



INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ Warszawa

Prof. dr hab. inż. Andrzej G. Chmielewski

Warszawa, 10.11.2022

Recenzja

pracy doktorskiej Pani mgr inż. Joanny Woroszył-Wojno zatytułowanej „Badania rozkładu toluenu, jako modelowego imitatora substancji smolistych powstających w procesie zgazowania biomasy, w układzie plazmowym i plazmowo-katalitycznym”

Praca została wykonana pod kierunkiem promotora Pana prof. dr hab. inż. Krzysztof Krawczyka oraz promotora pomocniczego Pana dr hab. inż. Michała Młotka na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej.

Obecny kryzys energetyczny, konieczność odejścia energetyki od spalania węgla, prowadzi do coraz szerszego wykorzystania OZE. Energia solarna i wiatrowa, mają duże możliwości, jednak są też bardzo zmienne – instalacje pogodowo zależne mogą jednego dnia zaspokoić znaczącą część krajowego zapotrzebowania, a następnego wygenerować już wielokrotnie mniej mocy. Ich efektywne wykorzystanie wymaga zainwestowania dużych funduszy w magazyny energii, które są dalej niedoskonałe i kosztowne. W związku z tym potrzebne są bazowe źródła energii elektrycznej, takie jak, energetyka jądrowa, a także instalacje energetyczne wykorzystujące biomasę. Jest to paliwo dostępne w dużych ilościach i z uwagi na fakt, że powstaje w wyniku procesu fotosyntezy, z wykorzystaniem ditlenku węgla z powietrza, użycie tego nośnika energii, w małej skali wpływa na wzrost temperatury atmosfery w wyniku działania efektu cieplarnianego. Biomasa może być przetwarzana na drodze termiczno-chemicznej lub biologicznej. Jako surowiec dla procesów biologicznych (fermentacyjnych) wykorzystuje się biomasę wilgotną, ubogą w ligniny i celulozę. Biomasa zawierająca znaczne ilości lignin i związków celulozowych może być poddawana bezpośredniemu spalaniu, ale zdecydowanie lepsze wskaźniki sprawności energetycznej i spełnienie norm ochrony środowiska osiąga się poprzez jej zgazowanie. Gaz otrzymany ze zgazowania biomasy może być nośnikiem energii w procesie bezpośredniego spalania bądź służyć do napędu silnika lub turbiny gazowej; po uprzednim oczyszczeniu może być także przetworzony w procesie Fischera-Tropscha, syntezy metanolu czy DME, lub poddany konwersji do tlenku węgla, także w celu uzyskania gazu bogatego w wodór. Oczyszczanie surowego gazu syntezowego jest kluczowym etapem w produkcji SNG z biomasy. Katalityczny proces metanizacji jest bardzo wrażliwy na zanieczyszczenia, które powodują zatrucie katalizatora i drastyczne skrócenie czasu jego aktywności co prowadzi do wzrostu kosztów operacyjnych i spadku efektywności ekonomicznej przedsięwzięcia. W gazie obecne są pary smoły i substancji mineralnych oraz pył o właściwościach ściernych (SiO_2). Groźnymi zanieczyszczeniami są związki siarki, chloru i azotu (H_2S , CS_2 , NH_3 , HCN , NO_x), które muszą być usuwane do bardzo niskiego poziomu (rzędu ppm). Jednocześnie procesy oczyszczania nie mogą prowadzić do przekształcenia lub usunięcia obecnego w gazie syntezowym metanu. Wśród zanieczyszczeń największy problem stanowią smoły, które kondensując, blokują

rurociągi oraz inne aparaty instalacji przetwórczych, a także powodują uszkodzenia silników oraz turbin.

Dlatego też, uważam wybór tematyki będącej przedmiotem opiniowanej pracy doktorskiej za ważny i wpisujący się w aktualne trendy badawcze oraz technologiczne, związane z energetycznym wykorzystaniem biomasy.

Przedstawiona do oceny praca, zawiera autoreferat oraz odbitki sześciu prac opublikowanych w dobrych czasopismach naukowych, w tym zagranicznych posiadających wysoką wartość IF; Scientific Reports, Polish Journal of Chemical Technology, Industrial and Engineering Chemistry Research, Catalysts.

We wstępie do referatu, Doktorantka przedstawia rodzaj i wagę problematyki której dotyczy praca, a następnie dokonuje przeglądu fizycznych oraz chemicznych metod oczyszczania strumienia gazu powstającego w procesie pirolizy biomasy. Z uwagi na tematykę pracy, szerzej omawia metody plazmowe.

Praca ma charakter pracy eksperymentalnej. W przeprowadzonych badaniach, związkami modelowymi substancji smolistych powstających w procesie zgazowania biomasy był toluen. Jego rozkład zbadano w układzie plazmowym i plazmowo - katalitycznym, z zastosowaniem plazmy wyładowania ślizgowego pod ciśnieniem atmosferycznym. Przepływ gazu nośnego wynosił odpowiednio 1 i 1,5 Nm³/h, stężenie toluenu na wlocie było w zakresie 2000-6000 ppm (8,8-22,6 g/Nm³). Gaz nośny zawierał mieszaninę CO, CO₂, H₂, N₂. Badania wykonano dla dwu mieszanin gazowych, o stałym stężeniu CO₂. Zakres mocy (rozumieć, deponowanej w gazie) wynosił 1 - 2,7 kW.

Prowadzono pomiar wilgotności gazu, a do pomiaru stężeń CO, CO₂, H₂, N₂, O₂ i węglowodorów C₂₊ stosowano metody chromatograficzne. Stężenie toluenu oznaczano również przy użyciu chromatografu gazowego, a do jakościowego oznaczania zawartości toluenu i węglowodorów cięższych od C₅ wykorzystywano analizator GC MS.

Ważnym elementem prowadzonych prac, było przygotowanie odpowiednich katalizatorów. Stosowane katalizatory przemysłowe RANG-19PR i G-0117 zawierające około 19% wagowych niklu (produkowane przez INS Puławy – obecnie Sieć Łukasiewicza - Instytut Nowych Syntez Chemicznych), które po rozdrobieniu poddano redukcji w reaktorze przepływowym, w atmosferze wodoru (400 °C). W badaniach wykorzystano także katalizatory nikielowe opracowane i wytworzone przez w Katedrze Technologii Chemicznej PW. Prekursorem fazy aktywnej tych katalizatorów były ; Ni/α-Al₂O₃, NiO/α-Al₂O₃ , o zawartości 5%, 10% i 15% wagowych niklu oraz Ni/γ-Al₂O₃ (Peshiney), NiO/γ-Al₂O₃ (Peshiney), Ni/(CaO-Al₂O₃) i NiO/(CaO-Al₂O₃) o zawartości 10% wagowych niklu gdzie prekursorem był Ni(NO₃)₂·6H₂O nanoszony na odpowiedni nośnik metodą impregnacji suchej. Następnie zaimpregnowany nośnik poddawano suszeniu w temperaturze 90°C i kalcynowaniu w temperaturze 500°C. Redukcję związków niklu do formy metalicznej, prowadzono w strumieniu wodoru w temperaturze 400°C.

Skład powierzchni katalizatorów stosowanych w części eksperymentów, badano metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF), dyfraktometrii rentgenowskiej (DR) oraz za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), wyposażonego w

detektory elektronów wtórnych i rozproszonych, sprzężonego ze spektrometrem rentgenowskim z dyspersją energii (EDS).. Oznaczanie powierzchni właściwej wykonywane było za pomocą pomiaru izotermy BET z wykorzystaniem azotu.

Jednym z celów przeprowadzonych badań było określenie wpływu wyładowania ślizgowego na rozkład toluenu. Obserwowano wzrost stopnia przemiany toluenu wraz ze wzrostem mocy wyładowania i jego spadek wraz ze wzrostem stężenia początkowego tego związku. Autorka sugeruje, że jest to spowodowane zmianą ilości wysokoenergetycznych elektronów w plazmie wyładowania ślizgowego, które inicjują rozkład toluenu. Oczywiście trzeba również pamiętać o innych produktach generowanych w łuku wyładowania, o czym później. Stopień przemiany toluenu uzyskiwany przy zastosowaniu jedynie plazmy wytworzonej na drodze wyładowania ślizgowego, były niższe od wartości obserwowanych przez inne grupy badawcze. Osiągnięcie większej efektywności procesu, przy wysokich natężeniach przepływu gazu, jest możliwe przez zastosowanie katalizatora, wydłużenie czas przebywania gazu w reaktorze przez powiększenie jego objętości, zastosowanie recyrkulacji gazu lub połączenie kilku reaktorów w układ szeregowy. Rozbudowa instalacji prowadziłyby jednak do zwiększenia stopnia jej złożoności, możliwego wyższego stopnia awaryjności i wzrosty kosztów inwestycyjno-ruchowych, dlatego Autorka zdecydowała się przeprowadzić badania rozkładu toluenu w układzie plazmowo-katalitycznym.

W związku z tym, kolejnym etapem prowadzonych badań była próba osiągnięcia wysokiego stopnia rozkładu toluenu, przy jednoczesnym zachowaniu wymaganej aktywności katalizatora w trakcie ciągłej pracy katalizatora. Ważnym działaniem optymalizacyjnym było określenie warunków, w których można ograniczyć zjawisko osadzania się sadzy na jego powierzchni. W przeprowadzonych badaniach wykorzystywano układy plazmowo - katalityczne z katalizatorami niklowymi w postaci zredukowanej, utlenionej i mieszanej (Ni + NiO). W układzie plazmowo-katalitycznym zastosowano katalizator przemysłowy do metanizacji tlenku węgla (Ni + NiO)/Al₂O₃ (RANG -19PR), o zawartości niklu wynoszącej 19% wagowych. Na podstawie wyników analizy XRD stwierdzono obecność metalicznej i utlenionej formy niklu na jego powierzchni, przed i po wykorzystaniu katalizatora. W trakcie trwania procesu, powierzchnia właściwa katalizatora zmniejszyła się znacznie, a szereg depozytów węglowych obserwowano na mapach pierwiastkowych uzyskanych z wykorzystaniem EDS. Nie powodowało to zmniejszenia aktywności katalizatora, dzięki obecności wapnia w stosowanym nośniku. Niewielkie dodatki wapnia w nośniku (Ca/Ni < 0,2) zwiększają dyspersję Ni na powierzchni katalizatora i opóźniają jego spiekanie, a ponadto utrzymują wiązania między niklem, a tlenkiem glinu, z którego składa się nośnik. Wartość stopnia przemiany w układzie plazmowym z wykorzystaniem katalizatora RANG-19PR sięgała 89% .

Doktorantka przeprowadziła też eksperymenty z wykorzystaniem plazmy wyładowania ślizgowego i przemysłowego katalizatora do reformingu węglowodorów – G-0117 w formie zredukowanej (Ni) i niezredukowanej (NiO). Zastosowanie metalicznego niklu jako fazy aktywnej katalizatora, umożliwiło osiągnięcie niemal całkowitego rozkładu toluenu (99%), dla określonych mocy wyładowania i określonych wartości stężenia wlotowego toluenu. W trakcie procesu, na skutek reakcji tlenku węgla z wodorem, powstawały pewne ilości metanu (0,07% mol). Powodowało to wzrost temperatury do 540°C (rozumieć przez dopalanie gazu ?), co wpływało korzystnie na wzrost degradacji toluenu. Nośnik katalizatora G-0117 zawierał dodatek wapnia, dzięki

czemu nie obserwowano na jego powierzchni depozytów węglowych, ani uszkodzeń mechanicznych związanych z pękaniem nośnika. Katalizator pozostawał aktywny w trakcie długotrwałych badań, a faza aktywna (Ni) nie ulegała utlenieniu do NiO. Z wykorzystaniem analizy XRD, wykazano, że na jego powierzchni, zarówno przed, jak i po reakcji, nie występuje tlenek niklu. Katalizatory Ni/(CaO-Al₂O₃) i NiO/(CaO-Al₂O₃) zawierające 10% wagowych niklu, spreparowano z wykorzystaniem przemysłowego nośnika katalizatora G-217-7H/C. Nośnik otrzymano z Al₂O₃, z dodatkiem tlenku wapnia. Najwyższą degradację toluenu w układach z katalizatorami przygotowanych na nośnikach CaO-Al₂O₃, uzyskano dla wysokiego początkowego stężenia toluenu. Wzrost mocy wyładowania i temperatury nie powodował wzrostu stopnia przemiany toluenu w przypadku stosowania katalizatora zawierającego utlenioną formę niklu (NiO/(CaO-Al₂O₃)). W przeciwieństwie do pomiarów przeprowadzonych w pozostałych układach gorszą efektywność procesu otrzymano przy stosowaniu katalizatora Ni/(CaO-Al₂O₃) zawierającego nikiel w formie zredukowanej, co jest związane z osadzaniem się na powierzchni ciała stałego produktów rozkładu toluenu, które blokowały dostęp do centrów aktywnych.

Katalizatory wykonane ze stopów międzymetalicznych takie jak katalizator Ni₃Al wykazują wysoką odporność mechaniczną, odporność na wysokie temperatury, korozję oraz dezaktywację. Katalizator ten posiada wysoką zawartość niklu, co pozwala na jego wykorzystanie do rozkładu substancji smolistych. W układzie plazmowo-katalitycznym z Ni₃Al uzyskiwano bardzo wysokie stopnie przemiany (85-90%) w całym zakresie stosowanych mocy (1500-2700 W). A także obserwowano wzrost stopnia przemiany toluenu wraz ze wzrostem jego stężenia początkowego. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań wykazano, że metaliczna forma niklu jest bardziej aktywna w procesie rozkładu substancji smolistych w układzie plazmowo-katalitycznym niż forma utleniona (NiO). Wykazano, że wpływ na stopień degradacji badanego związku ma zarówno moc wyładowania, jak i stężenie początkowe toluenu oraz temperatura gazu, co świadczyło o tym, że równolegle zachodzą procesy w plazmie i na powierzchni katalizatora. Stosunek Ca/Ni ma kluczowy wpływ na aktywność katalizatorów i odporność na tworzenie się depozytów węglowych na ich powierzchni w układach plazmowo-katalitycznych. W układzie plazmowo-katalitycznym z przemysłowym katalizatorem G-0117 z niklem w formie zredukowanej, rozkładowi ulegał niemal cały toluen (99%). Katalizator pozostawał również aktywny w czasie długotrwałych pomiarów, a na jego powierzchni nie obserwowano depozytów węglowych ani uszkodzeń mechanicznych. Na przebieg procesu miały wpływ zarówno warunki procesu plazmowego jak i katalitycznego, a zastosowanie ich razem w układzie plazmowo-katalitycznym, umożliwiło otrzymanie wyższych stopni przemiany toluenu. Zaobserwowany, pozytywny wpływ wzrostu temperatury na proces rozkładu toluenu, można wykorzystać stosując izolację termiczną lub zewnętrzne dogrzewanie reaktora, co pozwala osiągnąć wyższe współczynniki konwersji toluenu przy stosowaniu takiej samej mocy wyładowania elektrycznego.

Przygotowane dla potrzeb badań, katalizatory o zawartości 5%, 10%, 15% wagowych niklu na nośniku z α -Al₂O₃ i 10% wagowych niklu na nośniku γ -Al₂O₃ (Peshiney) zawierały mniej fazy aktywnej na powierzchni od katalizatorów przemysłowych (RANG-19PR i G-0117). Dla każdego badanego przypadku, w którym stosowano układ plazmowo-katalityczny, w którym zastosowano własny przygotowany katalizator (nośnik α -Al₂O₃ i γ -Al₂O₃, faza aktywna – nikiel metaliczny), osiągnęto stopnie przemiany rzędu 82%. Otrzymane katalizatory charakteryzowały się wysoką

aktywnością w procesie rozkładu toluenu, jednak ze względu na szybką dezaktywację nie mogą być zastosowane w przemysłowym procesie. Aby zwiększyć ich okres eksploatacji, należy stosować nośniki z odpowiednią ilością dodatków, takich jak, wapń lub cer, poprawiających odporność katalizatora na jego dezaktywację i spiekanie.

Zwiększona zawartość wodoru w gazie może pozytywnie wpływać na proces rozkładu substancji modelowych powstających w procesie zgazowania biomasy. Jest to korzystne ze względu na obserwowany obecnie trend wykorzystywania tego procesu do otrzymywania gazu o wysokiej zawartości wodoru. Jeżeli katalizator nie charakteryzował się wysoką aktywnością w reakcji metanizacji lub ulegał dezaktywacji i ilość dostępnych na nim centrów aktywnych była niewystarczająca, produkty pośrednie rozkładu toluenu były ponownie uwodornione, co powodowało zmniejszenie wynikowej skuteczności rozkładu toluenu. Warto wskazać drogę zwiększenia wydajności procesu, którą jest prowadzenie procesu dla gazu umiarkowanie wilgotnego, co prowadzi do generacji rodników wodorotlenowych, mających silne właściwości utleniające, o czym jest mowa w uwagach, zawartych w tej recenzji.

Na podstawie obecności określonych produktów rozkładu toluenu otrzymanych z użyciem układów plazmowo-katalitycznych przedstawiono możliwy schemat rozkładu toluenu. Jak stwierdza Doktorantka z uwagi na mnogość możliwych reakcji w układach plazmowo-katalitycznych, jednoznaczne określenie mechanizmu reakcji jest bardzo trudne.

Uwagi.

(A) Autorka przedstawia na str.5 informację „Badania prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym, stosując gaz o składzie zbliżonym do powstającego w wyniku zgazowania biomasy. Stosowano mieszaninę składającą się z CO, CO₂, H₂ i N₂.” Jednocześnie we wstępie (str.16) odnosząc się do danych literaturowych stwierdza, że w przypadku zgazowywania biomasy „Powstający gaz jest mieszaniną tlenków węgla, wodoru, metanu, lekkich węglowodorów takich jak etan i propan oraz cięższych węglowodorów tworzących smoły.” I rzeczywiście, np. wg J. Piskowska-Wasiak, Oczyszczanie i przetwarzanie gazu ze zgazowania biomasy w celu wytworzenia SNG (Substitute Natural Gas), Nafta i gaz, 5/2011, 347-360, dla czynnika zgazowującego którym jest powietrze, przy pirolizie w temperaturze 780÷830 °C w produkcie gazowym zakres stężeń składników [% obj.] H₂; 5÷16, CO;10÷22, CO₂; 9÷19, CH₄ ; 2÷6, C₂₊; 0÷3, N₂; 42÷62, H₂O; 11÷34. W przypadku stosowania innych czynników zgazowujących, takich jak, para wodna oraz para wodna + tlen w produkcie nie występuje azot. A zatem, mieszanina modelowa stosowana w eksperymentach, mogłaby ew. odpowiadać produktowi uzyskanemu w pierwszym przypadku, po wykropleniu wody. Nie jest obecny w niej metan. Tabela 1. Skład stosowanego w eksperymentach gazu przed reakcją, był następujący :

Skład	CO	CO ₂	H ₂	N ₂
A	0,10 - 0,15	0,12 - 0,15	0,25 - 0,32	0,40 - 0,50
B	0,10 - 0,13	0,12 - 0,15	0,36 - 0,38	0,34 - 0,42

„Zbadano również wpływ zachodzących w układach plazmowym i plazmowo-katalitycznym reakcji na wartość opałową otrzymanego gazu.” „Zmiany składu gazu zależały od obecności i rodzaju katalizatora w procesie plazmowo-katalitycznym. Wartość opałowa otrzymanego gazu była jednak zbyt niska aby stanowić konkurencję

dla innych źródeł energii, takich jak gaz ziemny, które posiadają zdecydowanie wyższą wartość opałową. Aby ją podwyższyć można zastosować inne metody zgazowania biomasy lub dodatkowo oczyszczać powstały gaz z dwutlenku węgla i innych składników, które obniżają wartość opałową.”

Czynnik zgazowujący	Zakres temperatur [°C]	Zakres stężeń składników produktu [% obj.]						
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂₊	N ₂	H ₂ O
Powietrze	780÷830	5÷16	10÷22	9÷19	2÷6	0÷3	42÷62	11÷34
Para wodna	750÷780	38÷56	17÷32	13÷17	7÷12	2	0	52÷60
Para wodna + O ₂	785÷830	14÷32	43÷52	14÷36	6÷8	3÷4	0	38÷61

Nie bardzo rozumiem to stwierdzenie, w jaki sposób proces plazmowo – katalityczny może w sposób znaczący wpłynąć na wartość opałową gazowego produktu nawet w tych innych przypadkach ? „Zwiększona zawartość wodoru w gazie może pozytywnie wpływać na proces rozkładu substancji modelowych powstających w procesie zgazowania biomasy. Jest to korzystne ze względu na obserwowany obecnie trend wykorzystywania tego procesu do otrzymywania gazu o wysokiej zawartości wodoru.” Jakie reakcje dotyczące „rozkładu substancji modelowych,, mogłyby wpłynąć w znaczący sposób na zwiększenie wartości opałowej produktu gazowego i czy wtedy wydatek energetyczny na wytworzenie plazmy, nie byłby większy od uzyskanego efektu. Bo oczywiście katalizator może przyspieszać szybkość reakcji, ale nie zmienia jej wydajności, jeśli osiągnąmy stan równowagi. Proszę o wyjaśnienie.

(B) W rozdziale „ Mechanizm reakcji rozkładu toluenu w układzie plazmowo-katalitycznym” Autorka stwierdza „Mechanizm rozkładu toluenu w układzie plazmowo-katalitycznym jest skomplikowany ze względu na złożoność układu, w którym reakcje zachodzą jednocześnie w plazmie i na powierzchni katalizatora.” „Na podstawie obecności określonych produktów rozkładu toluenu otrzymanych z użyciem układów plazmowo-katalitycznych [w pracach A1-A6] przedstawiono możliwy schemat rozkładu toluenu.” Jest to wartościowy wkład podnoszący wartość naukową pracy, ponadto w odniesieniu do etapów zidentyfikowanych w oparciu o eksperymentalną identyfikację produktów, słuszny. Jednak modelowanie tego typu reakcji jest działaniem bez wątplenia bardziej skomplikowanym i opiera się o wykorzystanie zestawu wielu reakcji chemicznych i ich stałych reakcji. Procesy plazmowe w których energia do ośrodka doprowadzana jest na drodze wyładowania barierowego, koronowego, wyładowania ślizgowego, czy też wiązki elektronów, nie są procesami selektywnymi, tak jak procesy typu fotochemicznego. Energia niesiona przez elektrony jest deponowana w składnikach gazu w sposób proporcjonalny do ich stężenia, wyrażonego w postaci ułamków molowych. Zanieczyszczenia których chcemy się pozbyć (SO₂, NO_x, VOC) występują w tych mieszaninach w niskich stężeniach (ppm). Trzeba zatem pamiętać, że w opisie procesu fizycznego przeniesienia energii, po których powstaje szereg indywiduów chemicznych, wzbudzonych i zjonizowanych cząsteczek oraz atomów, ważną rolę spełnia spektrum energetyczne elektronów pierwotnych i wtórnych. Te, powstające w początkowej fazie przeniesienia energii, wzbudzone indywidua chemiczne oraz elektrony powodują w analizowanym przypadku dekompozycję toluenu. Jeżeli energia elektronów jest zbyt niska, wzbudzane są, w cząsteczce, czy atomie, składowe energii odpowiedzialne jedynie za wzrost temperatury gazu. Uwzględnienie tych podstawowych zjawisk, pozwala na przedstawienia jakościowego i ilościowego opisu procesu, dającego wyniki zgodne z

wynikami eksperymentu. W odniesieniu do toluenu sposób postępowania, na pewno w wielu fragmentach, z uwzględnieniem rodzaju procesu i składu gazu matrycowego, przydatny dla opisu wielu procesów plazmowych, jest przedstawiony w publikacji „Toluene and 4-chlorotoluene decomposition in air mixture in electron beam generated non-thermal plasma reactor and their by-products identification” *Surface and Coatings Technology*; 234, 2013, 104-113. W procesie degradacji toluenu ważną rolę odgrywa szlak polegający na reakcji rodników $\cdot\text{OH}$ z toluenem przez abstrakcję wodoru z grupy metylowej (stąd rada co do prowadzenia procesu rozkładu toluenu w gazie zawierającym parę wodną, po częściowym wykropleniu wody w przypadku gazu uzyskiwanego z pirolizy biomasy). Poza tym istnieją dwa inne ważne szlaki reakcji. Jednym z nich jest reakcja addycji rodników $\cdot\text{OH}$ i oderwania atomu H z pierścienia benzenowego; drugi to dalsza reakcja adduktu z $\cdot\text{OH}$. Z tych przyczyn obecność pary wodnej w gazie działa pozytywnie na efektywność procesu. Wydajność degradacji toluenu wg tego mechanizmu wzrasta wraz ze wzrostem ilości energii pochłanianej w gazie, co zresztą stwierdziła też Doktorantka. W modelowaniu procesu rozkładu toluenu w plazmie generowanej przez wiązkę elektronów wykorzystuje się zapis 294 reakcji, w których udział biorą 78 indywidualnych chemicznych. Oczywiście wymaga to prowadzenia obliczeń numerycznych, z wykorzystaniem kodów komputerowych (w ICHTJ stosujemy programy KINETIC i GEAR). Dla toluenu wyniki prac są opublikowane w „Kinetic modeling of benzene and toluene decomposition in air and in flue gas under electron beam irradiation” *Radiation Physics and Chemistry*, 81 (2012) 572–579.

(C) W rozdziale „Cel i zakres badań” Autorka, wymienia szereg punktów które dotyczyły tych zagadnień, w odniesieniu do zawartości przedstawionej do oceny pracy, trudno je jednak skonfrontować z wkładem poszczególnych współautorów i samej Autorki w ich realizację. W szeregu oświadczeń, ich Autorzy deklarują bardzo szeroki swój udział w przeprowadzeniu i opracowaniu wyników eksperymentów oraz przygotowaniu publikacji, np. w publikacji [A6] współautorka M.P. deklaruje: „Mój udział polegał na wykonaniu pomiarów, przygotowaniu publikacji oraz dyskusji z recenzentami”; promotor pomocniczy M.M w odniesieniu do publikacji [A5] i [A4] „Mój udział polegał na zaproponowaniu badań, wykonaniu pomiarów i pozyskaniu środków na badania”, [A6] „Mój udział polegał na zaproponowaniu badań, wykonaniu pomiarów, dyskusji z recenzentami i pozyskaniu środków na badania” [A1], [A2], [A3] „Mój udział polegał na zaproponowaniu badań, wykonaniu pomiarów, opracowaniu i wykonaniu analizy wyników, przygotowaniu artykułu, dyskusji z recenzentami i pozyskaniu środków na badania”, natomiast nie jest jasno określony udział samej Doktorantki w przeprowadzeniu badań i przygotowaniu tych publikacji, chociaż przecież w pracach [A4, A5, A6], jest Ona pierwszą Autorką, a ponadto w [A4, A5, A6] osobą korespondencyjną, zatem zwyczajowo wnoszącą największy wkład, również merytoryczny, publikacji. W publikacjach MDPI załączona jest notka Author Contributions, ale nie jest rolą recenzenta porównanie tych zapisów z oświadczeniami współautorów. Prośba o wyjaśnienie tej sprawy w trakcie publicznej obrony.

(D) w kilku miejscach autoreferatu, Autorka używa pojęcia cząstka, np. „...zmniejszenie ilości elektronów i aktywnych cząstek przypadających na cząsteczkę toluenu...”, lepiej używać wyrażenie „aktywnych indywidualnych chemicznych”. Jednak pojęcie cząstka, kojarzy się najczęściej z cząstką ciała stałego np. pyłu w gazie.

Reasumując, stwierdzam, że Pani mgr inż. Joanna Woroszył-Wojno przedstawiła pracę doktorską, zawierającą wyraźne elementy nowości naukowej. Wykorzystała w swych eksperymentach bardzo szeroki wachlarz metod analitycznych i instrumentalnych, w odniesieniu do określania składu gazu, jak i składu oraz struktury katalizatorów, przeprowadziła syntezę niektórych z nich. Podjęła próbę opisu wybranych mechanizmów procesu rozkładu toluenu w różnych konfiguracjach reaktora plazmowego. A zatem praca doktorska obejmująca autoreferat oraz załączone publikacje (z określonym udziałem Doktorantki) spełnia wszelkie wymagania stawiane pracom doktorskim, określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r., poz. 882 i 1311 oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 30 sierpnia 2018 r. poz.1669). Praca spełnia wymogi prac realizowanych w ramach dziedziny nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie naukowej inżynieria chemiczna. W związku z tym pozytywnym wnioskiem końcowym, wnoszę o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Andrzej G. Chmielewski

Podpisano elektronicznie