

Katowice, 27 listopada 2024 r.

Prof. dr hab. inż. Adam Smoliński
Główny Instytut Górnictwa – PIB
Plac Gwarków I, 40-166 Katowice
asmolinski@gig.eu

Recenzja rozprawy doktorskiej pt. „Zastosowanie metod izotopowych do oznaczania biokomponentów w paliwach ciekłych” [Application of isotope methods for determination of biocomponents in liquid fuels] autorstwa mgr Jean Baptiste Baranyika.

Podstawą sporządzenia niniejszej recenzji jest zaproszenie Przewodniczącej Rady Dyscypliny Nauki o Ziemi i Środowisku Politechniki Śląskiej dr hab. inż. Natalii Piotrowskiej, prof. PŚ, z dnia 8 listopada 2024 r. Promotorem rozprawy jest dr hab. inż. Natalia Piotrowska, prof. Politechniki Śląskiej.

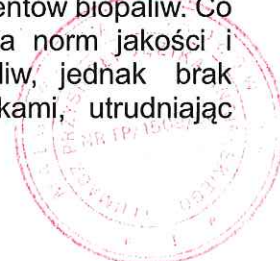
1. Temat rozprawy doktorskiej i zasadność jego wyboru

W świetle zaangażowania Unii Europejskiej w osiągnięcie neutralności klimatycznej, państwa członkowskie są zobowiązane do stopniowego eliminowania wykorzystania paliw kopalnych. Europejski Zielony Ład służy jako plan transformacji UE w kierunku osiągnięcia neutralności klimatycznej do 2050 roku. Aby to osiągnąć, Komisja Europejska wprowadziła europejskie prawo klimatyczne, które ustanawia cele w zakresie zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych, w tym co najmniej 55% redukcji do 2030 r. (w porównaniu z poziomami z 1990 r.). Wiąże się to z rozwojem alternatywnych źródeł energii, takich jak biomasa, fotowoltaika, energia wiatrowa, fal morskich i jądrowa. Wszystkie te wysiłki mają na celu znaczne ograniczenie emisji CO₂.

Na całym świecie stosowanie paliw płynnych pochodzących ze źródeł odnawialnych, które są przyjazne dla środowiska, jest szeroko wdrażane w celu zmniejszenia emisji CO₂ do atmosfery. Jednym z popularnych rodzajów paliwa produkowanego z biomasy jest bio-olej, który jest uważany za paliwo neutralne pod względem emisji dwutlenku węgla. Wynika to z faktu, że CO₂ emitowany podczas spalania bio-oleju jest równoważony przez CO₂ wychwytywany z powietrza podczas wzrostu biomasy. Dodatkowo, spalanie bio-oleju nie wytwarza tlenków siarki (SOX) i zmniejsza emisję tlenków azotu (NON) o około 50% w porównaniu do emisji ze spalania biodiesla w turbinach gazowych.

Podejście to stanowi podstawę strategii mieszania paliw mających na celu zmniejszenie przepływów netto węgla do atmosfery i wykorzystania paliw kopalnych. Można to osiągnąć poprzez stosowanie mieszanek zawierających biopaliwa pochodzące z zasobów odnawialnych, takich jak rośliny uprawne lub biodiesel z oleju roślinnego. Niestety, koszt produkcji energii z tych odnawialnych źródeł jest wyższy niż w przypadku paliw kopalnych. Unia Europejska przygotowała mechanizm finansowy mający na celu zwiększenie atrakcyjności stosowania paliw odnawialnych poprzez obniżenie podatków od biokomponentów. Kluczem jest kontrola jakości paliw płynnych. Odbywa się to poprzez pomiar izotopu węgla ¹⁴C w paliwie. Paliwa kopalne nie zawierają tego izotopu ze względu na swój wiek. Z drugiej strony, biopaliwa i mieszanki paliwowe zawierające biokomponenty, znane jako biokomponenty, mają stosunkowo wysoki udział radiowęgla.

Globalne wysiłki badawcze koncentrują się na opracowaniu skutecznych technik pomiaru i identyfikacji biokomponentów w paliwach kopalnych. Tradycyjne metody analityczne mogą nie być bezpośrednio odpowiednie dla biopaliw ze względu na ich złożony skład chemiczny. Kluczowe jest stworzenie czułych, niezawodnych i opłacalnych metod wykrywania biokomponentów biopaliw. Co więcej, ustandaryzowane procedury analityczne są niezbędne do spełnienia norm jakości i przepisów środowiskowych regulujących produkcję i wykorzystanie biopaliw, jednak brak jednolitości w istniejących metodach może skutkować niespójnymi wynikami, utrudniając powszechną akceptację i komercjalizację biopaliw.



Praca doktorska koncentruje się na adaptacji metodyki oznaczania zawartości biowęgla metodami izotopowymi w Gliwickim Laboratorium ^{14}C i Spektrometrii Mas oraz weryfikacji dokładności tej metodyki. Jest to jednak cel bardziej użyteczny niż naukowy. Natomiast jako cel naukowy należy podkreślić analizę niepewności datowań radiowęglowych spowodowanych różnymi czynnikami, takimi jak przygotowanie próbek i procedury pomiarowe. W swojej pracy mgr inż. Baranyika nie tylko wykazał, że te parametry wpływają na niepewność wyników, ale co ważniejsze, pokazał, jak uzyskać dokładne i realistyczne wyniki, które są kluczowe dla świadomego podejmowania decyzji w naukach o środowisku i klimacie. Opracowanie odpowiedniej procedury przygotowania próbek do pomiaru zawartości biowęgla w różnych substancjach jest niezbędne do zagwarantowania wiarygodności wyników.

Podsumowując, uważam, że temat i zakres rozprawy doktorskiej zaproponowanej przez mgr inż. Jean Baptiste Baranyika niewątpliwie mieszczą się w obszarze istotnych problemów związanych z opracowaniem efektywnej techniki oznaczania zawartości biowęgla metodami izotopowymi. Temat rozprawy doktorskiej należy uznać za w pełni uzasadniony.

2. Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska została przedstawiona jako monotematyczny cykl trzech publikacji wielu autorów o łącznej wartości 350 punktów Ministerstwa Edukacji i Nauki oraz 17,4 punktów Impact Factor. Prace wchodzące w skład rozprawy zostały opublikowane w latach 2022-2024. Wymienione poniżej publikacje zostały omówione w formie raportu (przygotowanego w języku polskim i angielskim) pod wspólnym tytułem „Zastosowanie metod izotopowych do oznaczania biokomponentów w paliwach ciekłych”:

1. Baranyika JB, Piotrowska N, Klusek M, Michczyński A, Pawlyta J, 2022. Testowanie metod oznaczania zawartości radiowęglu w paliwach ciekłych w Laboratorium ^{14}C i Spektrometrii Mas w Gliwicach [Testing the methods for determination of radiocarbon content in liquid fuels in the Gliwice Radiocarbon and Mass Spectrometry Laboratory]. Radiocarbon. 64(6): 1447-1456. doi: 10.1017/rdc.2022.35.
2. Baranyika JB, Piotrowska N, 2023. Oznaczanie zawartości radiowęglu w próbkach bio-oleju metodą Mini Carbon Dating System w Laboratorium ^{14}C i Spektrometrii Mas w Gliwicach [Determination of radiocarbon content in bio-oil samples by Mini Carbon Dating System in the Gliwice Radiocarbon and Mass Spectrometry Laboratory]. Geochronometria. 50:21-27. doi: 10.2478/geochr-2023-0005.
3. Baranyika JB, Piotrowska N, Michczyński A. 2024. Oznaczanie zawartości radiowęglu w mieszkankach paliw ciekłych metodą akceleratorowej spektrometrii mas i zliczania scyntylacji cieczy w Laboratorium ^{14}C i Spektrometrii Mas w Gliwicach [Determination of radiocarbon content in liquid fuel blends by accelerator mass spectrometry and liquid scintillation counting in the Gliwice Radiocarbon and Mass Spectrometry Laboratory]. Radiocarbon. 66(3):437-447. doi: 10.1017/RDC.2024.51.

Raport liczy 30 stron i składa się z 6 rozdziałów, 7 rysunków, 6 tabel i tylko 44 odniesień.

Niestety, w pierwszej części rozprawy, gdzie opisano tematykę badawczą, bardzo lakonicznie przedstawiono stan światowych metod oznaczania biokomponentów w paliwach ciekłych. Ponadto mgr inż. Baranyika słusznie wykazał, że wdrożenie strategii blendingu paliw przyczynia się do zmniejszenia przepływów netto węgla do atmosfery i zmniejszenia zależności od paliw kopalnych, ale nie jest jasne, w jaki sposób jest to osiągnięte w Polsce. Wymaga to dodatkowego komentarza podczas publicznej obrony. Opracowanie odpowiedniej procedury przygotowania próbek do pomiaru zawartości biowęgla w różnych substancjach jest niezbędne do zagwarantowania wiarygodności wyników. Zakończenie opisu tematu badawczego doktoranta trafnie identyfikuje główne wyzwanie związane z wykorzystaniem tradycyjnych metod analitycznych do charakterystyki biokomponentów w paliwach kopalnych. Często klasyczne metody analityczne nie są odpowiednie ze względu na złożone matryce i skład chemiczny biopaliw. W każdym razie potrzebne są dodatkowe komentarze, dlaczego „istniejącym metodom często brakuje harmonizacji, co może prowadzić do niespójności wyników, utrudniając powszechne przyjęcie i komercjalizację biopaliw”.

Na zakończenie lakonicznego opisu aktualnego stanu wiedzy brakuje krótkiego, syntetycznego podsumowania części teoretycznej pracy. Podsumowanie to powinno uzasadniać cel

prowadzonych badań i stanowić odniesienie do zasadniczej części rozprawy przedstawionej w formie trzech publikacji badawczych, w których zaprezentowano metodykę i badania.

Pierwsza publikacja, zatytułowana „Testowanie metod oznaczania zawartości radiowęglu w paliwach ciekłych w Laboratorium ^{14}C i Spektrometrii Mas w Gliwicach”, opublikowana w Radiocarbon, przedstawia testowanie i walidację metod oznaczania zawartości radiowęglu (^{14}C) w paliwach ciekłych w Gliwickim Laboratorium ^{14}C i Spektrometrii Mas. Mgr inż. Baranyika, wraz z innymi autorami, badał dwie techniki, takie jak akceleratorowa spektrometria mas (AMS) i zliczanie scyntylacji cieczy (LSC). Naukowcy wykorzystali kilka próbek, w tym paliwo wolne od ^{14}C i hydorafinowany olej roślinny (HVO), aby zbadać skuteczność każdej metody przy pomiarze biokomponentów w paliwach. Przygotowanie próbki do AMS obejmowało spalanie z analizą elementarną (EA), a następnie grafityzację, podczas gdy LSC wymagało konwersji paliw płynnych do benzenu w celu pomiaru ich radioaktywności. Badanie wykazało, że zarówno metoda AMS, jak i LSC dały wiarygodne wyniki zawartości ^{14}C . Podjęto jednak wyzwania, takie jak frakcjonowanie izotopowe i potencjalne zanieczyszczenie radonem, podkreślając potrzebę starannego obchodzenia się z próbkami i ich przygotowania. Wyniki wykazały znaczenie udoskonalenia technik przygotowania próbek w celu poprawy dokładności i powtarzalności pomiarów radiowęglowych.

Na Rys. 1 przedstawiono zawartość radiowęglu (^{14}C) w badanych paliwach ciekłych pogrupowanych według różnych metod przygotowania próbek. Wymagany jest jednak dodatkowy komentarz dotyczący stwierdzenia w raporcie, że „...w tym badaniu nie przeprowadzono eksperymentów resublimacji na próbkach B37 i oleju napędowego-BP. Te różnice dla trzech próbek z wynikami ^{14}C ~30 pMC dla B30, B37 i diesel-BP są zilustrowane na Rys. 1. Obecnie nie ma dobrego wyjaśnienia tego zjawiska. Jednym z powodów może być niekompletna reakcja z litem i planujemy poprawić monitorowanie reakcji w przyszłości”.

Wkład mgr inż. Baranyika w pierwszą publikację wynosił 75% i obejmował wybór próbek oraz przygotowanie benzenu i grafitu do analizy LSC i AMS, przygotowanie CO_2 do analizy IRMS, obliczenie zawartości węgla na podstawie wyników EA i pomiarów ^{14}C oraz $\delta^{13}\text{C}$, a także napisanie tekstu, przygotowanie wszystkich rysunków i tabel oraz edycję i odpowiadanie na komentarze recenzentów.

W drugiej publikacji wykonano oznaczenia zawartości radiowęglu (^{14}C) w próbkach bio-oleju z wykorzystaniem kompaktowego, nowoczesnego systemu akceleratorowej spektrometrii mas znanego jako Mini Carbon Dating System (MICADAS) w Gliwickim Laboratorium ^{14}C i Spektrometrii Mas. Doktorant przygotował próbki bio-oleju oraz referencyjną próbkę biomasy (łupiny pistacji) do analizy zawartości ^{14}C . Dlaczego właśnie ten rodzaj biomasy został wybrany jako referencyjny? Wyniki wskazały, że jeden bio-olej nie pochodził z biomasy referencyjnej, podczas gdy inne okazały się mieszkami składników bio- i kopalnych. Pomiar wykazał powtarzalność i niezawodność, potwierdzając skuteczność techniki przygotowania próbki i czułość systemu MICADAS.

Wkład mgr inż. Baranyika w powyższą publikację wynosił 80% i obejmował wybór próbki i przygotowanie grafitu do analizy AMS, obliczenie zawartości węgla na podstawie wyników EA, a także pomiary ^{14}C i redukcję danych, napisanie tekstu i prezentację wyników graficznych i tabelarycznych oraz przygotowanie odpowiedzi na komentarze recenzentów.

W trzeciej publikacji, zatytułowanej „Oznaczanie zawartości radiowęglu w mieszkach paliw ciekłych metodą akceleratorowej spektrometrii mas i zliczania scyntylacji cieczy w Laboratorium ^{14}C i Spektrometrii Mas w Gliwicach”, mgr Baranyika i inni autorzy zbadali oznaczanie zawartości radiowęglu (^{14}C) w różnych mieszkach paliw ciekłych przy użyciu dwóch podstawowych metod, tj. akceleratorowej spektrometrii mas (AMS) i zliczania scyntylacji cieczy (LSC). Badanie miało na celu poprawę dokładności pomiaru biokomponentów w paliwach, co staje się coraz ważniejsze w kontekście redukcji emisji CO_2 . W publikacji wykorzystano istniejące techniki przygotowania próbek do dokładnej oceny zawartości biowęglu w mieszkach hydorafinowanego oleju roślinnego (HVO) i próbki oleju napędowego niezawierającego ^{14}C . Wykazano silną korelację między wynikami AMS i LSC, co wskazuje na ich wysoką powtarzalność.

W ostatniej części raportu doktorskiego mgr inż. Baranyika przedstawił krótkie podsumowanie swojej pracy nad „projektem doktorskim” (powinno być raczej rozprawą doktorską) oraz ogólne wnioski z przeprowadzonych badań.

Edycja i uwagi techniczne

Jednostki SI powinny być stosowane w całej rozprawie doktorskiej (np. temperatura powinna być podawana w K, itp.);

W tekście stwierdzono drobne błędy ortograficzne/w pisowni (np. na str. 10 jest „... bio-oil samples by Mlni Carbon...”, powinno być „... bio-oil samples by Mini Carbon...”;

Wszystkie symbole użyte we wzorach powinny być zdefiniowane (tj. wzór na obliczenie zawartości węgla biogenego na str. 17).

Podsumowanie i wnioski

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Jean Baptiste Baranyika'i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Na podstawie przeprowadzonych badań i analiz, doktorant osiągnął założone cele rozprawy.

Uzyskane wyniki mają wysoką wartość naukową i poznawczą. Kandydat wykazał się dobrą umiejętnością formułowania problemów naukowych, prowadzenia badań i analizy ich wyników. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest mieści się w ramach dyscypliny naukowej nauk o Ziemi i środowisku.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Jean Baptiste Baranyika'i pt. „Zastosowanie metod izotopowych do oznaczania biokomponentów w paliwach ciekłych” w pełni spełnia warunki ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z lipca 2018 roku. Niniejszym przedstawiam Radzie Dyscypliny Nauk o Ziemi i Środowisku Politechniki Śląskiej rekomendację w sprawie dopuszczenia do obrony doktorskiej mgr inż. Jean Baptiste Baranyika'i.

[podpis odrębny nieczytelny] Adam Marcin Smoliński

Elektronicznie podpisany przez Adama Marcina Smolińskiego

Data: 2024.12.05, 21:25:21 +01'00'

Ja, Małgorzata Sokołowska, tłumacz przysięgły języka angielskiego w Gliwicach, nr wpisu na listę tłumaczy przysięgłych TP/1509/05. Poświadczam zgodność niniejszego tłumaczenia z okazanym mi oryginałem sporządzonym w języku angielskim. Gliwice, dnia 31 grudnia 2024 r. Repertorium nr 764/2024.

TŁUMACZ PRZYSIĘGŁY
JĘZYKA ANGIELSKIEGO
Małgorzata Sokołowska
mgr Małgorzata Sokołowska

