

dr hab. inż. Paweł Mierczyński, prof. PŁ
Politechnika Łódzka
Wydział Chemiczny
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
ul. Żeromskiego 116
90-924 Łódź

Łódź 23.12.2025r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Mgr inż. Jana Wójcika

Zatytułowanej

„Technologia otrzymywania biokomponentu paliw lotniczych na drodze procesów wodorowych”

Promotor pracy: **dr hab. inż. Karolina Jaroszevska prof. Politechniki Wrocławskiej**

Podstawą opracowania recenzji jest uchwała Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna z dnia 15 października 2025r. Recenzja została przygotowana zgodnie z wymaganiami określonymi w Ustawie z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2024 r., poz. 1571 z późn. zm.) oraz na podstawie dokumentacji otrzymanej dnia 3 listopada 2025 roku.

Rozwój gospodarczy oraz technologiczny na świecie jak i w Polsce przekłada się na rosnące zapotrzebowanie na energię, co wiąże się ze wzrostem wydobycia paliw kopalnych i emisją gazów cieplarnianych do atmosfery. Ze względu na efekt cieplarniany, globalny kryzys energetyczny oraz rosnące wymagania regulacyjne, redukcja emisji gazów cieplarnianych, a także rozwój proekologicznych alternatywnych paliw w stosunku do paliw kopalnianych staje się jednym z najważniejszych wyzwań, przed jakimi staje dziś nasze społeczeństwo. Tlenek węgla (IV) jest jednym z głównych składników gazów cieplarnianych emitowanych do atmosfery w wyniku spalania paliw, w tym również lotniczych. W związku z powyższym tematyka badawcza dysertacji zatytułowanej „Technologia otrzymywania biokomponentu paliw lotniczych na drodze procesów wodorowych” jest jak najbardziej aktualna i wpisuje się w tematykę produkcji zrównoważonych paliw. Praca doktorska powstała w ramach V edycji programu MEiN „Doktorat wdrożeniowy” pod kierunkiem dr hab. inż. Karoliny Jaroszevskiej prof. Politechniki Wrocławskiej. Część zagadnień omawianych w dysertacji jest powiązana z projektem finansowanym z Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu LIDER XII (umowa nr LIDER/33/0171/L-12/20/NCBR/2021 pt. „Technologia wytwarzania nowej generacji biokomponentów paliw lotniczych na drodze procesów wodorowych”), co dodatkowo potwierdza ważność podejmowanej tematyki. Głównym celem pracy było opracowanie technologii opartej na



dwustopniowej hydrokonwersji odnawialnego surowca tłuszczowego prowadzącej do uzyskania ciekłych biokomponentów zrównoważonych paliw lotniczych. Aby osiągnąć zamierzony cel konieczne było dobranie optymalnych parametrów pracy prowadzonych procesów wodoroodtleniania (HDO) oraz hydroizomeryzacji (HI) z wykorzystaniem odpowiednio wyselekcjonowanych układów katalitycznych. Dodatkowym celem dysertacji była synteza, charakterystyka fizykochemiczna oraz optymalizacja nowych dwufunkcyjnych katalizatorów pod kątem ich wykorzystania do procesów hydrokonwersji surowców tłuszczowych. W ramach zakresu prac badawczych Doktorant dobrał również wysokoaktywny oraz selektywny w kierunku otrzymania frakcji węglowodorowych katalizator komercyjny do procesu wodoroodtlenienia surowców tłuszczowych.

Ocena układu rozprawy pracy

Oceniana rozprawa doktorska liczy 214 stron, podzielona jest na 10 głównych rozdziałów poprzedzonych streszczeniem pracy w języku polskim (1 strona) oraz angielskim (1 strona) oraz Spisem treści przedstawionym na 3 stronach maszynopisu. Do głównych rozdziałów dysertacji zaliczyć należy: *Wstęp* (str. 7-8), *Kontekst badawczy i wdrożeniowy* (str. 8-9), *Część literaturowa* (str. 10-63), *Cel i zakres pracy* (str. 64-66), *Metodykę badań* (str. 67-88), w której Doktorant przedstawia w sposób szczegółowy spis wszystkich odczynników chemicznych oraz materiałów wykorzystywanych w trakcie badań, opisuje w sposób szczegółowy procedury syntezy otrzymanych katalizatorów oraz techniki badawcze stosowane do ich charakteryzacji fizykochemicznej. W tej części pracy Doktorant przedstawił również szczegółową charakterystykę surowców oraz metod stosowanych do oznaczenia ich właściwości fizykochemicznych. Dodatkowo w tej samej części pracy opisano aparaturę oraz warunki prowadzenia reakcji katalitycznych w skali laboratoryjnej i wielkolaboratoryjnej oraz testy z wykorzystaniem miniaturowego silnika turbodrzutowego. Na koniec tego rozdziału Doktorant przedstawił warunki analizy chromatograficznej otrzymanych produktów oraz metodykę obliczeń stosowaną do wyrażania aktywności i selektywności badanych katalizatorów. Kolejny rozdział dysertacji to *Część eksperymentalna* (str. 89-182), jest to najbardziej obszerna część dysertacji licząca 98 stron, która zawiera opis otrzymanych rezultatów wraz z dyskusją. Kolejny rozdział pracy zatytułowany *Rekomendacje do wdrożenia opracowanej technologii hydrokonwersji olejów do paliw lotniczych II generacji* (str. 183-187) zawiera uproszczony schemat procesowy obrazujący kluczowe etapy oraz główne produkty proponowanej technologii, który posłużył do opracowania uproszczonego bilansu masowego oraz schematu technologicznego instalacji do dwustopniowej hydrokonwersji surowców pochodzenia roślinnego do komponentu zrównoważonych paliw lotniczych. Po czym kolejno zamieszczone są w dysertacji *Wnioski* (str. 188-192), *Literatura* (str. 193-207). Ostatni - 10 rozdział pracy doktorskiej stanowi *Dorobek naukowy* Doktoranta zaprezentowany na 6 stronach. Praca zawiera dodatkowy załącznik nr 1 przedstawiający proponowaną koncepcję schematu technologicznego instalacji umożliwiającego otrzymanie komponentu paliw lotniczych z surowców pochodzenia roślinnego.

Podsumowując, układ pracy doktorskiej Pana mgr inż. Jana Wójcika jest czytelny, a poszczególne rozdziały są jasno oznaczone, co ułatwia czytelnikowi zaznajomienie się z treścią dysertacji.

Ocena merytoryczna pracy

Tematyka badawcza poruszana w recenzowanej pracy wpisuje się w aktualne trendy badań nad opracowywaniem alternatywnych paliw, w tym zrównoważonych paliw lotniczych SAF. Przewiduje się, że do roku 2050 światowa konsumpcja zrównoważonych biopaliw w sektorze transportu lotniczego, jak podaje Autor w dysertacji wzrośnie do 35%. Dlatego też opracowywanie nowych technologii produkcji biokomponentów paliw lotniczych stanowi niewątpliwie istotny element dla rozwoju zrównoważonego lotnictwa. Finalny produkt stanowiący biokomponent paliw lotniczych musi spełnić restrykcyjne wymagania normy, mieć określony skład i charakteryzować się specyficznymi właściwościami fizykochemicznymi. Otrzymanie biokomponentu paliwa Jet jest możliwe na drodze realizowanego w przemyśle procesu hydrokonwersji olejów roślinnych i/ lub tłuszczów zwierzęcych (HVO) na drodze dwustopniowej katalitycznej hydrokonwersji surowców tłuszczowych. W pierwszym etapie następuje hydrokonwersja surowców tłuszczowych do nasyconych węglowodorów prostolącuchowych, które następnie poddaje się procesowi hydroizomeryzacji. W trakcie procesu hydrokonwersji biegnie szereg reakcji, do których zaliczyć należy: hydroodtlenienie (HDO_M), dekarboksylację (DCO_2) oraz dekarbonylację (DCO). Dodatkowo, podczas procesu hydrokonwersji surowców tłuszczowych zachodzi reakcja uwodornienia wiązań podwójnych obecnych w łańcuchach węglowodorowych triglicerydów. Oprócz wymienionych procesów będą również reakcje poboczne, do których zaliczyć należy m.in. kraking węglowodorów oraz reakcję RWGS, której zachodzenie w literaturze tłumaczy powstawanie tlenku węgla w trakcie hydrokonwersji surowca tłuszczowego. Skład otrzymanego produktu powstającego w wyniku hydrokonwersji olejów roślinnych i tłuszczów silnie zależy przede wszystkim od wzajemnego udziału procesów hydroodtlenienia i dekarboksylacji/dekarbonylacji, na których przebieg wpływa odpowiednio dobrany katalizator, ale również parametry procesowe, w tym temperatura, ciśnienie, czas kontaktu surowca z katalizatorem. Mimo, iż zastosowanie katalizatorów rafineryjnych NiMo, bądź CoMo do procesu hydrokonwersji surowców tłuszczowych pozwala na uzyskanie zadowalających wyników, w ostatnim czasie prowadzone są badania mające na celu opracowanie układów katalitycznych, które cechowałyby się wyższą aktywnością w procesie hydroodtlenienia surowców tłuszczowych. W powyższą tematykę wpisuje się praca doktorska mgr inż. Jana Wójcika, która jest niewątpliwie bardzo ciekawa i ważna nie tylko z punktu widzenia naukowego, ale również aplikacyjnego. Podjęty przez Doktoranta ambitny problem badawczy dotyczy opracowania technologii i doboru, bądź syntezy katalizatorów umożliwiających przekształcenie surowców tłuszczowych w ciekłe biokomponenty paliw lotniczych. W tym celu Doktorant spreprował odpowiednie katalizatory $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oraz $\text{Ni}/\text{TiSBA-15}$, których właściwości fizykochemiczne określił z wykorzystaniem następujących technik badawczych: niskotemperaturowej adsorpcji-desorpcji azotu (BET), temperaturowo programowanej redukcji (TPR-H_2), temperaturowo programowanej desorpcji (TPD-NH_3), skaningowej mikroskopii elektronowej z analizą rentgenowską mikroobszarów (SEM-EDS), spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES). Następnie przeprowadził testy aktywności katalitycznej w procesie HDO oleju algowego w reaktorze przepływowym z wykorzystaniem otrzymanych układów katalitycznych $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oraz $\text{Ni}(10)/\text{TiSBA}(10)+\text{Al}$. Otrzymane wyniki testów katalitycznych potwierdziły, że katalizatory $\text{Ni}(10)/\text{TiSBA}(10)+\text{Al}$ o różnym stosunku Si/Ti



wykazywały wyższą aktywność w badanym procesie niż katalizator $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ o tej samej zawartości niklu w układzie. Otrzymane rezultaty potwierdziły, że zastosowanie katalizatora $\text{Ni}(10)/\text{TiSBA}(10)+\text{Al}$ charakteryzującego się stosunkiem $\text{Si}/\text{Ti} = 10$ w układzie TiSBA-15 w procesie HDO umożliwia uzyskanie wysokiego stopnia konwersji składników oleju algowego oraz dużej zawartości alkanów w otrzymanym produkcie. Dodatkowo potwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości Ti w strukturze TiSBA-15 obserwuje się wzrost aktywności katalizatorów $\text{Ni}(10)/\text{TiSBA}+\text{Al}$ w procesie HDO oleju algowego. Równolegle do przeprowadzonych testów aktywności katalitycznej w procesie HDO przeprowadzono również testy aktywności katalitycznej w reaktorze okresowym z wykorzystaniem katalizatorów komercyjnych (

RS), na podstawie których wybrano katalizator NiSAT300 do dalszych testów katalitycznych. W celu optymalizacji warunków procesowych przeprowadzono testy katalityczne z użyciem katalizatora w postaci wycieków w skonstruowanym przez autora reaktorze TBR

ze stałym złożem, co pozwoliło na odwzorowanie warunków zbliżonych do skali przemysłowej. Testy katalityczne przeprowadzone w procesie HDO w temperaturze 340°C pod ciśnieniem 10 MPa przy $\text{LHSV} = 0,5 \text{ h}^{-1}$ z użyciem różnorodnych surowców tłuszczowych takich jak: olej rzepakowy, zużyty olej spożywczy, techniczny kwas oleinowy, bądź olej algowy potwierdziły wysoką aktywność katalizatora niezależnie od zastosowanego surowca wyjściowego. Badania aktywności katalitycznej katalizatora

w procesie HDO w temperaturze 300°C pod ciśnieniem $p = 10 \text{ MPa}$ przy $\text{LHSV} = 0,5 \text{ h}^{-1}$ bądź $0,25 \text{ h}^{-1}$ potwierdziły, że niezależnie od zastosowanego surowca częściowa recyrkulacja polegająca na zawróceniu produktu HDO do strumienia świeżego surowca w stosunku masowym 3:1 umożliwia uzyskanie frakcji zawierającej łącznie ponad 90,5% wag. nasyconych węglowodorów prostolanicznych oraz rozgałęzionych.

W kolejnym etapie badań wykonanych w ramach realizacji postawionej hipotezy badawczej Doktorant przeprowadził badania mające na celu optymalizację bifunkcyjnego katalizatora $\text{Pt}/\text{SAPO}-11+\text{Al}_2\text{O}_3$ do procesu hydroizomeryzacji. W ramach optymalizacji układu katalitycznego Pan mgr inż. Jan Wójcik określił wpływ zawartości platyny, rodzaju prekursora platyny, doboru czynnika porotwórczego, a także zasadowej i kwasowej modyfikacji nośnika na aktywność katalizatora w reakcji hydroizomeryzacji n-heksadekanu. W trakcie optymalizacji układu katalitycznego $\text{Pt}/\text{SAPO}-11+\text{Al}_2\text{O}_3$ Doktorant określił również właściwości fizykochemiczne katalizatorów platynowych, w tym wielkość powierzchni właściwej oraz porowatość z wykorzystaniem niskotemperaturowej adsorpcji-desorpcji azotu, kwasowość badanych układów określił z użyciem techniki TPD- NH_3 , natomiast w celu oceny morfologii powierzchni oraz składu pierwiastkowego badanych katalizatorów zastosował technikę SEM-EDS. Na podstawie przeprowadzonych badań Autor dysertacji potwierdził, że

Wyniki testów

aktywności otrzymane dla katalizatorów platynowych potwierdziły również, że zarówno obróbka chemiczna nośnika w warunkach zasadowych jak i kwasowych nie wpłynęła na

poprawę aktywności katalitycznej badanych katalizatorów platynowych. Dodatkowo należy zaznaczyć, iż katalizatory platynowe syntezowane z wykorzystaniem prekursora platyny w postaci kwasu heksachloroplatynowego odznaczały się wyższą aktywnością i selektywnością w kierunku i-C₁₆ w procesie hydroizomeryzacji. Celem potwierdzenia wysokiej aktywności katalizatora platynowego i możliwości jego zastosowania w opracowywanej technologii Doktorant przeprowadził testy hydroizomeryzacji z zastosowaniem surowca rzeczywistego w postaci produktów uzyskanych po przeprowadzonym procesie HDO oleju rzepakowego, zużytego oleju spożywczego, oleju algowego oraz technicznego kwasu oleinowego. Przeprowadzone testy aktywności katalitycznej potwierdziły, że najwyższą selektywność w kierunku tworzenia frakcji i-C₁₀₋₁₈ badanego katalizatora w zakresie 79,2-89,8 % osiągnięto dla procesu prowadzonego

niezależnie od stosowanego surowca tłuszczowego w procesie. Podniesienie temperatury prowadzenia procesu do 350°C przy zachowaniu stałości pozostałych warunków niezależnie od zastosowanego surowca tłuszczowego skutkowało zwiększeniem konwersji n-C₁₅₋₁₈ do oraz obniżeniem selektywności testowanego katalizatora w kierunku tworzenia frakcji węglowodorów rozgałęzionych i-C₁₀₋₁₈. Jednocześnie zaobserwowano niepożądany wzrost zawartości produktów krakingu w produkcie niezależnie od zastosowanego surowca wyjściowego. Celem określenia potencjału wdrożeniowego proponowanej technologii wytwarzania nowej generacji biokomponentu paliw lotniczych Pan mgr inż. Jan Wójcik przeprowadził 1000h testy stabilności katalitycznej wyselekcjonowanych katalizatorów w procesach HDO oraz HI z wykorzystaniem wysokociśnieniowej laboratoryjnej instalacji uwodornień (UNI-200) umożliwiającej przeprowadzenie testów katalitycznych w większej skali. Do testów katalitycznych wybrano surowiec tłuszczowy w postaci zużytego oleju spożywczego. Proces HDO prowadzono w oparciu o wcześniej ustalone optymalne warunki reakcji z wykorzystaniem katalizatora komercyjnego, natomiast w procesie hydroizomeryzacji zastosowano katalizator. Otrzymane wyniki uzyskane w procesie HDO prowadzonym w temperaturze 340°C ($V_{\text{kat}} = 0,2 \text{ dm}^3$) pod ciśnieniem 10 MPa, przy LHSV = 0,5 h⁻¹ oraz GHSV = 1000 h⁻¹ potwierdziły, że przez cały czas prowadzenia procesu (1000h) analiza otrzymywanego produktu zbieranego co 100h dowiodła, że nie osiągnięto całkowitej konwersji wyjściowych składników zużytego oleju spożywczego, a zawartość frakcji n-alkanów wynosiła powyżej 82% wagowych. Wartym podkreślenia jest również fakt, że sumaryczna zawartość nasyconych węglowodorów prostolącuchowych oraz rozgałęzionych w otrzymywanym produkcie w ciągu 1000h prowadzenia procesu wynosiła powyżej 88% wagowych. Zastosowanie recyrkulacji, polegającej na ponownym wykorzystaniu produktu do procesu HDO, który prowadzony był przy większej wartości LHSV = 2 h⁻¹ przy zachowaniu stałości pozostałych warunków prowadzenia procesu pozwolił na otrzymanie wyższej zawartości powyżej 95% wag. prostolącuchowych węglowodorów w produkcie, natomiast sumaryczna zawartość prostolącuchowych oraz rozgałęzionych węglowodorów nasyconych wynosiła minimum 98,3% wagowych w ciągu 150h prowadzenia procesu przy całkowitej konwersji triglicerydów. Następnie Doktorant przeprowadził 1000h testy stabilności w procesie hydroizomeryzacji produktu powstałego w procesie HDO zużytego oleju spożywczego z wykorzystaniem zoptymalizowanego katalizatora bifunkcyjnego



Testy stabilności bifunkcyjnego katalizatora Doktorant przeprowadził w instalacji UNI-200. Pomiar aktywności katalitycznej w procesie hydroizomeryzacji Doktorant prowadził w temperaturze 320°C pod ciśnieniem $p = 1 \text{ MPa}$ przy $\text{LHSV} = 0,5 \text{ h}^{-1}$ oraz $\text{GHSV} = 1000 \text{ h}^{-1}$ ($V_{\text{kat}} = 0,2 \text{ dm}^3$). Otrzymane wyniki potwierdziły stabilną pracę układu katalitycznego, który utrzymywał stały poziom konwersji składników surowca powyżej 94% oraz selektywność w kierunku tworzenia węglowodorów rozgałęzionych, których zawartość w produkcie była bliska 70% wag.. Rodzaje i właściwości możliwych do zastosowania biokomponentów oraz wymagania otrzymywanego paliwa lotniczego typu Jet określa norma ASTM D 7566 według której paliwo lotnicze Jet A-1 zawierające biokomponent węglowodorowy w ilości do 50% (V/V) jest bezpiecznie jak klasyczne paliwa pochodzenia naftowego. Z uwagi na powyższe w celu uzyskania frakcji węglowodorowej o określonych właściwościach fizykochemicznych uzyskany produkt po procesie hydroizomeryzacji Doktorant poddał procesowi destylacji celem usunięcia frakcji lekkiej (frakcja $< C_{10}$). Oczyszczony produkt zawierał jedynie węglowodory z zakresu C_{11} - C_{18} z przewagą nasyconych węglowodorów rozgałęzionych (93,4%), która to mieszanina stanowiła właściwy biokomponent (Bio-Jet). W celu oznaczenia zgodności uzyskanego biokomponentu z normą ASTM D7566 do dalszych badań użyto mieszaninę złożoną z 50% (V/V) biokomponentu i 50% (V/V) paliwa Jet A-1. Przeprowadzone badania potwierdziły że otrzymana mieszanina spełnia wymagania normy w tym kluczowe parametry takie jak temperatura krystalizacji (-55,2°C) oraz temperatura zapłonu (53,5°C). Jedynie pod względem składu frakcyjnego mieszanina wykazuje pewne odstępstwo normatywne. Następnie przeprowadzone zostały testy użytkowe otrzymanej mieszaniny Bio-Jet/Jet A-1 z wykorzystaniem miniaturowego silnika odrzutowego GTM-140. Przeprowadzone badania potwierdziły brak negatywnego wpływu dodatku biokomponentu Bio-Jet do paliwa Jet A-1 na parametry eksploatacyjne silnika. W przypadku przeprowadzonych testów odnotowano nieznacznie korzystniejsze wartości ciągu silnika, temperatury za turbiną oraz emisji CO_2 i NO_x w porównaniu z paliwem konwencjonalnym. Wartym zauważenia jest to, że na podstawie przeprowadzonych badań potwierdzono nieznacznie niższe zużycie paliwa z dodatkiem biokomponentu. Biorąc pod uwagę badania zgodności mieszaniny Bio-Jet z paliwem konwencjonalnym Jet A-1 oraz przeprowadzone testy silnikowe należy wskazać, że opracowana technologia pozyskiwania komponentów biopaliw charakteryzuje się wysokim potencjałem wdrożeniowym. Uzyskane w ramach pracy doktorskiej wyniki badań potwierdzają, że odpowiednio wyselekcjonowane układy katalityczne do procesów HDO oraz HI pozwalają na przekształcenie surowców tłuszczowych w biokomponenty zrównoważonych paliw lotniczych zgodnie z wymaganiami normy ASTM D7566, co potwierdza zasadność postawionej hipotezy badawczej, jak i wysoką gotowość wdrożeniową proponowanej technologii.

Do najważniejszych osiągnięć Doktoranta, które w mojej ocenie zasługują na podkreślenie oraz mają istotny wpływ na poszerzenie aktualnego stanu wiedzy dotyczącego układów katalitycznych stosowanych w procesach hydrokonwersji surowców tłuszczowych, hydroizomeryzacji oraz procesów produkcji biokomponentów paliw lotniczych należy zaliczyć:

- Potwierdzenie, że dodatek otrzymanego biokomponentu do paliwa Jet A-1 w proporcji 50:50% obj. nie wpływa negatywnie na podstawowe parametry pracy silnika GTM-140 oraz emisję spalin, co potwierdza, że biokomponent otrzymany z zużytego oleju roślinnego może być stosowany jako dodatek do paliw lotniczych.
- Dobranie wysoce aktywnego oraz wykazującego wysoką selektywność katalizatora w kierunku tworzenia frakcji złożonej z łańcuchowych i rozgałęzionych węglowodorów nasyconych w procesie HDO.
- Zaprojektowanie i skonstruowanie przez Doktoranta na potrzeby realizacji pracy doktorskiej instalacji badawczej Mini 100 do prowadzenia ciągłych badań aktywności katalitycznej w procesach HDO oraz HI.
- Potwierdzenie na podstawie wykonanych testów aktywności katalitycznej w skali wielkolaboratoryjnej w procesie HDO zużytego oleju spożywczego prowadzonym z wykorzystaniem wyselekcjonowanego katalizatora komercyjnego, że katalizator pracuje stabilnie przez 1000h prowadzenia procesu i możliwe jest otrzymanie produktu o najniższej zawartości węglowodorów prosto łańcuchowych i rozgałęzionych wynoszącej 88% wagowych przez cały okres prowadzenia procesu.
- Zoptymalizowanie składu katalizatora platynowego naniesionego na materiał nośnikowy (zeolit SAPO-11 + Al_2O_3) wykazującego wysoką aktywność i stabilność podczas 1000h ciągłej pracy w skali wielkolaboratoryjnej w procesie hydroizomeryzacji frakcji węglowodorowej otrzymanej po procesie HDO zużytego oleju roślinnego.
- opracowanie dwustopniowej technologii hydrokonwersji surowców lipidowych do produkcji biokomponentów paliw lotniczych. Potwierdzenie na podstawie przeprowadzonych badań silnikowych oraz parametrów użytkowych mieszaniny biokomponentu „Bio-Jet” otrzymanego na drodze oraz paliwa konwencjonalnego Jet A-1 w stosunku objętościowym wynoszącym 50%/50%, że proponowana technologia stanowi podstawę do dalszego skalowania oraz charakteryzuje się wysokim potencjałem wdrożeniowym.

Obowiązkiem recenzenta jest również przedstawienie komentarzy, zadanie pytań dotyczących recenzowanej pracy oraz wskazanie niedoskonałości, których Autorowi dysertacji nie udało się ustrzec w trakcie przygotowania tak obszernej pracy. Prosiłbym Doktoranta o ustosunkowanie się do nich w trakcie obrony pracy doktorskiej.

- Proszę o ustosunkowanie się do zdania „Wykorzystanie zielonego wodoru z instalacji fotowoltaicznych oraz zastosowanie magazynowania energii w postaci paliw ciekłych pozwala na lokalną produkcję paliwa oraz minimalizację strat związanych z jego transportem”.
- Rysunki 8 oraz 10 przedstawiające odpowiednio możliwe ścieżki reakcji hydroodtlenienia triglicerydów oraz mechanizm procesu hydroizomeryzacji są niepoprawne.

- Dlaczego badania kwasowości spreparowanych układów katalitycznych wykonano dla układów po kalcynacji skoro katalizatory były aktywowane w wodorze przed właściwym pomiarem aktywności katalitycznej? Jak Doktorant wytłumaczy, że efekt wysokotemperaturowy widoczny w przypadku badań TPD-NH₃ przeprowadzonych dla katalizatorów Ni/Al₂O₃ oraz Ni/TiSBA+Al przypisywany do pików 4 przez Autora dysertacji zarejestrowany na krzywych TPD odpowiada zbliżonej ilości jak Autor twierdzi desorpcji amoniaku?
- Tabela 18 - ilość desorbowanego amoniaku z wyszczególnionych centrów kwasowych nie zgadza się z całkowitą ilością desorbowanego amoniaku dla katalizatora Ni(10)/Al₂O₃, Ni(20)/Al₂O₃ oraz dla katalizatora Ni(10)/TiSBA(50)+Al.
- Czy Doktorant może wyjaśnić jak określa się wynikającą z treści dysertacji zrównoważoną aktywność funkcji metalicznej i kwasowej katalizatora bifunkcyjnego?
- W jakich badaniach Doktorant stosował detektor konduktometryczny wymieniony na stronie 75?
- Jak na podstawie badań H₂-TPR można wnioskować o stabilności fazy aktywnej mezoporowatych katalizatorów Ni(10)/TiSBA+Al w porównaniu z katalizatorami Ni/Al₂O₃ oraz wnioskować o wyższej dyspersji fazy aktywnej w przypadku katalizatorów Ni/TiSBA+Al zawierających 20% oraz 30% wag. Ni charakteryzujących się występowaniem jedynie wysokotemperaturowych efektów redukcyjnych na zarejestrowanych profilach TPR w porównaniu do katalizatorów Ni/Al₂O₃ o tej samej zawartości Ni, które wykazywały zarówno efekty redukcyjne w zakresie wysokotemperaturowym jak i niskotemperaturowym (300-450°C).
- Tytuły rozdziałów 5.2.1, 5.5.5, 5.5.6, 6.1.6, 6.2, 6.4 dysertacji są niewłaściwie sformułowane.
- Jak rozwiązane było sterowanie ogrzewaniem płaszcza grzewczego reaktora w instalacji uwodornień UNI-200 z wykorzystaniem regulatora PID skoro złoże katalizatora stanowiło około ~41 cm wysokości reaktora, a odczyt temperatury w złożu był sześciopunktowy jak wynika z treści dysertacji na podstawie którego regulowana była temperatura płaszcza. Jak rozwiązano automatyczną regulację ciśnienia przez reaktor skoro regulacja ciśnienia jak podaje Autor w treści rozprawy odbywała się z wykorzystaniem zaworu bezpośredniego działania firmy Swagelok?
- Moim zdaniem otrzymane wyniki dotyczące analizy rozkładu wielkości porów potwierdzają, że badany układ Ni(10)/Al₂O₃ charakteryzuje się dominującą średnicą porów w zakresie 3 - 11 nm (strona 91).
- Na podstawie jakich badań Autor stwierdził, że faza aktywna jest dobrze rozproszona w masie katalizatora (strona 103).
- Na jakiej podstawie Autor stwierdza w pracy w rozdziale dotyczącym badania wielkości powierzchni właściwej oraz porowatości, że zastosowana modyfikacja katalizatora nikłowego przez TiSBA-15 nie wpłynęła negatywnie na właściwości mechaniczne katalizatora, co sprzyja jego stabilności?
- Czy technika SEM-EDS jest odpowiednia do ilościowego oznaczenia składników fazy aktywnej dla badanych układów katalitycznych?
- Czy Doktorant może odnieść się do opisu przedstawionego na stronie 102 dotyczącego rezultatów badań SEM-EDS cytując „Dla katalizatorów z dodatkiem TiSBA-15 widoczne

są dodatkowo refleksy przypisywane jonom Si i Ti''. Dodatkowo jak na podstawie wyników SEM-EDS przedstawionych na rysunkach 38-42 Autor stwierdza, że dla katalizatora zawierającego TiSBA-15 o stosunku Si/Ti = 50 obserwuje się niższą intensywność sygnału dla Ti.

- W tabeli 22 skład otrzymanego produktu po procesie HDO realizowanym na katalizatorze HMC-841 oraz HR-348 przekracza 100%. Natomiast w przypadku realizacji procesu z wykorzystaniem katalizatora G-134A RS całkowita ilość otrzymanych produktów stanowi 99,7%. W tabeli brakuje informacji pod jakim ciśnieniem prowadzono testy katalityczne.
- Czy Autor może wyjaśnić jak wyznaczana była wydajność frakcji n-alkanów skoro w części metodycznej pracy wskazany jest jedynie sposób wyznaczania selektywności?
- Jakich testów aktywności dotyczy wniosek umieszczony na stronie 188 cytując „Wśród testowanych katalizatorów komercyjnych, układ ... wykazuje najwyższą aktywność w HDO oleju rzepakowego, umożliwiając uzyskanie produktu zawierającego nawet 95% nasyconych węglowodorów prostolącuchowych oraz rozgałęzionych w następujących warunkach procesowych: 340°C, 10 MPa oraz LHSV = 0,5 h⁻¹” - Z treści rozprawy wynika, że katalizatory komercyjne testowane były w reaktorze okresowym.

Na koniec przedstawiam również niewłaściwe stwierdzenia użyte w pracy, niedopatrzania, drobne uchybienia natury edytorskiej, których nie da się uniknąć podczas przygotowywania tak obszernego opracowania, które wyszczególniam poniżej.

- niewłaściwe stwierdzenia: „niska siła kwasowa”, „stosunku metalu do centrów kwasowych”, „słabe, średnie i silne centra kwasowe”, „a także generowania nierzetelnych danych eksperymentalnych”, „wstępne badania skuteczności procesu HDO”, „lub poprzez cieczą cyrkulacyjną z termostatu”, „do wzrostu polarności i rozpuszczalności wody...”, „i adsorpcję bardziej polarnego tlenu”, „wyższa zawartość Ti w strukturze TiSBA-15 sprzyja rozwojowi właściwości katalitycznych”, „Warto zauważyć, że produkty otrzymane z zastosowaniem katalizatorów Ni(10)TiSBA-15+Al charakteryzują się wyższym stosunkiem związków pośrednich”, „produkt ciekły bezpośrednio po reakcji, składał się z dwóch niemieszających się ze sobą frakcji niepolarniej – wodnej i polarnej”, „produkty ... charakteryzują się wyższym udziałem związków pośrednich”, „Szczególnie jest to widoczne dla.”, „pozwala na poprawę dyfuzyjne oraz skróciło czas przebywania pośrednich karbokationów na centrach kwasowych, ograniczając kraking i aromatyzację”, „Wprowadzenie Pt-La, Pt-Sn oraz Pt-Zn ograniczyło proces spiekania platyny oraz poprawiło jej dyspersję...”.
- Niektóre skróty przedstawione w Tabeli 11 są błędnie wyjaśnione np. RWGS lub brak jest ich wyjaśnienia w pracy np. HEFA
- Niektóre odnośniki literaturowe nie zawierają pełnych informacji (np. pozycja 129), bądź są błędnie przepisane np. strona 45 odnośnik literaturowy ¹⁵⁴.
- Niektóre Tabele np. 19, 20, 22-30 nie zawierają pełnych informacji dotyczących prowadzonego procesu HDO.
- Schemat technologiczny zawiera rektor do procesu hydrolizy trójglicerydów.

- Na rysunkach 37, 39 oraz 40 brak jest informacji dotyczącej wstępnego traktowania badanych katalizatorów.
- W pracy Doktorant powołuje się na rozdział 0, którego nie znalazłem w tekście dysertacji (strona 108).

Ocena całkowitego dorobku naukowego

Na dorobek naukowy mgr inż. Jana Wójcika składa się 12 publikacji znajdujących się na liście filadelfijskiej posiadających współczynnik wpływu w tym jeden artykuł naukowy jest bezpośrednio związany z realizowaną tematyką badawczą. Dodatkowo chciałbym nadmienić, iż jedna publikacja znajduje się aktualnie w recenzji. Praca została wysłana do czasopisma Sustainable Materials and Technologies. Pan mgr inż. Jan Krzysztof Wójcik jest współautorem rozdziału zatytułowanego „Technologia otrzymywania 1,2 – propanodiolu o jakości farmaceutycznej, przeznaczonego do zastosowań w przemyśle kosmetycznym i medycznym” który wchodzi w skład monografii pt. „Zrównoważony rozwój w obszarze kosmetyków i detergentów” (ISBN 978-83-7789-752-2 Kędzieżyn-Koźle, 2024) pod redakcją Tomasza Wasilewskiego oraz Zofii Hordyjewicz-Baran. Doktorant w trakcie swojej pracy badawczej wykazał się aktywnością patentową. W swojej krótkiej pracy naukowej jest współautorem 4 patentów, w tym dwa z nich są bezpośrednio związane z realizowaną w ramach dysertacji tematyką badawczą. Doktorant swoje wyniki badawcze prezentował na konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym. Na podkreślenie natomiast zasługuje aktywność Pana mgr inż. Jana Krzysztofa Wójcika w zdobywaniu środków na swoje badania, o czym świadczy udział w przygotowaniu projektów badawczych, które uzyskały finansowanie. Pierwszy projekt to finansowany przez NCBiR projekt badawczy z programu LIDER. Natomiast projekt zatytułowany „Materiały termoizolacyjne na bazie surowców alternatywnych do zastosowań w budownictwie modułowym” został sfinansowany z Dotacji Celowej przez Sieć Badawczą Łukasiewicz. Dodatkowo doktorant brał również czynny udział w przygotowaniu wniosków projektowych składanych do NCBiR (5 wniosków), MNiSW (1 wniosek) oraz wniosków projektowych składanych do Programu Ramowego Unii Europejskiej Horyzont Europa (6 wniosków) w latach 2022-2025. Doktorant był również członkiem Rady Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” w latach 2019-2023 oraz reprezentantem Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej w spotkaniach środowiska naukowego w kraju i zagranicą.

Wniosek końcowy

Biorąc pod uwagę poruszaną w dysertacji tematykę badawczą oraz otrzymane przez Doktoranta wyniki uważam, że Pan mgr inż. Jan Wójcik niewątpliwie przyczynił się do rozwoju uprawianej dyscypliny naukowej, w szczególności w zakresie badań dotyczących doboru układów katalitycznych jak i warunków prowadzenia hydrokonwersji surowców tłuszczowych i hydroizomeryzacji węglowodorów parafinowych, jak również opracowania technologii wytworzenia biokomponentu paliwa lotniczego z surowców odnawialnych. Analizując dorobek naukowy Doktoranta, ogrom pracy jaką wykonał w ramach pracy doktorskiej włączając do tego zaprojektowanie oraz wytworzenie stanowiska do badań aktywności w procesach HDO oraz HI w skali laboratoryjnej stwierdzam, że Pan mgr inż. Jan

Wójcik posiada merytoryczną wiedzę do samodzielnej pracy w przemyśle, jak również do samodzielnego planowania i prowadzenia badań naukowych.

Pomimo przedstawionych powyżej uwag na podstawie oceny rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Jana Krzysztofa Wójcika zatytułowanej "Technologia otrzymywania biokomponentu paliw lotniczych na drodze procesów wodorowych" stwierdzam, że recenzowana praca spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (DZ.U. z 2024r., poz.1571 z późn. zm.), z uwzględnieniem, że postępowanie w sprawie nadania stopnia naukowego mgr inż. Jana Krzysztofa Wójcika toczy się w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Wnioskuje zatem do Wysokiej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej, o przyjęcie pracy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Mieczysław