



Prof. dr hab. inż. Zbigniew Szwałt  
Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej  
Politechniki Warszawskiej  
00-645 Warszawa, Waryńskiego 1  
zam: 02-786 Warszawa, Lachmana 6 m 87

Warszawa, 3.08.2010

### Ocena

rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Bożeny Kulik

pt: *Intensyfikacja przereagowania cieplnie sprzężonych układów reaktorów chemicznych pracujących w systemie rewersyjnym*

Niniejszą ocenę przygotowałem na prośbę Pana Profesora dr hab. inż. Andrzeja Jarzębskiego, dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej, wyrażoną w skierowanym do mnie piśmie datowanym na dzień 14.04.2010. Prośba ta jest zgodna z uchwałą Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej z dnia 18.03.2009.

Dostarczona mi kopia rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Bożeny Kulik pt: *Intensyfikacja przereagowania cieplnie sprzężonych układów reaktorów chemicznych pracujących w systemie rewersyjnym* jest oprawiona w twarde okładki z nadrukiem PRACA DOKTORSKA. Praca ta ma 127 stron. Zawiera ona spis treści, wykaz oznaczeń oraz siedem ponumerowanych rozdziałów, w tym spis literatury – jako Rozdział 7. W spisie literatury są wyszczególnione 74 pozycje. W pracy jest zamieszczonych 128 rysunków, w tym 1 w Rozdziale 4 i 127 w Rozdziale 5.

Po wnikliwym zapoznaniu się z rozprawą doktorską pani mgr inż. Bożeny Kulik nasunęły mi się następujące uwagi zasadnicze, uszeregowane, w miarę możliwości, zgodnie z kolejnością ich pojawiania się podczas czytania tekstu rozprawy:

#### **1. Tytuł rozprawy nie odzwierciedla, moim zdaniem, problemu w niej rozwiązywanego.**

Na stronach 9 i 10 w rozdziale *Cel i zakres pracy* pojawia się następujące sformułowanie: „*Celem nadrzędnym było ustalenie wariantu układu z najlepszym średnim przereagowaniem. W tym celu systematycznie porównywano średnie stopnie przereagowania kolejnych omawianych konfiguracji układu. W rezultacie wyznaczono takie wersje układów, które zapewniają największe średnie przereagowanie*”. Stwierdzam, że sformułowanie to wyczerpująco odzwierciedla zawartość tej części pracy, która jest poświęcona poszukiwaniu wartości stopnia przereagowania. Dlatego wykorzystanie w tytule pracy określenia *Intensyfikacja* uważam za nieuprawnione i wprowadzające czytelnika w błąd. Wykorzystanie

tego określenia byłoby właściwe, gdyby na przykład w pracy rozważano intensyfikację procesu reakcyjnego mającego miejsce w konkretnym układzie reaktorów.

Na cytowanych powyżej stronach pojawia się też stwierdzenie: „*Równocześnie pokazano charakter dynamiczny uzyskanego rozwiązania*”. W rzeczywistości numeryczne badania charakteru rozwiązań stanowią zasadniczą część pracy, co jednak w ogóle nie znajduje odzwierciedlenia w tytule pracy.

## **2. Cel pracy nie jest precyzyjnie określony, a sformułowany zakres pracy może wprowadzić czytelnika w błąd.**

Na stronie 9 w rozdziale *Cel i zakres pracy* pojawia się sformułowanie: „*Celem pracy była intensyfikacja przereagowania systemu, czyli wyznaczenie takiej konfiguracji badanego układu, dla której osiągnięte zostanie najwyższe średnie przereagowanie w stanie ustalonym. Stąd przeanalizowano kolejne warianty szukając tego, który zapewni najlepszy stopień przereagowania dla poszczególnych kaskad*”. Tuż za nim pojawia się cytowane już sformułowanie: „*Celem nadrzędnym było ustalenie wariantu układu z najlepszym średnim przereagowaniem. W tym celu systematycznie porównywano średnie stopnie przereagowania kolejnych omawianych konfiguracji układu. W rezultacie wyznaczono takie wersje układów, które zapewniają największe średnie przereagowanie*”. O co tu chodzi? Czym cel nadrzędny różni się od tego drugiego?

Pierwszym sformułowaniem w rozdziale *Cel i zakres pracy* na stronie 9 jest „*W niniejszej pracy przedstawiono teoretyczną analizę dynamiki pojedynczej nieadiabaticznej rewersyjnej kaskady CSTR-ów, a następnie układu dwóch nieadiabaticznych cieplnie sprzężonych niezależnie rewersyjnych kaskad CSTR-ów,.....*”. Chyba w celu podkreślenia wagi analizy teoretycznej, również w pierwszym sformułowaniu w rozdziale *Podsumowanie i wnioski* na stronie 117 jest o niej mowa, a mianowicie: „*W niniejszej pracy dokonano teoretycznej analizy dynamiki systemu reaktorów chemicznych, opartego na cieplnie sprzężonych kaskadach CSTR-ów z cyklicznym przerzutem strumieni surowców, pod kątem intensywności przereagowania układu*”. Niestety, w recenzowanej rozprawie nie znajdzie się nawet śladu jakiegokolwiek analizy teoretycznej.

O ile począwszy od rozdziału drugiego, *Cel i zakres pracy*, wiadomo, że w pracy chodzi o *pojedynczą nieadiabaticzną rewersyjną kaskadę CSTR-ów oraz układ dwóch nieadiabaticznych cieplnie sprzężonych niezależnie rewersyjnych kaskad CSTR-ów*, to ani w rozdziale pierwszym, *Wprowadzenie*, ani w rozdziale drugim, *Cel i zakres pracy*, ani też w rozdziale trzecim, *Przegląd literatury*, nie ma najmniejszej wzmianki, o jaką reakcję chemiczną chodzi. Takiej wzmianki nie ma również w rozdziale szóstym, *Podsumowanie i wnioski*. Potencjalny czytelnik po zapoznaniu się z celem pracy i wnioskami z niej płynącymi, co jest postępowaniem typowym, odniesie wrażenie, że praca ma charakter ogólny, to znaczy, że odnosi się do dowolnej reakcji chemicznej zachodzącej w rozważanych kaskadach reaktorów. Potencjalny czytelnik recenzowanej pracy stanie się prawdopodobnie jej czytelnikiem zaangażowanym. Niestety, chyba również rozczarowanym. Chociaż dopiero w rozdziale czwartym, *Model matematyczny układu*, strona 20, to jednak w końcu przekona się, że chodzi wyłącznie o wybraną reakcję, najprostszą z możliwych, to znaczy egzotermiczną reakcję  $A \rightarrow B$  (a więc reakcję nieodwracalną) dowolnego rzędu; następnie napotka on typowe równanie opisujące szybkość tej reakcji, równanie (4.24) na stronie 25.

### 3. Brak jest samooceny przydatności przeglądu literatury (Rozdział 3) dla rozwiązania problemu rozważanego w pracy.

Spośród 74 pozycji zamieszczonych w rozdziale siódmym *Spis literatury*, w rozdziale trzecim, *Przegląd literatury*, wymieniono lub krótko omówiono 73 pozycje. Niestety, w rozdziałach od 4 do 6, a więc rozdziałach, w których powinien być realizowany cel pracy, przywołano tylko jedną z tych pozycji, dość luźno związaną z celem pracy, a mianowicie Żukowski i Berezowski (2000), co ma miejsce na stronie 69. Jedyną pozycję literatury, która została zamieszczona w *Spisie literatury*, a nie została wymieniona w *Przeglądzie literatury*, przywołano na stronie 74. Ma to miejsce w następującym zdaniu rozpoczynającym podrozdział 5.2 zatytułowany *Analiza układu dla  $Le=1.1$* , a mianowicie: „*W tym wariancie uwzględniono udział pojemności cieplnej zbiorników w procesie dynamicznym systemu (Subramanian i Balakotiah (1996))*”. Niestety, nie potrafię tu znaleźć ani sensu zdania, ani celowości przywołania tej pozycji literatury.

Komentarza wymaga niemal cały tekst akapitu kończącego *Przegląd literatury*, strona 19, a mianowicie: „*W żadnej z omówionych wyżej prac nie zaprezentowano jednak i nie przeanalizowano systemu rewersyjnego cieplnie sprzężonych reaktorów. Biorąc zatem pod uwagę, że intensywność przereagowania wzrasta zarówno dzięki zastosowaniu cyklicznego przerzutu strumienia surowca, jak i dzięki cieplnemu sprzężeniu reaktorów, pozwalającemu na wzajemne wykorzystanie energii cieplnej uzyskanej w poszczególnych aparatach, w niniejszej pracy postanowiono przebadac system, w którym zastosowano oba te rozwiązania równocześnie*”.

Po pierwsze: To, że w omówionych przez doktorantkę pracach nie zaprezentowano interesujących ją zagadnień można odczytać jako niezbyt szczęśliwy dobór pozycji literatury.

Po drugie: Doktorantka w swojej pracy w ogóle nie rozważa *wzajemnego wykorzystania energii cieplnej uzyskanej w poszczególnych aparatach*.

Po trzecie: Doktorantka stwierdziła lub przynajmniej postawiła tezę, że „*intensywność przereagowania wzrasta dzięki zastosowaniu cyklicznego przerzutu strumienia surowca*”. Natomiast, tu uprzedzam fakty, na podstawie własnych obliczeń, na stronie 31, w punkcie pracy 5.1.2. *Pojedyncza kaskada z przerzutem strumienia surowca* stwierdziła: „*Tak więc zastosowanie w tym przypadku systemu rewersyjnego pogorszyło przereagowanie w całym badanym zakresie zmienności  $\tau_p$* ”. Tak samo na podstawie własnych obliczeń, tym razem prowadzonych dla  $Le = 1.1$ , na stronie 76, w punkcie pracy 5.2.2. *Pojedyncza kaskada z przerzutem strumienia surowca* doktorantka stwierdziła: „*Wynika stąd, że zastosowanie w tym przypadku systemu rewersyjnego pogorszyło przereagowanie w całym badanym zakresie zmienności  $\tau_p$* ”. Niestety, fakt, że wyniki własnych obliczeń całkowicie zaprzeczają własnemu twierdzeniu lub przynajmniej postawionej przez siebie tezie, całkowicie uszedł uwadze doktorantki.

### 4. Model matematyczny (Rozdział 4) powinien być uzupełniony o warunki początkowe i opatrzony wyjaśnieniami odnośnie początych uproszczeń.

Równaniom różniczkowym (4.1) i (4.2) oraz (4.3) i (4.4), jak również ich przekształceniom, powinny towarzyszyć warunki początkowe. Powinno to mieć miejsce zarówno dla zachowania kompletności sformułowania matematycznego, jak i dla uniknięcia nieporozumień w interpretacji wyników obliczeń. Wobec braku jakichkolwiek informacji na ten temat dla analizy tej rozprawy przyjąłem, że w momencie zerowym wszystkie reaktory były wypełnione reagentami o składzie i temperaturze surowki.

Zapis matematyczny akumulacji ciepła (pierwsze jednomiany w równaniach (4.2) i (4.4), odpowiednio) jest niewłaściwy. Odnośnie obudowy każdego reaktora wewnętrznego, to po jednej stronie jest płyn o temperaturze  $T_i^w$ , zaś po drugiej stronie płyn o temperaturze  $T_i^z$ .

Obudowa reaktora wewnętrznego nie ma więc temperatury  $T_i^w$ . Analogicznie odnośnie obudowy każdego reaktora zewnętrznego, to po jednej stronie jest płyn o temperaturze  $T_i^z$ , zaś po drugiej stronie jest płyn chłodzący o temperaturze  $T_H$ . Obudowa reaktora zewnętrznego nie ma więc temperatury  $T_i^z$ . Brak jest więc, przynajmniej, deklaracji o przyjętych założeniach oraz konsekwencjach z nich wynikających.

Jedną z konsekwencji przyjęcia założeń opisanych powyżej jest to, że ciepło oddane łącznie przez płyn w reaktorze wewnętrznym i obudowę tego reaktora jest równe ciepłu pobranemu łącznie przez płyn w reaktorze zewnętrznym i obudowę tego reaktora. Stąd drugie jednomiany po prawych stronach równań (4.2) i (4.4) muszą być sobie, co do bezwzględnej wartości, równe. W jednomianach tych musi więc występować ten sam współczynnik przenikania ciepła. Niestety, w rozprawie jest inaczej. W równaniu (4.2) pojawia się  $k_{qi}^z$ , zaś w równaniu (4.4)  $k_{qi}^w$ .

#### **5. Brak jest definicji średniego przereagowania.**

Brak jest jakiegokolwiek wzmianki o definicji średniego przereagowania, przyjętej dla potrzeb recenzowanej pracy, oraz sposobie obliczania tej wielkości, chociaż wielkość ta jest przywoływana w pracy bardzo często.

#### **6. Brak jest informacji o sposobie prowadzenia obliczeń.**

Brak jest jakiegokolwiek wzmianki odnośnie sposobu uzyskiwania rozwiązań numerycznych oraz dokładności obliczeń, czyli odnośnie zagadnień szczególnie istotnych w przypadku pojawiania się zachowań chaotycznych. Recenzent nie ma więc możliwości dokonania rzetelnej oceny prezentowanych wyników; może tylko wierzyć lub nie wierzyć w poprawność tych wyników.

#### **7. Brak jest interpretacji uzyskanych wyników.**

Brak jest nawet podjęcia próby interpretacji uzyskanych wyników, a zwłaszcza brak jest jakiegokolwiek wzmianki o temperaturach panujących w poszczególnych reaktorach, czyli o zagadnieniach szczególnie ważnych odnośnie procesów z reakcją chemiczną.

Wydaje się, że przed przystąpieniem do obliczeń numerycznych doktorantka powinna zwrócić uwagę na to, że praca dotyczy prostej egzotermicznej reakcji nieodwracalnej. Przechodząc więc od pojedynczej kaskady bez przerzutów do dwóch kaskad sprzężonych cieplnie jak na Rys.4.1, również bez przerzutów, oraz wobec poczynionego przez doktorantkę na stronie 28 założenia, że strumienie surowca zasilające obie kaskady są takie same, problem jawi się następująco: W porównaniu z pojedynczą kaskadą, w dwóch kaskadach przereagowuje większa liczba moli, bo łączny strumień doprowadzanej surowki jest dwa razy większy. Wydziela się więc większa ilość ciepła. Natomiast przekazywanie ciepła do otoczenia odbywa się tylko za pośrednictwem tej samej chłodnicy, co w przypadku pojedynczej kaskady. W przypadku dwóch kaskad ciepło wydzielane w kaskadzie wewnętrznej napotyka na dodatkowy opór cieplny, a mianowicie opór stawiany przez obudowę reaktorów wewnętrznych. Powyższe powoduje, że temperatury w dwóch kaskadach sprzężonych cieplnie są wyższe niż w pojedynczej kaskadzie. Wyższe temperatury zapewniają większe szybkości reakcji, a tym samym większe przereagowania. Uzyskane przez doktorantkę wyniki obliczeń jedynie potwierdzają wnioski z tego prostego rozumowania i nie dostarczają żadnych jakościowo innych informacji (wnioski z obliczeń prowadzonych przez doktorantkę zamieszczone są odpowiednio na stronach 34 i 36 dla  $Le = 1$  oraz na stronach 79 i 81 dla  $Le = 1.1$ ).

Szkoda, że w tym miejscu doktorantka nawet nie wspomniała o najlepszym dla rozważanych w pracy procesów sposobie ich intensyfikacji (właśnie intensyfikacji), a mianowicie intensyfikacji procesu reakcyjnego przez obniżenie intensywności procesu chłodzenia, aż do całkowitego wyeliminowania chłodnicy (w pracy rozważana jest wyłącznie prosta reakcja nieodwracalna bez ograniczeń na maksymalną temperaturę dopuszczalną). Takie postępowanie prowadzi do zmniejszenia zarówno kosztów inwestycyjnych, jak i kosztów eksploatacyjnych procesu. A o to zwykle chodzi, aby proces zapewniał maksymalny zysk, nie zaś maksymalne przereagowanie.

Proste rozumowanie jakościowe, to jest bez dokładnej analizy temperatur, można przeprowadzić również odnośnie przejścia od pojedynczej kaskady bez przerzutów do pojedynczej kaskady z przerzutami. Otóż w momencie dokonania przerzutu rozpoczyna się doprowadzanie surowca do reaktora o niskim stężeniu substratu, bo do reaktora, który był przed chwilą reaktorem ostatnim. Można więc spodziewać się, że spadnie średnie stężenie substratu, co zgodnie z równaniem (4.24) obniży szybkość reakcji, a dalej obniży również przereagowanie. Taki właśnie wniosek potwierdziły wyniki obliczeń przedstawione w pracy. Wystarczy przywołać cytowane już przeze mnie fragmenty pracy. Na stronie 31, dla  $Le = 1$ : „*Tak więc zastosowanie w tym przypadku systemu rewersyjnego pogorszyło przereagowanie w całym badanym zakresie zmienności  $\tau_p$* ”. I odpowiednio na stronie 76, dla  $Le = 1.1$ : „*Wynika stąd, że zastosowanie w tym przypadku systemu rewersyjnego pogorszyło przereagowanie w całym badanym zakresie zmienności  $\tau_p$* ”. Wydaje się, że przedstawione w pracy wyniki obliczeń, odnośnie omawianego obecnie zagadnienia, są prawidłowe, o czym mogą świadczyć krzywe na Rys.5.3 i Rys.5.69, przedstawiające odpowiednio dla  $Le = 1$  i dla  $Le = 1.1$ , zależności przereagowania od czasu przerzutu  $\tau_p$ : im większe  $\tau_p$ , tym lepsze przereagowanie. I w granicy, gdy  $\tau_p$  dąży do nieskończoności, przereagowanie dąży do wartości uzyskanej przez doktorantkę w obliczeniach pojedynczej kaskady bez przerzutu surowca.

Treść powyższego akapitu nie pozwala na bezdyskusyjne zaakceptowanie wniosku doktorantki, że największe przereagowanie uzyskuje się dla dwóch kaskad z zastosowaniem przerzutu tylko w kaskadzie zewnętrznej. Jednakże, jak to już wspomniałem wcześniej, recenzent nie ma możliwości dokonania rzetelnej oceny prezentowanych wyników, ponieważ nie zna ani przyjętej w pracy definicji średniego przereagowania, ani sposobu uzyskiwania rozwiązań numerycznych i ich dokładności. Gdyby nawet sposób uzyskiwania rozwiązań numerycznych i ich dokładność nie budziły zastrzeżeń, to i tak sprawą otwartą pozostałaby możliwość nazywania takiego rozwiązania optymalnym, jak to doktorantka zrobiła na stronie 96, a tym samym rozwiązaniem godnym rekomendowania go dla praktyki. Być może wysokie przereagowanie jest tu okupione koniecznością prowadzenia procesu reakcyjnego w bardzo drogiej aparaturze, pozwalającej jej „przeżyć” szok temperaturowy. Wyjaśnić może udzielić tylko wnikliwa analiza zachowań temperaturowych w reaktorach, co zostało w pracy całkowicie pominięte, a czego oczekiwałbym od kandydata do stopnia naukowego doktora w zakresie inżynierii chemicznej i procesowej.

W uwagach poświęconych brakom w interpretacji uzyskanych wyników należy też zadać pytanie, dlaczego początki wykresów na Rys.5.1 i Rys.5.2 nie są takie same; przecież układ reaktorów nie wie o tym, że operator w pewnym momencie dokona przerzutu strumienia surowca. To samo dotyczy porównania wykresów na Rys.5.67 i Rys.5.68.

## 8. Jaki był cel prowadzenia obliczeń dla $Le = 1.1$ .

Pierwszym zdaniem w podrozdziale poświęconym obliczeniom dla przypadku  $Le = 1.1$  (dlaczego zresztą nazwa „liczba Lewisa”), strona 74, jest mało mi mówiące zdanie: „*W tym wariancie uwzględniono udział pojemności cieplnej zbiorników w procesie*

*dynamicznym systemu (Subramanian i Balakotaiah (1996))*". Natomiast na stronie 75 jest, równie mało mi mówiące zdanie: „*W tym przypadku zmiana wartości liczby Le może mieć istotne znaczenie zarówno na rezultaty ilościowe, jak i jakościowe*". Ponieważ nie znalazłem nigdzie tekstu rozwijającego myśli zawarte w tych zdaniach lub ustosunkowania się do nich, to zrodziło się pytanie: Czy wyniki obliczeń przedstawione w tym podrozdziale, którym zresztą poświęcono aż 40 stron pracy, spełniły oczekiwania doktorantki ? Jeśli tak, to konkretnie co ?

Moim zdaniem, prowadzenie obliczeń z wykorzystaniem modelu matematycznego łączącego ze sobą pojemności cieplne reagentów i obudów reaktorów, równania (4.2) i (4.4), nie doprowadzi do żadnych interesujących wniosków praktycznych.

Mam nadzieję, że pomimo mojej niewątpliwie krytycznej oceny, doktorantka będzie miała możliwość ustosunkowania się do moich uwag podczas publicznej obrony. Oczekuję, że zrobi to ze szczególną starannością.

