Mościcki, Chemik Polski, (1908).
- [34] W. W. Płotczyk, A. Huczko, C. Czosnek, J. F. Janik, 51 Zjazd PTChem i SITPChem, Opole, Polska, (2008).
- [35] M. Bystrzejewski, A. Huczko, H. Lange, P. Baranowski, J. Kozubowski, M. Wozniak, M. Leonowicz, W. Kaszuwara, Wiad. Chem. 58, (2004), 163-201.
- [36] M. Bystrzejewski, A. Huczko, „Fulereny 20 lat później”, Wydawnictwa UW, (2007).
- [37] J. Chae, S. Moon, H. Sun, K-Y. Kim, KSME Int. J. 13, (1999), 647-655.
<https://doi.org/10.1007/BF03184575>
- [38] A. Vandenbroucke, R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, J. Adv. Oxid. Technol. 15(2), (2012), 232-241.
- [39] C. Du, X. Gong, Y. Lin., J Air Waste Manag Assoc. 69(8), (2019), 879-899.
doi: 10.1080/10962247.2019.1582441.
- [40] X. Gong, Y. Lin, X. Li, A. Wu, H. Zhang, J. Yan, Ch. Du, J. Air Waste Manag. Assoc. 70(2), (2020), 138-157,
DOI: 10.1080/10962247.2019.1698476
- [41] R. Aerts, X. Tu, W. Van Gaens, C. Whitehead, A. Bogaerts, Environ. Sci. Technol. 47(12) (2013), 6478-6485.
- [42] A. Czernichowski, Pure Appl. Chem. 66 (1994), 1301-1310.
- [43] J. O. Pacheco-Sotelo, J. A. Salazar-Torres, R. Valdivia-Barrientos, M. Pacheco-Pacheco, M. Ibañez-Olvera, G. Soria-Arguello, J. Silva-Rosas, IEEE Trans. Plasma Sci. 42(3), 767-773.
- [44] K. Krawczyk, M. Młotek, Appl. Catal. B-Environ. 30, (2001), 233-245.
- [45] A. Czernichowski, NATO Adv. Sci. I. G-Eco. 34(B), (1993), 371-388.
- [46] A. Charamel, A. Czernichowski, A. Gorus, French Appl. 93, (1993), 11016.
- [47] A. L. Vincent, J. L. Luo, K. T. Chuang, A. R. Sanger, Appl. Catal. B-Environ. 106 (1-2), (2011), 114-122.
- [48] M. Dors, T. Czech, J. Mizeraczyk, A. Cortiana, M. Rea, Ochr. Śr. 18(4), (1996), 7-12.
- [49] X. Hu, J. Nicholas, J-J. Zhang, T. M. Linjewile, P. Filippis, P. K. Agarwal, Fuel 81, (2002), 1259-1268.
- [50] A. Charamel, A. Czernichowski, A. Gorus, US Patent 5 711 859, (1998).
- [51] W. W. Płotczyk, Polish J. Appl. Chem. 42(2), (1998), 159-164.

- [52] J. D Skalny, V. Sobek, CS Patent 273096, (1992).
- [53] B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, J. N. Bardsley, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin, A. Kuthi, C.P. Burkhart, J. R. Bayless, Phys. Lett. A 235, (1997), 76-82.
- [54] M. Magureanu, N. B. Mandache, C. Ruset, Mat. 16th Int. Symp. on Plasma Chemistry – ISPC 16, Taormina, Włochy, 2003.
- [55] M. Nifuku, M. Horvath, J. Bodnar, G. Zhang, T. Tanaka, E. Kiss, G. Woynarovich, H. Katoh. J. Electrostat. 40,41, (1997), 687-692.
- [56] K. Krawczyk, L. Karpiński, A. Magierska, Polish J. Appl. Chem. 49(1-2), (2005), 167-175.
- [57] K. A Foglein, P. T. Szabó, A. Dombi, I. Z. Babievskaya, J. Szepvolgyi, Plasma Chem. Plasma Process. 23(4), (2003), 651-664.
- [58] K. A. Foglein, P. T. Szabó, I.Z. Babievskaya, J. Szepvolgyi, Plasma Chem. Plasma Process. 25(3), (2005), 289-302.
- [59] A. G. Chmielewski, Y. Sun, S. Bulka, Z. Zimek, Radiat. Phys. Chem. 76(11-12), (2007), 1795-1801.
- [60] K. Schmidt-Szałowski, Ozone Sci. Eng. 18, (1996), 41-55.
- [61] B. C. Stratton, R. Knight, D. R. Mikkelsen, A. Blutke, J. Vavruska, Plasma Chem. Plasma Process. 19(2), (1999), 191-216.
- [62] S. Jodzis, A. Kowalska, Przegląd Elektrotechniczny. 5, (2009), 118-121.
- [63] M. Młotek, J. Sentek, K. Krawczyk, K. Schmidt-Szałowski, Appl. Catal. A-Gen 366, (2009), 232-241.
- [64] J. Sentek, K. Krawczyk, M. Młotek, M. Kalczewska, T. Kroker, T. Kolb, A. Schenk, K-H. Gericke, K. Schmidt-Szałowski, Appl. Catal. B-Environ. 94, (2010), 19-26.
- [65] L. R. Grabowski, E. M. van Veldhuizen, W. R. Rutgers, Mat. 16th Int. Symp. on Plasma Chemistry – ISPC 16, Taormina, Włochy, (2003).
- [66] M. Dors, J. Mizeraczek, Y. S. Mok J. Adv. Oxid. Technol. 9(2), (2006), 139-143.
- [67] E. B. Tsagou-Sobze, D. Moussa, A. Doubla, E. Hnatiuc, J.-L. Brisset, J. Hazard. Mater. 152(1), (2008), 446-449.
- [68] A. Czernichowski, P. Czernichowski, 19th Int. Symp. on Plasma Chem. (2009), Bochum Germany, Proc. of ISPC 19th PDF no 699.
- [69] T. Jakubowski, M. Hołub, S. Kalisiak, Euro Phys J Appl Phys 61, (2013), 24304–24309. doi:10.1051/epjap/2012120430
- [70] V. Jain, A. Visani, R. Srinivasan, V. Agarwal, Rev. Sci. Instrum. 89(3), (2018), 033502.
- [71] R. C. Martínez-Montejano, C. M. Castillo-Escandón, V. E. Espinoza-López, I. Campos-Cantón, M. G. Neira-Velázquez, G. Soria-Arguello, Ing. Invest. Tecnol. 20(4), (2019), 1-12. DOI: 10.22201/fi.25940732e.2019.20n4.047
- [72] https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwiz3p2i8oftAhVliIsKHxsNBe4QFjABegQIBBAC&url=https%3A%2F%2Fwww.researchgate.net%2Fpublication%2F264382302_ODSIARCZANIE_I_ODAZOTOWANIE_GAZOW_ODLOTOWYCH_Z_WYSOKIMI_STEZENIAMI_NOx_PRZY_UZYCIU_WIAZKI_ELEKTRONOW_Z_AKCELERATORA&usg=AOvVaw0qyBS3apClhApG_HIo8YIB dostępne 11 2020.

- [73] A. Czernichowski, P. Czernichowski, *Environ. Prot. Eng.* 36(4), (2010), 37-45.
- [74] M. Schmidt, I. Jogi, M. Hołub, R. Brandenburg, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12 (2015), 3745–3754.
- [75] C. Liu, R. Mallinson, L. Lobban, *J. Catal.* 179, (1998), 326-334.
- [76] A. M. Gorbanzadeh, H. Moderassi, *J. Appl. Phys.* 101, (2007), 123303.
- [77] C.-J. Liu, B. Eliasson, B. Xue, Y. Li, Y. Wang, *React. Kinet. Catal. Lett.* 74, (2001), 71-77.
- [78] S.-S. Kim, H. Lee, J.-W. Choi, B.-K. Na., H. K. Song, *Catal. Commun.* 8, (2007), 1438-1442.
- [79] S. S. Kim, J. Choi, J. Kim, H. Lee, H. K. Song, *J. Ind. Eng. Chem.* 11(4), (2005), 533-539.
- [80] S. S. Kim, B. Kwon, J. Kim, *Catal. Commun.* 8, (2007), 2204-2207.
- [81] K. Schmidt-Szałowski, A. Górska, M. Młotek, *J. Adv. Oxid. Technol.* 9/2, (2006), 215-223.
- [82] K. Schmidt-Szałowski, T. Opalińska, J. Sentek, K. Krawczyk, J. Ruszniak, T. Zieliński, K. Radomyńska, *J. Adv. Oxid. Technol.* 7, (2004), 39-50.
- [83] M. Heintze, M. Magureanu, M. Kettlitz, *J. Appl. Phys.* 92/12, (2002), 7022.
- [84] X. Tao, F. Qi, Y. Yin, X. Dai, *Int. J. Hydrogen Energ.* 33(4) (2008), 1262.
- [85] X. Tu, C. Whitehead, T. Nozaki, *Plasma Catalysis Fundamentals and Applications*, Springer (2019).
- [86] C. Whitehead, *Front. Chem. Sci. Eng.* 13, (2019), 264–273.
- [87] H. Puliyalil, D. L. Jurkovi c, V. D. B. C. Dasireddyand, B. Likozar, *RSC Adv.* 8, (2018), 27481-27508.
- [88] K. Krawczyk, B. Ulejczyk, *Plasma Chem. Plasma Process.* 24, (2004), 155-167.
- [89] K. Krawczyk, B. Ulejczyk, H.K. Song, A. Lamenta, B. Paluch, K. Schmidt-Szałowski, *Plasma Chem. Plasma Process.* 29, (2009), 27-41.
- [90] A. Indarto, J.-W. Choi, H. Lee, H.-K. Song, *Plasma Dev. Oper.* 14(1), (2006), 1-14.
- [91] S. Kado, K. Urasaki, Y. Sekine, K. Fujimoto, T. Nozaki, K. Okazaki, *Fuel* 82, (2003), 2291–2297.
- [92] G. Petitpas, J.-D. Rollier, A. Darmon, J. Gonzales-Aguilar, R. Metkemeijer, L. Fulcheri, „ A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies. *Int. J. Hydrogen. Energ.* 32, (2007), 2848–2867
- [93] H.K. Song, H. Lee, J.-W. Choi, B.-K. Na, *Plasma Chem. Plasma Process.* 24 (1), (2004), 57–72.
- [94] S.A. Nair, T. Nozaki, K. Okazaki, *Chem. Eng. J.* 132, (2007), 85-95.
- [95] D. Evans, L.A. Rosocha, G.K. Anderson, J.J. Coogan, M.J. Kushner, *J. Appl. Phys.* 74(9), (1993), 5378-5386.
- [96] P. Józwick, Z. Bojar, P. Winiarek, *Inż. Mater.* 31(3), (2010), 654-657.
- [97] P. Józwick, M. Salerno, W. J. Stępniewski, Z. Bojar, K. Krawczyk, *Materials* 10(7), (2014), 7039-7047.
- [98] Z. Bo, J. Yan, X. Li, Y. Chi, K. Cen, *J. Hazard. Mat.* 155, (2008), 494–501.
- [99] A. Ogata, H. Einaga, H. Kabashima, S. Futamura, S. Kushiyama, H-H. Kim, *Appl. Catal. B- Environ.* 46, (2003), 87-95.

[100] H. D. Stryczewska, T. Jakubowski, S. Kalisiak, T. Giżewski, J. Pawłat, Joanna, J. Adv. Oxid. Technol. 16(1), (2013), 52-62.

[101] K. Schmidt-Szałowski, K. Krawczyk, M. Młotek, Plasma Process. Polym. 4, (2007), 728-736.

[102] A. Gołębiowski, K. Stołeczki, R. Narowski, K. Michalska, U. Prokop, T. Borowiecki, Process for the preparation of nickelized methanation catalysts of small amounts of carbon oxides, Polish patent PL220558, (2012).

[103] M. L. V. Riosa, A. Martínez González, E. E. S. Lora, O. A. Almazán del Olmoc, Biomass Bioenerg. 108, (2018), 345–370.