

Poznań, dn. 07.01.2014

Dr hab. inż. Jan Szczepaniak, prof. nadzw.
Przemysłowy Instytut Maszyn Rolniczych
ul. Starołęcka 31, 60-963 Poznań

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Macieja Strzelczyka

pt.:

OKREŚLENIE WPŁYWU WARUNKÓW PROWADZENIA PROCESU TRANSESTRYFIKACJI CZYSTEGO I ZUŻYTEGO OLEJU RZEPAKOWEGO NA ILOŚĆ I JAKOŚĆ UZYSKANYCH BIOPALIW TYPU RME

Podstawa formalna wykonania recenzji

Zlecenie nr DWIPIE/521-932/2013 z dnia 16.12.2013, skierowane przez Dziekana Wydziału Inżynierii Produkcji i Energetyki Uniwersytetu Rolniczego im. Hugona Kołłątaja w Krakowie, w sprawie opracowania recenzji rozprawy doktorskiej mgr inż. Macieja Strzelczyka.

Do pisma dołączony jest egzemplarz pracy doktorskiej, napisanej przez Doktoranta pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Tadeusza Juliszewskiego oraz promotora pomocniczego dr inż. Grzegorza Wcisło, z Uniwersytetu Rolniczego - Wydział Inżynierii Produkcji i Energetyki w Krakowie.

1. WPROWADZENIE

Zobowiązania wobec Unii Europejskiej, w tym szeregu dyrektyw i wielu ustaw EU, obligują nas do ciągłego wzrostu udziału energii odnawialnej i do 2020 roku Polska ma osiągnąć poziom co najmniej 15% udziału w całkowitym zużyciu energii, a aż 20% w roku 2030.

Przedstawiona do oceny (recenzji) rozprawa doktorska mgr inż. Macieja Strzelczyka związana jest z szeroko pojętą tematyką energii odnawialnych, a w szczególności dotyczy biopaliw, które stanowią znaczący udział w odniesieniu do podjętych zobowiązań Unijnych.

Biopaliwa są produktem powstałym z przetwórstwa biomasy, którą stanowią rośliny, substancje pochodzenia zwierzęcego czy też mikroorganizmy. Do niedawna najbardziej powszechnymi i popularnymi stały się tzw. biopaliwa I generacji (*niektóre źródła podają "I rodzaju"*). Są to biopaliwa produkowane z roślin wykorzystywanych również do produkcji żywności, w tym między innymi nasiona rzepaku, pszenicy i inne. Obecnie w większości krajów są wprowadzone zakazy produkcji paliw I generacji. W ich miejsce dozwolona jest produkcja biopaliw II generacji, czyli wytwarzanych z niespożywczego materiału celulozowego oraz celulozowych resztek organicznych, który może być uprawiany jako plon

podstawowy na glebach nie nadających się do produkcji żywności i nieużytkach. Do tej generacji biopaliw można także zaliczyć estry pochodzące z olejów odpadowych m. in. posmażalniczych.

Przedstawicielami biopaliw III generacji są: biowodór otrzymywany w wyniku m. in. zgazowania a także biometanol, dla którego produktem wyjściowym są mikroorganizmy.

Należy tu nadmienić, że materiałem wyjściowym do wytwarzania biodiesela może być nie tylko biomasa, specjalnie w tym celu produkowana, ale także produkty odpadowe, oleje roślinne, w tym czyste i zużyte oleje rzepakowe, a także tłuszcze zwierzęce łącznie z odpadowymi substancjami (pochodzenia organicznego), które nie będą wykorzystywane w przemyśle spożywczym. Oleje te poddawane są w procesie produkcyjnym chemicznemu procesowi tzw. transestryfikacji, w wyniku którego powstaje ester metylu oraz produkt uboczny w postaci gliceryny, która znajduje zastosowanie m. in. do produkcji kosmetyków, pianki poliuretanowej oraz różnego rodzaju barwników. Podstawowymi biopaliwami i biokomponentami uzyskiwanymi z oleju rzepakowego są estry występujące pod nazwami RME (Rapessed Methyl Esters) lub FAME (Fatty Acid Methyl Esters), powstałe z połączenia biokomponentu w postaci estru metylowego kwasu tłuszczowego z tradycyjnym olejem napędowym.

Faktem jest, że problemy związane z wykorzystaniem estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych typu FAME, jako paliwa lub biokomponenty wskazują, że nie zostały do końca poznane wszystkie procesy i zjawiska zachodzące w tego typu produktach.

Autor rozprawy, Pan mgr inż. Maciej Strzelczyk, przed przystąpieniem do sformułowania tez badawczych, podjął się bardzo pracochłonnego i szczegółowego przeglądu literaturowego i analizy stanu wiedzy w aspekcie m. in. porównania właściwości fizyko-chemicznych biopaliwa z właściwościami oleju napędowego a następnie wskazał na podstawowe różnice występujące pomiędzy tymi paliwami w odniesieniu do parametrów dotyczących wartości opałowej, temperatury zapłonu, lepkości kinematycznej, temperatury blokady zimnego filtra i zawartości siarki, które w zasadniczy sposób wpływają na przechowywanie RME i jego spalanie w silniku.

Należy również podkreślić, że niebagatelny wpływ mają też warunki prowadzenia procesu transestryfikacji czystego i zużytego oleju rzepakowego w odniesieniu do ilości i jakości uzyskiwanych biopaliw.

Doktorant w swej dysertacji podniósł problem zagospodarowania (wykorzystania) olejów posmażalniczych, które po reakcji hydrolizy poddaje się procesowi estryfikacji kwasów tłuszczowych w celu otrzymania FAME.

Autor rozprawy doktorskiej, cytując literaturowe wyniki badań w zakresie możliwości produkcji biopaliw z olejów posmażalniczych wskazał, że tego typu surowiec jest przydatny do produkcji biopaliw. Niemniej jednak podał też źródła występujących sprzeczności co do jakości fizyko-chemicznych biopaliwa RME, uzyskiwanego z posmażalniczego oleju.

Wynikają one ze stosowania różnych warunków prowadzenia procesu transestryfikacji olejów a także ze stosowania różnych ilości substratów w szczególności alkoholu (metanolu) i katalizatora reakcji. Różnice należy poszukiwać też w różnych odmianach rzepaku, które charakteryzują się różnym składem kwasów tłuszczowych.

Temat pracy wymagał od Autora dobrego przygotowania z teorii szeroko pojętej bioinżynierii, tym bardziej, że w skład tego zagadnienia wchodziła teoria z dziedziny inżynierii rolniczej a także technologii chemicznej. Dla zagadnień objętych przedmiotową dysertacją dziedziny te wymagają umiejętności konsolidowania wiedzy, metod i narzędzi badawczych oraz praktyki, którą wykazał się Doktorant.

Można więc stwierdzić, że stopień trudności tematu i podjęty sposób jego rozwiązywania w pełni odpowiada aktualnym wymaganiom w odniesieniu do prac doktorskich.

2. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA ROZPRAWY

Opiniowana rozprawa została zawarta na 122 stronach i jest podzielona na siedem rozdziałów podsumowanych wnioskami oraz bibliografią, która obejmuje 97 pozycji literaturowych. Ponadto, praca zawiera wykaz ważniejszych symboli i oznaczeń oraz spis tabel (39) i rysunków (23) zawartych w tekście. Wzór ankiety badawczo - rozpoznawczej w formie aneksu stanowi załącznik do pracy.

Analizując jej główne rozdziały, zawartość rozprawy doktorskiej można scharakteryzować w następujący sposób:

W rozdziałach 1 i 2 Doktorant korzystając z obszernej literatury naukowej omówił wyczerpująco skalę potrzeb i możliwości produkcji biopaliw ciekłych w świetle rozwoju motoryzacji, przytaczając argumenty proekologiczne oraz gospodarcze, w tym aktywizację terenów wiejskich a także bezpieczeństwa energetycznego kraju. Ponadto, przedstawił studium problemu z ukierunkowaniem na przegląd dotychczasowych wyników badań w odniesieniu do biopaliwa I generacji ze szczególnym uwzględnieniem surowca i technologii produkcji biopaliw. W rozdziale tym, omówiona została również bardzo obszernie w 15 podrozdziałach, charakterystyka własności fizyko-chemicznych biopaliwa

występującego w postaci estrów metylowych oleju rzepakowego (RME) oraz estrów metylowych kwasów tłuszczowych(FAME).

Rozdział 3 i 4 dotyczy charakterystyki olejów posmażalniczych oraz katalitycznej transestryfikacji olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych do biopaliw typu FAME. Bazując na wiedzy pozyskanej z wnikliwej analizy literaturowej oraz doświadczeń eksperymentalnych, Doktorant zwrócił szczególną uwagę i poddał wątpliwość oceny, czy biopaliwa RME uzyskane z posmażalniczego oleju, w odniesieniu do RME uzyskanego z oleju czystego rafinowanego lub nierafinowanego różnią się własnościami fizykochemicznymi.

Kontynuując ten wątek, Autor w rozdziale 5 pracy sformułował hipotezę oraz wskazał na trafność dotychczasowych wyników badań dowodzących, że możliwe jest wytwarzanie RME ze zużytych posmażalniczych olejów roślinnych.

Sformułowana w pracy hipoteza:

"możliwy jest taki dobór mieszaniny katalitycznej (tj. katalizatora i metanolu) oraz czasu i temperatury procesu transestryfikacji, który pozwala uzyskać największą ilość biopaliwa spełniającego podstawowe właściwości jakościowe przy równocześnie najmniejszej ilości produktu ubocznego transestryfikacji tj. frakcji glicerynowej",

i dalej,

"uzyskanie takiego rezultatu tj. swego rodzaju optymalizacja technologiczna produkcji biopaliwa, pozwoliłaby określić taki dobór parametrów transestryfikacji, jaki zapewnia maksymalizację produkcji biopaliwa, przy jednocześnie najmniejszej ilości produktu ubocznego",

została poprawnie zweryfikowana przez Doktoranta poprzez badania wpływu zmiennych ilości następujących parametrów:

katalizatora, metanolu, czasu trwania transestryfikacji i temperatury transestryfikacji w odniesieniu do:

- ilości uzyskanego biopaliwa,
- jakości biopaliwa.

Autor pracy doktorskiej, w przedstawionej metodyce zaproponował modyfikację modelu matematycznego wskaźnika oceny stopnia konwersji transestryfikacji oraz wskaźnika frakcji glicerynowej, w którym udział biorą:

- objętość oleju,
- objętość wytworzonego biopaliwa,
- objętość frakcji glicerynowej,

tak, aby oprócz dotychczas stosowanych wskaźników, uwzględniały także ilość zastosowanego alkoholu.

Tak więc ostateczna postać omawianego wyżej MM, uwzględnia również objętość metanolu zarówno w odniesieniu do wskaźnika oceny stopnia konwersji transestryfikacji jak i frakcji glicerynowej.

W rozdziale 6 Doktorant przedstawił metodykę przebiegu badań, w której dla określenia szacunkowej ilości oleju posmażalniczego przeprowadził badania ankietowe na terenie gminy Kędzierzyn Koźle wg wzoru dołączonego do pracy w formie Aneksu Nr 1. Wszystkie badania proceduralne odbyły się zgodnie z obowiązującymi PN, EN oraz ISO (Polskimi i Europejskimi zał. w rozdz. Literatura) normami, wykorzystując już istniejące bądź przystosowane do tego celu stanowiska badawcze.

W dalszej części (rozdział 7) Autor dysertacji omówił i przedstawił wyniki badań biopaliwa (RME) uzyskanego z rzepakowego oleju czystego i zużytego (posmażalniczego) w postaci opisowej, zestawieniach tabelarycznych oraz graficznej interpretacji inżynierskiej i zamieścił w rozdziale 7. Wyniki te upoważniają do stwierdzenia, że obydwa surowce mogą być wykorzystane do efektywnego przeprowadzenia procesów transestryfikacji i uzyskania w pełni wartościowego paliwa silnikowego. Ponadto, zaproponowane, ilościowe wskaźniki oceny transestryfikacji umożliwiają lepszą ocenę tego procesu, gdyż uwzględniają wszystkie substraty procesu chemicznego. Ich zastosowanie, zwłaszcza gdyby wyrażać ilości substratów i produktów transestryfikacji w jednostkach masy, pozwoliłoby na lepszą ocenę stopnia konwersji niż umożliwiają to dotychczasowe stosowane wskaźniki konwersji.

3. OCENA ROZPRAWY

Recenzowana rozprawa doktorska dotyczy wpływu warunków prowadzenia procesu transestryfikacji czystego i zużytego oleju rzepakowego na ilość i jakość uzyskanych biopaliw typu RME. Jest to bardzo ważne zagadnienie mające znaczący wpływ na możliwość produkcji, szczególnie przez małe i średnie (MSP) prywatne firmy biopaliw II generacji, dla których głównym źródłem będą oleje posmażalnicze. Ponadto, tematyka rozprawy jest szczególnie ważna wobec coraz większego nacisku na konieczność wypełniania wynikających z członkostwa Polski w Unii Europejskiej zobowiązań, obligujących do ciągłego wzrostu udziału energii odnawialnej, w całkowitej ilości wytwarzanej przez nasz kraj.

Realizację przedstawionego w pracy zadania oceniam pozytywnie ze względu na :

- prawidłowe zdefiniowanie przedmiotu badań, jakim jest proces transestryfikacji olejów roślinnych,
- właściwe przeprowadzenie koniecznych eksperymentów badawczych i rzeczowe przedstawianie uzyskiwanych wyników,

Pod względem merytorycznym zaprezentowana praca nie budzi istotnych zastrzeżeń. Układ pracy jest logiczny i przejrzysty, podział na rozdziały poprawny. Analizując treść rozprawy można jednak zauważyć pewne błędy i niedociągnięcia. Niewątpliwie ich uniknięcie podniosłoby ocenę pracy. Poniżej przedstawiam kilka uwag i propozycji do ewentualnej wspólnej dyskusji, a mianowicie:

- oleje posmażalnicze potrafią być bardzo zróżnicowane pod względem swojego składu i jakości, co wynika ze stosowanych technologii i urządzeń do smażenia, intensywności jego wykorzystywania, odmiany rzepaku, z którego pochodzi olej. Jak wynika z treści pracy, w badaniach był wykorzystywany olej posmażalniczy pochodzący tylko z jednego źródła (zakładu). Z olejami pozyskanymi z innych zakładów był on porównywany jedynie poprzez analizę barwy i ilości zawartych w nim zanieczyszczeń. Z tych powodów uzyskane wyniki można interpretować w odniesieniu do tego jednego źródła pochodzenia oleju, co moim (recenzenta) zdaniem zawęża ich potencjał użytkowy,
- we wnioskach pracy brakuje takiego ogólnego podsumowania badań oraz informacji o potencjale i ograniczeniach uzyskanych wyników badań oraz ewentualnych dalszych pracach badawczych dotyczących innych rodzajów olejów, a także przewidywań możliwych zastosowań aplikacyjnych uzyskanych wyników badań,
- w pracy występuje stosunkowo mało odwołań do literatury przedmiotu. W spisie zamieszczonym na końcu pracy umieszczono dziewięćdziesiąt siedem pozycji, natomiast w treści pracy występują odwołania do około czterdziestu z nich.

Pod względem edytorskim praca jest napisana poprawnie, z zastosowaniem odpowiednich narzędzi. Autor nie ustrzegł się jednak pewnych drobnych przeoczeń i błędów. Poniżej wskazane są najważniejsze z nich.

- wszystkie jednostki występujące w pracach naukowo badawczych należy podawać w układzie SI np. zapis kg/m^3 (str. 25), powinien być $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$;
- w treści pracy często występują sformułowania w formie osobowej, np. str. 59 *Proponujemy następującą modyfikację tych wzorów*. Prace naukowe (w tym

doktorskie) redaguje się w formie bezosobowej;

- str. 57, cyt.: *Szczególnie niezrozumiałe jest, że różni badacze uzyskiwali różne gęstości (świadczy to o różnym stopniu konwersji i zmiennej jakości RME) i lepkości kinematyczne oraz dynamiczne biopaliwa (jak wykazuje w swoich badaniach Wcisło G. 2010, różnicy należy poszukiwać w różnych odmianach rzepaku, które charakteryzują się różnym składem kwasem tłuszczowych).* Jeżeli "różni badacze uzyskiwali różne gęstości", to jedno odwołanie literaturowe stanowczo za mało, aby uwiarygodnić to zdanie;
- rozdział 5 zyskałby lepszą przejrzystość gdyby został podzielony na podrozdziały zgodne z podanymi w jego tytule częściami;
- na str. 63 w tytułach podrozdziałów 6.4. *Badania liczby kwasowej*, 6.5. *Badania liczby jodowej* - zdaniem recenzenta lepszym sformułowaniem byłoby **Określenie**;
- w tab.17. str. 68 udział procentowy zakładów gastronomicznych biorących i nie biorących udział w badaniach ankietowych powinien być wyliczony globalnie, a nie osobno dla każdej z grup i wtedy byłby kompatybilny w taki sposób z podanym liczbowym udziałem lub brakiem udziału firm w badaniu ankietowym;
- str. 88 *Opinia taka wyników wynika także z porównania uzyskanych wyników z wynikami zmienności ilości kwasów tłuszczowych z olei pochodzących z różnych odmian rzepaku (Wcisło G. 2009).* Oczywiście, niepoprawnie stylistycznie zbudowane zdania wraz z gramatyką, ale jak się ma to stwierdzenie (odwołanie) do wyników pracy?;

Powyższe uwagi nie przekreślają jednak wartości merytorycznej pracy. Stanowi ona istotny dorobek naukowy Autora w reprezentowanej dyscyplinie naukowej, a jej wyniki są wartościowe, szczególnie z praktycznego punktu widzenia. Z przebiegu prac badawczych zamieszczonych w pracy wynika, że Doktorant wykazał się dobrą znajomością zagadnienia i umiejętnością prowadzenia prac naukowych, posługując się nowoczesnymi narzędziami oraz umiejętnością samodzielnej realizacji pracy dzięki znajomości ogólnej metodyki pracy, właściwego doboru narzędzi naukowo-badawczych, przeprowadzania eksperymentów oraz umiejętności analizy i uzasadnienia uzyskanych wyników.

Autor w dysertacji podjął się bardzo trudnego zadania, które z oczywistych względów nie wyczerpuje całości zagadnień związanych z produkcją biopaliw RME z olejów

posmażalniczych wskazując jedynie, że tego typu surowiec jest przydatny do produkcji biopaliw. Podczas publicznej obrony pracy z zainteresowaniem wysłucham kierunków dalszych prac planowanych przez Doktoranta w tym obszarze.

4. PODSUMOWNIE I WNIOSEK KOŃCOWY

Na podstawie analizy przedstawionej mi do oceny rozprawy doktorskiej ustaliłem, że:

- autor dokonał trafnego wyboru tematyki swoich badań, a jej zakres spełnia stawiane wymagania pracom promotorskim,
- dysertacja dobrze nawiązuje do aktualnej wiedzy i praktyki, a w niektórych elementach wnosi do nich nowe treści,
- cel pracy, w zakresie przyjętym przez Doktoranta, został osiągnięty, gdyż zrealizowano wszystkie postawione zadania szczegółowe, a prezentowane wyniki są uzyskane w poprawnie przeprowadzonych studiach i pracach własnych i mogą służyć do dalszych prac,
- formalny układ pracy jest prawidłowy,
- akumulacja należycie ustalonych faktów sprawia, że została spełniona zasada logicznej poprawności pracy.

Powyższe fakty świadczą o kompetencjach Doktoranta w zakresie samodzielnego prowadzenia prac badawczych oraz wskazują na Jego dużą wiedzę ogólną i umiejętności praktyczne w wybranej dyscyplinie naukowej, w której mieszczą się zagadnienia objęte recenzowaną rozprawą.

Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pana mgr. inż. Macieja Strzelczyka pt. ***"Określenie wpływu warunków prowadzenia procesu transestryfikacji czystego i zużytego oleju rzepakowego na ilość i jakość uzyskanych biopaliw typu RME"*** napisana pod kierunkiem promotora pracy prof. dr hab. inż. Tadeusza Juliszewskiego, oraz promotora pomocniczego dra inż. Grzegorza Wcisło - z Wydziału Inżynierii Produkcji i Energetyki Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie, oraz przedstawionej aktywności naukowej stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku "o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki" (Dz. U. nr 65, poz. 595 z 16.04.2003.) i wnioskuję o przyjęcie pracy oraz przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Poznań, 07.01.2014 r.

Dr hab. inż. Jan Szczepaniak prof. nadzw.

