

Prof. dr hab. inż. Lech Nowicki

Łódź, 16.08.2017 r.

Politechnika Łódzka

Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska

ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź

## **RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

mgr inż. Marii Organek

pt. „BADANIA KINETYCZNE I MODELOWANIE PROCESU ESTRYFIKACJI  
BEZWODNIKA MALEINOWEGO BUTANOLAMI”

wykonanej w Instytucie Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk w Gliwicach  
oraz Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” w Kędzierzynie-Koźlu

Promotor pracy: dr hab. inż. Maria Kulawska

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Marii Organek należy do prac z zakresu inżynierii reaktorów chemicznych. Autorka podjęła w niej tematykę uwarunkowań kinetycznych przebiegu reakcji estryfikacji bezwodnika maleinowego alkoholami butylowymi. Biorąc pod uwagę fakt, że produkty tych reakcji mają szerokie zastosowania w przemyśle tworzyw sztucznych, tematyka podjęta w tej pracy jest z pewnością bardzo ważna z praktycznego punktu widzenia. Tematyka ta jest również interesująca z poznawczego punktu widzenia. Wprawdzie procesy estryfikacji kwasów karboksylowych alkoholami są dobrze zbadane, ale akurat w przypadku reakcji bezwodnika maleinowego z alkoholami butylowymi ich przebieg i kinetyka są niedostatecznie poznane. Brak tych informacji jest zawsze jednym z istotnych źródeł niepewności przy projektowaniu i optymalizacji procesów reaktorowych.

Recenzowana rozprawa doktorska liczy 140 stron i tradycyjnie jest podzielona na dwie części: literaturową i doświadczalno-obliczeniową, obejmującą łącznie trzy rozdziały. Części te są poprzedzone wstępem, rozdziałem, w którym zdefiniowano cel i zakres prac własnych. Na końcu rozprawy Autorka przedstawia wykaz cytowanej literatury, krótkie podsumowanie i wnioski wynikające z przeprowadzonych badań oraz w formie załącznika - wyniki swoich

badan i obliczeń. Bibliografia zawiera 142 pozycje literaturowe, na które składają się głównie artykuły zamieszczone w czasopismach naukowych i patenty. Układ pracy jest logiczny i prawidłowy pod względem merytorycznym.

Przy realizacji podjętych zadań Autorka korzystała z wypracowanych w dziedzinie inżynierii reaktorów chemicznych metod doświadczalnych i obliczeniowych, ale przede wszystkim wykorzystwała bogate doświadczenia zespołu naukowego, w którym podjęła badania. Zespół ten od lat był zaangażowany w badania reakcji estryfikacji.

Rozprawa rozpoczyna się krótkim wstępem, w którym Autorka przedstawia obiekt swoich badań, czyli reakcję bezwodnika maleinowego z alkoholami butyłowymi oraz jej praktyczne wykorzystanie w technologii chemicznej. Następny rozdział określa cel, zakres pracy i spodziewane korzyści wynikające z jej wykonania. W części literaturowej scharakteryzowała substancje chemiczne biorące udział w badanych reakcjach, sporo uwagi poświęcając wykorzystywanym w pracy katalizatorom. Następnie Autorka przedstawiła ogólny mechanizm reakcji, znane z literatury modele kinetyczne estryfikacji oraz sposoby ich prowadzenia w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych. Zakres i układ tej części pracy są właściwe, a zawarte w niej informacje zostały poparte odpowiednimi cytowaniami literaturowymi.

W kolejnej części rozprawy Doktorantka omówiła stosowaną metodykę badawczą, przedstawiła stanowisko doświadczalne oraz wyniki badań wstępnych mających na celu ustalenie skrajnych warunków stężeniowych i temperaturowych, które zapewniłyby właściwe szybkości reakcji i stabilny przebieg procesu dla poszczególnych katalizatorów. Badala również stany równowagi chemicznej, gęstości mieszaniny reakcyjnej oraz zachowania niektórych katalizatorów w warunkach syntezy. Omówiła metody analityczne umożliwiające wyznaczenie stężeń reagentów. W tym celu wykorzystywała chromatografię gazową oraz pomiar tzw. liczby kwasowej.

Jak wynika z doniesień literaturowych, reakcja estryfikacji bezwodnika maleinowego alkoholami alifatycznymi zachodzi dwuetapowo z wytworzeniem pierwszym etapie monoestru, który następnie przereagowuje do diestru. Tworzenie monoestru zachodzi bardzo szybko i jest to reakcja nieodwracalna. Etapem limitującym szybkość procesu jest odwracalne przyłączenie cząsteczki alkoholu do utworzonego w pierwszym etapie monoestru z wydzieleniem wody. Mała szybkość i odwracalność tego etapu ma decydujący wpływ na wydajność i dlatego przemysłowe syntezy maleinianu dibutyłu prowadzi się najczęściej w obecności katalizatora kwasowego oraz z ciągłym wyprowadzaniem wody ze środowiska reakcji. Mając na uwadze nie tylko poznawczy ale i aplikacyjny charakter podjętych badań,

doświadczenia prowadzono w sposób, który umożliwił wyeliminowanie odwracalności reakcji syntezy maleinianu dibutyłu. Osiągnięto to przez ciągle odprowadzanie wody z mieszaniny reakcyjnej. Skuteczność zastosowanej metody została potwierdzona oznaczeniami zawartości wody w mieszaninie reakcyjnej metodą Karla-Fishera. Uważam taki sposób prowadzenia badań za uzasadniony i właściwy. Niewątpliwie uprościło to również analizę i przetwarzanie danych doświadczalnych.

Praca zawiera obszerny materiał doświadczalny. Doktorantka przeprowadziła około stu pięćdziesięciu reakcji estryfikacji bezwodnika maleinowego trzema izomerami alkoholu butylowego. Oprócz kwasu siarkowego (VI), który jest klasycznym katalizatorem reakcji estryfikacji wykorzystywała również sześć innych katalizatorów o zróżnicowanych właściwościach kwasowo – zasadowych i budowie chemicznej. Dwa z tych katalizatorów: żywica jonowymienna Dowex 50WX8 oraz Nafion SAC-13 to ciała stale nierozpuszczalne w mieszaninie reakcyjnej, natomiast pozostałe katalizatory to katalizatory homogeniczne. Zmiennymi parametrami w poszczególnych doświadczeniach były temperatura i stosunek molowy alkoholu do bezwodnika. W tym miejscu rodzi się pytanie, dlaczego nie badano wpływu stężenia katalizatora na szybkość reakcji.

Wyniki pomiarów uzyskane w reaktorze laboratoryjnym Doktorantka poddała obróbce matematycznej w celu określenia postaci równań kinetycznych badanych reakcji. Na podstawie wyznaczonych analitycznie wartości liczby kwasowej obliczyła zmiany w czasie stopnia konwersji maleinianu monobutyłu, który w warunkach eksperymentu był jedynym składnikiem odniesienia potrzebnym w obliczeniach bieżącego składu mieszaniny reakcyjnej. W tym celu wykorzystwała zależność (2), w której uwzględniono poprawkę na zmianę masy układu związaną z odprowadzaniem wody. Dla czytającego rozprawę postać tej poprawki nie jest oczywista i uważam, że należało pokazać jej pochodzenie wychodząc z pierwotnej definicji stopnia konwersji substratu odniesienia, albo powołać się na odpowiednie źródło literaturowe (np. artykuł Skrzypka i wsp. opublikowany w Chem. Eng. Proc., 33 (1994) 413), zależność ta była bowiem wcześniej wielokrotnie wykorzystywana w podobnych badaniach.

Identyfikacji równań szybkości reakcji estryfikacji bezwodnika maleinowego Autorka dokonała metodą całkową. Testowała siedem równań opisujących wpływ stężeń obu substratów na szybkość reakcji. Równania te miały charakter czysto empiryczny i różniły się cząstkowymi rzędami reakcji. Identyfikację prowadzono w tradycyjny sposób wyznaczając najpierw właściwą postać funkcji uzależniającej szybkość reakcji od stężeń reagentów i odpowiadające jej wartości stałych szybkości w poszczególnych temperaturach. W kolejnym kroku wykorzystano uzyskane w ten sposób wartości stałych do określenia parametrów

równania Arrheniusa. Uważam takie podejście za właściwe, chociaż istnieją opinie, że identyfikację równania kinetycznego reakcji należy prowadzić jednoetapowo poszukując jednocześnie optymalnych wartości wszystkich parametrów kinetycznych, przy wykorzystaniu wszystkie dostępnych danych doświadczalnych. Autorka częściowo nawiązała do tej koncepcji ponieważ wartości stałej szybkości dla danej reakcji wyznaczała dla każdej temperatury oddzielnie, ale wykorzystując dane doświadczalne uzyskane przy różnych wartościach początkowego stosunku molowego substratów. Szkoda jedynie, że Doktorantka nie doprowadziła postaci równań szybkości do postaci, w której wystąpiłoby stężenie katalizatora.

Oceniając w sumie pozytywnie tę część rozprawy, muszę jednak zwrócić uwagę na brak konsekwencji w obliczeniach. Przy obliczaniu stopnia konwersji bezwodnika maleinowego uwzględniono zmianę masy mieszaniny reakcyjnej wskutek odprowadzenia wody, natomiast tworząc model matematyczny reaktora doświadczalnego pominięto ten fakt, przyjmując, że objętość mieszaniny reakcyjnej w trakcie doświadczenia była stała. Chociaż przeczy to faktom uważam, że takie założenie było dopuszczalne, ale powinno być w jakiś sposób uzasadnione.

W jednym z rozdziałów zamieszczonych w części obliczeniowej pracy Doktorantka przedstawiła wyniki obliczeń stałej równowagi chemicznej dla trzech badanych reakcji estryfikacji. Przebieg reakcji prowadzonej bez usuwania wody z mieszaniny reakcyjnej przedstawiła na rys. 10 i 11. Dane te jak i wartości stałej równowagi podane w tabeli 8 budzą jednak wątpliwości i pozostawienie tych wyników bez komentarza uważam za duże uchybienie. Wobec tego, że w kolejnych etapach pracy nie wykorzystywano stałych równowagi, te dane nie miały wpływu na uzyskane w nich wyniki.

Z praktycznego punktu widzenia znaczenie może mieć również ostatnia część pracy, w której Doktorantka przedstawiła modelowanie przemysłowej kolumny estryfikacyjnej do syntezy maleinianu dibutyłu. Ta część pracy obejmowała sformułowanie modelu matematycznego, opracowanie własnego algorytmu obliczeniowego oraz obliczenia symulacyjne, które umożliwiły określenie optymalnej liczby pól i objętości kolumny w różnych warunkach operacyjnych. Obliczenia pokazały również, że wykorzystanie mniej aktywnych katalizatorów heterogenicznych wymagałoby stosowania bardzo dużych objętości reaktora, co w znacznym stopniu niweluje korzyści wynikające ze stosowania takich katalizatorów.

Do modelowania przemysłowej kolumny estryfikacyjnej Autorka wykorzystwała równania projektowe izotermicznej kaskady idealnych reaktorów zbiornikowych

przepływowych z uwzględnieniem zmian objętościowego natężenia przepływu strumienia mieszaniny reakcyjnej, spowodowanych selektywnym (bez utraty alkoholu) odprowadzeniem wody powstającej w reakcji chemicznej. Szkoda, że Doktorantka nie odniosła się do problemu w jaki sposób zrealizować to założenie w praktyce. W pracy nie znalazłem żadnych informacji dotyczących konstrukcji przemysłowej kolumny estryfikacyjnej, choćby w postaci prostego schematu ideowego.

Mimo wykorzystania bardzo wyidealizowanego modelu kolumny estryfikacyjnej i zgłoszonych uwag dotyczącej jego realności uznaję tę część rozprawy za wartościową i dobrze przygotowaną.

Poniżej podaję listę innych ważniejszych błędów i nieścisłości, które zauważyłem w tekście rozprawy:

Rozdział 4.4.3, rys. 8 - Z opisu umieszczonego pod rysunkiem wynika, że wykres ma przedstawiać zmiany stopnia konwersji kwasu siarkowego, ale na osi rzędnych podano stopień konwersji maleinianu monobutyli. W podpisie pod rysunkiem użyto symbolu  $b$ , który w innych miejscach pracy oznaczał początkowy stosunek molowy alkoholu butylowego do bezwodnika maleinowego, nieużytego w tych doświadczeniach.

Rozdział 4.5.1 - W tekście wymienia jest najpierw metoda termogravimetryczna jako sposób badania zawartości substancji lotnych, jednakże dalej mówi się o różnicowej kalorymetrii skaningowej.

Rozdział 5.2, wzór (3) – Autorka nie wyjaśnia w jaki sposób wyznacza wartości stężeń w stanie równowagi; w punkcie 4.3, mówiąc ogólnikowo, że skład równowagowy określano na podstawie pomiaru liczby kwasowej oraz metodą chromatografii gazowej, a zawartość wody badano metodą Karla Fischera.

Rozdział 6.4 - Dlaczego nie badano wpływu stosunku molowego alkoholu do bezwodnika na objętość kolumny estryfikacyjnej ograniczając się do jednej tylko wartości,  $b = 2,5$ . Zwiększenie tego stosunku spowodowałoby wzrost objętości kolumny ze względu na większy strumień surowca, ale jednocześnie zwiększyłyby szybkość reakcji, co miałoby odwrotny wpływ na wielkość aparatu.

Wymienione uwagi krytyczne nie umniejszają pozytywnej oceny jaką stawiam rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Marii Organek. Uważam, że postawiony przez Autorkę interesujący cel badawczy został w pełni zrealizowany. W ten sposób Doktorantka wypełniła istniejące w literaturze luki w wiedzy o przebiegu i kinetyce badanego typu reakcji chemicznych. Wyniki pracy mają również potencjalną wartość aplikacyjną. W rezultacie prac

badawczych przeprowadzonych w ramach ocenianej rozprawy sformułowane zostały modele kinetyczne reakcji estryfikacji bezwodnika maleimowego trzema izomerami alkoholu butylowego wobec siedmiu katalizatorów. Część doświadczalna i modelowanie sprawiają korzystne wrażenie, stanowiąc świadectwo opanowania podstaw teoretycznych w dziedzinie inżynierii reaktorów chemicznych i skutecznego prowadzenia badań w tym zakresie.

Podsumowując swoją recenzję, stwierdzam, że przedstawiona mi do opinii rozprawa Pani mgr inż. Marii Organek spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim (zgodnie z ustawą z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”) i stawiam wniosek o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.