

ul. Ks. M. Strzody 7  
44-100 GLIWICE



Dr hab. inż. Jan Thullie prof. Pol. Śl.

### O C E N A

Pracy doktorskiej Pani mgr inż. Bożeny KULIK  
pt. „ Intensyfikacja przereagowania cieplnie sprzężonych układów reaktorów  
chemicznych pracujących w systemie rewersyjnym ”  
wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Marka Berezowskiego.

Reaktory rewersyjne są obiektem zainteresowania naukowców i inżynierów od wielu lat . Zaowocowało to wieloma patentami, tym nie mniej zaproponowane w przedłożonej rozprawie rozwiązanie dwóch sprzężonych cieplnie kaskad reaktorów z narzuconym przepływem rewersyjnym nie było do tej pory ( o ile mi wiadomo) nigdzie publikowane i stanowi nowe rozwiązanie konstrukcyjne. Przebadanie zachowań dynamicznych takiego układu wydaje się zatem w pełni uzasadnione.

#### **Przedmiot i zakres rozprawy**

Przedmiotem rozprawy jest teoretyczna analiza dynamiki dwóch sprzężonych cieplnie kaskad reaktorów zbiornikowych o idealnym wymieszaniu w warunkach rewersji przepływu. Celem nadrzędnym było określenie parametrów układu z najwyższym średnim przereagowaniem. Autorka rozważa ciekawy układ kaskady reaktorów zbiornikowych o idealnym wymieszaniu z narzuconą rewersją przepływu. Układ jest na tyle oryginalny, że kwalifikuje się, moim zdaniem, do uzyskania zastrzeżenia patentowego, jednakże należałoby wskazać konkretną reakcję czy układ reakcji, dla którego przedstawione rozwiązanie byłoby korzystne.

Przedłożona praca składa się z sześciu rozdziałów oraz spisu literatury. Pierwszy rozdział stanowi krótkie wprowadzenie, w którym Autorka konstatuje,



że równoczesne wprowadzenie w układzie sprzężenia cieplnego oraz rewersji przepływu nie zostały do tej pory należycie opracowane.

W rozdziale drugim przedstawiony jest cel i zakres pracy. Głównym celem Autorki było wyznaczenie takiej konfiguracji badanego układu reaktorów, dla której osiągnięte zostanie najwyższe średnie przereagowanie substratu. Wydaje mi się, że w rozdziale tym należało od razu podać schemat badanego układu, który został przedstawiony dopiero w rozdziale czwartym na str. 21-szej. Dałoby to możliwość czytającemu łatwiejszego odbioru prezentowanych treści. Nie trzeba wówczas tłumaczyć, co Autorka rozumie przez kaskadę wewnętrzną czy zewnętrzną, czego początkowo brakuje.

Rozdział trzeci stanowi przegląd literatury, przy czym dynamikę reaktorów chemicznych omawia Autorka jedynie na czterech stronach. Przegląd sprowadza się zatem do wymienienia podstawowych prac z tego zakresu bez ich szerszego omówienia. Przy omawianiu dynamiki należało wspomnieć o wymuszonych oscylacjach stężeniowych, które doczekały się już monografii prof. Silvestona. Oczywiście dokonanie pełnego przeglądu literatury z zakresu dynamiki reaktorów jest zadaniem ambitnym i prowadzi do wielostronicowego opracowania przerastającego pracę doktorską. Moim zdaniem należało więc zrezygnować z ambitnego tytułu tego rozdziału i zająć się dynamiką kaskady reaktorów zbiornikowych o idealnym wymieszaniu, co zresztą Doktorantka de facto czyni w dalszej części przeglądu. W części dotyczącej reaktorów rewersyjnych Autorka pomija prace w języku rosyjskim dotyczące tego zagadnienia, chociaż dokonania naukowców rosyjskich na tym polu są co najmniej znaczące, a tylko nieznaczna ich część została przetłumaczona na język angielski. Jest to wyraźne niedociągnięcie rozdziału trzeciego. Pominięta jest również praca Gawdzika i Rakowskiego [ Chem. Eng. Sci. 43, 2109, (1988) ]. Jest to pierwsza praca, w której udowodniono uzyskanie wyższej konwersji w reaktorze rewersyjnym w stosunku do rozwiązania standardowego, chociaż w zakresie małych realnych temperatur. Na zakończenie przeglądu Autorka konkluduje, że w żadnej z powołanych prac nie przeanalizowano systemu rewersyjnego cieplnie sprzężonych reaktorów, co jest zgodne moim zdaniem ze stanem faktycznym.

W rozdziale czwartym przedstawiono model matematyczny rozważanego układu reaktorów. Stanowi go układ równań różniczkowych zwyczajnych opisujących bilanse masowe i cieplne w reaktorach kaskady. Układ ten doprowadzono do postaci bezwymiarowej wprowadzając w standardowy sposób liczby Lewisa i Damköhlera. Zauważyć należy umiejętne wprowadzenie zmiennej całkowito liczbowej IO, pozwalającej w sposób zwięzły zapisać stopień przereagowania i bezwymiarową temperaturę dla wszystkich rozważanych w rozprawie wariantów pracy układu reaktorów.

Najistotniejszym dla pracy jest rozdział piąty, w którym przedstawiona jest analiza wyników obliczeń zaproponowanych modeli. Analizowane jest pięć przypadków prezentowanego układu:



- jedna kaskada bez rewersji przepływu,
- jedna kaskada z rewersją przepływu
- dwie kaskady sprzężone cieplnie bez rewersji przepływu w wariacie współprądowym i przeciwprądowym,
- dwie kaskady sprzężone cieplnie z rewersją przepływu w jednej z nich,
- dwie kaskady sprzężone cieplnie z rewersją przepływu w obu kaskadach.

Pierwsze trzy przypadki badano jedynie dla uzyskania odniesienia w porównaniu do przypadków z rewersją przepływu. Dla każdego przypadku prezentowane są wykresy przedstawiające przebiegi czasowe konwersji i temperatury w czasie, trajektorie w przestrzeni fazowej i przekroje Poincaré. Obliczenia przeprowadzone zostały dla dwóch wartości liczby Lewisa czyli dla różnych wartości pojemności cieplnych reaktorów, dla  $Le = 1.0$  oraz  $Le = 1.1$ . W obu przypadkach wykazano możliwość występowania stężeniowo-temperaturowych oscylacji okresowych, pseudookresowych lub też chaotycznych.

Rozdział szósty to podsumowanie i wnioski. Rozdział ten jest zwarty i moim zdaniem dobrze zestawia uzyskane wyniki.

Rozprawa doktorska pani Bożeny Kulik liczy łącznie 121 stron tekstu z licznymi wykresami i tabelami oraz spis cytowanej literatury (74 pozycje). W pracy, przy prezentacji wykresów, przyjęto konwencję użycia koloru niebieskiego dla oznaczenia kaskady zewnętrznej, a czerwonego dla kaskady wewnętrznej, co czyni pracę bardziej przejrzystą.

## Ocena merytoryczna

Praca dotyczy ciekawego zagadnienia, a poziom merytoryczny pracy oceniam jako dobry. Doktorantka wykazała się wiedzą z zakresu dynamiki reaktorów, a w szczególności dużą biegłością w obliczeniach programem AUTO. Autorka wykazała, że proponowana konfiguracja systemu reaktorowego pozwala na maksymalizację przereagowania. Okazało się, że samo zanurzenie jednej kaskady w drugiej nie wystarcza. Poprawę daje natomiast przerzut strumieni zasilających. Ciekawym rezultatem jest to, że przerzut ten powinien odbywać się tylko w jednej kaskadzie. Drugim interesującym rezultatem jest to, że w niektórych przypadkach maksymalne przereagowanie uzyskuje się, gdy stężenia i temperatura oscylują chaotycznie. W takim przypadku prowadzenie pracy reaktora w takim obszarze może okazać się celowe.

Ciekawe jest również zaobserwowane zjawisko powtarzalności okien chaotycznych na diagramie Feigenbauma, utworzonym jako funkcja okresu czasu między poszczególnymi przerzutami. Powtarzalność ta może być zarówno jednookresowa, jak i wielookresowa. Może być również chaotyczna.



Szkoda jedynie, że Autorka nie poparła swoich rozważań teoretycznych konkretnym przykładem z reakcją, dla której możnaby te rozważania zweryfikować. Myślę, że jest to możliwe nawet na podstawie pewnych studiów literaturowych i przeprowadzenia odpowiednich eksperymentów w małej skali. Gdyby potwierdziły one tezy pracy, w dużej skali efekty te mogłyby mieć odpowiednie przełożenie finansowe. Sygnalizowany tu problem nie wpływa oczywiście na ocenę pomysłu i realizacji rozprawy, ale stanowi pewną niedoskonałość w opracowaniu tematu.

### Uwagi krytyczne i dyskusyjne

- Sprawą podstawową dla przedstawionej rozprawy jest, jak wspomniano wcześniej przykład reakcji, której intensyfikacji przereagowania można by dokonać w zaproponowany sposób. Stąd moje pytanie jakie substancje można produkować w dwóch sprzężonych cieplnie kaskadach ?
- W pracy brak jest wykresów przedstawiających przebiegi czasowe bezwymiarowej temperatury w poszczególnych reaktorach kaskady. Jest to istotne, świadczy bowiem o realnych możliwościach przeprowadzenia procesu.
- Ze względu na niezależne zasilanie obu kaskad, przerzut surowca w każdej z nich może odbywać się niezależnie, tym samym czas cyklu dla obu kaskad może być różny. Dlaczego stosowano identyczny czas cyklu dla obu kaskad ? Jak wpłynie niezależna zmiana czasu cyklu w jednej z kaskad na dynamikę układu ? Nadmienić należy, że pewne graniczne zachowanie zostało już w pracy określone, bowiem brak rewersji w jednej z kaskad można uważać za rewersję przy nieskończeniu długim czasie cyklu.
- Niezależne zasilanie nie musi być realizowane. Układ może być sprzęgnięty nie tylko cieplnie. Jakie będzie zachowanie dynamiczne układu reaktorów, gdy wylot z jednej kaskady skierujemy na wlot drugiej?
- Dlaczego Doktorantka nie stosuje pojęcia cyklicznego stanu ustalonego wprowadzonego już w polskiej literaturze przedmiotu ?
- Reaktory rewersyjne bardzo często część regeneracyjną złoża mają zastąpioną przez złoże inertne, odgrywające rolę regeneratora. Jak wpłynie na dynamikę układu uwzględnienie tego faktu ? W jaki sposób należałoby zamodelować takie złoże ?
- Czym kierowała się Autorka przy wyborze takich, a nie innych danych obliczeniowych ? Przy jakim doborze danych oscylacje chaotyczne nie będą możliwe ?



- Częstość przerzutu ma w praktyce swoją granicę. W przypadku instalacji przemysłowej może być ona na tyle znacząca, że wpłynie na wyniki przeprowadzonej analizy. Jakie są wartości minimalnych czasów cyklu osiągnięte w instalacjach przemysłowych ?
- W pracy stosowane jest pojęcie „najlepszego przereagowania”, które nigdzie nie jest zdefiniowane. Dlaczego Autorka nie stosuje w całej pracy pojęcia najwyższego średniego przereagowania ?

### Uwagi formalne

- Stosowanie przez Doktorantkę określeń „wzrost przereagowania układu” nie jest odpowiednie, bo mówi o układzie reaktorów, natomiast ma na myśli „wzrost przereagowania substratu”.
- Określenie „miedziany katalizator” (str. 16) nie jest właściwe.
- Zamiast „przereagowanie kaskady CSTR-ów” (str. 118), może lepiej by było napisać „ przereagowanie w kaskadzie CSTR-ów”.

### Ocena końcowa

Reasumując, praca prezentuje poziom naukowy odpowiadający wymaganiom stawianym rozprawom doktorskim przez „Ustawę o tytule naukowym i stopniach naukowych”. Stawiam wniosek o przyjęcie rozprawy przez Radę Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej i dopuszczenie mgr inż. Bożeny Kulik do publicznej obrony przedłożonej pracy.

