



Dr hab. inż. Jacek Grams, prof. PŁ

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116*



Łódź, dnia 21 września 2015 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Jana Lubowicza pt.: „Wpływ biokomponentu otrzymanego w wariancie „co-processing” na właściwości oleju napędowego”

Pan mgr inż. Jan Lubowicz podczas realizacji swojej pracy doktorskiej podjął się badań dotyczących określenia wpływu dodatku biokomponentu produkowanego przy użyciu oleju rzepakowego na właściwości oleju napędowego. Tematyka jego pracy jest bardzo istotna biorąc pod uwagę ogromne zainteresowanie opracowaniem metod wykorzystania alternatywnych źródeł energii, szczególnie tych o charakterze bioodnawialnym, pozwalających na zmniejszenie presji człowieka na środowisko przyrodnicze oraz częściowe uniezależnienie się od importu surowców kopalnych. Nie bez znaczenia pozostaje również fakt, że Polska jako członek Unii Europejskiej zobowiązany jest do wprowadzania założonej ilości biokomponentów do paliw silnikowych i opałowych. Najczęściej spotykanym w tym przypadku problemami są: brak kompatybilności pomiędzy stosowanymi dodatkami a paliwem, (co wpływa na pogorszenie parametrów eksploatacyjnych uzyskanych mieszanin) oraz trudności w wykorzystaniu już istniejącej infrastruktury technicznej wpływające z kolei na efekt ekonomiczny prowadzonych procesów.

Doktorant zdając sobie sprawę z ograniczeń dotychczas stosowanych technologii, jako cel pracy obrał opracowanie warunków procesu hydrokonwersji mieszaniny oleju rzepakowego i frakcji naftowej pozwalających na uzyskanie produktu o znacznie lepszych

właściwościach niż stosowana mieszanina oleju napędowego z biokomponentem składającym się z estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Swoje badania podzielił na dwie części. W pierwszym etapie zajął się procesem hydrokonwersji mieszaniny oleju rzepakowego i frakcji uzyskanych z ropy naftowej Rebcos, a następnie skupił się na uzyskaniu produktów hydrokonwersji w warunkach odzwierciedlających proces przemysłowy oraz ocenie możliwości ich zastosowania jako paliwa silnikowego lub biokomponentu do wytwarzania oleju napędowego.

Zakres badań przedstawionych w rozprawie doktorskiej obejmował:

- dobór aktywnego katalizatora procesu hydrokonwersji mieszaniny oleju rzepakowego i frakcji węglowodorowej (bazując na komercyjnych układach niklowo-molibdenowych i kobaltowo-molibdenowych),
- określenie wpływu parametrów procesu hydrokonwersji na skład i właściwości otrzymanych produktów,
- ocenę podatności hydrorafinatów uzyskanych z wykorzystaniem oleju rzepakowego na działanie dodatków uszlachetniających,
- zbadanie stabilności oraz właściwości niskotemperaturowych produktów hydrokonwersji surowców zawierających olej rzepakowy oraz określenie wpływu procesu ich hydroizomeryzacji,
- określenie stopnia kompatybilności produktów hydrokonwersji surowców zawierających olej rzepakowy z wybranymi olejami silnikowymi,
- ocenę możliwości wykorzystania otrzymanego produktu jako biokomponentu lub paliwa finalnego.

Rozprawa doktorska mgr inż. Jana Lubowicza (145 stron) składa się z rozdziałów zawierających cel i zakres badań, część literaturową, część doświadczalną, wnioski, metodykę badań, bibliografię (139 pozycji) oraz spis dorobku naukowego Doktoranta związanego z tematyką rozprawy doktorskiej.

W części literaturowej mgr inż. Jan Lubowicz zawarł informacje dotyczące składu i właściwości biopaliw II i III generacji, technologii wytwarzania biokomponentów przeznaczonych do produkcji paliw ciekłych, procesu hydrokonwersji olejów roślinnych (ze szczególnym uwzględnieniem procesu hydrokonwersji oleju rzepakowego), rozwoju technologii hydrokonwersji oraz wpływu biokomponentów węglowodorowych powstających w wyżej wymienionym procesie na jakość oleju napędowego.

W części doświadczalnej Doktorant przedstawił skład i właściwości surowców wykorzystywanych podczas procesu hydrokonwersji oraz wymienił metody analityczne,

którymi posługiwał się podczas badań (większość z nich to metody przywołane w odpowiednich normach). Określając znaczenie poszczególnych parametrów procesu hydrokonwersji surowców zawierających olej rzepakowy skupił się głównie na wpływie temperatury, stosunku ilości wodoru do surowca, szybkości objętościowej surowca, ciśnienia oraz zawartości oleju rzepakowego w surowcu. Ponadto opisał badania właściwości fizykochemicznych powstałych produktów decydujących o walorach użytkowych wytworzonego paliwa.

Uzyskane wyniki wykazały, że w warunkach panujących w typowych instalacjach hydroodsiarczania komponentów oleju napędowego możliwe jest osiągnięcie całkowitej konwersji oleju rzepakowego w mieszaninie z frakcją nafty. Bardziej aktywnym katalizatorem wyżej wymienionego procesu okazał się układ niklowo-molibdenowy. Okazało się, że zwiększenie zawartości węglowodorów n-parafinowych w uzyskanym produkcie było proporcjonalne do zmian stężenia oleju rzepakowego w surowcu i prowadziło do wzrostu liczby cetanowej otrzymanej mieszaniny. Najwyższe stężenie oleju rzepakowego przy którym instalacja doświadczalna pracowała w sposób stabilny oraz pozwalała na założony stopień konwersji oleju rzepakowego oraz obecność założonej ilości siarki w produkcie to 30%.

Produkty wytworzone w procesie hydrokonwersji surowca zawierającego frakcję naftową i olej rzepakowy charakteryzowały się podobnymi właściwościami fizykochemicznymi oraz podatnością na działanie dodatków uszlachetniających jak materiał uzyskany w wyniku hydrowy rafinacji frakcji oleju napędowego. Nie były one jednak podatne na działanie dodatków depresujących. Prowadzone przez mgr inż. Jana Lubowicza badania wykazały, że poddanie wyżej wymienionego produktu procesowi hydroizomeryzacji powodowało znaczną poprawę jego właściwości niskotemperaturowych pozwalając tym samym na poszerzenie zakresu stosowania otrzymanego paliwa.

Pomiary wykonane dla oleju napędowego zawierającego 7% biokomponentu otrzymanego w procesie hydrokonwersji surowca zawierającego olej rzepakowy pozwoliły stwierdzić, że jego podatność na skażenie mikrobiologiczne i tworzenie osadów podczas przechowywania jest porównywalna z podatnością na te same czynniki rafineryjnego oleju napędowego. Ponadto wspomniany produkt posiada porównywalną kompatybilność z olejami silnikowymi co rafineryjny olej napędowy.

Przedstawione w pracy doktorskiej wyniki potwierdziły, że biokomponent uzyskany w wyniku hydrokonwersji oleju rzepakowego i frakcji naftowej może stanowić konkurencyjną alternatywę dla mieszaniny zawierającej estry metylowe kwasów tłuszczowych odznaczającej się gorszymi właściwościami użytkowymi. Produkt

hydroizomeryzacji powyższego biokomponentu spełnia nawet wymagania jakościowe dla oleju napędowego o polepszonych właściwościach niskotemperaturowych, które zostały określone w odpowiednich normach.

Przedstawiona przez mgr inż. Jana Lubowicza rozprawa doktorska jest przygotowana starannie i napisana w interesujący sposób, schematy i tabele są czytelne. Praca zawiera niewielką ilość błędów edytorskich, np.:

- str. 33 – w równaniu reakcji chemicznej zamieszczonej w drugiej części tabeli brak symboli „+” i „=”,
- str. 51, tabela 9 – w pierwszej kolumnie pojawia się dwukrotnie ten sama temperatura destylacji – „do 250°C przedestylowało”,
- str. 57, tabela 14 - podane są czasy operacji dla poszczególnych etapów badań, przy jednym z nich określonym na 4 h znajduje się odnośnik do informacji pod tabelą, która mówi że czas tego etapu był zmienny i zależał od ilości próbki niezbędnej do dalszych badań – jeżeli czas był zmienny to dlaczego podano konkretną wartość,
- str. 64 – na górze strony przy opisie aktywności katalizatora NiMo-1 znajduje się mylne odwołanie do tabeli 11 (w rzeczywistości przedstawiającej zawartość kwasów tłuszczowych) zamiast do tabeli 18,
- str. 101, tabela 39 – obawiam się, że początkowa wartość stabilności oksydacyjnej frakcji A-3 (dla czasu = 0) jest nieprawidłowa.

Kolejna uwaga dotyczy części literaturowej pracy, a konkretnie charakterystyki paliw II i III generacji. Doktorant szeroko opisuje zalety wspomnianych paliw jednakże, według mnie zbyt mało uwagi poświęcił przedstawieniu ich wad. Rozumiem, że praca ma charakter technologiczny, ale Autor mógł również zamieścić nieco więcej informacji na temat mechanizmu procesu hydrokonwersji (np. dokładniej omówić wpływ warunków prowadzenia procesu na udział reakcji hydroodtlenienia i dekarboksylacji).

Zdaje sobie sprawę z braku możliwości podania dokładnej charakterystyki katalizatorów komercyjnych stosowanych podczas badań, ale zastanawiam się czy Doktorant nie mógł podać w pracy przynajmniej nazwy firmy, która je wyprodukowała. Podobnie wygląda sprawa w przypadku pakietu dodatków uszlachetniających.

Na str. 60 w tabeli 16 mgr inż. Jan Lubowicz przedstawił zawartości nieprzereagowanego oleju rzepakowego. Przy jednej z nich wynoszącej 11000 mg/kg zamieścił w odnośniku uwagę wskazującą na osiągnięcie granicy oznaczalności metody. Jednakże w tej samej tabeli podawał również o wiele mniejsze zawartości

nieprzereagowanego oleju rzepakowego bez powyższego odnośnika. Podobna sytuacja miała miejsce na str. 71 w tabeli 23.

Na str. 72 Doktorant omawia wpływ szybkości objętościowej przepływu substratów na wydajność procesu hydrokonwersji, stwierdzając że jej zwiększenie do maksymalnej wartości stosowanej w badaniach „powoduje nieznaczne przekroczenie założonego poziomu konwersji oleju rzepakowego”. Stwierdzenie to może wprowadzać w błąd (bo w rzeczywistości konwersja w tych warunkach maleje) i bardziej odpowiednim wydaje się być sformułowanie mówiące o przekroczeniu nie poziomu konwersji, ale założonej zawartości nieprzereagowanego oleju rzepakowego.

Prowadząc badania nad wpływem zawartości oleju rzepakowego w surowcu na skład uzyskanego w procesie hydrokonwersji produktu Autor zmieniał jednocześnie temperaturę reakcji jak i stosunek H_2 /surowiec (str. 79-80). Zazwyczaj podczas badań w kolejnych eksperymentach zmieniany jest tylko jeden z parametrów procesu. W przeciwnym wypadku może to utrudniać interpretację uzyskanych wyników. Proszę o komentarz w tej sprawie.

Przechodząc do ogólnej oceny pracy należy zauważyć, że rozprawa doktorska mgr inż. Jana Lubowicza ma technologiczny charakter. Dotyczy bardzo ważnej i aktualnej tematyki badawczej. W sposób istotny wzbogaca wiedzę w zakresie produkcji i charakterystyki właściwości nowego biokomponentu paliwa silnikowego wytwarzanego w procesie hydrokonwersji mieszaniny oleju rzepakowego i frakcji naftowej w warunkach typowych dla istniejących już instalacji przemysłowych. Mgr inż. Jan Lubowicz jest autorem lub współautorem 6 publikacji w większości w czasopismach branżowych takich jak Nafta i Gaz, czy Przemysł Chemiczny, ale również w czasopiśmie Polish Journal of Environmental Studies. Nie umniejsza to jednak wartości pracy, a wręcz przeciwnie jej nowatorski charakter jest podkreślony przez 7 patentów i 2 zgłoszenia patentowe, których współautorem jest Doktorant. Potwierdza to również wagę podjętych działań i zainteresowanie środowiska sposobem rozwiązywania problemów poruszanych przez mgr inż. Jana Lubowicza w jego pracy doktorskiej. Sposób przedstawienia wyników wskazuje na dużą dojrzałość badawczą Autora.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Jana Lubowicza w pełni spełnia wymagania określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. W związku z tym, zwracam się do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej z wnioskiem o dopuszczenie mgr inż. Jana Lubowicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jan Lubowicz