

Wrocław 27.04.2021

Dr hab. inż. Wojciech Golimowski, prof. UEW

## RECENZJA

rozprawa doktorska pt.

**„Otrzymywanie bioproduktów z olejów roślinnych w układzie reaktora przepływowego wspomaganego energią mikrofalową”**

Pani mgr inż. Beaty Edyty Narowskiej

### 1. Wstęp

Zapotrzebowanie na nośniki energii oraz obawy o wyczerpujące się zasoby złóż mineralnych są powodem podejmowanych badań w kierunku opracowywania odnawialnych źródeł energii. Produkcja biopaliw z olejów roślinnych jest jedną z ważniejszych gałęzi przemysłu energetycznego, stanowi alternatywne źródło paliw dla silników spalinowych, powszechnie stosowanych do napędu pojazdów użytkowanych w życiu codziennym ludzi. Przedłożona do recenzji praca jest dowodem podjęcia próby rozwiązania problemu efektywnego wytwarzania biopaliw z olejów roślinnych. Na skalę przemysłową biopaliwa otrzymywane są w wyniku reakcji transestryfikacji olejów roślinnych za pomocą zasadowych katalizatorów homogenicznych. Paliwa, zanieczyszczone m.in. resztkami katalizatora, poddawane są procesom rafinacyjnym, co zwiększa koszty ich wytwarzania i powoduje powstawanie odpadów. Zastosowane w pracy metody, poddane eksperymentalnej weryfikacji skuteczności, są bez wątpienia istotnym wkładem w rozwój nauki w dyscyplinie inżynierii chemicznej.

### 2. Ocena formalna pracy

Recenzowana praca liczy 134 strony formatu A4 tekstu, tabel i rysunków, w języku polskim. Zgodnie z numeracją, podzielona została na 13 równoważnych rozdziałów. Pierwsze sześć rozdziałów stanowi podsumowanie aktualnego stanu wiedzy. Doktorantka bardzo dokładnie podsumowała wszystkie elementy stanowiące podstawę zagadnienia badawczego, wskazując na braki wiedzy, których uzupełnienia się podjęła. Rozdział siódmy zawiera sformułowany cel pracy z uzasadnieniem. W rozdziale ósmym charakteryzuje materiały użyte w badaniach i opisuje jakimi metodami się posługiwała podczas wykonywania eksperymentu oraz oceny jego efektów. Największy, a zarazem najbardziej istotny rozdział w pracy, to wyniki i ich dyskusja. Praca kończy się Wnioskami oraz spisami: rysunków, tabel i literatury.

Praca jest napisana poprawnym i zrozumiałym językiem. Pod względem gramatycznym, stylistycznym i edytorskim nie posiada istotnych wad. Autorka używa sporadycznie skrótów myślowych oraz mowy potocznej np. na str. 61: „...olej roślinny o jakości spożywczej...” czy „... wszystkie chemikalia...”. Tego rodzaju sformułowań należy unikać, szczególnie podczas przygotowania materiału do opublikowania. W pracy używano przemiennie nazwę próby estrów metylowych oleju kukurydzianego KOME/COME.

Analiza stanu wiedzy zawiera dużą ilość wartościowych informacji, co dowodzi dobrej orientacji w obszarze prowadzonych badań. Wyjaśnienia wymagają pewne nieścisłości. Na stronie 11, na rysunku 1-2, przedstawiono producentów roślin oleistych, dlaczego nie wyszczególniono Unii Europejskiej? Ponadto pod rysunkiem zapisano takie zdanie: „Brazylia jest największym producentem soi, zaś Chiny – oleju sojowego”, to znaczy, że Brazylia produkuje surowiec dla chińskiej gospodarki? Na stronie 22 odniesiono się do wyników badań parametrów biopaliw i oleju napędowego Jaskólskiego i in. Olej napędowy jest produktem znormalizowanym, dlaczego nie poddano tej tabeli odpowiedniej krytyce?

Na uznanie zasługuje duża ilość zacytowanych prac badawczych, w tym prac autorskich. Autorka przygotowując rozprawę przeanalizowała 320 dokumentów, które w większości stanowią oryginalne prace badawcze o zasięgu międzynarodowym. Przedstawiła dokładnie rynek surowca, biopaliw, opisała metody chemicznego przekształcenia olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych na estry, wyszczególniła rolę katalizatorów oraz uzasadniła zastosowanie węgla aktywnego, wspomagającego proces reakcji i odniosła się do sposobów termicznego wsparcia reakcji transestryfikacji.

Doktorantka przedstawiła dużą ilość efektów swojej pracy w syntetycznym skrócie, co powoduje trudności w zrozumieniu całego eksperymentu. Praca ma charakter wyłącznie doświadczalny, jednak dla zwiększenia czytelności pracy, powinny zostać postawione hipotezy, a w wyniku ich confirmacji powstać wnioski. Autorka skupiła się głównie na przedstawieniu rezultatów otrzymanych wyników dużego i wielowątkowego eksperymentu. Dla tak rozbudowanego doświadczenia warto przedstawić w formie graficznej plan całej pracy.

Ilustracje oraz tabele w pracy są czytelne. Porównywane wyniki przedstawiono na wykresach słupkowych, dane jakościowe w tabelach. Wyjaśnienia wymagają rysunki 9-8 i 9-9, czy w tych przypadkach podczas procesu zmieniał się udział katalizatora? Podobną wątpliwość mam w przypadku rysunku 9-14, czy numery cyklu są zmiennymi czy przypadkami? Sądzę, że warto stosować w tych przypadkach wykresy słupkowe.

Reasumując, pod względem formalnym praca jest wykonana prawidłowo. Zawiera wszystkie elementy, pozwalające uznać tę pracę za rozprawę naukową. Układ pracy jest poprawny. Zawarte informacje w całości są spójne z tematem pracy oraz korespondują ze sobą. Praca jest napisana bardzo syntetycznie, zawiera wyłącznie istotne i wartościowe informacje. Omówienie wyników wraz z dyskusją jest największym rozdziałem i najbardziej wartościowym. Przedstawione wyniki badań są zaprezentowane w większości poprawnie. Ilustracje i tabele są czytelne, opisane w sposób prawidłowy.

### **3. Ocena merytoryczna pracy**

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Beaty Narowskiej jest bez wątpienia oryginalną pracą badawczą, zawierającą elementy nowości. Stanowi zwarte tematycznie opracowanie, dotyczące obszaru metod otrzymywania biodiesla. Wykorzystanie mikrofal w procesach produkcyjnych jest przedmiotem wielu aktualnie wykonywanych badań naukowych. Zastosowanie węgla aktywnego do otrzymywania biopaliw, którego właściwości są w centrum uwagi wielu badaczy, jest bez wątpienia elementem nowym. Doktorantka włożyła dużo pracy w analizę wielu metod otrzymywania biopaliw z olejów roślinnych, co spowodowało, że praca wykracza poza tak sformułowany tytuł rozprawy. Tytuł rozprawy o brzmieniu „Otrzymywanie bioproduktów z oleju roślinnego w układzie reaktora przepływowego wspomaganego energią mikrofalową” w pełni nie odpowiada treści przedstawionej rozprawy. Jakość produktów, powstałych w wyniku wykonanych eksperymentów, była analizowana w odniesieniu do normy EN 14214 (Europejska norma jakości biodiesla). Dlaczego w tytule nie użyto biodiesla zamiast bioproduktów? Doświadczenie obejmowało zarówno periodyczną reakcję transestryfikacji, wykorzystującą konwencjonalne metody ogrzewania oraz wykonywaną w reaktorze przepływowym, wspomaganym energią mikrofalową. Czy w tytule nie warto zawrzeć porównanie wydajności produkcji i jakości biopaliw otrzymywanych za pomocą przepływowego reaktora mikrofalowego względem konwencjonalnych metod?

Analiza stanu wiedzy pod względem merytorycznym została poprawnie wykonana. Opisano surowce ze wskazaniem rynku, właściwości i źródeł otrzymywania. Zdefiniowano słowo biodiesel, podkreślając znaczenie biopaliw w gospodarce. Dokonano opisu metod transestryfikacji, ze wskazaniem czynników mających wpływ na jej przebieg. Przedstawiono rolę katalizatorów w reakcji transestryfikacji, analizując słabe i silne strony. Uzasadniono zastosowanie węgla aktywnego, podkreślając jego właściwości mogące wpłynąć na poprawę procesu transestryfikacji. Przedstawiono przewagę ogrzewania mikrofalowego względem konwencjonalnego, wskazując na korzyść przenikania energii cieplnej względem

równomiernego ogrzewania w całej objętości substratu. Analiza stanu wiedzy stanowi spójną całość i jest w pełni uzupełnieniem teoretycznym obszaru zrealizowanych przez Doktorantkę badań.

Jednym z ważniejszych etapów pracy jest postawienie odpowiedniego celu, którego osiągnięcie wymaga wykonania czynności eksperymentalnych. W tej pracy za cel przyjęto otrzymanie estrów metylowych olejów roślinnych w wyniku reakcji transestryfikacji wspomaganej energią mikrofalową. Zgodzę się z uzasadnieniem, że ma to być alternatywna metoda otrzymywania biodiesla do obecnie stosowanych. Za element nowości Doktorantka wskazała zastosowanie katalizatorów węglowych, uzasadniając ten wybór. Zaobserwowałem pewną niespójność w opisie, co wymaga wyjaśnienia: Czy węgiel aktywny jest uznany w tym przypadku za katalizator czy za nośnik katalizatora? W dalszej części pracy przedstawiono zakres badań. Przy tak obszernej pracy uważam, że cel pracy jest sformułowany nieprawidłowo, analogicznie jak tytuł. Doktorantka nie ograniczyła się do wykonania jednego doświadczenia, tylko przeanalizowała wiele zmiennych. Brakuje czytelnego schematu doświadczenia oraz uzasadnienia dlaczego wykonano reakcje transestryfikacji metodami konwencjonalnymi. Proszę wyjaśnić - dlaczego cel pracy jest ograniczony tylko do jej niewielkiego fragmentu?

W części metodycznej pracy przedstawiono surowiec użyty do eksperymentu. Olej rzepakowy był olejem rafinowanym, natomiast pozostałe oleje? Co prawda w pracy zawarto nazwy handlowe i producentów oleju, niemniej uważam, że brakuje ogólnej charakterystyki tych olejów. Prosiłbym o uzasadnienie badań z wykorzystaniem oleju z oliwek, który nie jest wykorzystywany do produkcji biopaliw na skalę przemysłową. Dobór parametrów determinujących jakość produktów poreakcyjnych jest uzasadniony za wyjątkiem CFPP. Wiadomo, że temperatura zablokowania zimnego filtra jest silnie skorelowana z ilością nasyconych kwasów tłuszczowych, które na skutek wytrącania się blokują filtr. Proszę uzasadnić potrzebę wykonania tej analizy. Opisując metodykę przygotowania katalizatora zasadowego na węglu aktywnym modyfikowanym użyto mało precyzyjnego określenia czasu: „suszenie węgla odbywało się przez noc”. Trudno stwierdzić czy to było kilka godzin czy kilkanaście, bez podania pory roku. Sposób prezentacji stanowiska do reakcji transestryfikacji, wspomaganej ogrzewaniem mikrofalowym, wymaga doprecyzowania. W pracy zamieszczono zdjęcie stanowiska, na którym podpisano podstawowe elementy maszynowe, natomiast nie przedstawiono budowy samego reaktora, co jest bardziej istotnym elementem metodycznym. Ocenę wydajności produkcji biodiesla obliczono z bilansu masowego fazy estrowej do masy

oleju, użytego do doświadczenia. Otrzymane produkty różniły się znacząco ilością FAME w fazie estrowej, dlaczego nie skorygowano wyników wydajności produkcji? Analizując wyniki badań można stwierdzić, że ilość FAME w produktach, w niektórych przypadkach, jest mniejsza niż 90%, co istotnie przełoży się na rzeczywistą wydajność reakcji.

Rozdział poświęcony wynikom badań i dyskusji zaczyna się od przedstawienia charakterystyki materiałów użytych do doświadczenia. Dla lepszej czytelności pracy proponuję podrozdziały 9.1 i 9.2 przenieść do części metodycznej pracy. Doświadczenie było wykonywane przy użyciu czterech rodzajów olejów roślinnych. W jednym przypadku nie podano parametrów jakościowych estrów oliwy z oliwek, dokładnie w tabeli 9-14, dlaczego? Analiza wyników, ze względu na zmienną formę ich prezentowania, jest utrudniona. Proces transtryfikacji heterogenicznej przedstawiono na wykresach liniowych, prezentując zależność wydajności oraz zmianę parametrów fizycznych od udziału katalizatora. Wykres wykonano w odniesieniu do trzech punktów pomiarowych bez wstawienia wyraźnej linii trendu. Proszę uzasadnić, dlaczego przyjęto taką formę prezentacji danych? Na stronie 93 jest rysunek 9-14, przedstawiający zmianę wydajności procesu w kolejnych cyklach produkcji. Dlaczego w dwóch przypadkach przedstawiono 5 cykli, w pozostałych 3 cykle, a w tabeli 9-21 tylko zaprezentowano jakość produktu z pierwszych dwóch cykli?

W przyjętej strukturze doświadczenia za zmienne niezależne przyjęto sposób ogrzewania substratów podczas reakcji transestryfikacji oraz rodzaj i sposób użycia katalizatorów, wspomagających reakcję chemiczną. Odnoszę wrażenie, że opisane badania nie stanowią w pełni całego cyklu badawczego. Brakuje wyników badań procesu transestryfikacji przy użyciu reaktora mikrofalowego z zastosowaniem katalizatorów heterogenicznych. Czy celowo nie wykonano tej części eksperymentu, czy z powodów technicznych nie było to możliwe? Tak rozbudowany eksperyment jest źródłem dużej ilości danych zależnych od siebie, bez wątpienia brakuje analizy statystycznej. Nie można stwierdzić, czy uzyskane wnioski są wynikiem zaobserwowanych zjawisk bez ich statystycznego potwierdzenia.

#### **4. Podsumowanie**

Rozprawa doktorska w karierze każdego naukowca oraz w myśl przepisów prawa jest początkiem kariery naukowej. Pani mgr inż. Beata, Edyta Narowska w swojej pracy doktorskiej podjęła się problemu produkcji biopaliw stosując nową, autorską metodę ich otrzymywania. Poprawnie zaprojektowała badania eksperymentalne, wykonała analizę jakościową zgodnie z przyjętymi standardami. Uzasadnienie podjętej pracy empirycznej wynikało z bardzo dobrego

rozeznania literaturowego w obszarze tłuszczów, biopaliw i inżynierii chemicznej. Należy podkreślić duże zaangażowanie w wykonanie rozbudowanego eksperymentu. Wyniki stanowią bazę danych do wykonania bardzo dobrego podsumowania i krytycznej oceny aktualnie stosowanych metod produkcji biopaliw. Moim zdaniem po uzupełnieniu pracy o przedstawione uwagi, Pani Beata Narowska powinna tę pracę opublikować w całości w postaci monotematycznego opracowania nt. otrzymywania biopaliw. Tak duża ilość danych, otrzymanych wg. porównywalnych metod analitycznych daje możliwości wytłumaczenia wielu zjawisk zachodzących w produkcji biopaliw. Moim zdaniem będzie to wartościowe opracowanie, często przywoływane przez naukowców, wykonujących badania w obszarze otrzymywania biopaliw.

## **5. Wniosek końcowy**

Na podstawie przedłożonej do oceny rozprawę doktorską pt. „Otrzymywanie bioproduktów z olejów roślinnych w układzie reaktora przepływowego wspomaganego energią mikrofalową” stwierdzam, że Pani mgr inż. Beata Edyta Narowska spełnia wymagania stawiane w Ustawie 595 z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r. poz. 882 ze zm.) oraz Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 26 września 2016r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzenia czynności w przewodach doktorskich i habilitacyjnych oraz w postępowaniu o nadanie tytułu naukowego (Dz. U. z 2016 r. poz. 1586). Recenzowana praca stanowi istotny wkład w rozwój dyscypliny naukowej – inżynierii chemicznej w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych.

Oceniając całokształt pracy, jej wielowątkowość, szerokie ujęcie omawianego zagadnienia, wartość naukową jak i aplikacyjną wnioskuję do Rady Naukowej Inżynierii Chemicznej o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

Stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Beaty, Edyty Narowskiej spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynierii Chemicznej Politechniki Wrocławskiej wniosek o dopuszczenie Pani mgr inż. Beaty, Edyty Narowskiej do dalszego etapu przewodu doktorskiego.



Dr hab. inż. Wojciech Golimowski, prof. UE