

dr hab. Izabela Siebielska, prof. PK
Katedra Gospodarki Odpadami
Wydział Inżynierii Lądowej, Środowiska i Geodezji
Politechnika Koszalińska

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Tytuł rozprawy : **BADANIA TRANSESTRYFIKACJI OLEJÓW
ROŚLINNYCH METODĄ OKRESOWĄ W ASPEKCIE
WYKORZYSTANIA WARSTWY GLICERYNOWEJ**

Autor : **mgr inż. Mariusz Sulewski**
Afiliacja : **Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. Jana i Andrzeja
Śniadeckich w Bydgoszczy**

*Podstawa formalna
recenzji* : **Pismo Dziekana Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej
z dnia 11.07.2016r.**

1. Charakterystyka rozprawy

Recenzowana dysertacja porusza bardzo ciekawy temat, dotyczący produkcji biopaliw w małych agrorafineriach oraz problemów z zagospodarowaniem fazy glicerynowej, powstającej w tej technologii jako odpad. Celem pracy była analiza zależności pomiędzy warunkami

przewodzenia reakcji transestryfikacji, będącej podstawą produkcji biopaliw, a jakością i ilością powstających produktów ze szczególnym uwzględnieniem warstwy glicerynowej.

Biorąc pod uwagę formę recenzowanej dysertacji, w stosunku do przyjętego w tym względzie standardu, to pracę doktorską Pana mgr. inż. Mariusza Sulewskiego można uznać za poprawną. Praca podzielona została na dwie części: teoretyczną i badawczą. Analiza struktury rozprawy wskazuje między innymi, że spośród 130 ponumerowanych stron, 69 stron zajmuje studium literatury, na 10. stronach przedstawiono metodykę analityczną, a wyniki badań wraz z ich analizą zajęły 37 stron. Resztę stanowi spis literatury. Rozdział 4 stanowiący podsumowanie zajmuje 4 strony.

Pracę napisano w czytelny sposób, chociaż błędy językowe i stylistyczne wpłynęły na jej jakość. Tekst pracy jest przystępny, a użyte terminy techniczne i naukowe są w większości poprawne, niestety w niektórych przypadkach odbiegają od przyjętych zasad. Przykładem jest zamiennie stosowane nazewnictwo CO₂ jako ditlenek węgla lub dwutlenek węgla (np. str. 20). Zgodnie z nomenklaturą IUPAC tylko pierwsza wersja jest prawidłowa. Na str. 18. użyto błędnego określenia „wysypisko miejskie”, zamiast „składowisko odpadów komunalnych”. Do oceny zagrożenia warstwy glicerynowej dla środowiska naturalnego stosowany jest jej ładunek BZT₅, a nie jak podano - ładunek BZT (str. 54). Autor bardzo często stosuje skrót myślowy: „wydajność biodiesla” (np. str. 87), tymczasem wydajność nie dotyczy produktu tylko reakcji otrzymywania tego produktu.

W pracy występują drobne błędy edytorskie. W rozdziale 3.4 odnośniki do numerów tabel są błędne. Na rysunkach 28-33 źle oznaczono jednostkę temperatury °C.

2. Ocena celowości podjęcia tematu

Tematyka recenzowanej dysertacji obejmuje zagadnienia związane z technologią produkcji biopaliwa, która możliwa jest do wykorzystania w małych agrorafineriach oraz zagadnienia związane z unieszkodliwianiem powstałego odpadu poprodukcyjnego, jakim jest faza glicerynowa. Poruszana problematyka doskonale wpisuje się w kierunki rozwoju przemysłu paliw płynnych. Ustawa o biokomponentach i paliwach z dnia 25 sierpnia 2006 roku (Dz. U. 2006, nr 169, poz. 1199 z późn. zm.) jest zgodna z dyrektywami UE i określa minimalny procentowy udział biokomponentów, w ogólnej ilości wprowadzanych na rynek paliw i biopaliw. W aspekcie tego aktu prawnego wskazane jest zatem zaadaptowanie technologii produkcji tych biokomponentów w małych agrorafineriach. Bardzo ważny jest także aspekt zagospodarowania powstałego produktu ubocznego, czyli fazy glicerynowej. Niestety, problem ten - jeżeli nie jest prawidłowo rozwiązany - może stanowić zagrożenie dla środowiska ze względu, między innymi, na wysoki ładunek BZT₅ warstwy

glicerynowej. Propozycje unieszkodliwiania tego odpadu dla małych przedsiębiorstw, przedstawione w dysertacji, stanowią nowatorskie podejście do produkcji biopaliw, uwzględniające ochronę środowiska naturalnego.

3. Ocena merytoryczna rozprawy

Autor w swojej pracy postawił sobie za cel zoptymalizowanie reakcji transestryfikacji różnych olejów roślinnych w metodzie okresowej z uwzględnieniem ilości i jakości powstającej warstwy glicerynowej. Postawiony cel zrealizowany został w oparciu o siedem kolejnych zagadnień, przedstawionych w dalszych rozdziałach pracy. W mojej opinii zostały one mylnie nazwane celami szczegółowymi. Stanowiły raczej zakres badań i analiz, pozwalających na sprecyzowanie wniosków przedstawionej dysertacji.

W pierwszym rozdziale, w sposób przejrzysty zaprezentowany został przegląd literatury. Dotyczył on biomasy, biodiesla i warstwy glicerynowej, stanowiącej odpad poprodukcyjny. Szczegółowo opisano sposoby energetycznego przetwarzania trzech rodzajów biomasy: paliw stałych, biopaliw gazowych i ciekłych. Jednym z rodzajów biopaliw gazowych jest biogaz. Powstaje on jednak nie w wyniku fermentacji mezofilnej biomasy (str. 19), ale podczas fermentacji metanowej biomasy. Natomiast fermentację metanową można przeprowadzać albo w warunkach psychrofilnych, mezofilnych lub termofilnych. Najczęściej produkcja biogazu odbywa się w warunkach mezofilnych. W ramach biopaliw ciekłych, wykorzystywanych głównie w motoryzacji, opisane zostały wady i zalety alkoholi, eterów, bioolejów i olejów roślinnych. Ze względu na intensywny rozwój rynku produkcji estrów metylowych, jako biokomponentów paliw ciekłych, Autor dokładnie opisał właściwości biodiesla oraz technologię jego otrzymywania. Zasygnalizował także problemy związane z jakością biodiesla, która wpływa na pracę silników. W ostatniej części przeglądu literaturowego Doktorant zajął się warstwą glicerynową ze szczególnym uwzględnieniem metod jej oczyszczania i dalszego zagospodarowania. Uwypuklił, jak mylnie jest określenie warstwy glicerynowej jako czystej gliceryny, którą można wykorzystać w przemyśle farmaceutycznym lub kosmetycznym. Przedstawione metody oczyszczania gliceryny pokazują, z jakimi problemami mogą spotkać się małe agrorafinerie. Tak zaprezentowany przegląd literatury uwidoczniał potrzebę zoptymalizowania technologii otrzymywania estrów metylowych w małych agrorafineriach oraz konieczność opracowania metody unieszkodliwiania warstwy estrowej.

Kolejne rozdziały dysertacji dotyczyły już części badawczej. W rozdziale *Metody Analityczne* opisano metodę oznaczania ilościowego i jakościowego warstwy glicerynowej. Zastosowana została technika chromatografii gazowej. Prawdłowo, do analizy jakościowej użyto jako detektora spektrometru mas, natomiast do analizy ilościowej detektora płomieniowo-jonizacyjnego FID. Duże

stężenia analitów pozwoliły na pominięcie technik ekstrakcyjnych na etapie przygotowania próbek, co zdecydowanie wpłynęło na precyzję zastosowanej metody. W opisie zabrakło jednak informacji dotyczących wielkości naważek lub stężeń badanych analitów w roztworach wzorcowych. Jako miarę precyzji metody wykorzystano względne odchylenie standardowe. Szkoda, że nie umieszczono w tekście w postaci tabeli wyników, potwierdzających wybór metody wzorca wewnętrznego w analizie ilościowej. W omawianym rozdziale zabrakło podrozdziału, zawierającego opis stanowiska badawczego oraz metody prowadzenia badań optymalizacji reakcji transestryfikacji. Tylko niektóre z tych informacji znajdują się w rozdziałach, przedstawiających wyniki badań.

Następne cztery rozdziały dotyczą optymalizacji warunków przeprowadzania reakcji transestryfikacji. Przeanalizowany został wpływ temperatury, katalizatora, jakości substratów oraz sposobu przeprowadzania reakcji (proces jedno- lub dwustopniowy). Niefortunny jest tytuł rozdziału „*Kinetyka reakcji transestryfikacji*”, sugerujący wyznaczenie parametrów kinetyki reakcji, takich jak stała szybkości reakcji, rząd reakcji czy czas połowicznego rozpadu. Tymczasem w rozdziale tym wyznaczono optymalny czas prowadzenia procesu. Badano także wpływ pH mieszaniny produktów podczas ich separacji na wydajność i jakość biopaliwa. Niestety, brakuje informacji jak zobojętnianie środowiska reakcji podczas rozdzielania mieszaniny wpływa na jakość otrzymanego biodiesla.

W kolejnym rozdziale analizowano różne katalizatory, używane w czasie transestryfikacji. Wybór katalizatorów zasadowych związany był z mniejszymi wymaganiami warunków prowadzenia reakcji, co pozwala na zastosowanie tej technologii w małych agrorafineriach. O ile porównano wpływ wodorotlenku sodu i wodorotlenku potasu, jako katalizatorów, na wydajność reakcji i jakość produktu, to brakuje takiego porównania dla trzeciego katalizatora - węglanu potasu. Użycie tego ostatniego mogłoby się okazać korzystniejsze ze względu na łatwość oddzielenia go od warstwy glicerynowej. Nie jest także dokładnie wyjaśnione, na podstawie jakich przesłanek wybrano akurat ułamek molowy KOH 0,19 jako optymalny, a nie np. 0,16 (niestety, ponieważ brak jest danych dotyczących ułamków molowych w tekście, wartość 0,16 jest odczytana z mało dokładnego wykresu – rys. 28).

W następnym rozdziale porównane zostały technologie jedno- i dwustopniowe pod kątem wydajności procesu i jakości otrzymanego produktu. Nie zostało jednak wyjaśnione, dlaczego te eksperymenty prowadzono w temperaturach 30, 40, 50°C a nie jak przy doborze katalizatorów w temperaturach 30, 60°C. Uzyskane wyniki sugerują wybór technologii jednostopniowej jako korzystniejszej czasowo, co może mieć znaczenie dla małych agrorafinerii.

Optymalizując reakcję transestryfikacji uwzględniono także rodzaj użytego substratu. Analizowano dwa rodzaje olejów rzepakowych: rafinowany i surowy oraz olej posmażalniczy, wykorzystując reakcję transestryfikacji jako metodę jego utylizacji. Analogicznie jak w przypadku eksperymentów porównujących dwie technologie, zastosowano inne niż dotychczas temperatury

przewodzenia procesów 30, 40, 50 i 60°C zamiast 30, 40 i 50°C lub 30 i 60°C. Nie jest wyjaśnione dlaczego. Pozostałe warunki prowadzenia reakcji były takie same we wszystkich eksperymentach. Użyte substraty porównano pod kątem ilości fazy glicerynowej, stężenia gliceryny w tej fazie oraz lepkości uzyskanego biopaliwa. Z przeprowadzonych badań wynika, iż paliwo uzyskane z olejów posmażalniczych charakteryzuje się niższą jakością. Dodatkowo w reakcji uzyskano większe ilości bardziej zanieczyszczonej fazy glicerynowej. Pozyskiwanie biopaliwa z olejów posmażalniczych nie jest zatem najlepszą metodą ich utylizacji.

Przeprowadzono także badania czasu rozdzielania mieszaniny biodiesla i fazy glicerynowej. Szkoda, że nie został wyznaczony optymalny czas prowadzenie separacji tych produktów.

W kolejnych dwóch rozdziałach Autor analizował sposoby zagospodarowania fazy glicerynowej. W rozdziale 3.6 zbadany został wpływ dodatku kwasów mineralnych na rozdzielanie fazy glicerynowej, a co za tym idzie pozyskiwanie czystego glicerolu. Nie zostało wyjaśnione, dlaczego identyfikację estrów metylowych kwasów tłuszczowych przeprowadzono na chromatografii gazowej wyposażonej w detektor FID, zamiast na chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem masowym. Z przeprowadzonych badań wynika, że ze względu na powstające produkty korzystniejsze jest dodawanie kwasu fosforowego V.

Inną metodą zagospodarowania fazy glicerynowej, charakteryzującej się wysokim ładunkiem BZT₅, jest wykorzystanie jej jako surowca do fermentacji metanowej. Z przeprowadzonych badań wynika, że podczas procesu fermentacji metanowej ulegają rozkładowi główne składniki fazy glicerynowej. Niestety, w pracy zabrakło bardzo ciekawego aspektu wpływu fazy glicerynowej na przebieg procesu oraz na produkcję biogazu. A przecież istnieje niebezpieczeństwo, iż dodatek zbyt dużej ilości mieszaniny o wysokim pH doprowadzić może w ekstremalnych warunkach nawet do ustania fermentacji metanowej. Optymalizacja tego procesu może być bardzo ważna, zwłaszcza dla małych agrorafinerii.

Ostatni rozdział zawiera podsumowanie przeprowadzonych badań. Wykonane eksperymenty pozwoliły na zoptymalizowanie technologii produkcji biodiesla niestety tylko w skali laboratoryjnej. Badania przeprowadzone w skali technicznej pozwoliłyby na wykorzystanie tej technologii przez małe agrorafinerie.

4. Uwagi szczegółowe

- Str. 79 – Brakuje wyjaśnienia, dotyczącego współczynnika R^2 . Czy jest to współczynnik determinacji, informujący w jakim stopniu zastosowany model opisuje zmienne niezależne? Czy też jest to współczynnik korelacji Pearsona, określający stopień zależności liniowej pomiędzy zmiennymi?

- Str. 82 – W opisie metody prowadzenia badań brakuje informacji, jaka to jest „zadana temperatura” oraz jakie jest stężenie KOH w metanolu.
- Rys. 26 – Przedstawione wyniki rzeczywiście jednoznacznie wskazują na przebieg reakcji podczas rozwarstwiania produktów w środowisku zasadowym. Skąd jednak pewność, że dodatek kwasu powoduje zatrzymanie reakcji? Brakuje informacji, jaki był odczyn po dodaniu kwasu: obojętny czy kwasowy, przecież reakcja transestryfikacji przebiega zarówno w środowisku kwasowym jak i zasadowym?
- Str. 86 – Brakuje informacji, jakie stężenia (ułamki molowe) katalizatorów alkalicznych użyto w badanych procesach.

5. Podsumowanie

Opisane uwagi ogólne oraz sformułowane uwagi szczegółowe, nie wpływają na wartość merytoryczną pracy.

W związku z powyższym, biorąc pod uwagę formę, zakres oraz treść recenzowanej dysertacji pod kątem spełnienia wymogów formalnych stawianych rozprawie doktorskiej, pracę doktorską Pana mgr. inż. Mariusza Sulewskiego opiniuję pozytywnie i rekomenduję do dalszego procedowania w przewodzie doktorskim.



Koszalin 02.09.2016 r.

.....