

**AUTOREFERAT**

dr inż. Łukasz Jęczmionek

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25A, 31-503 Kraków

## 1. Dane personalne

*Imię i nazwisko:* Łukasz Jęczmionek

*Data i miejsce urodzenia:* 11 października 1968, Kraków

*Adres domowy:* 30-069 Kraków, ul. Obopólna 6/11

*Miejsce pracy:* Instytut Nafty i Gazu - Państwowy Instytut Badawczy

Zakład Paliw i Procesów Katalitycznych

ul. Lubicz 25A, 31-503 Kraków

tel. 12 617 75 14; Fax.: 12 617 75 22; e-mail: [jeczmiunek@inig.pl](mailto:jeczmiunek@inig.pl)

## 2. Wykształcenie

1988 – 1993 studia wyższe w zakresie inżynierii materiałowej na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie.

Praca dyplomowa wykonana w Katedrze Szkła i Emalii AGH pod kierunkiem dr inż. Stanisława Siwulskiego.

Tytuł pracy dyplomowej: „Wpływ dodatków metalicznych na właściwości powłok emalierskich”.

Uzyskany tytuł magistra inżyniera chemii – czerwiec 1993.

1993 – 1997 - studia doktoranckie na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH.

1997 – obrona rozprawy doktorskiej pt. „Szklanokrystaliczne tworzywa z fazą  $AlPO_4$  w układzie  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ ” na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH.

Promotor pracy: prof. dr hab. inż. Jan Wasylak

Uzyskany stopień: **doktor nauk technicznych**

w dyscyplinie: **technologia chemiczna**

Data uzyskania stopnia: 12 grudnia 1997

## 3. Zatrudnienie

1.10.1997 – 31.12.1997

Akademia Górniczo – Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Szkła i Emalii  
- asystent

13.01.1998 – 31.12.2007

Instytut Technologii Nafty, Kraków

- specjalista inżynierijno - techniczny w Zakładzie Benzyn i Procesów Katalitycznych  
(13.01.1998 – 27.02.2000)

- adiunkt w Zakładzie Benzyn i Procesów Katalitycznych  
(od dnia 28.02.2000)

- lider kierunku: Paliwa Alternatywne w Zakładzie Benzyn i Procesów Katalitycznych  
(1.04.2003 – 31.12.2006)

1.01.2008 – do chwili obecnej

Instytut Nafty i Gazu (po przyłączeniu Instytutu Technologii Nafty)

- adiunkt w Zakładzie Paliw i Procesów Katalitycznych,  
Dnia 24 września 2013 INiG uzyskał status Państwowego Instytutu Badawczego.

**4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 Ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. Nr 65, poz. 595, ze zm.):**

A. Tytuł osiągnięcia naukowego:

***Innowacyjne rozwiązanie hydrokonwersji olejów roślinnych do węglowodorowych biokomponentów paliw***

B. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego:

Nr	Publikacja	IF	5 year IF	udział %
<b>I-B1</b>	<b>Jęczmionek Ł., 2012;</b> Zagadnienia hydrokonwersji olejów roślinnych i tłuszczów naturalnych do bio-komponentów HVO. <i>Subjects of vegetable oils and animal fats hydroconversion process into HVO biocomponents</i> , Monografia: Prace Naukowe Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie, Nr 185, ISSN 0209-0724, pp 1 – 308.	-	-	100
<b>I-B2</b>	<b>Jęczmionek Ł., 2011;</b> Współwodornianie oleju z lnianki siewnej do biokomponentów II generacji. <i>Camelina oil co-processing into the second generation biofuels</i> , Przemysł Chemiczny, vol. 90, 11, pp 2010 - 2014.	0,414		100
<b>I-B3</b>	<b>Jęczmionek Ł., Porzycka – Semczuk K., 2013;</b> <i>Triglyceride zeoforming - a method for improving the low-temperature properties of second generation biocomponents obtained from natural oils</i> , Fuel, vol. 113, pp 17 – 23.  <i>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przeprowadzeniu badań procesu zeoformingu oleju rzepakowego oraz hydrokonwersji zeoformowanego oleju rzepakowego w porównaniu do hydrokonwersji oleju świeżego. Uczestniczyłem w analizie uzyskanych wyników badań.</i>	3,406	4,186	80
<b>I-B4</b>	<b>Jęczmionek Ł., 2013;</b> Badania kinetyki reakcji hydrokonwersji triglicerydów, <i>Kinetic study on hydroconversion of triglycerides</i> , Przemysł Chemiczny, vol. 92, 10, pp 1941 – 1945.	0,367	0,356	100
<b>I-B5</b>	<b>Jęczmionek Ł., Rogowska D.; 2013,</b> Stosowanie biokomponentów HVO w świetle Dyrektyw UE oraz przepisów krajowych, <i>The use of HVO biocomponents according to EU Directives and domestic regulations</i> , Przemysł Chemiczny, vol. 92, 12, pp 2260 – 2265.  <i>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na analizie aktów prawnych dotyczących wytwarzania i stosowania biokomponentów HVO w Polsce oraz w krajach UE.</i>	0,367	0,356	60

<b>I-B6</b>	<b>Jęczmionek Ł., 2014;</b> <i>Processing Natural Waste Oils over ZSM-5 Catalyst as an Initial Stage of Bioparaffin Production</i> , Polish Journal of Environmental Studies, vol. 23, 1, pp 103 – 108.	0,871	0,888	100
<b>I-B7</b>	<b>Jęczmionek Ł., Porzycka – Semczuk K., 2014;</b> <i>Hydrodeoxygenation, decarboxylation and decarbonylation reactions while co-processing vegetable oils over a NiMo hydrotreatment catalyst. Part II: Thermal effects – Experimental results</i> , Fuel, vol. 128, pp 296 - 301.  <i>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przeprowadzeniu badań procesu hydrokonwersji oleju kukurydzianego i oliwy z oliwek. Uczestniczyłem w analizie uzyskanych wyników badań.</i>	3,520	4,091	90
<b>I-B8</b>	<b>Jęczmionek Ł., Porzycka – Semczuk K., 2014;</b> <i>Hydrodeoxygenation, decarboxylation and decarbonylation reactions while co-processing vegetable oils over a NiMo hydrotreatment catalyst. Part I: Thermal effects – Theoretical considerations</i> , Fuel, vol. 131, pp 1 – 5.  <i>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu modelu procesu hydrokonwersji olejów roślinnych uwzględniającego efekty termiczne poszczególnych reakcji występujących w reaktorze oraz ich wpływ na sumaryczny efekt termiczny.</i>	3,520	4,091	90
<b>I-B9</b>	<b>Jęczmionek Ł., Burnus Z., Żak G., Ziemiański L., Wojtasik M., Krasodomski W., Stępień Z., Rutkowska M., Węgrzyn A., 2014;</b> <i>Zeoforming of Triglycerides Can Improve Some Properties of Hydrorefined Vegetable Oil Biocomponents</i> , Energy & Fuels, vol. 28, pp 7569 – 7575.  <i>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przeprowadzeniu badań procesu zeoformingu oleju rzepakowego (za pomocą katalizatora ZSM-5) a następnie hydrokonwersji uzyskanych zeoformatów za pomocą katalizatora NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. W wyniku hydrokonwersji uzyskiwano węglowodorowe biokomponenty paliwowe HVO a następnie badano ich właściwości. Uczestniczyłem w analizie uzyskanych wyników badań.</i>	2,790	3,282	70

<b>I-B10</b>	<p><b>Jęczmionek Ł., Krasodomski W., 2015; <i>Bio-components via Zeoforming and Hydroconversion of Vegetable Oil - <sup>1</sup>H NMR Analysis of Glycerides Conversion</i>, Energy &amp; Fuels, vol. 29, pp 2372 – 2379.</b></p> <p><i>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przeprowadzeniu zeoformingu oleju rzepakowego (za pomocą katalizatora ZSM-5) a następnie hydrokonwersji uzyskanych zeoformatów za pomocą katalizatora NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz na wykonaniu analiz NMR surowców i produktów procesu. Uczestniczyłem w analizie uzyskanych wyników badań.</i></p>	2,790 (2014)	3,282	80
<b>I-B11</b>	<p><b>Jęczmionek Ł., Krasodomski W., 2015; <i>Hydroconversion of Vegetable Oils Isomerised over ZSM-5. Composition and Properties of Hydroraffinates</i>, Energy &amp; Fuels, vol. 29, pp 3739 – 3747.</b></p> <p><i>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przeprowadzeniu zeoformingu oleju rzepakowego, sojowego i palmowego (za pomocą katalizatora ZSM-5) w zależności od zastosowanego ciśnienia, a następnie na hydrokonwersji uzyskanych zeoformatów do węglowodorowych biokomponentów paliwowych (za pomocą katalizatora NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Oznaczałem skład i właściwości uzyskanych hydrorafinatów. Uczestniczyłem w analizie uzyskanych wyników badań.</i></p>	2,790 (2014)	3,282	90
<b>Sumaryczny Impact Factor</b>		20,835		

Moje osiągnięcie naukowe (wg Ustawy), stanowiące znaczny wkład w rozwój technologii otrzymywania olejów napędowych z udziałem biokomponentów pozyskiwanych w procesach hydrokonwersji olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych, zawarte jest w monografii mojego autorstwa pt. „Zagadnienia hydrokonwersji olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych do węglowodorowych biokomponentów parafinowych (HVO)” **[I-B1]** oraz w zbiorze publikacji **[I-B2 ÷ B11]**.

W Autoreferacie osiągnięcia naukowe przedstawiłem w ujęciu chronologicznym prowadzonych badań, tj.:

1. Hydrokonwersja olejów roślinnych i/lub tłuszczów zwierzęcych w wariacie co-processingu **[I-B1, I-B2, I-B4, I-B5, I-B7, I-B8]**.
2. Hydrokonwersja olejów roślinnych i/lub tłuszczów zwierzęcych poddanych wstępnej izomeryzacji (zeoforming), w wariacie co-processingu **[I-B1, I-B3, I-B6]**. Izomeryzacja olejów roślinnych realizowana była z zastosowaniem katalizatora H-ZSM-5 (I etap), a następnie otrzymany produkt (zeoformat) był kierowany wraz z frakcją węglowodorową do procesu hydrokonwersji z zastosowaniem przemysłowego katalizatora hydrorafinacji NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II etap).
3. Pozyskiwanie biokomponentu w procesie bezpośredniej (bez domieszki innej frakcji) hydrokonwersji zeoformatu **[I-B9, I-B10, I-B11]**.

Innowacyjnym opracowanym przeze mnie rozwiązaniem technologicznym jest nowy dwuetapowy proces wytwarzania biokomponentów II generacji polegający na izomeryzacji olejów roślinnych z zastosowaniem katalizatora H-ZSM-5 (I etap) a następnie skierowanie otrzymanego produktu (zeoformatu) do procesu hydrokonwersji z zastosowaniem przemysłowego katalizatora hydrrafinacji NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II etap). Rozwiązania technologiczne związane z opracowanym przeze mnie procesem są przedmiotem trzech zgłoszeń patentowych (P.396590, P.409648, P.412225). Zgłosiłem również znak towarowy (Z.435349) dotyczący nazwy tego procesu (ZEOFINING).

Istotną cechą procesu ZEOFINING jest możliwość wykorzystania do jego realizacji istniejących w rafineriach instalacji hydrrafinacji olejów napędowych, podczas gdy realizacja procesu hydrokonwersji olejów roślinnych wg typowej technologii HVO (np. NExBTL lub Green Diesel) wymaga stosowania zupełnie nowych rozwiązań technicznych. Uzyskiwane w procesie ZEOFINING biokomponenty (zeo-HVO) charakteryzują się dobrymi właściwościami użytkowymi (w zakresie m.in. takich parametrów jak: zawartość węglowodorów aromatycznych, zawartość siarki, liczba cetanowa, temperatura zapłonu, temperatura mętnienia, temperatura zablokowania zimnego filtra). Właściwości te pozwalają na spełnienie wymagań normy PN-EN 590 dla finalnego paliwa z udziałem biokomponentu. W stosunku do biokomponentów parafinowych (HVO), udział biokomponentu zeo-HVO w paliwie może być większy, dzięki jego lepszej charakterystyce gęstościowej. Wykorzystanie biokomponentów zeo-HVO może przyczynić się do znacznego zwiększenia udziału biokomponentów paliwowych II generacji w oleju napędowym (ponad 30 % obj.), jak również do poprawy ich „czystości” poprzez zastąpienie w olejach napędowych części komponentu ropopochodnego.

Opracowane przeze mnie rozwiązania technologiczne dotyczące procesu ZEOFINING zostały wyróżnione przez ekspertów na międzynarodowych wystawach innowacji i wynalazków sześcioma medalami (2 złote, 1 srebrny, 3 brązowe) a także Dyplomem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Obecnie, współpracuję z Małopolskim Centrum Odnawialnych Źródeł Energii - BioEnergia w celu przygotowania procesu ZEOFINING do wdrożenia.

## **Wstęp**

Intensywne badania oraz szybki rozwój procesów otrzymywania biokomponentów HVO (*hydrorefined vegetable oils*) w Europie są wynikiem polityki sektorowej UE predysponującej je do roli biokomponentu II generacji mogącego w istotny sposób przyczynić się do realizacji Narodowych Celów Wskaźnikowych (NCW). Szczególnie duże zainteresowanie otrzymywaniem HVO w procesie hydrokonwersji olejów roślinnych i/lub tłuszczów zwierzęcych wykazują koncerny, które chcą utrzymać dominującą pozycję liderów w produkcji paliw [1]. Opracowanymi procesami przeróbki czystych (100 %) olejów roślinnych i/lub tłuszczów zwierzęcych dysponują obecnie takie firmy jak Neste Oil (proces NExBTL) [1], Honeywell UOP (proces Ecofining<sup>TM</sup> znany także jako Green Diesel) [2], Axens IFP (proces Vegan), UPM (proces BioVerno) czy Syntroleum (proces Biosynfining) [1]. Natomiast proces hydrokonwersji olejów roślinnych i/lub tłuszczów zwierzęcych w wariantcie co-processingu był przedmiotem prac takich koncernów jak Haldor Topsø [3], Albemarle [4], Petrobras [5], jak również Honeywell UOP [2].

Koszty produkcji oleju napędowego otrzymywanego na drodze co-processingu, globalnie, ze względu na brak produktów ubocznych i odpadów (gliceryna, ścieki alkaliczne) oraz brak dodatkowych wymagań związanych z transportem i przechowywaniem FAME (niska stabilność) są niższe niż koszty związane z produkcją estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Ważną cechą co-processingu, stanowiącą o jego atrakcyjności dla przemysłu

jest możliwość wdrożenia tego wariantu technologicznego hydrokonwersji prawie na każdej instalacji hydrotreatingu średnich frakcji olejowych [6, 7, 8, 9].

### **1. Hydrokonwersja olejów roślinnych i/lub tłuszczów zwierzęcych w wariacie co-processingu.**

Badania hydrokonwersji olejów roślinnych i/lub tłuszczów zwierzęcych w wariacie co-processingu rozpocząłem w roku 2006, w tym samym okresie co analogiczne prace prowadzone w innych krajach. Bardzo szybko tematyką tą zainteresował się polski przemysł rafineryjny. Na jego zlecenie zrealizowałem kilka prac dotyczących hydrokonwersji olejów roślinnych i/lub tłuszczów zwierzęcych w wariacie co-processingu, jednakże prace te w tym czasie nie zostały szerzej opublikowane. Jedynie część wyników prowadzonych badań opublikowałem w *Przemśle Chemicznym* [I-B2, I-B4, I-B5] a także w czasopiśmie *Fuel* [I-B7, I-B8]. Znacząca część wyników została przedstawiona w opracowaniu monograficznym [I-B1].

Hydrokonwersję olejów roślinnych i/lub tłuszczów zwierzęcych w wariacie co-processingu badałem głównie z zastosowaniem przemysłowego katalizatora NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z zastosowaniem frakcji nafty (160 – 245°C), a także frakcji oleju napędowego (170 – 290°C). Warunki procesu uwzględniały zakres parametrów stosowany w warunkach przemysłowych: 300 – 400°C, 2 – 6 MPa, podawanie surowca względem katalizatora (LSHV) 0,5 – 5 h<sup>-1</sup>, podawanie wodoru 200 – 300 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> surowca. W badaniach stosowałem olej rzepakowy, sojowy, palmowy [I-B1], olej z lnianki siewnej [I-B2], łój wołowy [I-B1], a także odpadowy olej posmażalniczy [I-B1].

Stwierdziłem, że proces hydrokonwersji olejów roślinnych i/lub tłuszczów zwierzęcych z zastosowaniem przemysłowego katalizatora hydrotreatingu NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> może być prowadzony w szerokim zakresie temperatury (najkorzystniej 320 – 350°C). Stosowanie temperatur wyższych prowadzi do zwiększenia udziału reakcji krakingu parafin i powstawania lekkich węglowodorów (C<sub>1</sub> – C<sub>5</sub>). Wraz ze wzrostem temperatury procesu, przy stałych pozostałych parametrach, wzrasta również udział reakcji dekarboksylacji i dekarbonylacji kwasów tłuszczowych. W niższych temperaturach hydrokonwersja olejów roślinnych może przebiegać z niecałkowitym ich przereagowaniem. W tym przypadku proces należy prowadzić przy mniejszej szybkości objętościowej (LHSV) i większym stosunku H<sub>2</sub>/surowca. Wpływ LHSV dla co-processingu mieszanin frakcji naftowej zawierających do 20 % obj. oleju roślinnego, w zakresie 1 – 3 h<sup>-1</sup> jest niewielki. Biorąc pod uwagę wydajność procesu, najkorzystniejsze jest prowadzenie hydrokonwersji stosując objętościowe podawanie surowca względem katalizatora (LHSV) na poziomie 3 h<sup>-1</sup>. Bardzo szybkie podawanie surowca może spowodować niepełną konwersję triglicerydów [I-B4]. Podawanie wodoru jest najkorzystniejsze w zakresie 250 – 300 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> surowca. Proces hydrokonwersji może być prowadzony w szerokim zakresie ciśnienia, jednakże wyższe ciśnienia (powyżej 4 MPa) ograniczają reakcje dekarboksylacji i metanizacji; uzyskuje się wyższą wydajność wyżej cząsteczkowych n-parafin o parzystej liczbie atomów węgla w cząsteczkach, charakteryzujących się gorszymi właściwościami niskotemperaturowymi. Stosowanie niższego ciśnienia (poniżej 4 MPa) powoduje odwrotny efekt. Stwierdziłem, że, dla warunków procesowych hydrokonwersji: temperatura 340°C, LHSV 2,0 h<sup>-1</sup>, ciśnienie 3,0 MPa, podawanie wodoru 300 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> surowca, podczas co-processingu oleju rzepakowego, względny udział reakcji dekarboksylacji (i/lub dekarbonylacji) oraz reakcji hydroodtleniania wynosi ok. 1:1.

Stwierdziłem że hydrokonwersja olejów zawierających głównie długołańcuchowe (C<sub>18+</sub>) kwasy tłuszczowe (np. olej z lnianki siewnej – *Camelina* sp.) [I-B2] prowadzi do uzyskania hydrorafinatów o wyraźnie gorszych właściwościach niskotemperaturowych niż ma to miejsce w przypadku hydrorafinatów uzyskiwanych z oleju palmowego czy łożu

wołowego, zawierających znaczące ilości kwasów  $C_{16}$  [I-B1, I-B2]. Ponadto, w pracy [I-B1] wykazałem, że odpadowy posmażalniczy olej roślinny może być dobrym surowcem do uzyskiwania biokomponentów HVO, których zastosowanie nie pociąga za sobą pogorszenia jakości produktu (obniżenie stabilności oksydacyjnej), w przeciwieństwie do wytwarzanych z takiego oleju estrów (FAME).

Problemem w realizacji co-processingu jest występowanie względnie dużego efektu termicznego, niezależnie od stosowanych warunków procesowych. Efekt ten nie jest korzystny, ze względu na niedostosowanie przemysłowych instalacji hydrotreatingu do tak wysokich gradientów temperatury; ogranicza udział oleju roślinnego w surowcu do 5 – 10 % obj. Zjawisko to, sygnalizowane w literaturze [2, 4, 5], wiązano z występowaniem wtórnej reakcji metanizacji. Obserwacje powyższe bezpośrednio przyczyniły się do podjęcia przeze mnie badań w zakresie termodynamiki, a także kinetyki procesu hydrokonwersji.

W pracy [I-B4] opisałem wyniki badań kinetyki reakcji hydrokonwersji glicerydów kwasów tłuszczowych z udziałem związku wzorcowego (trigliceryd palmitynowy) oraz surowca rzeczywistego (uwodorniony olej z orzechów laskowych), zawierającego ponad 95 % kwasów tłuszczowych  $C_{18}$ . Na podstawie uzyskanych wyników, stwierdziłem, że reakcje hydrokonwersji triglicerydów są pseudo-pierwszego rzędu. Proces hydrokonwersji jest wielostopniowy i jest sumą stochastycznych reakcji następczych. Dla obu zastosowanych surowców uzyskałem podobne wartości stałych reakcji hydroodtleniania oraz dekarboksylacji kwasów tłuszczowych, palmitynowego i stearynowego (rzędu  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ).

W publikacji [I-B1] przedstawiłem wyniki badań dotyczące oszacowania molowego ciepła tworzenia modelowych triglicerydów występujących w olejach i tłuszczach naturalnych. Sekwencja badawcza polegała na oznaczaniu składu triglicerydów rafinowanych olejów roślinnych (16 próbek olejów) oraz na kalorymetrycznym oznaczaniu ich ciepła spalania (wg metodyki PN 86/C-04062). Oleje rafinowałem z użyciem ziemi bielącej Jeltar 300 w celu usunięcia związków polarnych oraz barwników. Skład triglicerydów w olejach roślinnych oznaczałem chromatograficznie (wg metody badań PN EN 5508 i PN EN 5509). Do obliczeń przyjąłem model, w którym założyłem, że triglicerydy zawarte w olejach są zbudowane z trzech identycznych reszt kwasowych (np. mirystynowe, palmitynowe, oleinowe, itd...). W badanych olejach znajdowało się zatem 13 różnych triglicerydów, w różnej proporcji. W celu obliczenia molowego ciepła spalania modelowych triglicerydów utworzyłem macierz kwadratową czternastego stopnia zawierającą udziały molowe poszczególnych triglicerydów (zgodnie z addytywnością ciepła spalania, wartości te oznaczały równocześnie udziały ciepła spalania wnoszone przez poszczególne triglicerydy), oraz dodatkową macierz złożoną z wyrazów wolnych, którymi były oznaczone kalorymetryczne ciepła spalania rafinowanych olejów roślinnych. Na tej podstawie obliczyłem ciepła spalania modelowych triglicerydów, a następnie ich molowe ciepła tworzenia (Tabela 1).



**Tabela 1. Obliczone wartości ciepła spalania oraz molowe entalpie tworzenia modelowych triglicerydów kwasów tłuszczowych w olejach naturalnych.**

Trigliceryd	Wzór cząsteczkowy	Molowe ciepło spalania [kJ/mol]	Ciepło spalania [kJ/kg]	Molowe ciepło tworzenia (entalpia) $\Delta H^0$ [kJ/mol]
Mirystynowy	$C_{45}H_{86}O_6$	27754,7	38442	- 2252,5
Palmitynowy	$C_{51}H_{98}O_6$	31664,7	39329	- 2385,1
Oleopalmitynowy	$C_{51}H_{92}O_6$	31177,5	38972	- 2048,8
Stearynowy	$C_{57}H_{110}O_6$	35641,2	40046	- 2520,2
Oleinowy	$C_{57}H_{104}O_6$	35086,7	39691	- 2216,9
Linolowy	$C_{57}H_{98}O_6$	34465,8	39254	- 1979,6
Linolenowy	$C_{57}H_{92}O_6$	33985,3	38974	- 1601,5
Arachidowy	$C_{63}H_{122}O_6$	39436,5	40489	- 2801,5
Eikozenowy	$C_{63}H_{116}O_6$	38829,8	40114	- 2551,0
Behenowy	$C_{69}H_{134}O_6$	43391,9	41013	- 2924,3
Erukowy	$C_{69}H_{128}O_6$	42837,6	40720	- 2620,4
Lignocerynowy	$C_{75}H_{146}O_6$	47383,1	41491	- 3010,3
Nerwonowy	$C_{75}H_{140}O_6$	46748,8	41152	- 2786,5

Słuszność założonego modelu zweryfikowałem dla dwóch olejów roślinnych (olej z awokado oraz olej z pestek moreli), wyznaczając ich ciepła spalania metodą obliczeniową (oznaczanie zawartości modelowych triglicerydów) oraz kalorymetrycznie. Stwierdziłem, że wartości ciepła spalania oznaczone odrębnymi metodami są porównywalne; ich różnica wynosiła maksymalnie 254 kJ/kg, a zatem była zdecydowanie niższa niż dopuszczalna wartość tolerancji dla metody kalorymetrycznej wg normy PN 86/C-04062 ( $\pm 318$  kJ/kg).

Sumaryczny efekt cieplny, który wystąpi podczas procesu hydrokonwersji zależy od udziału poszczególnych reakcji, uwarunkowanych rodzajem surowca, warunkami procesowymi a także aktywnością i selektywnością stosowanego katalizatora. Wyniki obliczeń oraz eksperymentów dotyczących efektu termicznego hydrokonwersji olejów roślinnych przedstawiłem w artykułach opublikowanych w czasopiśmie *Fuel* [I-B7, I-B8].

W pracy [I-B7], przyjmując za punkt wyjścia model opracowany przez Melisa [4] oraz molowe ciepło tworzenia modelowych triglicerydów oszacowane przeze mnie w pracy [I-B1], obliczyłem entalpie reakcji hydrokonwersji triglicerydów, reakcji „rozpadu” struktur glicerydowych do wolnych kwasów tłuszczowych, reakcji hydrokonwersji kwasów tłuszczowych oraz reakcji wtórnych (odwrotna reakcja gazu wodnego, metanizacja, uwodornienie propylenu do propanu). Celem tych obliczeń było oszacowanie sumarycznego efektu cieplnego hydrokonwersji, w zależności od zastosowanych warunków procesowych.

W strukturach glicerydowych badanych olejów roślinnych dominowały kwasy  $C_{18}$ : oleinowy, linolowy, linolenowy, stearynowy; stanowiły one około 90 % wszystkich kwasów tłuszczowych zawartych w każdym z olejów roślinnych.

Sumaryczny efekt cieplny w reaktorze związany z hydrokonwersją triglicerydów opisuje następujące równanie:

$$\Delta H_{\Sigma} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7 + \Delta H_8$$

gdzie:

$\Delta H_1$  – Entalpia reakcji uwodorniania wiązań podwójnych w łańcuchach kwasów tłuszczowych w triglicerydach – przykładowa reakcja (1),

$\Delta H_2$  – Entalpia reakcji rozpadu triglicerydów – przykładowa reakcja (2),

$\Delta H_3$  – Entalpia reakcji hydroodtleniania kwasów tłuszczowych – przykładowa reakcja (3),

$\Delta H_4$  – Entalpia reakcji dekarboksylacji kwasów tłuszczowych – przykładowa reakcja (4),

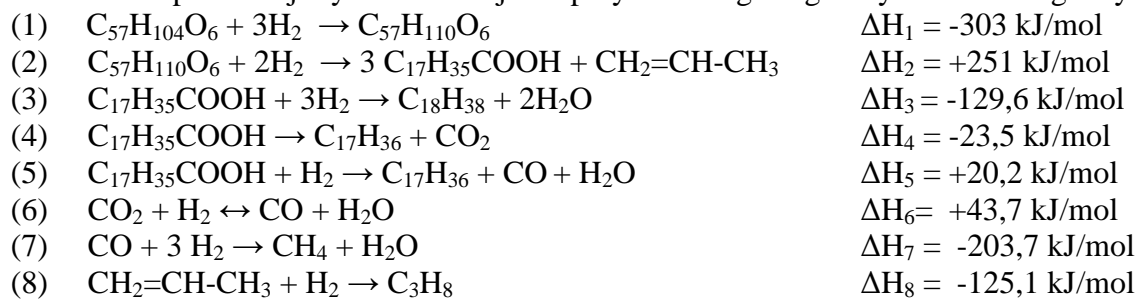
$\Delta H_5$  – Entalpia reakcji dekarbonylacji kwasów tłuszczowych – przykładowa reakcja (5),

$\Delta H_6$  – Entalpia odwrotnej reakcji gazu wodnego (RWGSR) – reakcja (6),

$\Delta H_7$  – Entalpia reakcji uwodorniania tlenku węgla do metanu - reakcja (7),

$\Delta H_8$  – Entalpia reakcji uwodorniania propenu do propanu – reakcja (8).

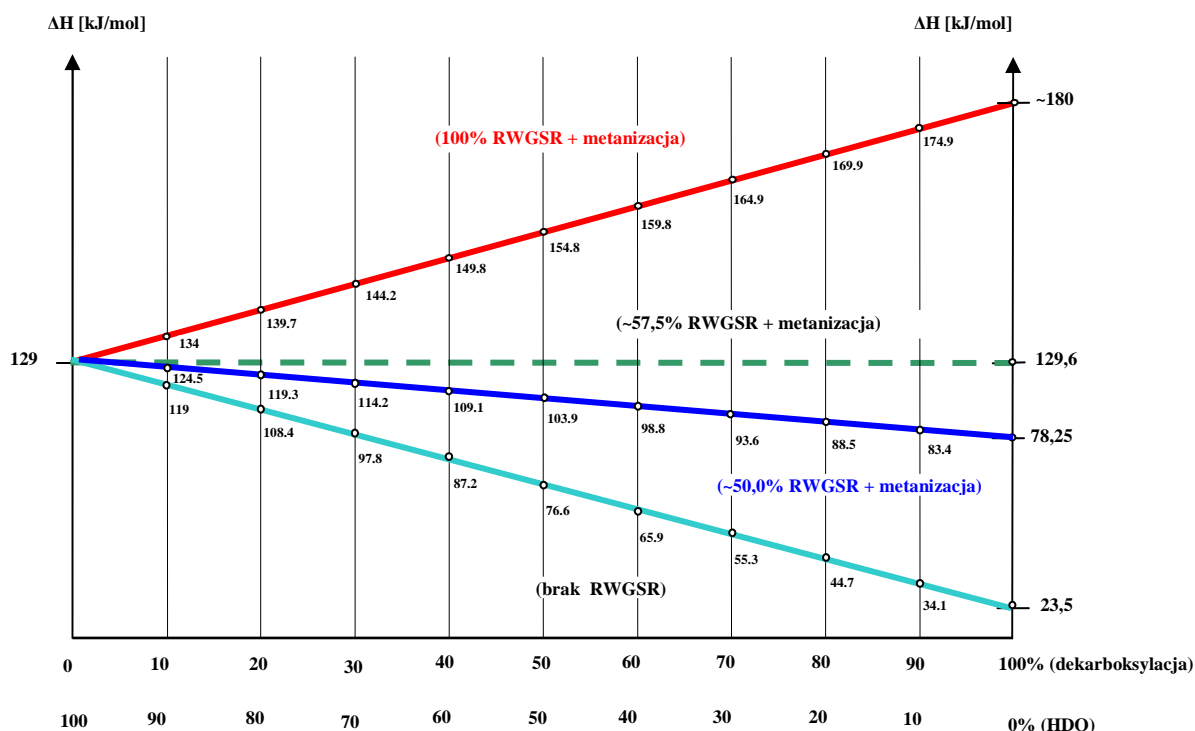
Entalpie reakcji hydrokonwersji dla przykładowego triglicerydu oleinowego wynoszą:



Dla dowolnych warunków procesowych, gwarantujących całkowite przereagowanie triglicerydów do n-parafin, praktycznie stały pozostaje udział reakcji (1), (2), oraz (8). Oznacza to, że efekt cieplny związany z przebiegiem tych reakcji można uznać za stały. Natomiast elementem zmiennym, zależnym od warunków procesowych (temperatura, ciśnienie), w założonym przeze mnie modelu, jest udział reakcji (3), (4), (5), (6) i (7).

Odnosząc wyznaczone entalpie reakcji (1)–(8) do modelu zaproponowanego przez Melisa [4], opisującego kolejność reakcji hydrokonwersji, można założyć, że im większy udział reakcji dekarboksylacji i dekarbonylacji kwasów tłuszczowych (4), (5), tym większy sumaryczny efekt cieplny, gdyż reakcje te warunkują silnie egzotermiczną reakcję metanizacji (7). Zatem, ograniczenie reakcji (4) i (5), np. poprzez wzrost ciśnienia, powinno prowadzić w konsekwencji do ograniczenia silnego efektu egzotermicznego. Należy jednak zauważyć, że ograniczenie reakcji (4) i (5) spowoduje zwiększenie udziału konkurencyjnych reakcji hydroodtleniania kwasów tłuszczowych (3), cechujących się również wysokimi entalpiami (efekt kompensacji).

Aby oszacować wpływ reakcji (3)–(7) na efekt cieplny hydrokonwersji przeprowadziłem obliczenia teoretycznego efektu cieplnego dla kwasu stearynowego (Rys. 1).



Rys. 1. Przewidywany efekt termiczny w reaktorze dla hydrokonwersji kwasu stearynowego.

Linia niebieska: „brak RWGSR” - obrazuje wielkość całkowitego efektu cieplnego przy założeniu, że podczas hydrokonwersji tego związku zachodzą wyłącznie reakcje hydroodtleniania i dekarboksylacji. Linia czerwona: „100 % RWGSR + metanizacja” - obrazuje wielkość całkowitego efektu termicznego przy założeniu, że cały wytworzony w wyniku reakcji dekarboksylacji  $\text{CO}_2$  ulega przemianom do  $\text{CO}$  w wyniku RWGSR, a następnie tlenek węgla ulega całkowitej metanizacji. Linia granatowa: „50 % RWGSR + metanizacja” - obrazuje wielkość całkowitego efektu termicznego przy założeniu, że połowa wytworzonego w wyniku reakcji dekarboksylacji  $\text{CO}_2$  ulega przemianom do  $\text{CO}$  a następnie prawie cały tlenek węgla ulega metanizacji. Linia ta wskazuje, że pomimo zmiennych udziałów reakcji hydroodtleniania i dekarboksylacji, całkowity efekt cieplny w reaktorze zmienia się w niewielkim stopniu. Można obliczyć, że linia ta pozostanie pozioma (wartość całkowitego  $\Delta H$  nie zmienia się) w przypadku, gdy przemiana  $\text{CO}_2$  do  $\text{CO}$  wyniesie około 57,5 % (linia zielona przerywana; „~ 57,5% RWGSR + metanizacja”).

Na podstawie pomiaru efektu cieplnego w reaktorze można wnioskować na temat zachodzących reakcji. Gdyby, np. w przypadku wzrostu ciśnienia, temperatura w reaktorze również wzrosła, mogłoby to oznaczać, że w układzie dochodzi do silnej odwrotnej reakcji gazu wodnego, przy czym, tlenek węgla ulega następnie prawie całkowitej metanizacji. Taka sytuacja jest zdecydowanie niekorzystna z technologicznego punktu widzenia. Na wzrost efektu termicznego w reaktorze mają również duży wpływ reakcje uwodorniania wiązań podwójnych w łańcuchach kwasów tłuszczowych - efekt egzotermiczny reakcji (1) jest częściowo kompensowany przez efekt endotermiczny reakcji (2). Całkowity efekt termiczny będzie zatem tym wyższy, im więcej nienasyconych (w szczególności polienowych) kwasów tłuszczowych zawiera dany olej.

W celu weryfikacji teoretycznych obliczeń dotyczących efektu cieplnego reakcji zachodzących podczas hydrokonwersji oleju roślinnego, przedstawionych w pracy [I-B7], przeprowadziłem pomiar tego parametru dla co-processingu surowców złożonych z parafiny ciekłej z udziałem 20 % obj. oleju roślinnego. Zastosowałem oleje roślinne o zbliżonej sumarycznej zawartości kwasów  $\text{C}_{16}$  i  $\text{C}_{18}$ , lecz znacznie różniące się zawartością kwasów

polienowych (oliwa z oliwek, olej kukurydziany). Uzyskane wyniki przedstawiłem w publikacji **[I-B8]**. Stwierdziłem, że podczas hydrokonwersji (w co-processingu) surowców zawierających różne oleje roślinne - o wyraźnie zróżnicowanej zawartości polienowych kwasów tłuszczowych w triglicerydach, występowały znacznie zróżnicowane efekty termiczne w tych samych warunkach procesowych (różnice rzędu kilku stopni Celsjusza). Natomiast, w przypadku wzrostu ciśnienia od 3 do 6 MPa dla tego samego oleju roślinnego, a więc w przypadku wzmoczenia reakcji hydroodtleniania kosztem reakcji dekarboksylacji, temperatura w reaktorze hydrokonwersji wzrastała nieznacznie (różnice rzędu dziesiątych stopnia). Uzyskane wyniki potwierdziły słuszność opracowanego przeze mnie modelu. Wykazały ponadto, że w warunkach rzeczywistych hydrokonwersji jedynie około 50 % CO<sub>2</sub> ulega odwrotnej reakcji gazu wodnego do CO, a następnie metanizacji (wzrost temperatury w reaktorze w przypadku wzmoczenia reakcji hydroodtleniania) - sytuacja zobrazowana na Rys. 1 za pomocą linii granatowej.

W roku 2009 opublikowano dwie, ważne dla przyszłości biokomponentów HVO, dyrektywy UE, a mianowicie dyrektywę 2009/28/EC, zwaną Dyrektywą RED oraz dyrektywę 2009/30/EC, zwaną dyrektywą FQD. Implementacja dyrektyw RED i FQD przez polskie ustawodawstwo nastąpiła z kilkuletnim opóźnieniem, dopiero w roku 2014 (Ustawa o biokomponentach i biopaliwach ciekłych z dnia 25 listopada 2014, Dz.U. 2014, poz. 1643; Ustawa o systemie monitorowania i kontrolowania jakości paliw z dnia 19 listopada 2014, Dz. U. 2014, poz. 1728). W latach 2010 - 2014 zagadnienia dotyczące wytwarzania i stosowania biokomponentów II generacji w Polsce, wg konkretnych technologii, były przedmiotem wielu rozważań i dyskusji. Pomimo wyraźnego stanowiska przemysłu rafineryjnego, które sprzyjało wdrożeniu technologii co-processingu, Ministerstwo Gospodarki dopuściło jedynie stosowanie czystego biokomponentu HVO, i to na stosunkowo niskim poziomie, w ilości do 7 % w olejach napędowych. Co-processing pozostaje jednakże nadal technologią intensywnie badaną i rozwijaną. Nie ustają także starania producentów paliw o uznanie tej technologii za przydatną do spełnienia NCW i wprowadzenie jej do praktyki rafineryjnej. Kwestie te zostały przeze mnie omówione w pracy **[I-B5]**.

W odniesieniu do wskazanej wyżej zmiany polityki UE w zakresie stosowania technologii produkcji HVO, podjąłem nowy kierunek badań mający na celu poszukiwanie alternatywnych rozwiązań technologicznych procesu hydrokonwersji olejów roślinnych i/lub tłuszczów zwierzęcych, tak by możliwe było dostosowanie się do aktualnych wymagań prawnych. Badania realizowałem wg następujących koncepcji technologicznych:

- Olej roślinny → zeoforming → proces hydrokonwersji zeoformatów w mieszaninie z frakcją naftową (co-processing).

Wyniki badań w tym zakresie przedstawiłem w opracowaniu monograficznym **[I-B1]** oraz w publikacjach **[I-B3, I-B6]**.

- Olej roślinny → zeoforming → proces hydrokonwersji zeoformatów bez domieszki innej frakcji.

Wyniki badań w tym zakresie przedstawiłem w publikacjach **[I-B9, I-B10, I-B11]**.

## **2. *Hydrokonwersja olejów roślinnych poddanych procesowi izomeryzacji (zeoformat) w wariancie co-processingu.***

W publikacji [I-B3] a także w monografii [I-B1] przedstawiłem wyniki badań hydrokonwersji oleju rzepakowego wstępnie zeoformowanego z zastosowaniem katalizatora H-ZSM-5. Zeoformowany olej rzepakowy poddawałem hydrokonwersji w wariancie co-processingu w mieszaninie z frakcją naftową, z zastosowaniem katalizatora NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Uzyskane hydrorafinaty badałem metodą chromatograficzną wg metodyki ASTM D 5442, w celu potwierdzenia izomeryzacji parafin. Wykonałem również badania właściwości niskotemperaturowych uzyskanych hydrorafinatów wg metodyki PN-EN 3015.

Stwierdziłem, że temperatury mętnienia (CP) hydrorafinatów ulegają obniżeniu wraz ze wzrostem temperatury procesu zeoformingu oleju rzepakowego, czyli wraz z „głębszą” modyfikacją (izomeryzacją) kwasów tłuszczowych w strukturach glicerydowych. Wpływ szybkości objętościowej na ten parametr w badanym zakresie (LHSV = 1 – 3 h<sup>-1</sup>) był nieznaczny.

Wyniki badań dla surowca, którym był odpadowy posmażalniczy olej rzepakowy przedstawiłem w publikacji [I-B6]. Stwierdziłem, że oleje odpadowe w tych samych warunkach procesowych zeoformowania trudniej ulegają izomeryzacji niż oleje świeże. Podobnie jak w przypadku pracy [I-B3], hydrokonwersję zeoformatów oleju rzepakowego odpadowego prowadziłem w wariancie co-processingu z frakcją naftową.

## **3. *Hydrokonwersja olejów roślinnych poddanych procesowi izomeryzacji (zeoformat)***

W pracy [I-B9] w procesie zeoformowania oleju rzepakowego (I-szy etap procesu) zastosowałem różniące się właściwościami katalizatory typu H-ZSM-5. Hydrokonwersję zeoformatów (II-gi etap procesu) prowadziłem z zastosowaniem katalizatora NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Przedstawiłem rezultaty zeoformowania oleju rzepakowego oraz hydrokonwersję zeoformatów (bez domieszki innej frakcji) do biokomponentów zeo-HVO. Zeoforming oleju rzepakowego prowadziłem w temperaturze 300°C, pod ciśnieniem 1,7 MPa, przy podawaniu surowca względem katalizatora (LHSV) 1,0 h<sup>-1</sup>, natomiast hydrokonwersję w warunkach: temperatura 340°C, LHSV 0,5 h<sup>-1</sup>, ciśnienie 4,5 MPa, podawanie wodoru 1500 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> surowca.

Wykazałem, iż skład produktów zeoformingu otrzymanych z zastosowaniem katalizatorów zawierających zeolit H-ZSM-5, charakteryzujących się kwasowością na tym samym poziomie (0,24 – 0,25 mmol/g), można modyfikować na drodze zmiany ich struktury porowatej. Hydrorafinaty uzyskane z zastosowaniem katalizatora charakteryzującego się obecnością mezo- i makroporów (7 – 32 nm) na poziomie 0,5 cm<sup>3</sup>/g (przy całkowitej objętości porów 0,6 cm<sup>3</sup>/g), zawierały do 15 % związków aromatycznych (w tym około 0,5 % policyklicznych), około 50 – 60 % izoparafin (C<sub>15</sub> – C<sub>19</sub>) oraz 25 – 35 % n-parafin. Ponadto, na podstawie danych literaturowych [10, 11], nie można wykluczyć obecności niewielkiej ilości węglowodorów cykloparafinowych powstałych na skutek uwodorniania pochodnych alkilowych cykloheksenu i/lub cykloheksadienu. Jak wskazują niektórzy autorzy [10, 11], związki te mogą się tworzyć w wyniku reakcji cyklizacji i odtleniania pojedynczych łańcuchów polienowych kwasów tłuszczowych. Natomiast, hydrorafinaty uzyskane z zastosowaniem układu katalitycznego zawierającego H-ZSM-5 charakteryzującego się objętością mezo- i makroporów (7 – 32 nm) na poziomie 0,2 cm<sup>3</sup>/g (przy całkowitej objętości porów 0,35 cm<sup>3</sup>/g), cechowały się w stosunku do hydrorafinatów oleju nie zeoformowanego stosunkowo niewielką zawartością izoparafin (około 20 %), jak również nieznaczną poprawą właściwości niskotemperaturowych: temperaturą mętnienia (CP) oraz temperaturą zablokowania zimnego filtra (CFPP). Ponadto, nie stwierdziłem w ich przypadku istotnego

zwiększenia zawartości związków aromatycznych ponad śladową zawartość będącą wynikiem hydrokonwersji steroli obecnych w oleju.

Hydrorafinat zeoformowanego oleju rzepakowego charakteryzował się większą gęstością ( $825 \text{ kg/m}^3$ ) i lepszymi właściwościami niskotemperaturowymi (CFPP) na poziomie  $-12^\circ\text{C}$ , w porównaniu do hydrorafinatu oleju nie zeoformowanego (gęstość na poziomie  $782 \text{ kg/m}^3$ , oraz CFPP na poziomie  $+22^\circ\text{C}$ ). Hydrorafinat zeoformowanego oleju rzepakowego charakteryzował się ponadto niższą o ok.  $100^\circ\text{C}$  początkową temperaturą destylacji ( $174^\circ\text{C}$ ) przy równocześnie wyższej o ok.  $40^\circ\text{C}$  końcowej temperaturze destylacji ( $379^\circ\text{C}$ ). Oba hydrorafinaty zostały uzyskane w tych samych warunkach procesowych.

W pracy [I-B11] określiłem wpływ rodzaju oleju roślinnego (olej palmowy, rzepakowy i sojowy) oraz parametrów procesu zeoformingu (zmienne ciśnienie zeoformingu: 1,7; 2,5 lub 4,0 MPa) na udział węglowodorów aromatycznych w biokomponentach zeo-HVO, oraz na ich właściwości użytkowe, dla stałych parametrów hydrokonwersji. Podobnie jak w pracy [I-B9], wykorzystałem do zeoformingu dwa katalizatory H-ZSM-5 o różnej porowatości. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdziłem, że zastosowanie katalizatora zeoformingu o mniejszej objętości mezo- i makroporów prowadzi do uzyskania hydrorafinatów cechujących się stosunkowo niską zawartością izoparafin (16,5 – 22,3 % (*m/m*)) oraz nie zawierających węglowodorów aromatycznych. Hydrorafinaty otrzymane z zastosowaniem katalizatora o większej objętości mezo- i makroporów charakteryzowały się zarówno ok. dwukrotnie większą zawartością izoparafin (50 – 60 % (*m/m*)), jak również obecnością węglowodorów aromatycznych na poziomie 7,8 – 15,1 % (*m/m*).

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdziłem, że wzrost ciśnienia procesu w badanym zakresie skutkuje zmniejszeniem zawartości węglowodorów aromatycznych w hydrorafinatach (zeo-HVO); wpływ ciśnienia zależy od rodzaju oleju roślinnego. Zmniejszenie zawartości tych węglowodorów w hydrorafinatach uzyskanych z zeoformatów oleju palmowego było znaczne mniejsze (z 11 % do 9 % (*m/m*)) niż w hydrorafinatach olejów rzepakowego oraz sojowego (z 14 – 15 % do 8 – 9 % (*m/m*)). Zmniejszenie zawartości węglowodorów aromatycznych w hydrorafinatach skutkowało obniżeniem temperatury końca destylacji o około  $10^\circ\text{C}$ . Hydrorafinaty zeoformatów olejów rzepakowego i sojowego otrzymanych pod ciśnieniem 4,0 MPa cechowały się w porównaniu do zeo-HVO otrzymanych pod ciśnieniem 1,7 MPa gorszymi (o kilka stopni) właściwościami niskotemperaturowymi (temperatura mętnienia, temperatura zablokowania zimnego filtra). Dla oleju palmowego nie stwierdziłem znaczącego pogorszenia tych parametrów. Obserwowane różnice wynikały z różnic w składzie stosowanych olejów: olej palmowy charakteryzował się: 1) najmniejszą zawartością kwasów nienasyconych w triglicerydach, 2) większą zawartością kwasów tłuszczowych  $\text{C}_{10}$  -  $\text{C}_{16}$ ; 3) brakiem wyżej cząsteczkowych kwasów tłuszczowych ( $\text{C}_{22+}$ ).

Odnosząc wyniki uzyskane w pracach [I-B9, I-B11] do danych literaturowych [13 - 19], postawiłem hipotezę, że powstawanie związków aromatycznych w procesie zeoformingu olejów roślinnych związane było z przebiegiem reakcji oligomeryzacji kwasów tłuszczowych. Zagadnienie to opisałem w pracy [I-B10]. Produkty zeoformingu analizowałem z zastosowaniem  $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  NMR; o zachodzeniu reakcji rozpadu struktur glicerydowych wnioskowałem także na podstawie oznaczeń liczby kwasowej (wg metodyki PN-EN 14104). Interpretację wyników odniosłem do mechanizmu reakcji zaproponowanego w literaturze [17-19] (Rys. 2.).

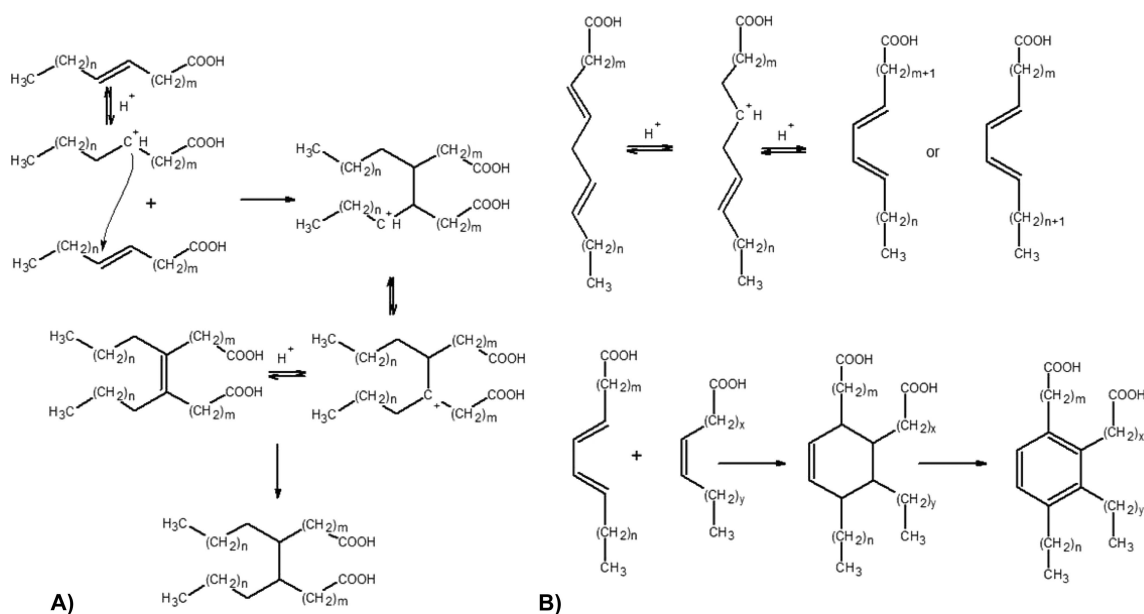
Widma  $^1\text{H}$  NMR zarejestrowane dla zeoformatów wskazywały, iż w procesie zeoformingu oleju roślinnego zachodzą reakcje częściowego rozkładu triglicerydów z utworzeniem mono-, diglicerydów, a także kwasów tłuszczowych. Obecność produktów częściowego rozkładu glicerydów do kwasów tłuszczowych potwierdziły wyniki oznaczeń liczby kwasowej zeoformatów (około 10 mg KOH/g); wartość ta wskazuje na zawartość

kwasów karboksylowych w ilości ok. 50 mg/g zeoformatu (w przeliczeniu na modelowy kwas oleinowy). W procesie zeoformingu zachodzi także znaczne zmniejszenie długości łańcuchów węglowodorowych, przy jednoczesnym zachowaniu struktury estru lub kwasu karboksylowego; stwierdziłem zmniejszenie stosunku integracji sygnałów protonów związanych z grupami metylenowymi sąsiadującymi z grupami karboksylowymi ( $\delta = 2,3$  ppm) oraz sygnałów pozostałych protonów grup metylenowych ( $\delta = 1,0 - 1,4$  ppm) do sygnałów protonów grup metylowych ( $\delta = 0,5 - 1,0$  ppm). O obecności struktur aromatycznych w zeoformacie świadczyły sygnały przy przesunięciu chemicznym  $\delta = 6,0 - 7,2$  ppm (Ar-H) i  $\delta = 2,5 - 2,7$  ppm ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ). Wyniki te wskazywały na przebieg reakcji oligomeryzacji wg ścieżki B (Rys. 2 B).

W widmie  $^1\text{H}$  NMR zarejestrowanym dla produktu hydorafinacji zeoformatu (zeo-HVO) stwierdziłem zanik sygnałów przy przesunięciach chemicznych  $\delta = 5,3 - 5,5$  ppm,  $\delta = 2,7 - 2,9$  ppm, świadczący o uwodornieniu wiązań nienasyconych oraz zanik sygnału przy przesunięciu chemicznym  $\delta = 2,3$  ppm wskazujący na przebieg reakcji hydroodtleniania struktur glicerydowych. Mniejsza intensywność sygnałów ( $\delta = 6,0 - 7,2$  ppm oraz  $\delta = 2,5 - 2,7$  ppm), w porównaniu do widma  $^1\text{H}$  NMR dla zeoformatu świadczyła o częściowym uwodornieniu związków aromatycznych.

Potwierdzeniem obecności związków aromatycznych w hydorafinatach zeo-HVO były również wyniki analiz metodą GC wg PN-EN 12916 [I-B9].

O zachodzeniu w procesie zeoformingu reakcji prowadzących do powstania dimerów alifatycznych wg ścieżki A (rys. 2A) wnioskowałem na podstawie widm  $^{13}\text{C}$  NMR, dla hydorafinatu oleju zeoformowanego; sygnały przy przesunięciu chemicznym  $\delta = 32,7$  ppm oraz  $\delta = 34,4$  ppm świadczące o obecności trzeciorzędowych atomów węgla w strukturach alifatycznych. Wskazywały one zarówno na reakcje oligomeryzacji jak również na możliwość zachodzenia izomeryzacji podczas zeoformingu. Potwierdzeniem powstawania struktur rozgałęzionych podczas zeoformingu był fakt nie występowania sygnałów pochodzących od trzeciorzędowych atomów węgla w widmie  $^{13}\text{C}$  NMR dla hydorafinatu oleju nie zeoformowanego.



**Rys. 2. Reakcje oligomeryzacji kwasów tłuszczowych: formowanie dimerów alifatycznych (A) oraz [4 + 2] cykloaddycja (B).**

Jak wskazują wyniki badań przedstawione w pracach [I-B1, I-B3, I-B9, I-B10, I-B11], zeoforming olejów roślinnych (triglicerydów naturalnych) jako wstępny etap ich hydrokonwersji może być alternatywną, efektywną technologią pozwalającą na otrzymanie z olejów roślinnych biokomponentów o dobrych właściwościach użytkowych. Hydrorafinaty zeo-HVO charakteryzują się dużą zawartością węglowodorów izo-parafinowych (50 – 60 % (m/m)) oraz niewielką, do kilkunastu procent węglowodorów aromatycznych, przy zawartości węglowodorów poliaromatycznych (wg wymagań normy PN-EN 590) nie przekraczającej 0,5 % (m/m). Taki skład produktu istotnie różnicuje go od składu bazowego oleju napędowego uzyskiwanego z ropy naftowej zawierającego, typowo, ponad 20 % (m/m) związków aromatycznych, w tym około 2 % poliaromatów. Istotnym z punktu oceny jakości tego produktu jest fakt, że spełnia on wymagania normy PN-EN 590 pod względem zawartości węglowodorów aromatycznych, gęstości, liczby cetanowej, temperatury zapłonu, oraz właściwości niskotemperaturowych.

## Literatura

- [1] Mikkonen S., Hartikka T., Kuronen M., Saikkonen P.; *HVO, hydrotreated vegetable oil – a premium renewable biofuel for diesel engines*, Neste Oil Proprietary Publication, June 2012.
- [2] Nair P.; *UOP / Eni Ecofining™ Process Refining Renewable Feedstocks*, International Symposium on Biofuels, 25-26 September 2007, New Delhi, India.
- [3] Egeberg R., Michaelsen N., Skyum L., Zeuthen P.; *Hydrotreating in the production of green diesel*, Petroleum Technology Quarterly, 2010, 2, 101-113.
- [4] Melis S.; *Albemarle Catalytic Solutions for the Co-processing of Vegetable Oil in Conventional Hydrotreaters*, Catalytic Courier, 2008, 73, 6 - 8.
- [5] Costa P.R.; *Petrobras` Role in the Expansion of Biofuels in Brazil*, ERTC 11<sup>th</sup> Annual Meeting, 13-15 November, Paris 2006.
- [6] Holmgren J., Gosling C., Marinangeli R., Marker T., faraci G., Perego C.; *New developments in renewable fuels offer more choices*, Hydrocarbon Processing, 2007, 1, 67-71.
- [7] Kalnes T., Marker T., Shonnard D.R.; *Green diesel: a second generation biofuel*. International J Chem. React. Eng., 5, 2007, A48.
- [8] Baladincz P., Tóth C., Hancsók J.; *Production of Second Generation Renewable Diesel Fuel via Co-processing of Lard and Straight Run Gas Oil Mixtures*. 8<sup>th</sup> International Colloquium Fuels Conventional and Future Energy for Automobiles, Esslingen, Germany, 19-20 January 2011, TAE Proceedings 2011, 375.
- [9] Donnis B., Egeberg R.G., Blom P., Knudsen K.G.; *Hydroprocessing of Bio-Oils and Oxygenates to Hydrocarbons. Understanding the Reaction Routes*, Topics in Catalysis, 2009, 52, 229-240.
- [10] Hase A., Hase T., Holmbom B.; *Minor carboxylic acids in finnish tall oil fatty acids: aromatic, alicyclic, and branched chain aliphatic constituents*, Journal of the American Oil Chemists' Society, 1980, 57, 3, 115-118.
- [11] Burnus Z.; *Chromatograficzne oznaczanie węglowodorowych biokomponentów w olejach napędowych II generacji uzyskiwanych w wyniku hydrokonwersji olejów roślinnych*, Przemysł Chemiczny, 93, 11, 2014, 1889-1893.
- [12] Kornblit L., Marchut A., Jęczmionek Ł., Lenartowicz L., Mikrut G.; *The Application of Laboratory Tests to Investigation of Industrial Catalysts used in Zeoforming Process*,



Proc. of IV International Conference: Catalysis and Adsorption in Fuel Processing and Environmental Protection: 2002, September 18 - 21, Kudowa – Zdrój, Poland.

- [13] Reaume S.J., Ellis N.; *Use of Isomerization and Hydroisomerization Reactions to Improve the Cold Flow Properties of Vegetable Oil Based Biodiesel*, *Energies*, 2013, 6, 619-633.
- [14] Knothe, G.; “*Designer*” *biodiesel: Optimizing fatty ester composition to improve fuel properties*, *Energy Fuels*, 2008, 22, 1358–1364.
- [15] Reaume, S.J.; Ellis, N.; *Optimizing reaction conditions for the isomerization of fatty acids and fatty acid methyl esters to their branch chain products*. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2011, 1, 1–11.
- [16] Tolvanen P., Maki-Arvela P., Kumar N., Eränen K., Sjöholm R., Hemming J., Holmbom B., Salmi T., Murzin D.Y.; *Thermal and catalytic oligomerisation of fatty acids*, *Applied Catalysis A: General*, 330, 2007, 1–11.
- [17] Link W., Spiteller G.; *Produkte der Dimerisierung ungesättigter Fettsäuren III: Trennung dimerer Fettsäuren mittels GC und HPLC — Nachweis aliphatischer und verzweigter Dicarbonsäuren*, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 92, 1990, 135 - 38.
- [18] Link W., Spiteller G.; *Produkte der Dimerisierung ungesättigter Fettsäuren VI: Untersuchungen zur Kinetik der Bildung dimerer Fettsäuren*, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 94, 1992, 9 - 13.
- [19] Brütting R., Spiteller G.; *Produkte der Dimerisierung ungesättigter Fettsäuren X: Identifizierung von Estoliden in der Anfangsphase der Dimerisierung*, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 95, 1993, 193 - 99.

## **5. Działalność badawcza, dorobek i osiągnięcia naukowe dr inż. Łukasza Jęczmionka**

*Ujęcie chronologiczne; odwołania literaturowe odnoszą się do Załącznika 5 z uwzględnieniem przyjętej w nim, zgodnie z zaleceniem – wzorem CK, sposobem numeracji rozdziałów i podrozdziałów.*

Studia magisterskie na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki (WIMiC) Akademii Górniczo – Hutniczej w Krakowie rozpocząłem w roku 1988 na kierunku Technologia Chemiczna. W czerwcu 1993 obroniłem pracę dyplomową z zakresu technologii szkła i emalii pt. „Wpływ dodatków metalicznych na właściwości powłok emalierskich”. Była to praca wymagająca wykonania dużej ilości próbek, analizy oraz interpretacji wielu wyników. Wtedy też, po raz pierwszy miałem sposobność osobiście poznać „smak” samodzielnej pracy naukowej. Uczestnicząc w pracach zespołu Katedry Szkła i Emalii WIMiC AGH zapoznałem się z wiodącą tematyką badawczą dotyczącą syntezy i zastosowania nowych materiałów ceramicznych, w tym katalizatorów oraz ich nośników. Dzięki życzliwej postawie pracowników Katedry Szkła i Emalii WIMiC, w szczególności opiekuna mojej pracy dyplomowej - dr inż. Stanisława Siwulskiego, a także dr inż. Bogusława Gruszki oraz prof. dr hab. inż. Leszka Stocha, postanowiłem rozwijać swoje zainteresowania naukowe w zakresie technologii chemicznej i kontynuować naukę na studiach doktoranckich.

Bezpośrednio po zakończeniu studiów wyższych (czerwiec 1993) i po złożeniu egzaminu wstępnego, zostałem przyjęty na studia doktoranckie na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH. Moim opiekunem i promotorem pracy doktorskiej był prof. dr

hab. inż. Jan Wasylak. Moje zainteresowania oraz badania ogniskowały się wokół szklanokrystalicznych tworzyw ceramicznych, technologii ich wytwarzania oraz zastosowania. Z tego okresu datują się moje pierwsze publikacje, których byłem współautorem wraz z prof. Janem Wasylakiem oraz dr inż. Janem Kucharskim [II-A1, II-D1 ÷ II-D3]. Wyniki tych badań prezentowane były również w formie referatów i posterów na międzynarodowych konferencjach naukowych [II-D4 ÷ II-D6]. Na podstawie przeprowadzonych badań napisałem pracę doktorską pt. „Szklanokrystaliczne tworzywa z fazą  $\text{AlPO}_4$  w układzie  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ ”, którą obroniłem w grudniu 1997. Wyniki badań uzyskane przeze mnie w tamtym okresie, posłużyły również do przygotowania i zgłoszenia do Urzędu Patentowego RP projektu wynalazczego pt. „Powłoka szklanokrystaliczna na nośniku metalowym i sposób wytwarzania powłoki szklanokrystalicznej na nośniku metalowym”. Projekt ten został przygotowany i zgłoszony przeze mnie w roku 1998 wraz z prof. Janem Wasylakiem, dr inż. Janem Kucharskim oraz Wacławem Filipeckim. Niestety, nie udało się uzyskać prawa do patentu ze względu na nasze wcześniejsze publikacje dotyczące przedmiotu wynalazku [II-A1, II-D1 ÷ II-D6].

W roku 1997, po ukończeniu studiów doktoranckich, zostałem przyjęty do pracy jako asystent w Katedrze Szkła i Emalii WIMiC AGH.

### ***Praca w Instytucie Technologii Nafty w Krakowie (ITN)***

Na początku 1998 roku podjąłem decyzję, która wpłynęła na moją dalszą pracę naukowo – badawczą. W tamtym okresie nawiązałem kontakt z pracownikami Instytutu Technologii Nafty w Krakowie, i zapoznałem się z problematyką katalitycznych procesów rafineryjnych. Badania te bardzo mnie zainteresowały ze względu na zastosowanie w praktyce nowatorskich katalizatorów rafineryjnych. Była to tematyka pokrewna mojej dotychczasowej pracy badawczej ze względu na problematykę materiałów ceramicznych jako nośników katalizatorów (np. szkielek mikroporowatych otrzymanywanych metodą likwacji).

W styczniu 1998 podjąłem starania o zatrudnienie w Instytucie Technologii Nafty w Krakowie. W tym samym miesiącu zostałem przyjęty do pracy w Zakładzie Benzyn i Procesów Katalitycznych ITN. Pracę rozpocząłem na stanowisku specjalisty badawczo – technicznego w zespole dr inż. Antoniego Marchuta, który kierował Pracownią Procesów Katalitycznych. W okresie dwóch lat po podjęciu pracy w ITN zostałem awansowany na stanowisko adiunkta (rok 2000).

Niemalże od początku pracy w ITN zdałem sobie sprawę, że nie sposób prowadzić prac badawczo – rozwojowych w zakresie materiałów katalitycznych bez dogłębnego zapoznania się z rafineryjnymi procesami technologicznymi produkcji paliw i ich komponentów oraz innych produktów naftowych. Należy tutaj wspomnieć, że był to okres modernizacji polskiego przemysłu rafineryjnego w perspektywie przystąpienia Polski do Unii Europejskiej. Wdrażane technologie produkcji paliw w przeważającej mierze były autorstwa pracowników ITN [II-D41, II-D42, II-D45, II-D53, II-D55, II-D79, II-D80]. Prowadzono badania nad opracowaniem nowych rozwiązań technologicznych, aby spełnić wymagania UE dla paliw określone w odpowiednich normach (EN 228, EN 590) i dyrektywach (98/70/WE), a także dla innych produktów naftowych.

Zaraz na początku mojej pracy w ITN zetknąłem się z nowoczesnym procesem zeoformingu, (Rafineria Gorlice). Zdobytą wiedzę pogłębiałem i wykorzystałem w opracowywaniu rozwiązań technologicznych składających się na mój dorobek habilitacyjny.

### ***Badania prowadzone w ITN dla polskiego przemysłu rafineryjnego***

Jedną z pierwszych prac, w których uczestniczyłem w ITN były badania związane z procesem zeoformingu (instalacja Lurgi w Rafinerii GLIMAR w Gorlicach). Badania te zaowocowały publikacjami [II-D30, II-D31], a także wdrożeniem w roku 2001 rozwiązania

technologicznego usprawniającego pracę tej instalacji. Byłem współautorem wdrożonego rozwiązania (razem z: dr inż. Antonim Marchutem, mgr inż. Ludwikiem Kornblitem, mgr inż. Heleną Szczepek, mgr inż. Aleksandrem Szklarskim) [III-R1]. W roku 2003, jako rezultat kontynuowanych badań w zakresie zeoformingu, dokonałem (wspólnie z: dr inż. Antonim Marchutem, dr inż. Iwoną Skręt, mgr inż. Stefanem Bożkiem, mgr inż. Ludwikiem Kornblitem, mgr inż. Heleną Szczepek, mgr inż. Delfiną Rogowską, mgr inż. Aleksandrem Kaczmarczykiem, mgr inż. Bogusławem Haduchem) zgłoszenia patentowego nr P.364058, pt. „Bezołowiowa benzyna silnikowa zawierająca zeoformat”. Urząd Patentowy RP udzielił prawa do patentu na ten wynalazek w roku 2008 [II-B2]. W roku 2005 uczestniczyłem w badaniach procesu zeoformingu frakcji parafinowych na zlecenie kompanii Süd Chemie, dla planowanych instalacji zeoformingowych w Katarze i w Niemczech [II-D64, II-D65].

Równocześnie uczestniczyłem w realizacji innych prac. Można tu wymienić prace badawcze w zakresie nowoczesnych procesów hydroodsiarczania i odaromatyzowania olejów napędowych [II-D7, II-D8, II-D77, II-D78], technologii produkcji paliw [II-D48, II-D53, II-D81], hydrofinishingu i hydrorafinacji baz olejowych [II-D41, II-D55] oraz badania w zakresie technologii paliw alternatywnych [II-D9, II-D15, II-D17] oraz biopaliw i biokomponentów [II-D13, II-D14]. Prowadziłem również badania w zakresie regeneracji katalizatora z instalacji hydroodsiarczania gudronu (HOG) [II-D79, II-D80].

W roku 2003, wspólnie z dr Leszkiem Ziemiańskim, dr inż. Martyniką Pałuchowską, dr inż. Antonim Marchutem, dr inż. Iwoną Skręt, mgr inż. Stefanem Bożkiem, mgr inż. Ludwikiem Kornblitem, mgr inż. Heleną Szczepek, dokonałem zgłoszenia patentowego nr P.364147, pt. „Benzyna silnikowa i sposób jej produkcji”. Wynalazek dotyczył produkcji benzyny silnikowej z frakcji pochodzących m.in. z hydrokrakingu. Urząd Patentowy RP udzielił prawa do patentu na ten wynalazek w roku 2009 [II-B1].

W roku 2004 rozpocząłem współpracę z dr inż. Stanisławem Oleksiakiem w ramach projektu Europejskiego RENEW, koordynowanego przez firmę VOLKSWAGEN, dotyczącego uzyskiwania paliw syntetycznych z biomasy. W tymże Projekcie Europejskim zaproponowałem wykorzystanie procesu zeoformingu do przeróbki niskooktanowych lekkich frakcji n-parafinowych z doświadczalnej instalacji BtL (*Biomass to Liquid*) do wysokooktanowych komponentów benzynowych. Pomysł ten uzyskał aprobatę i w projekcie powierzono mi kierowanie zadaniem 2.6.13. - *Naphtha improvement process (zeoforming)*. Realizacja tego zadania przypadła na koniec roku 2007 [II-I1].

W roku 2006, w związku z rozwojem technologii dodatków do benzyn silnikowych, podjąłem badania dotyczące określenia skłonności benzyn do tworzenia osadów w komorze spalania silnika wg alternatywnej termogravimetrycznej metody wyszczególnionej w Światowej Karcie Paliw (*World-wide Fuel Charter*) – BZ-154-01. Metoda ta została wdrożona w INiG i jest obecnie stosowana w sposób standardowy do pomiarów tego parametru dla benzyn produkowanych przez polskie rafinerie. Wyniki badań zostały opublikowane w pracach [II-A7, II-D18, II-D19, II-D27, II-D29, II-D82, II-D85, II-D88, II-D94, II-D102].

### ***Badania w zakresie biokomponentów, biopaliw i paliw alternatywnych***

Jeśli chodzi o rozwój technologii produkcji biokomponentów paliw, istotną dla mnie rolę odegrała działalność podjęta na rzecz *Porozumienia o współpracy w zakresie rozwoju bioetanolu jako komponentu benzyn silnikowych*, polskich wytwórców etanolu paliwowego. Ogółem, od rozpoczęcia mojej pracy w ITN do roku 2006 zrealizowałem (razem z dr inż. Antonim Marchutem) na rzecz *Porozumienia* 21 prac dotyczących rozwoju technologii wytwarzania i stosowania bioetanolu paliwowego [II-D37 ÷ II-D40, II-D43, II-D44, II-D46, II-D47, II-D49 ÷ II-D52, II-D54, II-D56 ÷ II-D63]. Zrealizowałem również prace badawcze dotyczące problematyki separacji wody w paliwach z bioetanołem [II-D11, II-D82]. Prace te stały się przedmiotem moich publikacji jak również prezentacji na konferencjach naukowych

w kraju i za granicą [II-A2, II-A5, II-D7]. Tematyka produkcji benzyn była w tamtym okresie dominująca dla prac badawczych prowadzonych w Zakładzie Benzyn i Procesów Katalitycznych ITN.

W roku 2003 powołano mnie na stanowisko Lidera kierunku Paliwa Alternatywne konsekwencją czego było skierowanie moich zainteresowań do obszaru technologii paliw alternatywnych, w tym paliw syntetycznych oraz paliw z biomasy [II-A4, II-D13 ÷ II-D17, II-D20, II-D33 ÷ II-D35, II-D83, II-D84, II-D86, II-D87].

### ***Biuletyn Instytutu Technologii Nafty***

W roku 2002 zostałem mianowany (w następstwie po emerytowanym prof. dr hab. inż. Jerzym Kramarzu) na stanowisko Redaktora Naczelnego periodyku wydawanego przez ITN o nazwie *Biuletyn ITN* (Lista B). Czasopismo było kwartalnikiem, wydawanym od 1986 do roku 2007 t.j. do połączenia ITN z INiG. W latach 2004 – 2007 czasopismo było indeksowane przez *Chemical Abstract Service*. Kierowałem nim do roku 2007 do momentu włączenia go decyzją Dyrekcji INiG do wydawnictwa Nafta-Gaz.

### ***Włączenie Instytutu Technologii Nafty (ITN) do Instytutu Nafty i Gazu (INiG)***

Na początku 2008 roku Instytut Technologii Nafty, w ramach reorganizacji jednostek badawczo – rozwojowych, został włączony do Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie (INiG). Zakład Paliw i Procesów Katalitycznych stał się odtąd częścią Pionu Technologii Nafty Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Reorganizacja Instytutu otworzyła dla mnie nowe perspektywy badawcze. Np. w większym niż dotychczas stopniu zacząłem uczestniczyć w realizacji projektów badawczych finansowanych przez Komitet Badań Naukowych.

### ***Realizacja projektów badawczych w ramach grantów***

Można tu wymienić np. [II-I2 ÷ II-I12]. W latach 2010 - 2011 samodzielnie kierowałem grantem dotyczącym wykorzystania odpadowych olejów roślinnych do produkcji biokomponentów II generacji [II-I3]. W latach od 2007 do 2015 uczestniczyłem w realizacji dziesięciu innych grantów [II-I1, II-I2, II-I4 ÷ II-I12]. Dotyczyły one następującej tematyki:

W latach 2007 – 2009 byłem wykonawcą projektu rozwojowego pt. „Zmodyfikowany sposób hydrorafinacji destylatów otrzymanych z przerobu olejów zużytych” [II-I2]. Kierownikiem projektu był mgr inż. Jan Lubowicz. Efektem tego projektu było wdrożenie nowego złoża katalitycznego w instalacji przeróbki olejów zużytych w Rafinerii Jedlicze w roku 2008.

W latach 2010 – 2011 uczestniczyłem w realizacji projektu dotyczącego opracowania technologii wytwarzania benzyny silnikowej E10, zawierającej 10 % etanolu [II-I5].

W latach 2012 – 2014 uczestniczyłem w realizacji grantu dotyczącego opracowania technologii oraz przygotowania do wdrożenia produkcji ciekłego paliwa opałowego z wykorzystaniem biokomponentu [II-I7].

Pięć grantów, w których realizacji uczestniczyłem lub nadal uczestniczę, w latach 2010 – 2015, dotyczyło opracowania pakietów dodatków do paliw [II-I4, II-I8 ÷ II-I11].

Warto również wspomnieć projekt pt. „Innowacyjna technologia wytwarzania mikroemulsji woskowych do specjalistycznych zastosowań w gospodarce”, kierowany przez mgr inż. Halinę Syrek [II-I6]. Realizowany był on w latach 2010 – 2012. Jednym z efektów tego projektu jest zgłoszenie patentowe P.400629 [II-C2], którego jestem współautorem, pt. „Mikroemulsja woskowa na bazie wosków pochodzących z odzysku oraz sposób jej wytwarzania”, dokonane w roku 2012. Wynalazek ten uzyskał Złoty Medal na Międzynarodowej Wystawie Wynalazków i Innowacji FINEX-2013, w Teheranie [II-J9], na Międzynarodowej Wystawie Wynalazków PRO – INVENT w Cluj-Napoca [II-J11] oraz na

Festiwalu Innowacji w Shiraz [II-J12] a także został dwukrotnie wyróżniony Dyplomem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego [II-J8, II-J10].

### ***Prace wykonane w INiG dla polskiego przemysłu rafineryjnego***

Równoległe z przedstawionymi pracami, wykonywałem badania na zlecenie polskiego przemysłu rafineryjnego w ramach rozwoju technologii wytwarzania paliw, a także unowocześniania procesów technologicznych i modernizacji instalacji przemysłowych [II-D66 ÷ II-D68, II-D73 ÷ II-D76, II-D87].

### ***Działalność ekspercka***

W latach 2006 – 2010 zlecono mi (przez prokuraturę i policję) wykonanie ekspertyz dotyczących nielegalnego wytwarzania i dystrybucji paliw [III-M1 ÷ III-M8].

Zostałem również powołany do zespołu ekspertów oceniających wynalazki na Międzynarodowych Targach Innowacji Gospodarczych i Naukowych, INTARG, 25-26 czerwiec, 2015, Kraków [III-N2].

### ***Prace dotyczące wytwarzania biokomponentów paliw silnikowych z olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych***

Od roku 2006 główny nurt prowadzonych przeze mnie badań zogniskowany był na nowatorskim, intensywnie badanym w świecie, procesie hydrokonwersji olejów naturalnych i tłuszczów zwierzęcych do węglowodorowych biokomponentów paliwowych. Początkowo, badania prowadziłem wspólnie z dr inż. Antonim Marchutem, a po jego nagłej śmierci w roku 2007, podjąłem współpracę z mgr inż. Janem Lubowiczem. Badania w tym zakresie prowadzone były również, co warto podkreślić, na zlecenie polskiego przemysłu rafineryjnego [II-D69 ÷ II-D72, II-D89 ÷ II-D93, II-D95, II-D98 ÷ II-D101]. Przeprowadzone prace zaowocowały opublikowaniem monografii [I-B1] oraz artykułów [I-B2 ÷ I-B11, II-A5, II-D21 ÷ II-D23, II-D25, II-D36]. Uzyskane wyniki badań stały się również podstawą trzech zgłoszeń patentowych [II-C1, II-C3, II-C5] i wzoru użytkowego [II-C4]. Zaproponowane rozwiązania technologiczne [II-C1, II-C3] zostały docenione przez krajowych i zagranicznych ekspertów na międzynarodowych wystawach innowacji i wynalazków. Wyróżniono je 6 medalami (2 złote, 1 srebrny, 3 brązowe) oraz Dyplomem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego [II-J1 ÷ II-J7].

### **Aktualnie prowadzona działalność badawcza**

1. W dalszym ciągu kontynuuję badania w zakresie wykorzystania olejów i tłuszczów naturalnych do otrzymywania biokomponentów paliw, w tym pierwszej (FAME) oraz drugiej generacji (HVO). Aktualnie (2015) realizuję własną pracę badawczą w tym zakresie pt. „Bilans pierwiastków śladowych w procesie hydrokonwersji olejów roślinnych do biokomponentów HVO”.

2. Jestem wykonawcą w aktualnie (2015) realizowanych projektach badawczych:

- INNOTECH-K1/IN1/66/158900/NCBR/12,  
*Opracowanie pakietu dodatków wielofunkcyjnych do stałych paliw biogenych i sposobu wprowadzenia go do paliw*, aktualnie realizowany (2012 – 2015),  
Kierownik projektu: dr Leszek Ziemiański – INiG-PIB,  
**Ł. Jęczmionek** – Wykonawca,

Zadanie 6 – *Badanie skuteczności działania wybranych formuł wielofunkcyjnego pakietu dodatków w paliwie.*

[II-18]

- Projekt NCBiR w ramach PBS; nr PBS1/B1/4/2012;  
*Opracowanie wielofunkcyjnego pakietu dodatków zawierającego innowacyjny modyfikator procesu spalania typu FBC (Fuel Born Catalyst) do lekkiego oleju opałowego,*

Kierownik projektu: dr Grażyna Żak – INiG-PIB; Aktualnie realizowany (2012 - 2015),

**Ł. Jęczmionek** – Wykonawca,

Zadanie 1 - *Badania laboratoryjne nad opracowaniem technologii wytwarzania nowej generacji modyfikatora spalania typu FBC (Fuel Born Catalyst) do lekkiego oleju opałowego.*

[II-19]

- Polish-Norwegian Research Programme Pol-Nor/199100/6/2013,  
*Wpływ uszlachetniania paliw bioetanolowych na parametry użytkowo-eksploatacyjne, właściwości ekologiczne i emisję GHG silników o zapłonie iskrowym – BIOTRETH.*

Kierownik projektu: dr inż. Zbigniew Stępień – INiG-PIB, Aktualnie realizowany (2013 – 2015),

**Ł. Jęczmionek** – Wykonawca,

Zadanie WP2 – *Badania wielofunkcyjnego pakietu dodatków do benzyn z wysoką zawartością etanolu.*

[II-110]

- Projekt NCBiR INNOTECH-K2/IN2/86/181961/NCBR/13;  
*Opracowanie wielofunkcyjnego pakietu dodatków do oleju napędowego zawierającego nowoczesne substancje powierzchniowoczynne,*

Kierownik projektu: dr Grażyna Żak – INiG-PIB; Aktualnie realizowany (2013 – 2016),

**Ł. Jęczmionek** – Wykonawca,

Zadanie 2 - *Dobór składników pakietu dodatków, ze szczególnym uwzględnieniem interakcji i współdziałania substancji powierzchniowoczynnych o właściwościach detergentowo-dyspergujących, demulgujących i przeciwpiannych.*

[II-111]

- Projekt NCBiR Gekon 214303, PRO-BIO-PL;  
*Przemysłowa produkcja biokomponentów w technologii trójprocesowej do wykonania NCW po 2018 roku.*

Kierownik projektu: Stanisław Jabłoński, EkoBenz Sp. z o.o.; Aktualnie realizowany (2015 – 2016),

**Ł. Jęczmionek** – Wykonawca,

Zadanie 1 – *Badanie i symulacja poszczególnych elementów ścieżki trójprocesowej technologii zgodnie z kryteriami zrównoważonego rozwoju GHG i ILUC.*

[II-112]

### Międzynarodowa działalność i współpraca naukowo-badawcza

- Współpracowałem z koncernem VOLKSWAGEN w projekcie RENEW. Projekt RENEW był realizowany w ramach 6 Programu Ramowego UE (6 FP). Koordynatorem projektu był koncern VOLKSWAGEN. Projekt dotyczył otrzymywania paliw silnikowych z biomasy.

W ramach projektu byłem kierownikiem zadania: Del.: 2.6.13. - *Naphtha improvement process (zeoforming)* – (2007).

W ramach Projektu uczestniczyłem w konferencji pod nazwą: Second International BTL Congress, October 12-13 2006, Berlin, Germany.

[II-I1]

- Współpracowałem z firmą Süd Chemie w ramach projektu: The Investigation of Activity of CPA 200 Catalyst in Zeoforming Process. Projekt był realizowany w roku 2005 i dotyczył badania procesu zeoformingu za pomocą nowego katalizatora zeolitowego CPA 200, dla planowanej instalacji zeoformingowej w Katarze.

[II-D64, II-D65]

- Współpracowałem z Instytutem Energetyki Białorusi w ramach projektu dotyczącego przeróbki bio-oleju z pirolizy biomasy do komponentów paliwowych. W roku 2013 zrealizowałem dla białoruskiego kontrahenta pracę badawczą pt. „Określenie podstawowych właściwości bio-oleju uzyskanego z pirolizy drewna sosnowego”, Dokumentacja INiG DK-4100-124/2013.

[II-D76]

Kraków, 6.11.2015

