



AGH

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Energetyki i Paliw

Katedra Technologii Paliw

Kraków, 07.01.2026

Dr hab. inż. Marek LEWANDOWSKI
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie
Katedra Technologii Paliw
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
e-mail: lewandowski@agh.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Jana Wójcika pt.:

***„Technologia otrzymywania biokomponentu paliw
lotniczych na drodze procesów wodorowych”***

Promotor rozprawy: dr hab. inż. Karolina Jaroszevska, prof. PWr.

Podstawa opracowania recenzji

Podstawą opracowania niniejszej recenzji jest Uchwała nr 170/14/RDND05/2024-2028 Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej w sprawie wyznaczenia recenzentów w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie Inżynieria Chemiczna Panu mgr inż. Janowi Wójcikowi. Niniejszą uchwałą zostałem powołany na recenzenta przedmiotowej rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Jana Wójcika.

Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska będąca przedmiotem recenzji stanowi jednolity zwięzły, aczkolwiek obszerny i pełny w swojej treści merytorycznej manuskrypt obejmujący dwa krótkie rozdziały (1,2) stanowiące wstęp i kontekst badawczy i wdrożeniowy pracy, (3) Część literaturowa, (4) Cel i zakres pracy, (5) rozdział stanowiący metodykę prowadzenia badań i preparatykę katalizatorów, (6) część eksperymentalna, która w mniemaniu recenzenta jest obszernym omówieniem i dyskusją wyników, (7) rozdział dotyczący rekomendacji doktoranta w aspekcie wdrożenia opracowanej technologii hydrokonwersji olejów do paliw lotniczych II generacji. Praca zakończona jest przedstawieniem szczegółowych wniosków, cytowaną literaturą i prezentacją dorobku naukowego doktoranta, oraz co istotnie opracowanym przez Doktoranta koncepcyjnym schematem technologicznym instalacji hydorafinacji i hydroizomeryzacji surowców roślinnych do produkcji komponentów paliw lotniczych. Łącznie rozprawa liczy sobie 213 stron w tym 93 rysunki oraz 59 tabel. Cytowana literatura obejmuje 286 pozycji literaturowych stanowiących fachowe piśmiennictwo dotyczące zagadnienia badawczego będącego tematem recenzowanej pracy doktorskiej. Zdecydowana większość pozycji literaturowych cytowanych w pracy stanowią pozycje z ostatnich 5-10ciu lat, z naciskiem na ostatnie 5 lat.

Pracę można umownie podzielić na dwie części: *pierwszą (rozdziały 1 do 4)*, w której w podrozdziałach 1 i 2 Doktorant wprowadza czytelnika w zagadnienie badawcze jakim jest rozwój paliw lotniczych z naciskiem na zrównoważone paliwa lotnicze tzw. SAF (Sustainable Aviation Fuels). W tym kontekście Doktorant sugeruje, że obiecującym kierunkiem w tej tematyce jest hydrokonwersja olejów roślinnych i tłuszczów do paliw lotniczych zgodnych z normą ASTM D7566. A technologia HEFA (Hydroprocessed Esters and Fatty Acid), czyli hydrokonwersja kwasów tłuszczowych do frakcji węglowodorowych jest jedną z metod zatwierdzonych w normach ASTM. Zdaniem Doktoranta tutaj problem badawczy dotyczy braku nowych, odpowiednio aktywnych katalizatorów hydroizomeryzacji oraz procesu hydroodtlenienia (HDO) surowca biomasowego w celu otrzymania biokomponentu bio-JET który byłby zgodny z normami ASTM. A w rozdziale 2 naświetlił zagadnienie w kontekście badawczym i wdrożeniowym pracy. Ta część pracy zakończona jest podrozdziałem (4) w którym Doktorant przedstawił cel pracy, hipotezę badawczą oraz zakres merytoryczny pracy.

Część drugą będącą najistotniejszą częścią dysertacji – stanowią rozdziały 5, 6 i 7 – metodyka badań (5) która defacto jest częścią doświadczalną. A podrozdział pracy nazwany *część doświadczalna* (6) jest omówieniem wyników i ich interpretacją, a podrozdział (7) stanowi rekomendację do wdrożenia opracowanej technologii. Całość pracy zakończona jest przedstawieniem wniosków końcowych (8), obszerną bibliografią (9) oraz przedstawieniem dorobku naukowego Doktoranta (10).

Recenzowana rozprawa doktorska, zawiera ogromny ładunek badań eksperymentalnych zarówno dotyczący charakterystyki katalizatorów, jak i przeprowadzonych licznych testów katalitycznych w skali laboratoryjnej i wielkolaboratoryjnej. A interpretacja otrzymanych wyników przedstawiona w podrozdziale (6) jest logiczna, przemyślana i zredagowana chronologicznie, nie sprawiająca problemów podczas czytania pracy. Edytorsko dysertacja jest napisana starannie.

Zagadnienia omawiane przez Doktoranta w poszczególnych rozdziałach rozprawy:

W części pierwszej, w której najważniejszym rozdziałem jest rozdział (3) w którym Doktorant omówił dotychczasowy stan wiedzy literaturowej w tematyce będącym przedmiotem badawczym recenzowanej pracy doktorskiej, w większości jak wspomniałem wcześniej

obejmującym publikacje z ostatnich pięciu lat. W niej Doktorant zapoznaje czytelnika z aspektami prawnymi i wymogami regulacyjnymi dotyczącymi odnawialnych paliw lotniczych w wszelkiego rodzaju transporcie. Doktorant przejrzyście i merytorycznie uzasadnił znaczenie paliw lotniczych i odnawialnych paliw lotniczych, jak i prognozy ich wpływu na ocieplenie klimatu. Przedstawił i pokrótce omówił istniejące technologie produkcji biokomponentów paliw lotniczych, które podsumował w pracy jako ciekawy poglądowo rysunek 4 (str. 13). Bardzo dobrym posunięciem zdaniem recenzenta jest umieszczenie na początku pracy podrozdziałów które wprowadzają czytającego w zagadnienie tematu pracy w postaci wstępu (1), oraz przedstawienie kontekstu badawczego i wdrożeniowego pracy jako podrozdział (2). Następnie Autor omawia z punktu widzenia przemysłowego standardy jakościowe paliw lotniczych i normy z tym związane oraz obowiązujące akty prawne (np. dyrektywa RED II i RED III), by tą kwestię zakończyć omówieniem regulacji dotyczących surowców do produkcji paliw lotniczych, oraz ich podziałem (kategoryzacją) do produkcji zrównoważonych paliw zgodnie z normą **Renewable Fuel Standard (RFS)**.

Dalej Doktorant skupił się na omówieniu dwóch procesów, które wybrał jako sposób technologiczny realizacji badań w ramach dysertacji – a mianowicie hydrodeoksygenację (HDO) olejów roślinnych i tłuszczów oraz proces hydroizomeryzacji długołańcuchowych węglowodorów. W aspekcie procesu HDO Doktorant omówił mechanizm procesu jako trzy możliwe ścieżki reakcji, a mianowicie hydrodeoksygenację (HDO_M) jako sukcesywne uwodornienie estrów, reakcję dekarbonylacji (DCO) z powstawaniem produktu ubocznego CO oraz reakcją dekarboksylacji (DCO_2) generującym produkt uboczny jakim jest ditlenek węgla CO_2 . Przedstawia rodzaj stosowanych katalizatorów procesu HDO i stosowane warunki reakcji. Podsumowując zdaniem Doktoranta proces HDO dużych cząsteczek lipidów oraz kwasów tłuszczowych wymaga zastosowania katalizatorów o wysokiej aktywności uwodorniającej, średniej kwasowości i o strukturze mezoporowatej, która polepsza dyfuzję reagentów do wnętrza ziarna katalizatora, a zatem i ułatwia dostęp do centrów aktywnych. A omawianie procesu HDO zakończył omówieniem czynników limitujących efektywność procesu HDO, jak obecność wody jako produktu ubocznego, wpływ zanieczyszczeń surowca i zjawisko dezaktywacji katalizatora poprzez tworzenie się depozytu węglowego, dalej aspekt zatrucia centrów aktywnych przez CO. Doktorant podsumował tę część postulując, że efektywność procesu HDO zależy nie tylko od typu katalizatora, ale również od parametrów procesu, składu surowca i jego właściwości i ilości zanieczyszczeń.

W dalszej części przeglądu literaturowego Doktorant skupił się na bardziej szczegółowym omówieniu procesu hydroizomeryzacji n-parafin długołańcuchowych jako główne zagadnienie będące przedmiotem ocenianej dysertacji. Wprowadził czytelnika w „problem” hydroizomeryzacji długich n-parafin pod kątem uzyskania odpowiednich właściwości jakie musi mieć paliwo lotnicze, tzn. niska temperatura krzepnięcia (-47°C) i temperatura zapłonu powyżej 38°C . Dalej omawia jakie funkcje musi posiadać katalizator aby był aktywnym katalizatorem tego procesu – a mianowicie funkcję metaliczną odpowiedzialną za uwodornienie/odwodornienie oraz funkcję kwasową odpowiedzialną za izomeryzację n-parafin do izomerów rozgałęzionych. Podaje wiele przykładów materiałów odnotowanych w literaturze – np. ZSM-5, ZSM-48, SAPO-11 i inne stosowanych jako nośniki platynowej i palladowej fazy aktywnej katalizatora. Omawiając mechanizm procesu hydroizomeryzacji wspomina o mechanizmie bimolekularnym reakcji, ale szczególnie skupia się na omówieniu mechanizmu monomolekularnego, zdaniem Doktoranta preferowanego z punktu widzenia przemysłu chemicznego. W sposób detaliczny przedstawia wiedzę na temat etapów hydroizomeryzacji, własności powstałych karbokationów i jakim przemianom mogą one ulegać, naświetlił problem kształtoselektywności. Zapoznał czytającego i w sposób jasny przedstawił od czego zależy efektywność katalizatora w procesie hydroizomeryzacji – od

rodzaju nośnika jego struktury porowatej oraz dostępności centrów aktywnych. Następnie wyjaśnił czym powinno się kierować przy doborze selektywnego nośnika do procesu hydroizomeryzacji skupiając się na zeolitach z uwzględnieniem zeolitów hierarchicznych. Przechodząc następnie do omówienia doboru rodzaju fazy aktywnej – metale szlachetne Pt, Pd oraz nikiel, czy też układy bimetaliczne. Ta analiza danych literaturowych zdaniem Doktoranta wskazuje, że modyfikacja struktury bifunkcyjnych katalizatorów oraz sposób osadzania platyny ma istotny wpływ na ich aktywność, selektywność i stabilność pracy w czasie procesu hydroizomeryzacji. Na koniec części literaturowej omówił dezaktywację katalizatorów hydroizomeryzacji i jej rodzaje, by całość zakończyć rozeznaniem literatury patentowej. Całość części pierwszej pracy jest zakończona bardzo bogatym przedstawieniem metodyki stosowanych badań oraz preparatyką katalizatorów. Doktorant wybrał z punktu widzenia przemysłowego adekwatną metodę syntezy katalizatorów, a mianowicie bezpośrednie domieszkowanie jako preparatyka jednoetapowa. Co zostało bardzo dobrze przedstawione na poglądowych rysunkach 20 i 21 zamieszczonych w pracy.

Pragnę nadmienić, że opracowana część literaturowa została w większości opublikowana jako praca przeglądowa w renomowanym czasopiśmie *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 149 (2025) 118-139 oraz w czasopiśmie *Energies* 2024, 17, 6195. Tak więc, opublikowane prace są również dobrym „recenzentem” rozeznania zagadnienia i wiedzy Doktoranta.

Sformułowany cel pracy którym było opracowanie dwustopniowego procesu katalitycznego (HDO i hydroizomeryzacja) umożliwiającego otrzymywanie biokomponentu paliwa lotniczego typu Jet A-1 z odnawialnych surowców roślinnych zgodnych z wymogami normy ASTM D7566. Założony cel pracy wynikał i miał uzasadnienie właśnie w opracowaniu literaturowym Doktoranta przedstawionym w pierwszej części dysertacji. Jest on zrozumiały i w swojej głównej tezie, a mianowicie opracowanie mezoporowatych katalizatorów niklowych opartych na TiSBA-15 do procesu HDO, oraz katalizatora bifunkcyjnego Pt/SAPO-11 do hydroizomeryzacji długołańcuchowych n-parafin. Duży nacisk autor pracy doktorskiej realizując cel pracy położył na analizę trwałości i stabilności katalizatorów. A efektem było opracowanie optymalnych parametrów procesu oraz skutecznych, o stabilnej pożądanej aktywności katalizatorów, które przyszłościowo mogą być zastosowane w skali przemysłowej w aspekcie produkcji biopaliw lotniczych. Sformułowany cel pracy podparty został założoną hipotezą Doktoranta, która zakłada możliwość wytworzenia biokomponentu paliwa lotniczego Jet A-1 z odnawialnych surowców bio-masowych typu olejów roślinnych i kwasów tłuszczowych poprzez dwustopniowy proces HDO i hydroizomeryzacji. Główna hipoteza została podparta hipotezami pomocniczymi które zakładają:

- ❖ - że odpowiednia modyfikacja składu i struktury katalizatora HDO pozwoli na efektywną konwersję wybranych surowców do n-parafin, a udział reakcji ubocznych będzie minimalny,
- ❖ - a opracowany dwufunkcyjny katalizator Pt/SAPO-11+Al₂O₃ pozwoli na wysoko selektywną izomeryzację liniowych parafin do mono i wielorozgałęzionych izo-alkanów o właściwościach zgodnych z normami paliw lotniczych,
- ❖ - a nowy katalizator stacjonarny procesu hydroizomeryzacji o odpowiednio wysokiej aktywności pozwoli na realizację procesu w warunkach zbliżonych do przemysłowych.

Zaplanowany przez Doktoranta zakres pracy pokrywa się w całości z praktyczną realizacją podjętego zagadnienia badawczego. A uwieńczeniem wysiłku autora i potwierdzeniem eksploatacyjnej, przemysłowej przydatności otrzymanego produktu było przeprowadzenie testów eksploatacyjnych w miniaturowym silniku odrzutowym GTM-140. A badanym paliwem była mieszanina otrzymanego bio-Jet z paliwem Jet A-1 w proporcji 50 na 50.

Część druga, która stanowi rdzeń pracy są rozdziały 6 i 7 w postaci obszernego omówienia wyników oraz przedstawienia rekomendacji do wdrożenia opracowanej technologii hydrokonwersji. Autor rozdział 6 nazwał „Część eksperymentalna”, jak wspomniałem wcześniej który defacto jest bardzo obszernym, szczegółowym i wnikliwym omówieniem otrzymanych wyników. Omówienie to podparte jest licznymi danymi eksperymentalnymi z punktu widzenia charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych katalizatorów wraz z dużym ładunkiem przeprowadzonych wielogodzinnych i wielkoskalowych testów katalitycznych w reakcji HDO i hydroizomeryzacji. A zatem rozdział przedstawia wyniki badań eksperymentalnych nad doбором katalizatorów komercyjnych lub opracowanych przez Doktoranta i optymalizacją ich składu pod kątem reakcji HDO olejów roślinnych oraz hydroizomeryzacji frakcji otrzymanej w procesie HDO.

Na podstawie przedstawionego przeglądu literaturowego Autor pracy wybrał jako metaliczne fazy aktywne swoich katalizatorów nikiel dla procesu HDO oraz platynę dla reakcji hydroizomeryzacji. A katalizatory niklowe do HDO osadził w pierwszej kolejności na zsyntezowanych samodzielnie nośnikach o strukturze hierarchicznej bazujące na mezoporowatym TiSBA-15. Badał również obecne na rynku katalizatory komercyjne. Gdy tymczasem w procesie hydroizomeryzacji Doktorant badał wyłącznie samodzielnie opracowane i spreparowane katalizatory o ogólnej formule Pt/SAPO-11. Szczególną uwagę poświęcił modyfikacji struktury mezoporowatej nośników poprzez zastosowanie substancji strukturotwórczych typu glikol polietylenowy (PEG). W przypadku reakcji HDO otrzymane katalizatory i materiały oparte o TiSBA-15 Doktorant poddał szczegółowej charakterystyce fizykochemicznej opartej o: niskotemperaturową sorpcję N_2 , H_2 -TPR, NH_3 -TPD, SEM-EDS, badania morfologii, których wyniki szczegółowo i logicznie zinterpretował, oraz wyjaśnił przyczynę otrzymania takich, a nie innych wielkości fizykochemicznych. Otrzymane wyniki charakterystyki swoich katalizatorów odniósł do właściwości i aktywności klasycznych katalizatorów HDO – Ni/Al_2O_3 . W następnej kolejności ocenił ich aktywność w reakcji HDO surowców roślinnych. Badania aktywności HDO dotyczyły zarówno katalizatorów własnych Doktoranta a mianowicie Ni/Al_2O_3 o zawartości Ni 10, 20 30% oraz materiałów z zawartością Ni 10% opartych na nośniku TiSBA-15 o różnym stosunku molowym Si/Ti (10, 30, 50) i 6ciu katalizatorów przemysłowych. W aspekcie technologii procesu HDO surowców roślinnych wyniki aktywności katalitycznej potwierdzają wysoką przydatność katalizatora przemysłowego w opracowywanej przez Doktoranta technologii. Określił optymalne parametry technologiczne pracy tegoż katalizatora w reakcji HDO.

W tej części omówienia Doktorant przedstawił również wyniki badań dotyczących drugiego procesu technologii otrzymywania biokomponentów paliwa lotniczego JET-A1 jakim jest hydroizomeryzacja. Po analizie całości pracy zdaniem recenzenta zagadnienie syntezy nowatorskiego katalizatora hydroizomeryzacji jest rdzeniem ocenianej dysertacji. Doktorant poświęcił znacznie większą uwagę właśnie temu zagadnieniu. Tu całkowicie skupił się na opracowaniu i gruntownym przebadaniu swojego bifunkcyjnego katalizatora procesu hydroizomeryzacji jak wspomniałem wcześniej o ogólnej formule Pt/SAPO-11. Tak szczegółowe opracowanie dedykowanego katalizatora obejmowało wiele etapów oraz określenie wpływu wielu czynników na jego aktywność. A dotyczyło to: ilości fazy platynowej, rodzaju i pH zastosowanego prekursora (platyna w formie anionowej czy kationowej), doboru czynnika porotwórczego, a także zasadowej i kwasowej modyfikacji nośnika na aktywność katalizatorów w modelowej reakcji hydroizomeryzacji n-heksadekanu. A z punktu widzenia modyfikacji struktury porowatej katalizatorów Autor pracy badał ilość glikolu polietylenowego (PEG) w stężeniu 4, 10 i 30% i jego masy cząsteczkowej (200, 600, 4500 Da) na strukturę porowatą i aktywność w hydroizomeryzacji. Wpływ każdego z czynników na aktywność katalityczną był ostatecznie określony poprzez przeprowadzenie testów katalitycznych w reakcji hydroizomeryzacji n-heksadekanu. Tak ogromny ładunek eksperymentalny i jego

interpretacja pozwoliła Doktorantowi na wyselekcjonowanie optymalnego systemu katalitycznego –

Doktorant kontynuując badania wyselekcjonowanego katalizatora hydroizomeryzacji w tejże reakcji stosował jako surowce produkty z procesu HDO rzeczywistych surowców biomasowych (oleju rzepakowego, zużytego oleju spożywczego, kwasu oleinowego czy oleju algowego). Określając przy tym optymalne parametry pracy katalizatora dla określonego surowca rzeczywistego po procesie HDO. Dokonał analiz składu produktów hydroizomeryzacji pod kątem rozkładu liczby atomów węgla w produktach izomeryzacji, z uwzględnieniem ilości izo-alkanów i n-alkanów. Celem weryfikacji stabilności wybranych katalizatorów Doktorant przeprowadził cenne badania stabilności w wielogodzinnym (1000h) teście w warunkach wielkolaboratoryjnych oraz przeprowadził charakterystykę otrzymanych bio-komponentów: na katalizatorze w procesie HDO UCO i hydroizomeryzacji produktu HDO oleju spożywczego na katalizatorze. Co więcej przydatność otrzymanego bio-komponentu Doktorant zweryfikował przeprowadzając badania eksploatacyjne stosując miniaturowy silnik odrzutowy typu GTM-140. Do tych badań jak wspomniałem wcześniej stosował mieszanę 50/50 biokomponent/JET –A1. Uzyskany wynik pozwolił Doktorantowi na stwierdzenie, że dodatek w ilości 50% bio-komponentu nie wpływa na podstawowe parametry pracy silnika GTM-140. A całościowy ogromny wysiłek eksperymentalny Doktorant skonkludował, że bio-komponent dodany w ilości 50% do standardowego paliwa lotniczego JET–A1 (jako mieszanina) spełnia wymagania normy ASTM D7566, a testy silnikowe wskazują, że opracowana technologia charakteryzuje się wysokim potencjałem wdrożeniowym zawartych w wymaganiach dyrektywy RED III i ReFuelEU Aviation. A na koniec jako zwieńczenie całości pracy było przedstawienie przez Doktoranta rekomendacji do wdrożenia opracowanej technologii hydrokonwersji olejów roślinnych do paliw lotniczych II generacji. Rekomendacje zawierały opracowany schemat procesowy wytwarzania bio-komponentu wraz z bilansem masowych, oraz zaprezentowaniem opracowanego przez Doktoranta schematu technologicznego instalacji do hydrotorafinacji i izomeryzacji surowców pochodzenia roślinnego do bio-komponentu paliw lotniczych. A przedstawione szczegółowe wnioski są logiczne i jasne w zrozumieniu.

Podsumowując: biorąc pod uwagę specyfikę dysertacji jako „doktorat wdrożeniowy” Autor zaprezentował w całej okazałości swoją wiedzę związaną z zagadnieniem badawczym oraz swoje doświadczenie praktyczne w zakresie preparatyki katalizatorów w skali przemysłowej, a szczególnie opracowania samej technologii. Takie wyczerpujące podejście z punktu widzenia opracowania technologii przemysłowej świadczy o dużej wiedzy teoretycznej, a przede wszystkim praktycznej Doktoranta w obszarze komercjalizacji opracowanego procesu. Na uwagę zasługują punkty w omówieniu wyników testów wielkolaboratoryjnych i długoterminowych. Interpretacja wyników zdaniem recenzenta jest wyczerpująca, a całość jest przedstawiona w sposób chronologiczny. Tak obszernie omówienie wyników jest zakończone jak wspomniałem wcześniej rekomendacją do wdrożenia opracowania i pokazaniem szczegółowego schematu technologicznego instalacji wytwarzania bio-komponentu paliw lotniczych poprzez sprzężenie procesów HDO i hydroizomeryzacji.

Doktorant przedstawia techniki i metody badawcze jakie stosował w celu określenia istotnych właściwości fizykochemicznych otrzymanych katalizatorów a mianowicie: niskotemperaturowa sorpcja azotu – tekstura preparatów, badania redukcji wodorem (TPR-H₂), badania kwasowości (TPD-NH₃), badania morfologii powierzchni SEM-EDS, atomowej spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej ICP-OES, badania

wytrzymałościowe, testy z wykorzystaniem silnika odrzutowego procedury przeprowadzenia testów katalitycznych w skali laboratoryjnej, wielkolaboratoryjnej wraz z analizą chromatograficzną GC-MS produktów, analizą elementarną CHN-S. Dobór przez Doktoranta technik charakterystyki jest adekwatny. Może jedynie warto by było dla wybranego najlepszego katalizatora hydroizomeryzacji poszerzenie badań kwasowości o FT-IR pirydyny celem określenia ile mamy centrów kwasowych Brönsted'a i Lewisa.

Analiza i ocena rozprawy doktorskiej

Analizę przedłożonej do recenzji pracy doktorskiej przeprowadzono biorąc pod uwagę następujące czynniki: zasadność podjętego do realizacji zagadnienia badawczego, staranność wykorzystania cytowanej literatury, sposób realizacji celu pracy i jego zakresu, zastosowaną metodykę badawczą i techniki charakterystyki próbek preparowanych katalizatorów klarowność interpretacji wyników i umiejętność formułowania wniosków końcowych – jako wyznacznik znajomości przez Doktoranta zagadnień związanych z pracą.

Zasadność podjętego do realizacji zagadnienia badawczego.

Rozwój technologii wytwarzania zrównoważonych paliw stanowi kluczowy element działań związanych z dekarboksylacją transportu. Na chwilę obecną główny nacisk w tej materii odnosił się do sektora transportu drogowego i morskiego. A w nowych dyrektywach np. RED III został on rozszerzony o transport lotniczy. A zatem współczesne kierunki badań nad katalityczną hydrokonwersją surowców otrzymanych z biomasy w tym przypadku surowców w postaci olejów roślinnych, kwasów tłuszczowych oraz odpadowych tłuszczów w skali przemysłowej dotyczą ogólnie dwóch aspektów:

1. Opracowanie nowych aktywniejszych katalizatorów procesów HDO i hydroizomeryzacji
2. Opracowanie koncepcji samej technologii procesu hydrokonwersji (HDO i hydroizomeryzacja) surowców bio-masowych, jako etapu komercjalizacji dający produkt spełniający normę ASTM D7566 dotyczących jakości paliw lotniczych.

A podjęty przez Doktoranta do realizacji temat rozprawy doktorskiej opracowania składu i preparatyki nowych katalizatorów procesów HDO, a szczególnie hydroizomeryzacji, określenie ich właściwości fizykochemicznych i katalitycznych jest jak najbardziej zasadny. Pragnę podkreślić, że zrealizowanie przez Doktoranta zakres badań wiązało się z ogromnym wkładem pracy włożonej przez Doktoranta w realizację tegoż zadania. Łącznie otrzymał On jeżeli dobrze policzyłem 6 katalizatorów HDO i 17 katalizatorów hydroizomeryzacji. A przeprowadzone na nich testy aktywności katalitycznej w procesach HDO i izomeryzacji, biorąc pod uwagę parametry procesu: temperatura, ciśnienie szybkość objętościowa surowca LHSV, są bardzo cenne. Takie podejście multiplikowało bardzo dużą liczbę pojedynczych testów. Wziąwszy dodatkowo jeszcze pod uwagę dość szeroki zakres technik analitycznych stosowanych do charakterystyki materiałów oraz produktów procesów i ilość przeprowadzonych wielogodzinnych testów katalitycznych „ładunek” doświadczalny pracy jest bardzo duży.

Sposób realizacji celu pracy i jej zakresu.

Celem pracy było opracowanie dwustopniowego procesu katalitycznego umożliwiającego wytworzenie biokomponentu paliwa lotniczego Jet A-1 spełniającego normy ASTM D7566. A

preparatykę nowych katalizatorów Doktorant oparł o metodę bezpośredniego domieszkowania składników aktywnych. Dla jego osiągnięcia Doktorant podjął się wykonania i przeprowadził badania w zakresie który obejmował następujące etapy realizacji tematu pracy doktorskiej:

1. Dobór materiałów i składu nowych katalizatorów procesów HDO i hydroizomeryzacji,
2. Synteza próbek katalizatorów z wykorzystaniem metody jednostopniowej bezpośredniego domieszkowania, określenie ilości optymalnej fazy aktywnej, rodzaju i ilości czynnika porotwórczego PEG,
3. Przeprowadzenie testów konwersji wybranych surowców biomasowych w skali laboratoryjnej,
4. Opracowanie preparatyki katalizatora o składzie dającym największą aktywność, selektywność i stabilność pracy w procesach HDO i hydroizomeryzacji,
5. Przeprowadzenie testów w tym długoterminowych (1000h) skali wielkolaboratoryjnej.

A zatem, sformułowany cel pracy jest jak najbardziej zasadny z punktu widzenia sposobu przyszłej komercjalizacji dla potrzeb katalizy heterogenicznej, jak i dla celów poznawczych, a wykonany zakres badań w pełni odzwierciedla osiągnięcie celu pracy.

Przyjęte metody badawcze.

Doktorant przedstawił w pracy merytoryczną koncepcję badań wraz z wzajemną korelacją poszczególnych jej elementów to znaczy powiązania aktywności i selektywności katalitycznej z właściwościami fizykochemicznymi. A dobrany do charakterystyki materiałów szeroki zakres narzędzi badawczych - niskotemperaturowa sorpcja azotu – tekstura preparatów, badania redukcji wodorem (TPR-H₂), badania SEM-EDS, atomowej spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej ICP-OES, badania wytrzymałościowe, procedury przeprowadzenia testów katalitycznych w skali laboratoryjnej, wielkolaboratoryjnej wraz z analizą chromatograficzną produktów był jak najbardziej odpowiedni z punktu widzenia określenia tychże istotnych właściwości fizykochemicznych serii preparatów, a szczególnie tych decydujących o aktywności katalitycznej próbek katalizatorów w przeprowadzonych wielogodzinnych testach katalitycznych.

Znajomość przez Doktoranta zagadnień związanych z pracą

Po starannym zapoznaniu się z manuskrytem rozprawy doktorskiej stwierdzam, że Doktorant wykazał się dużą wiedzą teoretyczną, a przede wszystkim doświadczeniem praktycznym z technologii chemicznej, katalizy przemysłowej, analizy instrumentalnej.

Moje stwierdzenie opieram w szczególności na analizie opracowanego wstępu teoretycznego, jakości cytowanej literatury i jak wspomniałem wcześniej wśród 286 pozycji literaturowych zdecydowaną większość stanowią pozycje z ostatnich 5-10ciu lat, z naciskiem na ostatnie 5 lat.

Ponadto opinię recenzenta potwierdza bogaty dorobek naukowy Doktoranta zamieszczony na końcu rozprawy doktorskiej obejmujący 5 publikacji w tym dwie znaczące w czasopiśmie Journal of Industrial and Engineering Chemistry oraz w czasopiśmie Energies oraz jest współautorem 4 zgłoszeń patentowych. Ponadto swoją działalność naukową pokazuje udziałem w 16tu konferencjach krajowych i zagranicznych oraz 2 projektów naukowych.

Podsumowując, mogę stwierdzić, że Doktorant w sposób jasny i logiczny zinterpretował obszerny materiał doświadczalny, wykorzystując przy tym przeprowadzone badania charakterystyki fizykochemicznej badanych próbek katalizatorów oraz wyciągając prawidłowe wnioski. Praca wnosi bardzo duży wkład aplikacyjny przede wszystkim związany z otrzymywaniem katalizatora przemysłowego hydroizomeryzacji i jego komercjalizacją według

nowej procedury syntezy wraz z opracowaną technologią procesu HDO i hydroizomeryzacji. Zdaniem recenzenta aspektem nowości zawartej w pracy jest z punktu widzenia technologicznego szczegółowe opracowanie samego procesu hydrokonwersji, a z punktu widzenia katalizy opracowanie syntezy dedykowanego aktywnego katalizatora procesu hydroizomeryzacji.

Uwagi krytyczne dotyczące rozprawy

Na wstępie należy podkreślić, że rozprawa pracy doktorskiej została przygotowana bardzo starannie pod kątem edytorskim, chronologii etapów wykonania części badawczej, omówienia wyników, dyskusji i stanowi logiczną całość.

Recenzent nie dopatrywał się istotnych błędów, poza jedynie relatywnie w małej ilości tak zwanych „literówek”, które pozwala sobie poniżej wyszczególnić:

Strona 11, 2 linijka od dołu jest „nie uwzględnia wpływu” powinno być „*nie uwzględniają wpływu*”

Strona 12, punkt 3.1.2 powtórzony dwukrotnie akapit zaczynający się od zdania: „Obecnie rozwijanych jest wiele technologii umożliwiających produkcję biopaliw JET,

Strona 24, 11 linijka od dołu brak spacji

Strona 26, 2 linijka od dołu jest „.....metodą hydroizomeryzacji” może lepiej brzmieć „*.....poprzez reakcję hydroizomeryzacji*”

Strona 27, 2 linijka od góry jest „podczas których” powinno być „*podczas którego*”

Strona 27, paragraf 3.2.1 9 linijka akapitu od góry: „do dalszej obróbki metodą hydroizomeryzacji” może lepiej *do dalszej obróbki z zastosowaniem procesu hydroizomeryzacji*

Strona 28, Rysunek 8 troszkę błędny: pod strzałką hydrodekarboksylacja powinno być DCO_2 a nie DCO, a pod strzałką hydrodekarbonylacja powinno być DCO a nie DCO_2 i jako produkt reakcji CO a nie CO_2 .

Strona 34, Doktorant w 2 linijce od góry napisał co to są katalizatory bifunkcyjne i za co odpowiada funkcja metaliczna i kwasowa katalizatora. Następnie w 20 linijce od góry praktyczne powtórzył to samo,

Strona 37, 15 linijka od góry brak przecinka,

Strona 43, Rysunek 14 jest właściwie grafiką tabeli 7,

Strona 44, 5 linijka od góry jest „pozwała na poprawę dyfuzyjnie” raczej „*pozwała na poprawę dyfuzji*”

Strona 44, 19 linijka od dołu jest „do w procesie izomeryzacji” powinno być *w procesie izomeryzacji*”

Strona 50, 5 linijka od góry, jest „poprzez modyfikacji struktury porów” powinno być „*poprzez modyfikację struktury porów*”

Strona 51, 8 linijka od góry, jest „transformację oktanu do metyloheptanu i dimetylopentanów” powinno być *transformację oktanu do metyloheptanu i dimetyloheksanów*,

Strona 52, 20 linijka od góry jest „poddane testów w reaktorze” powinno być: *poddane testom w reaktorze*,

Strona 55, 3 linijka od góry, jest „opracowany Xing i wsp.¹⁹³” powinno być: *opracowany przez Xing i wsp.¹⁹³*

Strona 58, 1 linijka od dołu, jest „która z kolei kondensuje i osadza się” powinno być: *które z kolei kondensują i osadzają się*,

Strona 70, 4 linijka od dołu, jest „Uzyskano biały osad suszono” np. powinno być *Uzyskano biały osad który suszono*,

Strona 80, 6 linijka od dołu, jest „od góry złoża katalityczne” powinno być *od góry złoża katalitycznego*

Strona 97, 12 linijka od góry, jest „W szczególności jest to widoczne dla. Dla katalizatora” powinno być: *W szczególności jest to widoczne dla katalizatora,*

Strona 97, 16 linijka od góry, jest „silenie” powinno być: *sile,*

Strona 108, 4 linijka od góry, jest „(na podstawie wyników przedstawionych w **rozdziale 0**)”, jaki to rozdział??

Strona 109, jest „tworzeniu węglowodorów C₁₈ (**rysunek 45**), czy może chodzi o rysunek 44 ?

Strona 110, 28 linijka od góry jest „odzwzorowują warunki rzeczywistych instalacji przemysłowych” powinno być: *odzwzorowują warunki pracy rzeczywistych instalacji przemysłowych,*

Strona 111, 4 linijka od góry jest: „Składu produktu ciekłego metodą GC” powinno być: *Skład produktu ciekłego oznaczonego metodą GC*

Strona 124, 9 linijka od góry jest: „zawierające wyłącznie zeolitu SAPO-11 lub platynę” powinno być: *zawierające wyłącznie zeolit SAPO-11 lub platynę,*

Strona 129, 10 linijka od dołu, jest „co świadczy równomiernym” powinno być: *co świadczy o równomiernym,*

Strona 137 w tytule tabeli 36 jest „(H₂PtCl)” powinno być *(H₂PtCl₆),*

Strona 141, 12 linijka od dołu, jest „dla próby pod wykonanej” powinno być: *dla próby wykonanej - bez pod,*

Strona 144, 1 linijka od dołu, jest „n-heksadekanu, a wyniki składu otrzymanej frakcji ciekłej metodą G C-MS przedstawiono w **tabeli 41**”, powinno być: *n-heksadekanu, a wyniki składu otrzymanej frakcji ciekłej oznaczonej metodą G C-MS przedstawiono w tabeli 41,*

Strona 156, 7 linijka od dołu, jest „Katalizator posiada niższą średnicę” raczej powinno być: *Katalizator posiada mniejszą średnicę,*

Strona 156, 12 linijka od góry, jest „Wyniki oceny katalizatorów metodą pomiaru sorpcji azotu w -196,15°C” sądzę, że powinno być: *Wyniki oceny właściwości teksturalnych katalizatorów oznaczonych metodą pomiaru sorpcji azotu w -196,15°C*

Strona 158, 12 linijka od dołu jest „ skuteczna reorganizację” powinno być *skuteczna reorganizacja,*

Strona 169, 1 linijka punktu 6.5.1, jest „Badania procesu w skali wielkolaboratoryjnej w sposób ciągły” powinno być: *Badania procesu w skali wielkolaboratoryjnej prowadzono w sposób ciągły,*

Strona 171, 2 linijka od dołu, jest „w celu oceny ocenie składu chemicznego metodą GC-MS” raczej powinno być: *w celu oceny składu chemicznego wykonanego metodą GC-MS*

Strona 180, 4 linijka od góry, jest „szczegółowej charakteryzacji” powinno być: *szczegółowej charakterystyce,*

Lektura recenzowanej pracy doktorskiej prowadzi jednak do kilku spostrzeżeń i uwag merytorycznych do których Doktorant powinien się ustosunkować:

1. Na stronie 19 linijka od dołu – Jakie reakcje konkurencyjne miał Doktorant na myśli ?
2. *Komentarz recenzenta:* Str. 27, na przyszłość sugerowałbym aby omawiając mechanizm dekarboksylacji i dekarbonylacji omówić go bardziej szczegółowo,
3. Na stronie 48 44 linijka od góry – Doktorant pisze: „metodą impregnacji wilgotnym sposobem” proszę o wyjaśnienie i komentarz co Doktorant miał na myśli ?
4. Str. 71 10 linijka od dołu, Co miał Doktorant na myśli pisząc: odpowiednio modyfikowana ?

5. Strona 90 część dotycząca interpretacji rodzaju izotermy i pętli histerezy katalizatorów, w przyszłości proponuję uwzględnić publikację z 2015 roku - M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) Pure Appl. Chem. 2015; 87(9-10): 1051–1069. DOI 10.1515/pac-2014-1117, będzie przydatna do przyszłych publikacji Doktoranta i wtedy izoterma 4 jest izotermą IVa.
6. Dystrybucję porów liczył Doktorant z BJH, a której krzywej adsorpcyjnej czy desorpcyjnej użył do obliczeń? Proszę o wyjaśnienie.
7. Czy stosowany kwas oleinowy jako związek modelowy zawierał domieszkę kwasu heksadekanowego ?
8. Str. 79 – domniemam, że lepkość Doktorant mierzył kapilarą Ubbelohde’a ??
9. Str. 106 2 linijka od dołu jak rozumieć „.....sprzyja rozwojowi właściwości katalitycznych” proszę o komentarz ?
10. Str. 116 15 linijka od dołu, Czy rzeczywiście kwas oleinowy techniczny miał czystość 95,1% ?
11. Czy Doktorant zaobserwował obecność nienasyconych n-alkenów (olefin długołańcuchowych) wśród produktów HDO kwasu oleinowego ??
12. Str. 131 i 140, przez całą pracę w części dotyczącej testów katalitycznych przewija się obserwacja, że stosowanie ciśnienia 1MPa jest zdecydowanie korzystniejsze niż 5MPa – proszę o komentarz ??
13. Str. 150, 4,5,6 linijka od góry, Co może być przyczyną tak pozytywnych rezultatów dla 30% PEG po 120h pracy ? proszę o komentarz ?
14. Dlaczego Doktorant wybrał do testów wielkolaboratoryjnych HDO katalizator komercyjny, a nie swój ??

Podsumowując, w recenzowanej dysertacji Doktorant wykazał się dobrym rozeznaniem literaturowym podjętego zagadnienia badawczego i to pod względem chemicznym, technologicznym, syntezy katalizatorów i ważnym aspektem ekonomicznym. Dokonał krytycznego dobrego rozeznania patentowego. A zgromadzony obszerny materiał eksperymentalny konieczny do zrealizowania tematu pracy świadczy o bardzo dobrej znajomości przez Doktoranta zagadnień (problemów) podpartych wiedzą i umiejętnościami syntezy katalizatorów i całego procesu chemicznego w celu jego komercjalizacji. A zatem zdaniem recenzenta dowodzi to dużej wiedzy praktycznej Doktoranta w zakresie szeroko pojętej technologii chemicznej. Przeprowadzone obszerne badania i zastosowane adekwatne metody badawcze pozwoliły na osiągnięcie zamierzonego celu pracy jakim było opracowanie syntezy katalizatora hydroizomeryzacji i całego procesu technologicznego hydrokonwersji opartej o nowy typ katalizatora hydroizomeryzacji. Konkludując Doktorant ma wiedzę i umiejętności praktyczne w prowadzeniu procesów technologicznych w układach znacznie bardziej zaawansowanych inżyniersko niż instalacje laboratoryjne. Potrafi wyjaśnić merytorycznie dlaczego np. zastosował rozwiązania z recyrkulacją ciekłego produktu HDO. Przedstawione krytyczne uwagi, sugestie i spostrzeżenia absolutnie nie obniżają wartości recenzowanej pracy zawierającej tak duży ładunek eksperymentalny, bardzo dobre omówienie wyników, ich interpretacja i wyciągnięte wnioski.

Wniosek końcowy

Podsumowując podjęty w rozprawie doktorskiej temat oraz uzyskane wyniki aplikacyjne zdaniem recenzenta są istotne i stanowią oryginalny wkład w rozwój zagadnień technologii chemicznej, ze szczególnym uwzględnieniem preparatyki coraz to lepszych katalizatorów chociażby stosowanych w katalizie środowiskowej. Praca została wykonana w uzasadnionym zakresie dostępnej w literaturze wiedzy i w pełnym zakresie badań praktycznych. Biorąc pod uwagę przedłożone wcześniej uwagi i spostrzeżenia stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska przedstawiona przez Pana mgr. inż. Jana Wójcika pt.:

„Technologia otrzymywania biokomponentu paliw lotniczych na drodze procesów wodorowych”

spełnia wymagania określone w Art. 13.1. Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003, Nr 65, poz. 595) z późniejszymi zmianami określonymi w art. 186 ust 1 pkt 5 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity Dz. U. 2022 r., poz. 574)* zdecydowanie w

nioskują do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Doktoranta do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

Po wnikliwym zapoznaniu się z pracą ze względu na poziom merytoryczny, oraz ogromny ładunek eksperymentalny wnioskuję o rozważenie przez Radę Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej możliwości wyróżnienia recenzowanej pracy.

