Prof. dr hab. Mieczysław Kozłowski
Zakład Technologii Chemicznej
Wydział Chemii UAM
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań
tel. 61-829-1664

Poznań 20.05.2021 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Beaty Narowskiej zatytułowanej:
"Otrzymywanie bioproduktów z olejów roślinnych w układzie reaktora przepływowego wspomaganego energią mikrofal"

Biopaliwa oraz metody ich produkcji cieszą się w ostatnim czasie dużym zainteresowaniem zarówno przemysłowców, jak i świata nauki. Jednym z takich biopaliw, o ogromnym znaczeniu użytkowym, jest biodiesel, który na skalę przemysłową produkuje się głównie metodą transestryfikacji olejów roślinnych alkoholem (zazwyczaj metanolem). W procesie tym szeroko wykorzystuje się katalizatory homogeniczne (głównie zasadowe). Pomimo iż katalizatory te są tanie i stosunkowo aktywne we wspomnianej reakcji, ich użycie może poważnie zagrażać środowisku. Wadę tę można wyeliminować prowadząc reakcję transestryfikacji w obecności stałych katalizatorów (w układzie heterogenicznym), których stosowanie pozwala na uproszczenie etapów separacji i oczyszczania produktów, a także na obniżenie ilości wytwarzanych odpadów. Ze względu na przedstawione powyżej fakty, poszukiwanie nowych, heterogenicznych układów katalizujących proces transestryfikacji uznać należy za celowe i uzasadnione. Dlatego praca doktorska mgr inż. Beaty Narowskiej, która traktuje o zastosowaniu katalizatorów węglowych oraz o wykorzystaniu ogrzewania mikrofalowego w procesie otrzymywania biodiesla, wydaje się być krokiem we właściwym kierunku.

Zasadniczym celem recenzowanej pracy była preparatyka i charakterystyka nowych katalizatorów węglowych oraz próba ich wykorzystania w procesie transestryfikacji wybranych olejów roślinnych. Ponadto Autorka przeprowadziła szczegółową analizę uzyskanych produktów pod kątem ich przydatności w roli biopaliwa dla silników wysokoprężnych. Porównując właściwości biodiesla otrzymanego przy zastosowaniu ogrzewania konwencjonalnego oraz mikrofalowego, określiła możliwości wykorzystania tego

Collegium Chemicum, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
tel. +48 61 829 15 53, +48 61 829 15 61, +48 61 829 15 64, fax +48 61 829 15 53
depchem@amu.edu.pl
www.chemia.amu.edu.pl

drugiego sposobu ogrzewania w procesie produkcji bioproduktów. Można zatem stwierdzić, iż tematyka rozprawy doktorskiej mgr inż. Beaty Narowskiej jest bardzo aktualna i zgodna z trendami prezentowanymi w światowej literaturze przedmiotu, a wyniki uzyskane w trakcie jej realizacji mogą mieć duże znaczenie praktyczne. Ponadto recenzowana rozprawa zawiera obszerny i interesujący materiał doświadczalny, który wraz z jego interpretacją wnosi istotny wkład do badań nad biopaliwami i metodami ich otrzymywania.

Układ pracy mgr inż. Beaty Narowskiej jest klasyczny. Na początku pracy Autorka umieściła *"Indeks skrótów"*, po czym następuje *"Streszczenie"* (w języku polskim i angielskim), które dobrze ilustruje doniosłość podjętej tematyki. Dalej pojawia się część literaturowa, która została napisana jasnym i zwięzłym językiem i stanowi dobre nawiązanie do pozostałych rozdziałów oraz realizowanej przez Autorkę problematyki. W tej części pracy znalazły się najważniejsze informacje na temat olejów roślinnych, biodiesla i metod jego produkcji oraz katalizatorów stosowanych w procesie transestryfikacji triglicerydów. Dużo uwagi Doktorantka poświęciła węglom aktywnym, ich charakterystyce i metodom ich otrzymywania, a także wykorzystaniu promieniowania mikrofalowego w preparatyce biodiesla. Praca jest bogato ilustrowana rysunkami i tabelami, co zdecydowanie ułatwia zrozumienie omawianych zagadnień. Literatura dotycząca opracowywanych zagadnień została bardzo precyzyjnie wyselekcjonowana, dobrze opracowana, a w dalszej części pracy wykorzystana w interpretacji uzyskanych przez Autorkę wyników. Mgr inż. Beata Narowska przytacza dużą ilość 320 pozycji literaturowych, które na końcu pracy zostały starannie zebrane, łącznie z numerem DOI, co jest raczej rzadko praktykowane w rozprawach doktorskich, a dzięki czemu przegląd cytowanych prac jest bardzo ułatwiony.

Niestety, przegląd literatury jest moim zdaniem niekompletny. Brakuje doniesień literaturowych dotyczących podstawowego zagadnienia, którym zajmowała się Doktorantka, a mianowicie zastosowania katalizatorów węglowych w procesie transestryfikacji olejów roślinnych. Co prawda kilka prac z tego zakresu Autorka cytuje podczas omawiania swoich wyników, jednakże systematyczne zestawienie osiągnięć innych autorów powinno się znaleźć w części literaturowej. Analiza doniesień literaturowych związanych z tematyką pracy powinna wyraźnie wskazywać, co w danej dziedzinie zostało już zrobione, a co jeszcze nie było badane. Jasne określenie obszarów niezbadanych powinno być przesłanką do dalszych badań i do sformułowania celu pracy, gdyż tylko wtedy praca będzie nosiła znamiona nowości naukowej. Zaprezentowany *"Cel i zakres pracy"*, który jest krótki i pobieżny, raczej nie dostarcza informacji, dlaczego Autorka zdecydowała się na prowadzenie badań w podanym zakresie i na ile proponowana tematyka jest nowa. Co prawda Doktorantka pisze: *"Element nowości realizowanych badań mają stanowić również*

Collegium Chemicum, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
tel. +48 61 829 15 53, +48 61 829 15 63, +48 61 829 15 64, fax +48 61 829 15 55
depchem@amu.edu.pl
www.chemia.amu.edu.pl

katalizatory węglowe, które nie były dotąd badane w reakcji transestryfikacji", jednakże stwierdzenie to jest nieprawdziwe, gdyż istnieją prace dotyczące powyższego zagadnienia, a niektóre z nich, jak już wspomniałem, są nawet przez Autorkę cytowane. Brak omówienia tych prac w części literaturowej powoduje, iż czytelnikowi raczej trudno zweryfikować, czy realizowana praca posiada znamiona nowości, czy też nie.

Kolejnym elementem recenzowanej rozprawy jest część doświadczalna, która składa się z dwóch głównych rozdziałów zatytułowanych odpowiednio: *"Materiały i metody"* oraz *"Wyniki i dyskusja"*. W pierwszym z ww. rozdziałów Autorka przedstawiła szczegółowe opisy procedur stosowanych w pracy. Należy podkreślić, iż procedury te zostały dobrane bardzo trafnie. Do swych badań Autorka wyselekcjonowała cztery różne oleje jadalne, które poddała transestryfikacji metanolem w dwóch układach reakcyjnych: z ogrzewaniem konwencjonalnym oraz z ogrzewaniem za pomocą mikrofal. Stosując ogrzewanie konwencjonalne przetestowała katalizatory homogeniczne (KOH, CH_3ONa i enzym lipazę Eversa Transform 2.0) oraz katalizatory heterogeniczne (KOH i enzym naniesione na węgiel aktywny surowy, a także modyfikowany kwasem siarkowym). W przypadku ogrzewania mikrofalowego testowano jedynie ww. katalizatory homogeniczne. Ta część pracy zawiera także opis technik analitycznych wykorzystywanych do charakterystyki uzyskanych preparatów. Autorka zastosowała w swej pracy nowoczesne metody badawcze, których dobór jest jak najbardziej adekwatny do realizacji zamierzonego celu. Na podkreślanie zasługuje fakt, że realizacja omawianej rozprawy wymagała bardzo dużego nakładu pracy, tym bardziej iż niektóre procesy powtarzane były kilkukrotnie przy zastosowaniu różnych warunków, takich jak: temperatura, stosunek reagentów, udział katalizatora oraz czas reakcji.

Niestety, ta część rozprawy zawiera kilka błędów i niejasności. I tak opis preparatyki katalizatorów KOH/WA i KOH/WA-H_2SO_4 nie zawiera informacji na temat ilości fazy czynnej naniesionej na węgle aktywne. Co prawda w dalszej części pracy odnajdujemy dane dotyczące zawartości potasu w badanych katalizatorach, jednakże to nie to samo, tym bardziej że węgiel wyjściowy też zawiera pewne ilości potasu. Informacja o zawartości KOH jest bardzo istotna, gdyż aktywność katalizatora w danej reakcji zależy nie tylko od ilości katalizatora, lecz także od zawartości fazy aktywnej. Dalej, podrozdział zatytułowany: *"Katalizator zasadowy osadzony na węglu aktywnym modyfikowanym H_2SO_4"* zawiera opis preparatyki nie tyle całego katalizatora, lecz samego nośnika. W przypadku opisu transestryfikacji z udziałem heterogenicznego katalizatora zasadowego brakuje informacji na temat sposobu oddzielania katalizatora od mieszaniny poreakcyjnej. Z kolei w opisie transestryfikacji z udziałem homogenicznego katalizatora

Collegium Chemicum, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
tel. +48 61 829 15 53, +48 61 829 15 63, +48 61 829 15 64, fax +48 61 829 15 55
depchem@amu.edu.pl
www.chemia.amu.edu.pl

enzymatycznego znajdujemy zdanie: *"mieszaninę reakcyjną przesączono i EvTr/WA ponownie wykorzystano w kolejnych reakcjach"*, co jednak sugeruje transestryfikację heterogeniczną. Podobnie, niejasne jest jak w trakcie transestryfikacji prowadzonej metodą ciągłą można było dodawać metanol *"w czterech równych porcjach w odstępie dwóch godzin"* (str. 67). Czy to oznacza, że metanol nie był dozowany w sposób ciągły?

Uzyskane rezultaty, łącznie z ich szczegółowym omówieniem zostały zaprezentowane w następnym rozdziale zatytułowanym *"Wyniki i dyskusja"*. W początkowej fazie pracy Autorka skupiła się na dobraniu optymalnych warunków transestryfikacji. Na podstawie wielu eksperymentów z udziałem trzech różnych węgli aktywnych ustaliła, że w przypadku prowadzenia procesu w układzie heterogenicznym najlepszym nośnikiem jest węgiel NoviCarbon i ten węgiel był konsekwentnie stosowany w dalszej części pracy. Szkoda tylko, że o tych badaniach dowiadujemy się dopiero podczas omawiania wyników, natomiast w podrozdziale *"Stosowane surowce i odczynniki chemiczne"* jest wzmianka tylko o jednym węglu. W przypadku homogenicznej transestryfikacji enzymatycznej Doktorantka stwierdziła, że optymalny udział katalizatora wynosi 5%, natomiast najlepszy czas reakcji to 24 h, ponieważ przy tych parametrach reakcji uzyskano biodiesel o najwyższej zawartości estrów metylowych. Eksperymenty z udziałem homogenicznych katalizatorów zasadowych (KOH, CH_3ONa) były prowadzone w warunkach przemysłowej produkcji biodiesla. Ponieważ jest to proces dobrze znany i zbadany, dlatego ta część pracy raczej nie dostarczyła nowych wyników, jednakże posłużyła jako odniesienie dla dalszej części pracy, tzn. transestryfikacji heterogenicznej, a także z udziałem ogrzewania mikrofalowego. Właśnie ta dalsza część jest zdecydowanie bardziej ciekawa i dostarcza najwięcej elementów nowości. Jest to konsekwencją faktu, iż prac dotyczących otrzymywania biodiesla przy zastosowaniu fazy alkalicznej lub lipazy naniesionej na węgiel aktywny jest niewiele, natomiast badania z udziałem węgla aktywnego modyfikowanego kwasem siarkowym nie były jak dotąd prowadzone w ogóle. Szkoda tylko, że Autorka nie zdecydowała się na rozszerzenie swoich badań o proces transestryfikacji z udziałem heterogenicznych katalizatorów węglowych prowadzony przy zastosowaniu ogrzewania mikrofalowego. W tym przypadku można by się spodziewać najciekawszych wyników, tym bardziej że podobne pomiary wykonała stosując ogrzewanie konwencjonalne, a zatem miała by dobrą bazę porównawczą.

Analizując wyniki uzyskane przez mgr inż. Beatę Narowską, zauważyć można, że powtórzenie procesu transestryfikacji z zastosowaniem używanego katalizatora heterogenicznego (II cykl) prowadzi w niektórych przypadkach do wyższych wydajności biodiesla aniżeli prowadzenie reakcji na katalizatorze świeżym (I cykl). Można to zaobserwować na Rys. 9-8, Rys. 9-11 oraz Rys. 9-14. Jest to dość zaskakujące, ponieważ w trakcie

Collegium Chemicum, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
tel. +48 61 829 15 53, +48 61 829 15 63, +48 61 829 15 64, fax +48 61 829 15 55
depchem@amu.edu.pl
www.chemia.amu.edu.pl

reakcji katalizator zazwyczaj traci swoje właściwości katalityczne np. w wyniku wymywania fazy aktywnej. Co prawda Autorka podaje wyjaśnienie tego zjawiska, ale dotyczy ono tylko katalizatora z naniesioną lipazą. Jak można wytłumaczyć ten fakt w przypadku użycia katalizatora węglowego z osadzonym KOH?.

Podsumowując tę część rozprawy chciałbym podkreślić, iż dyskusja wyników została przeprowadzona w sposób bardzo rzetelny, z uwzględnieniem właściwie dobranej literatury przedmiotu, a całość czyta się z przyjemnością. Wyniki zostały zaprezentowane w formie starannie przygotowanych tabel, wykresów, zdjęć mikroskopowych itp., dzięki czemu praca robi ogólnie dobre wrażenie. Dobrym pomysłem było wprowadzenie rozdziałów z podsumowaniem cząstkowym – pierwszego, dotyczącego rezultatów prac z udziałem ogrzewania konwencjonalnego, oraz drugiego, dotyczącego transestryfikacji prowadzonej przy zastosowaniu ogrzewania mikrofalowego.

Ostateczne podsumowanie uzyskanych wyników Autorka formułuje w rozdziale 10, zatytułowanym *"Wnioski"*. Do najważniejszych osiągnięć pracy można zaliczyć m.in. wykazanie, że zastosowanie ogrzewania mikrofalowego w transestryfikacji olei roślinnych jest dobrą alternatywą dla konwencjonalnego ogrzewania, stosowanego obecnie w przemysłowej produkcji biodiesla. Przeprowadzone badania dowiodły ponadto, że ogrzewanie mikrofalowe powoduje znaczne skrócenie czasu transestryfikacji (144 razy w przypadku stosowania lipazy i 48 razy przy zastosowaniu KOH w roli katalizatora). Istotnym osiągnięciem było także wykazanie, iż katalizator heterogeniczny spreparowany na bazie węgla aktywnego może być dobrym zamiennikiem dla obecnie używanych przemysłowych katalizatorów homogenicznych. Można zatem stwierdzić, iż uzyskane wyniki mogą mieć duże znaczenie praktyczne, a ponadto znacząco poszerzają wiedzę związaną z tematyką produkcji biodiesla.

Oprócz przedstawienia mocnych stron rozprawy doktorskiej, recenzent ma niestety także przykry obowiązek wskazania różnych niedokładności, błędnych sformułowań, niejasności i błędów, czy też fragmentów o charakterze polemicznym. Swoje uwagi krytyczne dotyczące poszczególnych części dysertacji przedstawiłem już wcześniej, natomiast w tym miejscu podaję pozostałe "uchybienia".

W tekście występują tzw. "literówki" i inne drobne błędy tego typu, jednakże nie zamierzam się na nich skupiać, gdyż ich wpływ na jakość pracy jest nieznaczny. Pewne moje zastrzeżenia budzi natomiast strona edytorska pracy. Można odnieść wrażenie, że rozprawa została napisana w dużym pośpiechu, bez zachowania należytej staranności i korekty tekstu. Już sam tytuł na pierwszej stronie wygląda nieestetycznie, co jest konsekwencją złego formatowania (zwykłe centrowanie tekstu dałoby zdecydowanie lepszy efekt). Także tabele dzielone pomiędzy dwie strony nie robią dobrego wrażenia. Informacja

Collegium Chemicum, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
tel. +48 61 829 15 53, +48 61 829 15 63, +48 61 829 15 64, fax +48 61 829 15 55
depchem@amu.edu.pl
www.chemia.amu.edu.pl

umieszczona pod Tab. 9-6 powinna znaleźć się pod tabelą z wynikami analizy technicznej, a nie elementarnej. Także podpisy pod Tab. 9-4 i 9-5 są błędne (pory o rozmiarach 2-50 nm nie są zaliczane do mikroporów). Na stronie 73 znajdujemy sformułowanie: *"zdjęcie spod transmisyjnego mikroskopu elektronowego"*, które jest dość niezręczne. Omówienie wyników przedstawione na stronach 76 i 77 nie znajduje odzwierciedlenia w wartościach podanych na Rys. 9-4. Na początku *"Spisu rysunków"* na stronie 111 pojawia się zdanie: *"Błąd! Nie zdefiniowano zakładki"*, natomiast odnośnik literaturowy nr 2 nie zawiera nazwy czasopisma/wydawnictwa. Autorka, pisząc o estrach metylowych oleju kukurydzianego, raz oznacza je jako *"KOME"*, a w innym miejscu jako *"COME"*. Pewne skróty są z kolei podawane w ogóle bez wyjaśnienia, np. *"BF5"* czy *"BP"* (strona 91). Mechanizm transestryfikacji podany na stronie 37 zawiera błąd (w ostatnim wzorze powinno być OH). Na stronie 5 Autorka pisze o: *"transestryfikacji wyższych kwasów tłuszczowych"* (powinno być olejów roślinnych lub estryfikacji kwasów). W pracy pojawiają się określenia typu: związek "jednonasycony" (strona 13) lub "wielonasycony" (strona 23), a powinno być: nienasycony. Błędna jest definicja FAME na stronie 20 (powinno być FAME – fatty acid methyl ester). Brak szczegółowej korekty tekstu powoduje, iż pewne fragmenty się powtarzają, np. na stronie 29 Autorka pisze: *"Na efektywny przebieg procesu transestryfikacji wpływ mają następujące czynniki: obecność wody i wolnych kwasów tłuszczowych ..."*, a już w następnym zdaniu: *"Takie parametry oleju jak: zawartość wody, wolnych kwasów tłuszczowych i fosfolipidów znacząco wpływają na przebieg transestryfikacji"*. Podobnie na stronie 32 znajdujemy zdanie: *"Metoda otrzymywania biodiesla z zastosowaniem homogenicznych katalizatorów jest związana z wysokimi kosztami oczyszczania powstałych produktów oraz z generowaniem znacznej ilości odpadów [106]"* i prawie identyczne zdanie na stronie 38: *"Dodatkowo ten sposób otrzymywania biodiesla jest związany z wysokimi kosztami oczyszczania powstałych produktów, a także generuje znaczną ilość odpadów [106]"*.

Przedstawione powyżej błędy należałoby raczej nazwać pomyłkami, które co prawda psują estetykę prezentowanej pracy, jednakże nie umniejszają znacząco jej wartości naukowej i poznawczej. Chciałbym zaznaczyć, iż cel pracy został osiągnięty, a szeroki zakres przeprowadzonych badań oraz szczegółowa dyskusja uzyskanych wyników wywierają bardzo korzystne wrażenie i świadczą o dobrym przygotowaniu Autorki do prowadzenia pracy naukowej. Podjęty temat był ambitny, praca zawiera istotne elementy nowości naukowej, a Autorka wykazała się dużym talentem eksperymentatorskim. Otrzymane wyniki mają pewną wartość poznawczą, a także znaczny potencjał aplikacyjny, gdyż mogą przyczynić się do opracowania nowego, bardziej ekonomicznego i proekologicznego niż dotychczas sposobu produkcji biodiesla.

Collegium Chemicum, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
tel. +48 61 829 15 53, +48 61 829 15 63, +48 61 829 15 64, fax +48 61 829 15 55
depchem@amu.edu.pl
www.chemia.amu.edu.pl

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska spełnia wszystkie warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (z późniejszymi zmianami) i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Beaty Narowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Prof. dr hab. Mieczysław Kozłowski

Collegium Chemicum, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
tel. +48 61 829 15 53, +48 61 829 15 63, +48 61 829 15 64, fax +48 61 829 15 55
depchem@amu.edu.pl
www.chemia.amu.edu.pl