

ИНСТИТУТ ПО КАТАЛИЗ
БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ

СТ А Н О В И Щ Е

от професор дхн Славчо Раковски

ОТНОСНО: защита на докторска дисертация на магистър Зиля Адем Мустафа от Университет „проф. д-р Асен Златаров” – Бургас на тема „Перспективни методи за получаване и изследване на биодизелови горива” за присъждане на образователна и научна степен “доктор” по Научна специалност: 02.10.23 Технология на природните и синтетичните горива с Научни ръководители: доц. д-р Добромир Йорданов доц. д-р Румяна Милина

Магистър Зиля Адем Мустафа (1981) завършва Университет „проф. д-р Асен Златаров” – Бургас през 2009 и до момента работи в Централна научно-изследователска лаборатория по Газова хроматография. От 2013 до 2016 е докторант – задочно обучение в Университета в Катедра Индуриални технологии и мениджмънт. Дисертационният труд е изложен на 114 стандартни страници, включва 21 фигури, 34 таблици и 223 цитирани литературни източника. По темата на дисертацията има публикувани 3 научни труда и един е под печат. Резултатите от изследванията са докладвани на 3 конференции и има забелязани два цитата на трудовете. Той е първи автор в две публикации, втори в една и четвърти веднъж, което потвърждава личния принос на докторанта в изработване на представения материал. Авторефератът отразява напълно съдържанието на дисертационния труд.

Биодизелът (БД) е смес от метилови естери на мастни киселини, получавани при преработката на естествени растителни масла като слънчогледово, рапично, соево, кокосово, палмово и др., животински мазнини, отработени масла и отпадъчни органични материали. Съществени направления в проектите за БД е намиране на нови изходни суровини. Вниманието в настоящия дисертационен труд е насочено към използване на твърдите остатъци при приготвяне на напитката – кафе. При неговото приготвяне се генерират големи количества отпадъци. От този отпадък може да се извлече масло, което да е рентабилна суровина за производство на биодизел.

ЛИТЕРАТУРЕН ПРЕГЛЕД

В резултат на литературния преглед се правят следните изводи: Биогоривата получават все по-голямо внимание, като бъдещето е получаване на биогорива от отпадъчни продукти; Обещаваща суровина е утайката от кафе поради голямата наличност и добро качество на маслото; Извличането на маслената фракция от суровините по традиционните методи е сравнително трудно и продължително и се търсят условия за по-ефективно и бързо провеждане на този процес. Качеството на БД зависи от неговия FAME профил като FAME профила на БД е важен инструмент при избор на суровини, изследвания на свойствата, сравняване на биодизелови горива и предсказване на техния произход и качества. Основен метод за анализ на БД е ГХ, но отсъстват данни за валидиране на метода. Установено е, че за определяне на сумарното съдържание на FAME в смеси БД/ДГ се използва стандартизираният метод БДС EN 14078. Той не може да се приложи за определяне на съдържанието на индивидуалните естери. Другият използван метод е БДС EN 14331, който дава възможност за определяне на FAME профила на БД в ДГ, но изисква предварително отделяне на биокомпонента. И двата метода имат ограничения, свързани с калибрирането, чистотата на

пробите и концентрационния обхват като липсва метод за едновременното определяне на сумарното съдържание на FAME и на FAME профила на БД в смеси с ДГ. Съществува необходимост от разработване и валидиране на чувствителен и селективен метод, който да е точен, лесно изпълним и кратък. От направените изводи се прави и целелогагането на дисертационния труд: Да се получи БД от маслената фракция на утайка от кафе и да се изследва неговия състав. Да се разработи метод за анализ на профила на FAME в смеси БД/ДГ като се решават следните задачи: разработване на метод за извличане на маслото от утайка от кафе с използване на микровълнова техника. Получаване на БД-и и изследване на съдържанието на естери в тях. Получаване на твърдо БГ от кафеена утайка. Предлагане на метод за количествен анализ на индивидуални FAME в чист БД. Изследване на БД-и от различни суровини. Разработване на метод за определяне на съдържанието на FAME и на вида и количеството на индивидуалните естери в смеси - БД/ДГ.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Разработва се метод за извличане на маслена фракция от утайка от кафе. Описани са използваните материали, реактиви и апаратура и е оптимизиран процесът и процедурата, естерификацията и преестерификацията. Разгледана е киселинната естерификация на маслена фракция в кисела и алкална среда. Разгледани са инструменталните методи за анализ като газова хроматография (GC), инфрачервена (ИЧ) спектроскопия и комплексния динамичен термичен анализ (DSC-диференциално сканираща калориметрия и TG-термогравиметрия). Обсъжда се метод за получаването на твърдо БГ.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Намерен е метод за извличане на маслена фракция от утайка от кафе като е оптимизиран процеса за получаване на маслена фракция от SCG при промяна на различни фактори - температури, време на контакт, микровълново облъчване на суровината, разтворители. Получени са и са изследвани БД от утайка от кафе, твърдо БГ от утайка от кафе и отпадъчния глицерол от синтеза на БД. Модифициран е методът за определяне на индивидуални FAME в БД - БДС EN 14103 и са идентифицирани индивидуалните FAME и проведен количествен анализ, след което е валидиран модифицирания метод. Изследван е FAME профилите на БД от различни суровини, и са анализирани получените резултати. Извършена е хеометрична експертиза на газ-хроматографските данни. Разработен е метод за определяне на сумарно съдържание на индивидуални FAME в смеси БД/ДГ. За целта е направен избор на неподвижна фаза за разделяне на БД и ДГ. Първоначално е изследван качествен анализ на биодизел и смеси и след това е определено сумарно съдържание на FAME в смеси БД/ДГ и индивидуални FAME в смеси БД/ДГ. В резултат на проведените изследвания е намерен начин за извличане на маслена фракция от SCG чрез предварителна обработка на суровината. Екстрактът при облъчване на SCG с микровълнова мощност 600 W за 20 min съдържа най-голямо количество маслена фракция (8.07 %) и има балансиран състав на наситени и ненаситени мастни киселини. При едно и също съотношение на наситени и ненаситени киселини, добивът на маслена фракция със смесен разтворител *n*-хексан:метанол (1:1) е по-висок от този с разтворител *n*-хексан. БД с най-високо общо съдържание на FAME (76.1 %) се получава при преестерификация на масло от SCG, когато утайката се суши при стайна температура 24 h и екстракцията се извършва с *n*-хексан. При микровълново облъчване на изходната суровина (600 W, 10 min) и използване на смесен разтворител за екстракция, съдържанието на естери е 70.5%. По-ниското съдържание на естери тук се компенсира от много по-краткото време на процеса. Получено е твърдо биогориво от отпадъчна биомаса (дървени стърготини, утайка от кафе от вендинг-автомат) и отпадъчен глицерол от производството на БГ. Чрез комплексен динамичен термичен анализ са определени специфичната топлина на изгаряне и съдържанието на пепел. Намерени са съставите, които показват максимална специфична топлина на изгаряне и минимално съдържание на пепел. Модифициран е стандартизиращият GC метод - БДС EN 14103 за качествен и количествен анализ на индивидуални FAME в чист БД. Доказано е, че естерите на моно-, ди- и полиненаситени мастни киселини са основно в цис-форма. Възпроизводимостта на времената на задържане на индивидуалните естери е при стандартно отклонение от 2%. Методът е валидиран съгласно изискванията на БДС EN ISO/ IEC 17025:2006. Приложена е хеометрична експертиза към голям набор данни от хроматографски анализ на биогорива от различни източници. Показано е, че използваните методи на изкуствените невронни мрежи са ефикасни за разпознаване на принадлежността на неизвестни по произход проби БД към определен клас суровина като прогнозираща способност на методите е над 95% при грешка от 1–4 %. Разработен е метод за едновременно определяне на сумарно и индивидуално съдържание на FAME в смеси БД/ ДГ. За първи път това е постигнато с използване на една колона и GC-FID. Приложена е хроматографска фаза от ново поколение с висока полярност и температурна устойчивост. Разработеният метод е валидиран съгласно изискванията на БДС EN ISO/ IEC 17025:2006. Приложимостта на метода е доказана с анализ на стандартни и сертифицирани

сравнителни материали. Методът не изисква предварително отделяне на биокомпонента, използва относително евтин инструментален метод - GC-FID, има по-кратко време за анализ и еднаква точност за анализ на пресни и променени с времето проби. Методът може да се използва за определяне на индивидуални FAME в чисти биодизелови горива, на общото съдържание на FAME в ДГ и на FAME профил в смеси БД/ДГ.

НАУЧНИ И НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

Разработен е метод за извличане на маслената фракция от утайка от кафе – суровина за БД. Приложено е микровълново облъчване на утайката с различна мощност, вариране на параметрите температура, време на контакт и разтворители и е изследван добивът и състава на маслото.

Чрез прилагане на многокритериална оптимизация са установени оптималните условия на процеса. Синтезирани и изследвани са БД от маслените фракции, получени при различна предварителна обработка на SCG.

Установено е, че най-високо общо съдържание на FAME и почти идентично разпределение на индивидуалните естери се получават от суровина, изсушена при стайна температура в продължение на 24 h и такава, подложена на микровълново облъчване при 600 W за 10 min с използване на смесен разтворител n-хексан:метанол (1:1).

За първи път е получено твърдо биогориво чрез комбиниране в различни съотношения на отпадъчна биомаса и отпадъчен глицерол от производството на биодизелово гориво.

Топлината на изгаряне на получения продукт е с 10 % по-висока от топлината на изгаряне на дървесните пелети на пазара.

Стандартният метод за определяне на общото съдържание на FAME в биодизел (БДС EN 14103) е модифициран за пълен качествен и количествен анализ на индивидуалните естери. Методът има и приложно значение.

Резултатите от проведените изследвания дават нови идеи за намиране на корелации между състава и свойствата на БД горива и предсказване на произхода и свойствата им само от техния FAME профил.

За първи път са предложени методи на изкуствените невронни мрежи за хеометрична оценка при сравняване на голям брой хроматографски данни за индивидуални естери в БД от различни суровини.

Доказано е коректно разпознаване на изходната суровина, което дава информация за очакваните свойства и отнасяния на съответния БД. Разработен и валидиран е метод за анализ на FAME профила на биокомпонента в смеси БД/ДГ. За първи път това е постигнато с използване на една колона и GC-FID. Разработеният метод е приложим за определяне на FAME в чисти биодизелови горива, ДГ и БД/ДГ.

Предимства на разработения метод е че не се изисква предварително отделяне на биокомпонента от пробата, няма ограничения, свързани с калибрирането и чистотата и се прилага и за анализ на окислени проби като се използва GC с FID детектор.

Освен това определянето на индивидуалните естери дава информация за окислителната стабилност на сместа, суровината за БД, съхраняването на БД и др. и подпомага изследванията, свързани с биоразграждането на БД и подпомага санирането и опазването на околната среда.

Методът се прилага като част от рутинната работа на ЦНИЛ – Университет „Проф. Д-р Ас. Златаров“ - Бургас.

Докторантът е усвоил редица научни методи за анализ и е изпълнил частта от ОНС „доктор“ – образователната в пълен обем, а проведените обсъждания, анализи, постановката на научните задачи и получените резултати, свидетелстват за усвояване на научните основи на исканата степен.

ЗАБЕЛЕЖКИ И ПРЕПОРЪКИ

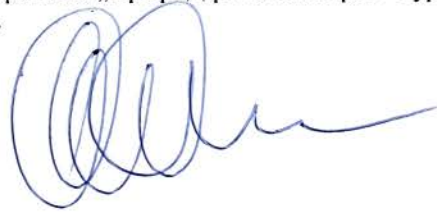
От икономическа гледна точка не е обосновано достатъчно използването на утайка от кафе като суровина за получаване на БД. Нема отговор на въпроса „Как ще се организира събирането на кафените утайки за промишлени цели?“

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представеният ми за рецензиране труд по обем и качество отговаря на изискванията на ЗНСЗ и ПП за присъждане на образователна и научна степен "доктор" по Научна специалност: 02.10.23 Технология на природните и синтетичните горива и предлагам на НЖ при Университета „Проф. Д-р Ас. Златаров“ Бургас да гласува за присъждане на ОНС „доктор“ на Зиля Адем Мустафа.

София, 30.05.2016 г.

Подпис:

A handwritten signature in blue ink, consisting of several large, overlapping loops followed by a horizontal stroke.