

OCENA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Ewy Sabury pt. "Badanie dodatków uszlachetniających do benzyn silnikowych z zastosowaniem analizy termicznej"

Z rozwojem cywilizacyjnym zwiększa się zapotrzebowanie na energię, zaś w sektorze motoryzacyjnym rośnie konsumpcja paliw ciekłych.

Komponowanie paliw ciekłych, takich jak benzyna i olej napędowy, tylko pozornie wydaje się być łatwym zadaniem. W rzeczywistości proces ten wymaga dużej wiedzy i doświadczenia.

Paliwa ciekłe jako produkt handlowy muszą spełniać wymagania zawarte w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki dotyczącym wymagań jakościowych dla paliw ciekłych. Mieszając poszczególne komponenty paliw w zaplanowanej proporcji, otrzymujemy paliwo bazowe. Do tego, aby stało się ono produktem handlowym, niezbędne jest jednak jeszcze wprowadzenie do ich kompozycji dodatków, których zadaniem jest zapobieganie niekorzystnym i niepożądanym zjawiskom podczas ich magazynowania, transportu i eksploatacji. Ich dodatek jest niewielki, ale zdecydowanie niezbędny.

Benzyna jest mieszaniną węglowodorów, które w trakcie magazynowania mogą ulec utlenianiu (starzeniu się), co może doprowadzić do wzrostu ilości żywic obecnych w paliwie bazowym, zmian kwasowości i w konsekwencji pogorszyć właściwości paliwa, w tym liczbę oktanową.

Pierwszym ważnym dodatkiem do benzyny są inhibitory utleniania. Funkcją tego dodatku jest przeciwdziałanie utlenianiu benzyny poprzez hamowanie wydzielenia się wolnych rodników, reagowanie z nimi. Wolne rodniki pojawiają się w trakcie procesów starzeniowych wskutek oddziaływania światła, metali oraz tlenu rozpuszczonego w paliwie. Działanie inhibitorów utleniania jest wspomagane działaniem deaktywatorów metali, których zadaniem jest przeciwdziałanie katalitycznemu wpływowi metali na reakcje utleniania benzyny. Śladowe ilości metali i ich związków rozpuszczalnych w paliwie mogą pochodzić ze strumieni komponentów z instalacji lub też systemów dystrybucyjnych paliw. Ich działanie polega na tworzeniu związków kompleksowych z kationami metali oraz na tworzeniu warstw ochronnych na powierzchni metali (np. zbiorników, rur), aby zapobiec powstawaniu soli metali. Zasada działania inhibitorów korozji jest podobna. One także tworzą warstwę ochronną, adsorbując się na powierzchniach zbiorników, przewodów i - jak sama nazwa wskazuje - ich rolą jest przeciwdziałanie korozji, wynikającej z oddziaływania czynników korozyjnych na

powierzchnie metali.

Kolejnym niezbędnym dodatkiem są związki detergencyjno-dyspergujące, których zadaniem jest utrzymanie w czystości przewodów dolotowych, usuwanie osadów powstałych w przewodach dolotowych, wtryskiwaczach oraz utrzymanie w dyspersji osadów i produktów korozji.

Ważną grupą dodatków są stabilizatory, których zadaniem jest zapobieganie wypadaniu fazy wodnej z benzyny zawierającej alkohole.

Aby zapobiec szybkiemu zużyciu się elementów pompy paliwowej, która wymaga odpowiedniego smarowania wymagany jest dodatek środków poprawiających smarność.

We współcześnie stosowanym paliwie niezbędny jest oczywiście dodatek biocydów, czyli związków, które mają zapobiec rozwinięciu się życia biologicznego w środowisku zawierającym wodę i węglowodory.

Do benzyn dodawane są także znaczniki (markery), które umożliwiają rozróżnienie jej poszczególnych gatunków, a także producentów. Dodatki antypienne mają zapobiec powstawaniu piany podczas przygotowywania paliwa oraz napełniania zbiorników. Z kolei dodatki antyelektrostatyczne mają zwiększyć przewodność elektryczną oleju napędowego, aby zmniejszyć zagrożenie pożarowe.

Dodatki uszlachetniające są niezbędne, aby móc dłużej zachować odpowiednią jakość i właściwości paliwa podczas normalnej eksploatacji, a także podczas przedłużonego magazynowania. Są one wprowadzane w końcowym etapie produkcji przed przeznaczeniem paliwa do sprzedaży. Dodatki pochodzące od różnych producentów mogą w niektórych przypadkach wykazać antagonistyczny wpływ, co może spowodować wręcz pogorszenie, a nie poprawę właściwości paliwa.

Temat, którym zajęła się Pani mgr inż. Ewa Sabura – **„Badanie dodatków uszlachetniających do benzyn silnikowych z zastosowaniem analizy termicznej”** - należy uznać za jak najbardziej trafny i aktualny. Firmy zajmujące się komponowaniem pakietów dodatków wciąż pracują nad wytwarzaniem bardziej efektywnie działających dodatków aby sprostać wymogom zaostrzających się norm związanych z ekologią. Dodatki zwane myjącymi lub detergentowymi stanowią dzisiaj ważną grupę substancji wprowadzanych obecnie do benzyn. Ich główną funkcją jest ograniczenie tworzenia się osadów na elementach układu paliwowego. Tworzą one warstwy ochronne i zapobiegają powstawaniu osadów oraz usuwają już powstałe osady.

Praca doktorska Pani mgr inż. Ewy Sabury była realizowana w ICSO „Blachownia” pod kierunkiem Pana Profesora Jacka Pięłowskiego.

Układ recenzowanej pracy jest typowy dla rozprawy doktorskiej; zawiera na początku wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń, wstęp, przegląd literatury, cel i zakres badań, materiały

i metodykę badań, opis syntezy alkilofenoli, zasad Mannicha oraz polimerów o zmodyfikowanych właściwościach, omówienie wyników przeprowadzonych badań, dyskusję, wnioski oraz bibliografię. Na końcu rozprawy Doktorantka zamieściła spis tabel i rysunków, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz wykaz dorobku naukowego. Szczególnie godnym uwagi jest zebranie na początku rozprawy licznie używanych skrótów, co w znaczny sposób ułatwia czytelnikowi śledzenie poszczególnych części rozprawy doktorskiej. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Ewy Sabury obejmuje 131 stron oprawionego wydruku komputerowego, w tym 21 zestawień tabelarycznych, 65 rysunków oraz 135 pozycji piśmiennictwa, bardzo aktualnych w większości pochodzących z ostatnich lat.

Realizacja badań została poprzedzona dosyć wnikliwą analizą danych literaturowych. Na wstępie Doktorantka dokonała charakterystyki benzyn, omówiła wymagania jakościowe, aspekty prawne i klasyfikacje. Opisała metody badania skłonności benzyn silnikowych do tworzenia osadów oraz omówiła wyczerpująco rodzaje stosowanych dodatków uszlachetniających zwłaszcza kontrolujących powstawanie osadów oraz omówiła szczegółowo metody ich badań. Doktorantka opisała syntezę zasad Mannicha stosowanych obecnie jako dodatki DCA najnowszej generacji.

Dokonany przegląd literaturowy pokazuje dużą swobodę i wnikliwość analizowania wyselekcjonowanego piśmiennictwa. Doktorantka wykazała, trafny dobór cytowanego piśmiennictwa i potrafiła krytycznie ustosunkować się do uzyskanych rezultatów w świetle dostępnej literatury. Zacytowana literatura stworzyła podstawy do lepszego zrozumienia uzyskiwanych wyników i pozwoliła na ich pełniejszą interpretację. Omówienie jest wyczerpujące i dowodzi dużej dojrzałości naukowej mgr inż. Ewy Sabury. Należy podkreślić, że Doktorantka dokonała szereg nowych obserwacji wzbogacających istotnie współczesną wiedzę o dodatkach do benzyn silnikowych.

Głównym celem pracy było opracowanie metodyki badawczej, która umożliwi właściwą charakterystykę uzyskanego materiału badawczego jako elementu pakietu dodatków do benzyn silnikowych. Doktorantka zastosowała termogravimetrię do badania stabilności termicznej i termooksydacyjnej substancji detergentowych i pakietów dodatków, oraz dokonała oceny ich skłonności do tworzenia osadów. Ponadto dokonała także oceny „współdziałania” różnych składników pakietu.

Badania obejmowały określenie wpływu budowy substancji aktywnych na właściwości pakietu uszlachetniającego z zastosowaniem dodatków najnowszej generacji typu zasady Mannicha oraz oleju nośnego serii Petrotex (oksypropylowany dodecylofenol).

W części doświadczalnej pracy Doktorantka dokonała syntezy alkilofenoli, zasad Mannicha

oraz polieterów o zmodyfikowanych właściwościach, które zastosowała jako aktywne składniki pakietów dodatków do benzyn. Dokonała wnikliwej charakterystyki uzyskanych produktów. Wykorzystała termograwimetrię do oceny skłonności składników pakietów i samych pakietów dodatków do tworzenia osadów, poprzez charakterystykę ich stabilności termicznej i termooksydacyjnej z uwzględnieniem ich skłonności do rozkładu. Ocenę właściwości termicznych wykonała w aspekcie różnic strukturalnych (w tym obecności grupy aminowej) otrzymanych związków Mannicha, w szczególności badając je w temperaturach „podwyższonych” (przez analogię do warunków pracy silnika). Określiła stabilność termiczną i termooksydacyjną w warunkach dynamicznych, dokonała analizy lotnych produktów rozkładu termooksydacyjnego metodą TG-FTIR oraz oceny stabilności termooksydacyjnej w warunkach dynamicznych. W wyniku tak realizowanych badań Doktorantka opracowała „przesiewową” metodę (tzw. *screening test*) badania nowoprojektowanych dodatków myjących, która może być użyta do oceny ich aktywności oraz selekcji przed wykonaniem testów silnikowych. Przyjęta przez doktorantkę metodologia umożliwiła zaobserwowanie istotnego wpływu wytworzonych dodatków oraz dała możliwość porównania między sobą ich aktywności. Doktorantka opisała w pracy wyniki testów silnikowych, które potwierdziły aktywność opracowanych dodatków do benzyn silnikowych. Wyniki pracy zostały opracowane starannie i zebrane w postaci tabelarycznej oraz przedstawione graficznie na rysunkach. Zobrazowanie głównych wyników w formie graficznej wraz z ich słownym opisem ułatwia czytelnikowi zrozumienie podstawowych przesłanek pracy doktorskiej.

Rozprawę wieńczy trzynaście ważnych wniosków przedstawionych w formie opisowej, które odzwierciedlają w pełni przeprowadzone przez Doktorantkę badania.

Ogromnym plusem recenzowanej pracy, jest doprowadzenie ścieżki realizowanych badań do punktu przedwdrozeniowego. Zastosowanie spreparowanych dodatków jako komponentów benzyny silnikowej pozwoliło na obniżenie zawartości osadów ma zaworach silnika testowego z około 300 mg/zawór do poniżej 20 mg/zawór co jest w mojej opinii wynikiem bardzo dobrym i porównywalnym ze stosowanymi w tym celu dodatkami firmy Aral obecnymi na rynku europejskim.

Przedstawione przez Doktorantkę cele badawcze zostały w pełni zrealizowane, co świadczy z jednej strony o dobrze zdefiniowanych celach, a także o dużej umiejętności planowania realizowanych badań naukowych.

Niemniej jednak chciałbym zwrócić uwagę na kilka kwestii:

1) Autorka na str. 18 pisze cytując innych autorów:

„W ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat natura osadów mocno się zmieniła. Początkowo uważano, że nagary powstają głównie z wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych takich jak naftaleny, antraceny, pireny itd., które znajdowały się w benzynie.” Analizując wartości temperatury wrzenia tych składników to dla naftalenu wynosi ona 218 °C, dla antracenu 340 °C zaś dla pirenu 404 °C. Tak wysoki zakres temperaturę wrzenia tych związków wyklucza ich obecność w benzynie.

2) Autorka stwierdziła we wnioskach „W badanych pakietach dodatków DCA właściwości powierzchniowo-czynne wykazuje olej nośny, natomiast tzw. detergent (tu zasada Mannicha) głównie pełni funkcję antyutleniającą.” Dodatki wykazujące właściwości powierzchniowo czynne stosowane przez firmę Aral A.G. są rozpuszczane w benzenie. Należy w moim przekonaniu poszukać innego rozpuszczalnika, którego zakres temperatury wrzenia będzie się pokrywał z zakresem temperatury wrzenia benzyny. Pozwolić to może do doprowadzenia do zgłoszenia patentowego.

Reasumując, oceniam rozprawę Pani mgr inż. Ewy Sabury bardzo wysoko, zarówno pod względem poznawczym, jak i praktycznym. Układ rozprawy jest przejrzysty. Temat pracy jest bardzo aktualny a jego omówienie w pełni wyczerpujące. Przedstawiona w pracy prezentacja wyników jest bardzo logiczna. Rozprawa napisana jest poprawną polszczyzną. Drobne uwagi redakcyjne przekazałem osobiście Doktorantce. Są one na tyle drobne, że nie posiadają wpływu na moją ocenę. Na podstawie przedstawionej do recenzji pracy uważam, że Doktorantka jest w pełni przygotowana do prowadzenia prac badawczych. Stwierdzam, że przedłożona do oceny praca doktorska Pani mgr inż. Ewy Sabury pt. " Badanie dodatków uszlachetniających do benzyn silnikowych z zastosowaniem analizy termicznej " spełnia wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone przez Ustawę o Stopniach i Tytule Naukowym z dnia 18 marca 2011.

Mam więc zaszczyt przedłożyć Wysokiej Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej moją pozytywną ocenę rozprawy wraz z wnioskiem o dopuszczenie Pani mgr inż. Ewy Sabury do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Dr hab. inż. Marek Kulażyński