

Płock, dnia 23.09.2015 r.

Prof. zw. dr hab. inż. Janusz Zieliński  
Politechnika Warszawska  
Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii  
Instytutu Chemii  
ul. Łukasiewicza 17

**R E C E N Z J A**  
**rozprawy doktorskiej mgr inż. Jana Lubowicza**  
**pt.**  
**„Wpływ biokomponentu otrzymanego w wariancie *co-processing* na**  
**właściwości oleju napędowego”**

Przedstawiona do oceny praca doktorska mgr inż. Jana Lubowicza obejmuje 145 stron maszynopisu, w tym 23 rysunki (z czego 10 dotyczy badań własnych Doktoranta) i 56 tabel (z czego 49 zawiera dane z badań własnych), a także spis literatury cytowanej, obejmujący 139 pozycji, pochodzących w przeważającej części z okresu ostatnich 15 lat.

Rozprawa składa się z siedmiu części o tytułach odpowiadających ich treści, uzupełnionych o dodatkowe elementy, typowe dla tego rodzaju opracowań. Są to: *Spis treści* z wykazem skrótów, *Cel i Zakres Badań*, część teoretyczna zawierająca *Wstęp* (3 str.) oraz rozdziały „*Technologie wytwarzania nowej generacji biokomponentów przeznaczonych do wytworzenia paliw ciekłych*” (12 str.) i „*Proces hydrokonwersji olejów roślinnych*” (15 str.) oraz *Podsumowanie* (3 str.), część doświadczalna z dwoma głównymi rozdziałami: „*Hydrokonwersja mieszaniny oleju rzepakowego i frakcji nafty w wariancie „Co-processing”*” (29 str.) i „*Hydrokonwersja mieszaniny oleju rzepakowego i frakcji oleju napędowego w wariancie „Co-processing”*” (38 str.). Praca zakończona jest *Wnioskami* (3 str.), *Metodyką badań* (5 str.), *Literaturą* (9 str.) i *Dorobkiem naukowym związanym z tematyką rozprawy* (4 str.).

Tematyka recenzowanej pracy doktorskiej dotyczy zagadnienia o bardzo dużym znaczeniu praktycznym, które dotychczas było jedynie w bardzo ograniczonym zakresie przedmiotem zainteresowania polskich placówek naukowych, prawdopodobnie ze względu na narzucone przez stosowne ministerstwo wymagania wynikające z Narodowego Celu Wskaźnikowego (wyznacza minimalny udział biokomponentów w rynku paliw ciekłych), co wskazuje Autor, m.in. na stronach 6-7

i 47 rozprawy. Cytując dalej (str. 47): „Wymusza to na producentach oleju napędowego stosowanie do ich wytwarzania biokomponentu, którym obecnie na terenie Polski są wyłącznie estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME)”.

Tym niemniej proces hydrokonwersji olejów naturalnych to najszybciej rozwijający się w świecie kierunek pozyskiwania biokomponentów węglowodorowych.

Jak podaje Doktorant, celem jego pracy było „wykazanie, że proces hydrokonwersji oleju rzepakowego w wariacie *co-processing* może zostać zaimplementowany w warunkach krajowego przemysłu rafineryjnego przy zastosowaniu istniejącej infrastruktury technicznej”. W związku z tym Doktorant skoncentrował się na „warunkach procesowych (ciśnienie, temperatura, katalizatory) typowych dla istniejących instalacji, służących do hydroodsiarczania komponentów oleju napędowego”. W szczególności Doktorant zamierzał wykazać, że zastąpienie metylowych estrów kwasów tłuszczowych biokomponentem węglowodorowym uzyskanym przez *co-processing* oleju rzepakowego i frakcji oleju napędowego w sposób zdecydowany poprawi parametry eksploatacyjne tego oleju.

Badania eksperymentalne Doktorant poprzedził „częścią teoretyczną”, która (wbrew nazwie) zawierała obszerny przegląd literatury dotyczącej wytwarzania, właściwości i wykorzystania biopaliw oraz przepisów prawnych regulujących ich stosowanie w Polsce i w Unii Europejskiej. Dokonany przegląd literatury źródłowej stanowi dobre wprowadzenie w tematykę pracy a wykaz literatury został przygotowany bardzo starannie. Jako element teoretycznej analizy procesu można potraktować zawarte w tym rozdziale bilanse masowe procesów hydroodtleniania, dekarboksylacji i uwodornienia oleju rzepakowego (str. 30-34).

Obszerna część doświadczalna pracy (86 stron) zawiera koncepcję badań, charakterystykę stosowanych surowców i katalizatorów, warunki prowadzenia doświadczeń oraz informacje na temat metodyki prowadzenia badań i uzyskanych wyników. W części doświadczalnej Doktorant nie zachował przyjętego zwyczajowo układu materiału (surowce, metodyka badań, stosowana aparatura, metody analityczne, omówienie wyników) i prezentował łącznie metodykę stosowaną przez niego na poszczególnych etapach badań oraz wyniki tych badań, co utrudniało czytanie pracy i ocenę prawidłowości stosowanej metodyki tych badań.

Jako surowce Doktorant zastosował olej rzepakowy oraz dwie frakcje naftowe o zakresie wrzenia nieco niższym niż zakres wrzenia bazowego oleju napędowego. W pracy brak jest wprawdzie danych na temat pochodzenia surowców, ale jest pełna ich charakterystyka. Jako katalizatory Doktorant zastosował dwa katalizatory niklowo-molibdenowe i dwa katalizatory kobaltowo-molibdenowe (stosowane w przemyśle rafineryjnym do hydrorafinacji olejów napędowych i opałowych) i podał ich pełną charakterystykę.

Badania katalitycznej hydrokonwersji oleju rzepakowego w mieszaninach z frakcjami naftowymi (10-20% obj.) prowadzone były w aparaturze wielkolaboratoryjnej (dwa reaktory przepływowe o objętości 100 ml każdy, omówione na końcu pracy, str. 130), w zakresie temperatury 290-330°C, pod ciśnieniem 3,2-9,0 MPa, przy stosunku objętościowym wodór/surowiec 150-500 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> oraz przy szybkości objętościowej podawania surowca 2,0-4,0/h<sup>-1</sup>. Porównanie aktywności katalizatorów wykazało, że katalizatory niklowo-molibdenowe były bardziej skuteczne niż katalizatory kobaltowo-molibdenowe. Wzrost temperatury był z jednej strony niekorzystny, gdyż przyspieszał reakcję dekarboksylacji (a tym samym zmniejszał uzysk węglowodorów), ale z drugiej strony obniżał zużycie wodoru oraz zawartość nieskonwertowanego oleju rzepakowego i poprawiał stopień usunięcia siarki. Wzrost stosunku objętościowego wodór/surowiec wpływał korzystnie na stopień odsiarczenia oraz stopień wysycenia wiązań podwójnych. Wzrost ciśnienia ograniczał szybkość reakcji dekarboksylacji kompozytów i powodował wzrost zawartości węglowodorów C<sub>17</sub> i C<sub>18</sub> w produkcie. Ze względu na to, że temperatura mętnienia otrzymanych hydrorafinatów była dość wysoka (nawet -5°C), poddano je dodatkowej hydroizomeryzacji na przemysłowym katalizatorze platynowym kompozytów w temperaturach 310 i 320°C oraz pod ciśnieniami 4,0 i 5,0 MPa. W ten sposób udało się Doktorantowi obniżyć temperaturę mętnienia hydrorafinatów nawet do -33°C. Stosując dodatek depresatorów Doktorant obniżył temperaturę zablokowania zimnego filtra do -24°C. Ponadto stwierdził, że otrzymany przez niego hydrorafinat był znacznie mniej podatny na skażenie mikrobiologiczne niż bioestry stosowane jako komponent oleju napędowego a także charakteryzował się zadowalającą

kompatybilnością z innymi paliwami silnikowymi (za wyjątkiem paliw zawierających bioestry).

Po zapoznaniu się z rozprawą mogę zatem stwierdzić, że Doktorant zrealizował bardzo obszerny program badawczy i na podstawie uzyskanych wyników przedstawił jednoznaczne wnioski praktyczne i wskazał aspekty poznawcze. Ocena uzyskanych wyników pozwoliła Doktorantowi na (zgodne z oczekiwaniem) stwierdzenie, że: „biokomponent uzyskany w wyniku hydrokonwersji mieszaniny oleju rzepakowego i frakcji naftowej może stanowić alternatywę do stosowanego obecnie biokomponentu FAME”, (str. 127, p. II.7.). Zastosował właściwe metody i techniki pomiarowe, zarówno standardową przywołaną stosowaną normą PN-EN590:2013-12, jak i inne, np. umożliwiające oznaczenie liczb jodowej, kwasowej, nadtlenkowej, stabilność oksydacyjną, właściwości przeciwkorozyjne, itp.

W trakcie zapoznawania się z recenzowaną pracą nasunęły mi się pewne uwagi. W części teoretycznej Doktorant wspomniał, że możliwa jest również reakcja dekarbonylacji. Nie pisze jednak czy zaobserwował jej przebieg. Wspomniał też, że amerykańska norma przewiduje możliwość oznaczania zawartości węglowodorowego biokomponentu w oleju napędowym przez pomiar stosunku  $C_{14}/C_{12}$ . Czy Doktorant sprawdził skuteczność takiego oznaczenia w przypadku otrzymywanych przez niego olejów napędowych? Nie dokonał on też żadnych pomiarów cieplnych w celu oceny egzotermicznego charakteru reakcji hydroodtleniania oleju rzepakowego, choć, jak sam podał w „Koncepcji badań” (str. 46), sprawa ta jest istotna z technologicznego punktu widzenia i zapewne ograniczy górną granicę zawartości oleju rzepakowego w oleju napędowym poddawany hydrrafinacji w istniejących instalacjach przemysłowych. Szkoda również, że Doktorant nie wykonał żadnych testów silnikowych z zastosowaniem wytworzonych przez siebie hydrrafinatów.

Doktorant nie podał informacji czy nawiązał kontakty, w celu zasięgnięcia opinii, z rafineriami krajowymi w zakresie technicznych możliwości stosowania przedstawionego w rozprawie procesu (odbiór propanu, odprowadzenie ciepła).

Praca napisana została poprawnym językiem a maszynopis pracy poddany został starannej korekcie. Stosowana terminologia nie budzi zastrzeżeń. Tabele są dość przejrzyste a rysunki czytelne, może jedynie poza tabelą 51 (str. 120), w której

zamieszczone obrazy sączków na fotografiach praktycznie nie różnią się. Pomocny w czytaniu pracy jest też wykaz stosowanych w niej skrótów.

Do spisu literatury dołączony został dorobek Doktoranta związany z tematyką rozprawy. Jest on współautorem (lub pierwszym autorem) sześciu prac opublikowanych w czasopismach naukowo-technicznych (głównie *Nafta Gaz*), czterech wystąpieniach na konferencjach naukowych (w tym trzy konferencje międzynarodowe), 25 raportów z realizacji projektów badawczych oraz 9 wynalazków chronionych patentami polskimi lub zgłoszeniami patentowymi.

Podsumowując stwierdzam, że Doktorant w sposób właściwy korzystał z literatury naukowo-technicznej, wykazał się znajomością warsztatu badawczego a także umiejętnością interpretacji uzyskiwanych wyników. Praca ma zaznaczone walory poznawcze (ustalenie warunków sprzyjających procesowi dekarboksylacji kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego) jak też istotne aspekty praktyczne (możliwość zastąpienia bioestrów produktami hydrowyafinacji olejów roślinnych w oleju napędowym). Cel pracy został w pełni zrealizowany. Drobne usterki pracy nie obniżają w sposób istotny jej wartości. Wskazane byłoby opublikowanie (w całości lub w częściach) wyników uzyskanych przez Doktoranta w uznanym czasopiśmie z „listy filadelfijskiej”. W trakcie przygotowywania pracy do druku wskazane byłoby również uporządkowanie zawartego w niej materiału i dostosowanie do wymogów redakcyjnych.

Recenzowana praca spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim i z tego też względu zwracam się do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej z wnioskiem o dopuszczenie mgr inż. Jana Lubowicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

