

## **P o s u d o k**

### **doktorskej dizertačnej práce**

- Názov práce:** **Ethanolýza řepkového oleje**
- Autor:** **Ing. Michal Černocho**  
**Fakulta chemicko-technologická**  
**Univerzita Pardubice**
- Školiteľ:** **Doc. Ing. František Skopal, CSc.**  
**Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice**
- Recenzent:** **Doc. Ing. Ján Cvengroš, DrSc.**  
**Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,**  
**Slovenská technická univerzita, Bratislava**

Doktorská dizertačná práca pána Ing. Michala Černocho obsahuje 87 strán textu vrátane 19 obrázkov a 28 tabuliek, ďalej zoznam použitej literatúry (86 záznamov) a prílohu - publikačná činnosť doktoranda. Text samotnej práce, rozvrhnutý do 11 kapitol, je dobre organizovaný a prehľadný.

Doktorand sa vo svojej práci zaoberá problematikou prípravy etylesterov vyšších masných kyselín (FAEE) alkalicky katalyzovanou transesterifikáciou repkového oleja etanolom s možnosťou ich využitia ako palív a/alebo ich zložiek v dieselových motoroch. Téma je vysoko aktuálna, pretože napriek reštrikčným opatreniam, súvisiacim s využívaním potravinárskych surovín na výrobu pohonných hmôt, rastlinné oleje a živočíšne tuky ostanú aj v budúcich rokoch kľúčovým zdrojom pre prípravu alternatívnych palív pre dopravu. Palivá druhej generácie, produkované progresívnymi technológiami z lignocelulózovej biomasy, sa uplatnia na trhu nie skôr ako za 10 rokov. Presun záujmu z populárnych FAME (metylestery masných kyselín), vyrábaných v súčasnosti v kapacitách rádovo milióny ton ročne, na FAEE by bol mimoriadne atraktívny, pretože etanol má nateraz v sektore dieselových palív iba obmedzené použitie a uplatňuje sa hlavne v palivách pre zážihové motory. Na európskom trhu však prevláda dopyt práve po dieselových palivách.

Doktorand v rozsiahlej kapitole, venovanej literárnej rešerši, podrobne analyzuje početné literárne údaje, ktoré potvrdzujú skutočnosť, že príprava a finálna úprava FAEE je na rozdiel od analogických FAME podstatne komplikovanejšia a problémová. Spravidla sa dosahuje nižšia konverzia acylglycerolov na FAEE a nižšia výťažnosť FAEE vzhľadom na vstupný olej. Systém je tiež citlivejší na čistotu reaktantov, najmä na prítomnosť vody, separácia fáz nie je jednoznačná. Inovatívnym prvkom pri príprave FAEE je využitie ultrazvuku a mikrovln.

Pri vlastných meraniach doktorand využíva štatistické plánovanie experimentov a štatistické modely pri hodnotení vplyvov jednotlivých parametrov na proces prípravy

FAEE. Tento prístup umožňuje získať pri minimálnom počte experimentov rad závažných informácií vo forme jednoduchých lineárnych rovníc o vplyve reakčných podmienok na výstupné veličiny, charakterizujúce esterovú aj glycerolovú fázu. S voľbou nezávisle premenných (7 parametrov) možno v zásade súhlasiť s výhradou voči dvom premenným – teplota deetanolizácie a počiatočná teplota separácie – ktorých vplyv na závisle premenné je menej závažný. Rovnako intervaly nezávisle premenných boli zvolené rozumne. Počet závisle premenných (13 parametrov) by bolo možné zredukovať, ak by ako súčasť štandardného postupu prípravy FAEE bol zaradený čistiaci krok s extrakciou surových FAEE vodou. Odpadla by zrejme potreba sledovať glycerol, K ióny a Conradsonov zvyšok.

Z vykonaného štúdia vyplýva rad významných poznatkov. Pri zvolenej technológii prípravy FAEE má veľký vplyv na výťažnosť FAEE a na ich čistotu (obsah esterov) mólový pomer reaktantov TAG:EtOH s optimom okolo 1:7, reakčná doba okolo 5 hodín a teplota do 30 °C. Výťažnosť FAEE voči teórii je okolo 85 – 90 %, je teda relatívne nižšia, čo je spôsobené prechodom časti FAEE do G-fázy. Obsah etylesterov je 94 – 98 %, zvyšok sú najmä medzi produkty mono- a diacylglyceroly. Kvalita miešania nemá vplyv na výstupné parametre, napriek tomu použitie dispergátora viedlo ku skráteniu reakčnej doby. Prídavok vody do reakčnej zmesi po deetanolizácii zlepšil podmienky separácie fáz, nezvýšil však výťažnosť FAEE. Separáciou fáz v odstredivke sa dosiahli zvýšené výťažky a zvýšená kvalita FAEE. Vznik ťažko separovateľných sústav a gélovitých štruktúr zrejme súvisí so zvýšeným obsahom emulgátorov: mydiel, mono- a diacylglycerolov.

Rozsah vykonaných prác zodpovedá zámerom dizertačnej práce. Formulácie záverov sú logické. Text obsahuje minimum preklepov, tabuľky a obrázky sú vyhotovené v náležitej forme a použité v primeranom množstve. Výsledky, predložené v dizertačnej práci, boli publikované v 5 článkoch v renomovaných impaktovaných časopisoch s prísnyim recenzným pokračovaním a tiež v 9 príspevkoch v zborníkoch z medzinárodných konferencií. Výsledky sú prínosom pre oblasť alternatívnych palív esterového typu, prinášajú nové poznatky o procese transesterifikácie a otvárajú nové prístupy k problematike FAEE. Získané poznatky sú využiteľné v technickej praxi.

Za jediný formálny nedostatok dizertačnej práce považujem absenciu kapitoly s formuláciou cieľov práce, ktorá býva štandardnou súčasťou elaborátov tohto typu.

K práci mám niekoľko ďalších pripomienok, resp. námetov do diskusie:

1. Zvýšenú potrebu alkalického katalyzátora v prípade FAEE v porovnaní s FAME možno pripísať jednak nižšej reaktivite EtOH v porovnaní s MeOH, jednak nižšej konverzii EtOH na alkalický etanolát. Pri rozpúšťaní NaOH alebo KOH časť líhu zreaguje na etoxid, časť sa fyzikálne rozpustí. EtOH je slabšou kyselinou v porovnaní s MeOH,  $pK(\text{MeOH}, 20^\circ\text{C}) = 15.5$ ;  $pK(\text{EtOH}, 20^\circ\text{C}) = 15.9$ . Etoxid Na/K je menej stabilný a vytvára sa v menšej miere pri rozpúšťaní hydroxidu v porovnaní s metoxidom Na/K.
2. V otázke miešania reakčnej zmesi pri transesterifikácii počas celej reakcie zastávam názor, že okrem intenzívneho krátkodobého (1 až 3 minúty) premiešania reaktantov na začiatku reakcie miešanie v ďalšom priebehu reakcie nie je potrebné, dokonca je kontraproduktívne. Tento poznatok, získaný pri príprave FAME, platí aj v prípade FAEE, kde počas reakcie sa viditeľná G-fáza nevytvára a reakčná zmes je prakticky jednofázový systém. Aký je názor doktoranda na tento problém?
3. Podľa našich meraní pri príprave FAEE bol hydroxid sodný ako katalyzátor vhodnejší ako hydroxid draselný. Okrem toho, že je lacnejší, pri svojej nižšej mólovej

hmotnosti ho stačí menej na rovnaký katalytický účinok. Za hlavnú prednosť NaOH sme považovali nižší obsah vody do 4 %, kým KOH obsahuje vody do 10 %. Rozpustnosť NaOH v EtOH je nízka a rýchlosť rozpúšťania je pomalá. Oddelovanie G-fázy však bolo efektívnejšie v prípade sodného katalyzátora ako v prípade draselného.

Záverom možno konštatovať, že doktorand zvládol tému na solídnej odbornej úrovni, má požadované teoretické vedomosti a praktické skúsenosti. V predloženej dizertácii prezentoval hodnotné výsledky, ktoré správne vyhodnotil a ktoré rozširujú stupeň poznania vo vednom obore s dopadom na technickú prax. Preukázal, že ovláda vedecké metódy výskumu, je schopný priniesť nové poznatky v obore a je schopný samostatne riešiť vedecký problém.

Na základe uvedených skutočností konštatujem, že doktorská dizertácia Ing. Michala Černochoa splňuje podmienky stanovené v príslušnej vyhláške. Preto ju odporúčam predložiť na obhajobu a po jej úspešnom obhájení navrhujem, aby pánovi Ing. Michalovi Černochovi bola priznaná vedecko-akademická hodnosť PhD .

Bratislava, 30.08.2011

  
doc. Ing. Ján Cvengroš, DrSc.

# OPONENTNÍ POSUDEK

doktorské disertační práce vypracované na Katedře fyzikální chemie Fakulty chemicko-technologické, Univerzity Pardubice

s názvem

## „ETHANOLÝZA ŘEPKOVÉHO OLEJE“

Autor: **Ing. Michal Černocho**  
Vedoucí práce: Doc. Ing. František Skopal, CSc.  
Oponent: Ing. Petr Jevič, CSc., prof. h.c. – vědecký pracovník VÚZT, v.v.i. Praha, výkonný ředitel Sdružení pro výrobu bionafty Praha

*Tento oponentní posudek byl vypracován na základě ustanovení doc. Ing. Romana Bulánka, Ph.D., předsedy komise pro obhajobu disertační práce. K jeho zpracování jsem obdržel disertační práci Ing. M. Černocho s výše uvedeným názvem.*

*Práce obsahuje 94 stran textu, zahrnujících 28 tabulek, 19 obrázků, přehled použité literatury s 86 citovanými prameny a přílohu s publikační činností. Prostudoval jsem také 21 stránkový syllabus disertační práce „Ethanolysis of Rapeseed Oil“.*

### 1. AKTUÁLNOST TÉMATU

Disertační práce zpracovává významnou problematiku transesterifikace řepkového oleje na alkyl-estery a to konkrétně jeho katalytickou syntézu s ethanolem. V oblasti motorových biopaliv jde o významnou problematiku. Aktuálnost tohoto tématu, které je dlouhodobě zkoumáno na Katedře fyzikální chemie s řadou významných výsledků, je zřejmá. V rámci vyloučení negativních dopadů využívání biomasy jako zdroje energie jsou hlavními cíli vztahujícími se k biopalivům účinnost, týkající se technologie a hospodárnosti, ochrana životního prostředí a klimatu z hlediska ekologie a zabezpečení dodávek energie ve vztahu k potenciálu biopaliv a dostupných zdrojů. Tyto předpoklady jsou také zohledněny v zákoně č. 221/2011 Sb. ze dne 21. 6. 2011, kterým se mění zákon o ovzduší a který společně s nařízením vlády transponuje směrnici 2009/28/ES o obnovitelné energii a směrnici 2009/30/ES o kvalitě motorových paliv. Ty m.j. specifikují požadavky na snížení emisí skleníkových plynů z pohonných hmot a kritéria udržitelnosti biopaliv s certifikací, jako nástrojem jejich dodržování. Ethanolýza je často diskutována jako alternativa přátelštější k životnímu prostředí, (nebo jiné konverze) neboť umožňuje produkci kompletně přírodního paliva, je-li alkohol odvozen od fermentace zemědělské produkce nebo zbytků (bioethanol).

### 2. ZPRACOVÁNÍ TÉMATU PRÁCE – LITERÁRNÍ REŠERŠE

Tato část práce je racionálně rozdělena v souladu se zadáním do dvou hlavních oblastí a obsahuje:

- základní informace o motorovém palivu složeném z mono-alkyl esteru mastných kyselin s dlouhými řetězci vyrobeném z rostlinných olejů nebo živočišných tuků - bionafta,
- popis a hlavní dosažené výsledky ethanolýzy rostlinných olejů, zahrnující srovnání s methanolýzou, alkalickou, kyselou, heterogenní, enzymatickou katalýzou a transesterifikací za superkritického stavu.

Celá kapitola je zpracována přehledně, srozumitelně a poskytuje nejnovější informace v dané oblasti. Svědčí o velmi dobré orientaci autora v řešené problematice.

### 3. CÍL PRÁCE A JEHO PLNĚNÍ

Cílem práce byl komplexní výzkum ethanolýzy za studena lisovaného řepkového oleje na ethylestery, se zřetelem na jejich použití jako motorové palivo. Základem postupu prováděného výzkumu byly patenty pracovníků katedry Fyzikální chemie pod vedením doc. Ing. F. Skopala, CSc. z roku 2001 a 2010. Provedení všech zkoušek, souvisejících analýz a zhodnocení získaných výsledků se postupně týkalo ethanolýzy s využitím klasického míchání, s využitím dispergátoru, separace reakční směsi po ethanolýze a distribuce klíčových látek po separaci. Z hlediska palivové chemie jsou pak také významné všechny uvedené korelace po zkoumané ethanolýze.

### 4. METODIKA PRÁCE

Postup, který autor zvolil s ohledem na tak širokou problematiku, lze vysoce ocenit. Zahnuje teoretická východiska se statistickým plánováním a modelováním, materiály, strategií a metody měření i vyhodnocení. Výsledky jsou průkazné, jejich zhodnocení a diskuse k nim je na velmi dobré úrovni.

Ke způsobu metodického postupu a zpracování nemám připomínky a považuji je za logické. Získané výsledky jsou kvalitní jak z teoretického, tak i vědeckého hlediska a mají velký potenciál praktického uplatnění a další publikační činnosti s dopadem hodnocení v RIV.

### 5. PŘIPOMÍNKY A DOTAZY K PRÁCI


- kap. 4.4.1.1 „Esterová fáze“ se nesprávně uvádí norma EN 14105. Tato norma zavedena v ČSN EN 14 105 se týká stanovení obsahu volného a celkového glycerolu a mono -, di - a triglyceridů. Správná norma je EN 14 103, zavedena v ČSN EN 14 103. Obdobně u stanovení karbonizačního zbytku je uvedena norma ČSN ISO 65 62 10. Jde však o ČSN 65 62 10 a v souladu s normou ČSN EN 14 214 pro FAME se stanovuje podle EN ISO 10 370, zavedené v ČSN EN ISO 10 370 (65 6090). Vzhledem k tomu, že u některých parametrů jsou uvedeny a u některých nikoliv metody zkoušení, pro větší přehlednost a kontrolu by bylo vhodnější standardizované zkušební metody ocitovat v přehledu použitých pramenů.
- V souladu s celou kap. 4.4 a z hlediska přesnosti metod a výsledků měření, co se rozumí opakovatelnosti, reprodukovatelnosti výsledků a co znamená tzv. z-skore v rámci mezilaboratorních kruhových testů?
- V souvislosti se strategií měření, (kap. 5.1; 6.1) lze odhadnout výsledky při molárním poměru ethanolu k oleji 5 : 1? Přispělo by to ke snížení spotřeby ethanolu, jehož je potřeba o min. 35 % více než methanolu při methanolýze řepkového oleje?
- Potvrdily se problémy vztahující se k separaci, neboť ethylestery jsou více rozpustné v glycerolu než odpovídající methylestery. Také stopy vody v reakční směsi mají zřejmě dramatické účinky na výtěžnost produktu. Z chemicko-technologického hlediska je reálná výroba ethylesteru ve stávajících výrobních zařízeních pro methanolýzu?
- V návaznosti na deethanolizaci (např. kap. 6.3.5) je známo, že ethanol tvoří azeotropickou směs s vodou. Jak by bylo možné podle autora práce řešit recyklát z této operace, resp. jeho absolutizaci, aby se mohl obdobně jako methanol vracet do výroby?
- S ohledem na kvalitu EEŘO, v jakých parametrech by se mohla lišit budoucí norma na toto palivo oproti stávající ČSN EN 14 214 pro FAME?

## 6. ZÁVĚREČNÉ VYJÁDŘENÍ

Disertační práce Ing. Michala Černocho řeší aktuální a významné téma, jehož další objasnění je nutné také z pohledu ke kritériím udržitelnosti výroby motorových biopaliv. Je vypracována po formální, jazykové a věcné stránce kvalitně, v souladu s metodikou, jasnou koncepcí a velmi dobrým statistickým zpracováním měření. Stanovený cíl byl splněn. Publikační činnost v mezinárodních impaktovaných časopisech na které se autor podílel potvrzují, že získané výsledky mají vědeckou hodnotu. Mohu rovněž konstatovat, že jsou prakticky využitelné. Proto si dovoluji navrhnout její přijetí k obhajobě.

Při splnění ostatních souvisejících podmínek doporučuji udělit uchazeči akademický titul Ph.D.

V Praze dne 29. 8. 2011



Ing. Petr Jevič, CSc., prof. h.c.

Oponentní posudek na disertační práci Ing. Michala Černocho s názvem  
**„Ethanolýza řepkového oleje“**

Hlavním cílem uvedené disertační práce je podrobný výzkum a charakterizace optimálních podmínek pro chemickou a fyzikální přeměnu řepkového oleje pomocí ethanolu za katalýzy KOH na směs ethylesterů mastných kyselin (bionaftu) a glycerolovou fází.

Práce začíná velmi rozsáhlou a podrobnou literární rešerží, která obsahuje ve stručnosti prakticky všechny informace, které jsou k dnešnímu dni známy o problematice bionafty obecně a směsi ethylesterů mastných kyselin jako bionafty zvláště. Plyne z ní, že produkce bionafty ethanolýzou rostlinných olejů a živočišných tuků není zdaleka tak dobře prozkoumaná jako mnohem běžnější methanolýzou, ačkoliv přináší řadu ekonomických i ekologických výhod. Hlavním důvodem pravděpodobně je, že průběhy metha- a ethanolýzy a způsob zpracování primárně vzniklé reakční směsi se natolik od sebe liší, že řadu zkušeností z methanolýzy nelze bez podstatných změn při ethanolýze aplikovat. To bylo zřejmě i hlavním důvodem zadání této habilitační práce.

Vlastní originální část práce obsahuje tyto kapitoly:

- 1) Popis použitých chemikálií, přístrojů i analytických metod. Všechny popisy jsou podány takovým způsobem, že je může bez problémů realizovat i odborník-chemik, který s problematikou bionafty není přímo seznámen. Použité přístroje a analytické metody jsou zčásti komerčního a zčásti originálního původu.
- 2) Ethanolýza s použitím míchání reakčních směsí ve vsádkovém reaktoru buď klasickým kotvovým míchadlem nebo s použitím dispergátoru. Jednotlivé ethanolýzy byly realizovány smísením řepkového oleje s roztokem KOH v ethanolu za různých reakčních podmínek.
- 3) Separace reakční směsi po ethanolýze na směs ethylesterů mastných kyselin řepkového oleje o vlastnostech odpovídajících evropské normě na bionaftu a vedlejší produkt – glycerolovou fází. Tento popis doplňují kapitoly
- 4) Distribuce klíčových reakčních složek po separaci (bionafta, glycerol, ethanol, draslík, di- a monoglyceridy) bionaftové a glycerolové fáze a
- 5) Porovnání účinku KOH a NaOH jako katalyzátorů.

Pokusy byly prováděny za různých podmínek podle plánu Plackett-Burmana tak, aby jich bylo co nejméně, ale aby bylo možno na základě jejich statistického zpracování vícenásobnou lineární regresí vystihnout s dostatečnou přesností zvolené nezávislé a závislé proměnné, rozhodující o průběhu sledovaného procesu, a také způsob vazby mezi nimi. U většiny pokusů byl tento plán doplněn o několik dalších pokusů.

Pokusy byly prováděny velmi pečlivě a změřené veličiny jsou důvěryhodné, jak jsem měl možnost se osobně přesvědčit v průběhu této práce. Autor dále prokázal při jejich zpracování schopnost experimentální výsledky vhodným způsobem zpracovat, statisticky vyhodnotit a hlavně učinit z nich závěry použitelné pro jejich pozdější přenos z laboratoře do průmyslové produkce tohoto druhu bionafty. Z tohoto hlediska jsou, podle mého názoru, v práci nejcennější podkapitoly nazvané Zhodnocení u každé z kapitol, kde je jasně a stručně popsáno, k jakým závěrům autor v této části práce došel.

Celá práce je zaměřena spíše pro technologickou než vědeckou potřebu, což ji ovšem nijak neubírá na hodnotě, v oboru výzkumu bionafty spíše naopak.

Práce je napsána velmi pečlivě (našel jsem pouze 5 chyb, většinou chybějící písmena a/nebo jejich záměna), přehledně, sice stručně, ale srozumitelně. Je psána velmi dobrým jazykem s jedinou, ovšem často se opakující výjimkou, a to použití zvrátneho zájmena se místo

trpného rodu: Formulace, např. ... pokusy se plánovaly ..., nebo ... reakční směs se ochladila ... místo ... pokusy byly plánovány ... , nebo ... reakční směs byla ochlazena ... mne „tahají za oči“, což ovšem nesouvisí s jejich obsahem.

K práci nemám žádné podstatné výhrady, snad jen několik připomínek k vysvětlení:

Str. 12/6. řádek: Bionafta má pouze podobné palivové vlastnosti jako nafta z ropy (ostatní vlastnosti jsou jiné).

12/8: ... biologická odbouratelnost bionafty (jen ta je výhodou).

27/20 Jaký je přesný význam slova pseudobinární ?

38/7 Jaká je úloha vnitřních standardů v této analýze?

45/4 asi má být ... báze B, ...

47/7 ... až se pH ustálí ... Na čem?

60 Jen dotaz: Škoda, že se nepodařilo sledovat podrobnější kinetiku ethanolýzy. Přesto: Jaký je Váš kvalitativní názor na její průběh ve srovnání z methanolýzou?

64/1 Nemá být spíše ... na čase... ?

65/10,11 První věta v kap. 7.3.2 mi nedává smysl.

Konstatuji na základě této disertace i osobních kontaktů s autorem, že Ing. Černocho je samostatně schopen řešit teoreticky i prakticky i velmi složitý fyzikálně-chemický proces, jakým přeměna řepkového oleje ethanolýzou na normovanou bionaftu a glycerolovou fázi beze sporu je a že dosažené výsledky dovede stručnou a srozumitelnou formou popsat.

**Doporučuji proto přijmout předloženou disertační práci Ing. Michala Černocho k obhajobě.**

V Pardubicích 08. 09. 2011



prof. Ing. Karel Komers, CSc.