

RECENZJA
pracy doktorskiej Pani mgr inż. Marii Organek p.t.:
„Badania kinetyczne i modelowanie procesu estryfikacji
bezwodnika maleinowego butanolami”

Przedłożona do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Marii Organek poświęcona jest badaniu procesu estryfikacji bezwodnika maleinowego butanolami, w procesach otrzymywania estrów organicznych, ważnych i szeroko wykorzystywanych produktów syntezy organicznej.

Praca doktorska została wykonana w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” w Kędzierzynie-Koźlu pod kierunkiem Dr hab. inż. Marii Kulawskiej. Praca ta mieści się w głównym nurcie problematyki badawczej Instytutu, w którym pracuje Doktorantka.

Praca obejmuje 140 stron maszynopisu, w tym: 21 stron części literaturowej, 9 stron opisu stosowanych fizykochemicznych technik badawczych, 36 stron obliczeń kinetycznych, części doświadczalnej i omówienia wyników, 142 pozycje cytowanej literatury oraz 48 stron załączników wyników pomiarów i obliczeń kinetycznych.

Swoje badania estryfikacji bezwodnika maleinowego butanolami Doktorantka prowadziła w obecności pięciu katalizatorów homogenicznych, dwóch katalizatorów heterogenicznych i bez użycia katalizatora, zawsze z usuwaniem wody ze środowiska reakcji.

Celem badań kinetycznych syntezy maleinianu dibutyłu, prowadzonych w warunkach zbliżonych do przemysłowych, było otrzymanie informacji, które byłyby przydatne przy doborze warunków składu reakcyjnego i rodzaju reaktora chemicznego.

W części literaturowej, spośród substratów, Doktorantka charakteryzuje właściwości m.in. bezwodnika maleinowego, ważnego produktu syntezy organicznej, wytwarzanego w Z. A. w Kędzierzynie, z zastosowaniem katalizatorów heterogenicznych.

Omawia również właściwości fizykochemiczne drugich substratów, alkoholi butylowych, używanych w prowadzonych reakcjach estryfikacji oraz estrów, produktów prowadzonych reakcji.

Bardziej szczegółowo Doktorantka omawia kwasy stosowane jako katalizatory w badanych reakcjach. Używanymi kwasami były kwasy Brønsteda, zarówno jako katalizatory homogeniczne, jak i heterogeniczne oraz organometaliczne kwasy Lewisa.

Heterogenicznymi katalizatorami były silnie kwasowe żywice polimerowe Dowex 50XW8 i Nafion SAC-13 zawierające grupy sulfonowe.

Doktorantka szczegółowo omawia strukturę żywic kwasowych, stosowanych jako katalizatory i zalety katalizatorów heterogenicznych.

Można tu dodać, że heteropolikwasy Keggina: fosforowolframowe i fosfomolibdenowolframowe też są znane jako katalizatory heterogeniczne w matrycach polimerowych. Mają one dwa rodzaje aktywnych centrów katalitycznych: kwasowo-zasadowe i oksydacyjno-redukcyjne. Heteropolikwasy są stosowane w katalizie już od roku 1957. Heteropolikwas fosfomolibdenowy i krzemolibdenowy oraz ich sole zostały zastosowane jako katalizatory w reakcji hydroodsiarczania, w reakcji epoksydacji olefin i w reakcji alkilacji do otrzymywania nasyconych związków karbonylowych.

Heteropolikwasy są bardzo dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach polarnych, jak: woda, alkohole, również wyższe alkohole i estry. Mogą więc być stosowane w takich reakcjach, jakie prowadziła Doktorantka. Heteropolikwasy nie rozpuszczają się w rozpuszczalnikach niepolarnych.

Użycie do badań przez Doktorantkę heteropolikwasu fosforowolframowego było bardzo dobrym pomysłem. Okazał się on najaktywniejszym katalizatorem w prowadzonym procesie. Ten heteropolikwas ma duże zastosowania ze względu na swoje silne właściwości kwasowe, dużą stabilność termiczną i łatwość otrzymywania.

Autorka przytacza kilka właściwości stosowanych katalizatorów Lewisa, którymi były: tytanian tetrabutylu i cyrkonian tetrabutylu. Badania metaloorganicznych katalizatorów, prowadzone w różnych aspektach są bardzo ważne, ponieważ od zastosowania katalizatorów metallocenowych do polimeryzacji olefin zdominowały one procesy technologii organicznej.

Doktorantka w szerszym zakresie omawia moc kwasów. Nadmienię tu, że moc kwasów tlenowych Brønsteda jest tym większa, im większy jest stosunek tlenu do wodoru zawartego w tych kwasach. Tak więc, kwas siarkowy jest bardzo słabym kwasem w porównaniu z heteropolikwasami typu Keggina, a tym bardziej w porównaniu z heteropolikwasami typu Dawtona. Heteropolikwasy stopione we własnej wodzie krystalizacyjnej rozpuszczają szkło.

Omawiając katalityczny proces estryfikacji Doktorantka przedstawia dwa mechanizmy. Jeden w przypadku, gdy katalizatorami są kwasy Brønsteda, klasyczny przykład jednorodnej katalizy kwasowo-zasadowej. Drugi mechanizm opisuje w reakcji estryfikacji prowadzonej w

obecności kwasów Lewisa, podając przykład z użyciem tytanianu tetrabutylu jako katalizatora.

W opisie kinetyki estryfikacji metanolem i etanolem bezwodnika i kwasu maleinowego, prowadzonych w obecności katalizatorów heterogenicznych, Doktorantka podaje przykłady przebiegu takich reakcji w obszarze kinetycznym. Omawia również, jakie warunki były spełnione, aby reakcje przebiegały w tym obszarze. Stwierdzenie jednak, że decydująca o szybkości całego procesu, dużo wolniejsza reakcja następcza tworzenia diestru jest nieodwracalna ze względu na użycie w badaniach dużego nadmiaru alkoholu, to przesada. Taką reakcję nazywa się przebiegającą praktycznie do końca. Do reakcji nieodwracalnych można zaliczyć tylko reakcje wybuchowe.

W cytowanych pracach Autorka zauważa, że zależność stałej szybkości reakcji od stężenia katalizatora była liniowa. Jest to typowa zależność dla klasycznych reakcji homogenicznych. Stężenia katalizatora w równaniach kinetycznych, w takich przypadkach, wpływa tylko na wartość stałej szybkości reakcji.

W dalszej części przeglądu literaturowego Doktorantka omawia różne metody badania i prowadzenia procesów syntezy maleinianu dibutylu. Procesy reakcji estryfikacji bezwodnika maleinowego alkoholami, w większej skali, realizowano w sposób ciągły lub periodyczny, w jednym lub dwóch osobnych etapach otrzymywania monoestru lub diestru. W zależności od przeznaczenia estru maleinowego proces estryfikacji prowadzono w obecności katalizatora homogenicznego, lub heterogenicznego, albo w warunkach niekatalitycznych.

Do omawiania aparatury, w których prowadzone są procesy estryfikacji Autorka załącza przykładowy schemat instalacji do otrzymywania maleinianu dietylu.

W końcowej części podsumowania przeglądu literaturowego stwierdza, że technologia otrzymywania maleinianu dibutylu jest dobrze poznana i dostosowana do końcowego przeznaczenia estru. Natomiast brakuje danych doświadczalnych dotyczących kinetyki estryfikacji butanolem, w warunkach zbliżonych do przemysłowych, co jest celem badań Doktorantki.

Część doświadczalną swojej pracy Doktorantka rozpoczyna od omówienia odczynników używanych do badań. Następnie przedstawia metodykę badań kinetycznych oraz stosowaną do tego celu aparaturę doświadczalną. Podaje warunki estryfikacji, w zależności od użytego alkoholu i katalizatora reakcji.

Badając wpływ wody higroskopijnej, w katalizatorze kwasie fosforowolframowym, na stopień konwersji, Doktorantka stwierdza, że nie wpływa ona na stopień przebiegu procesu

estryfikacji, jednak usunięcie jej jest wskazane, bo pozwala to na dokładne określenie stężenia katalizatora zastosowanego w reakcji.

Heterogeniczny katalizator Nafion SAC-13 był badany pod kątem możliwości wielokrotnego używania go w syntezie maleinianu dibutyli. Badania potwierdziły, że w prowadzonych reakcjach jego aktywność nie ulegała zmianie.

Badania stosowania kwasu siarkowego jako katalizatora reakcji wykazały, że w warunkach reakcji powstaje monobutylowa pochodna kwasu, która pełni rolę monoprotynowego katalizatora reakcji.

Omawiając oznaczenia analityczne Autorka przedstawia, jak wyznaczała stężenia grup kwasowych w polimerowych katalizatorach heterogenicznych, jak wyznaczała zawartość w nich składników lotnych oraz, jak oznaczała liczbę kwasową.

Skład mieszanin reakcyjnych badała metodą chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Podane są warunki analizy oraz metoda analizy jakościowej i ilościowej.

Inne oznaczenia to pomiary na zawartość wody w mieszaninach poreakcyjnych i pomiar gęstości mieszanin poreakcyjnych. Podana, jako przykład średnia wartość gęstości mieszanin poreakcyjnych $0,960 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, jest niewiarygodna. Taką gęstość mogą mieć reagenty gazowe.

Część obliczeniową Doktorantka rozpoczyna od przedstawienia wyprowadzonego wzoru, na podstawie którego obliczała stopień konwersji maleinianu monobutyli.

Następnym problemem omawianym przez Autorkę są obliczenia stałej równowagi chemicznej. W Tabeli 8 (str. 40) podane są wartości obliczonych stałych równowagi chemicznej po reakcji estryfikacji bezwodnika maleinowego butanolami. Podane są różne wartości obliczone na podstawie pomiarów, w zależności od stosowanego katalizatora. Jednak stała końcowej równowagi reakcji chemicznej nie zależy od używanego w niej katalizatora.

Zależność między zmianą standardowej molowej entalpii swobodnej reakcji $\Delta_r G^\circ$, a stałą równowagi danej reakcji K , podaje równanie izotermi van't Hoffa: $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$, które wiąże statykę chemiczną z termodynamiką.

Ponieważ, w czasie reakcji chemicznej katalizator nie zmienia się (zgodnie z definicją katalizatora), to nie może również wywoływać żadnej zmiany entalpii swobodnej reakcji $\Delta_r G^\circ$, a więc i stałej równowagi reakcji K .

To, że katalizatory zmieniają selektywność reakcji równoległych nie jest sprzeczne z tym, że nie wpływają one na wartość stałej końcowej równowagi. Katalizatory mogą przyspieszać w bardzo różnym stopniu szybkość poszczególnych reakcji równoległych, a tym samym w

bardzo różnym stopniu wpływają na szybkość dochodzenia do równowagi różnych reakcji. W praktyce przemysłowej i laboratoryjnej, w takich reakcjach katalitycznych, nie dochodzi nigdy do ustalenia się równowagi końcowej.

W recenzowanej pracy nie ma prób powiązań stałych równowag ze zmianami wielkości funkcji termodynamicznych badanych reakcji. Termodynamika chemiczna jest jednoznacznie powiązana ze statyką chemiczną dwoma zależnościami: wymienionym już równaniem izotermy van't Hoffa i równaniem izobary van't Hoffa. Na podstawie równania izotermy van't Hoffa można obliczyć wartość stałej równowagi reakcji chemicznej. Wartość zmiany entalpii swobodnej reakcji $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$, gdzie $\Delta_r H^\circ$ to wartość standardowego ciepła reakcji w danej temperaturze, a $\Delta_r S^\circ$ jest wartością standardowej zmiany entropii zachodzącej reakcji chemicznej.

Zależność stałej równowagi reakcji od temperatury podaje równanie izobary van't Hoffa, które również wiąże termodynamikę chemiczną ze statyką.

Nie ma prostych powiązań między termodynamiką chemiczną i kinetyką chemiczną. Brak takich zależności wynika stąd, że w termodynamice nie występuje parametr czasu, który jest kluczowym parametrem w kinetyce chemicznej.

Kinetykę reakcji estryfikacji Doktorantka badała metodą całkową. Prowadzona reakcja estryfikacji bezwodnika maleinowego alkoholami jest reakcją następczą o stosunkowo stabilnych produktach pośrednich. Tym stabilnym produktem pośrednim jest maleinian monobutyli. Stosowane przez Autorkę równanie kinetyczne dotyczy wyłącznie reakcji następczej.

Wzór 15, str. 47, na szybkość reakcji, na podstawie którego Doktorantka wyznaczała parametry związane z kinetyką: rząd reakcji, stałą szybkości, energię aktywacji, jest typowy dla reakcji jednorodnych przebiegających w roztworach.

Parametry związane z kinetyką zestawione przez Autorkę w Tabeli 10 i 11 są wiarygodne, dotyczą jednak reakcji następczej estryfikacji maleinianu monobutyli, a nie bezwodnika maleinowego, jak napisano w tytule tabeli.

Rzędy reakcji ze względu na butanol $\beta = 0,5$ w niektórych równaniach są wiarygodne. Dla kogoś, kto wyznaczał wiele równań kinetycznych jest wiadome jak niewielka jest różnica w przypadku gdyby rząd $\beta = 1,0$. Wartości energii aktywacji są typowe dla reakcji katalitycznych, natomiast energia aktywacji reakcji niekatalizowanej wydaje się niewielka.

Wartości aktywności katalizatorów w reakcji Autorka szereguje tak, jak w literaturze rosyjskiej. W przedstawianym szeregu aktywność rośnie ze strony prawej na lewą (str. 47). Recenzent proponuje, aby takie szeregi przedstawiać w odwrotnej kolejności. Odkąd 420 lat

temu wprowadzono do matematyki oś liczbowa, wartości przedstawiane na niej, rosną ze strony lewej na prawą. Nawet w elektrochemii schematy ogniw przedstawia się w ten sposób, że po lewej stronie jest elektroda (-) a po prawej (+).

Do wyznaczania energii aktywacji z równania Arrheniusa metodą wykreślną wskazane byłoby użyć 5 punktów pomiarowych, chociaż metodą obliczeniową można korzystać tylko z dwóch wartości stałych szybkości.

Jedną z oryginalnych wielkości wyznaczonych przez Autorkę jest produktywność estru. Wielkość ta wzorowana jest na pracach profesora Jacka Kijeńskiego. Doktorantka wyznaczyła produktywność estru maleinianu dibutylu wobec wszystkich katalizatorów stosowanych w reakcji estryfikacji. Z doświadczeń tych wyciągnęła wniosek, że wysokie wartości produktywności estru są wynikiem bardzo silnych właściwości kwasowych stosowanych katalizatorów.

Zestawiając produktywność estrów w funkcji mocy centrów kwasowych katalizatorów przedstawia to niezgodnie z osią liczbowa.

Podsumowaniem badań Doktorantki było modelowanie reaktora do procesu syntezy maleinianu dibutylu. Przeprowadzono modelowanie kaskady reaktorów zbiornikowych przepływowych w formie kolumny estryfikacyjnej do opracowywanego procesu. Przy założonej zdolności produkcyjnej kolumny oraz końcowym stopniu przemiany monoestru, celem obliczeń było znalezienie optymalnej liczby pólki w kolumnie. Według Autorki optymalna liczba pólki byłaby taka, która zapewniałaby relatywnie jak najmniejszą sumaryczną objętość kolumny oraz jak najkrótszy czas przebywania.

Doktorantka sprecyzowała warunki wejściowe procesu, przy których opracowała odpowiedni algorytm, na podstawie którego obliczała objętość pojedynczej pólki, a następnie całkowitą objętość kolumny oraz zastępczy czas przebywania. Obliczenia przeprowadziła przy założonej liczbie pólki od 1 do 10 oraz 15 i 20. Na podstawie tych obliczeń wyciąga wniosek, że znaczne zmniejszenie objętości kolumny estryfikacyjnej oraz skrócenie czasu przebywania otrzymuje się dla liczby pólki w kolumnie większej niż 3, ale nie większej niż 9.

Obliczenia powyższe Autorka przeprowadziła przy zastosowaniu wszystkich stosowanych przez siebie katalizatorów w procesie estryfikacji. Okazało się, że najlepszymi katalizatorami są: kwas fosforowolframowy, siarkowy oraz metanosulfonowy. Znacznie większe wymiary kolumny oraz dłuższe czasy przebywania należałoby zastosować w przypadku użycia katalizatorów heterogenicznych Nafionu SAC-13 oraz żywicy Dowex 50WX8. W przypadku, gdyby katalizatorami były związki organometaliczne, należałoby zastosować nierealnie duże objętości kolumny oraz bardzo długie wartości czasu przebywania.

Po analizie wpływu temperatury na przebieg procesu estryfikacji z użyciem najbardziej aktywnych katalizatorów, kwasu fosforowolframowego i kwasu metanosulfonowego, Doktorantka dochodzi do wniosku, że korzystnie jest prowadzić proces w temperaturze 403 K z zastosowaniem odpowiednio 3 i 5 - półkowej kolumny o objętości 6 m³ i czasie przebywania 4 h.

Wyniki wszystkich pomiarów i obliczeń wykonanych w pracy przedstawione są na 113 rysunkach i w 31 tabelach.

Doktorantka kończy pracę samopochwałą, a nie powinna oceną wyręczać recenzentów.

Doktorantka wykonała ogromną ilość pomiarów, czego nie widać po objętości pracy, gdyż wyniki przedstawiła w sposób skompensowany.

Poniżej przedstawiam kilka drobnych błędów oraz uwag ogólnych, które nasunęły mi się podczas czytania recenzowanej pracy.

Uwaga ogólna: w całym tekście Autorka wymiary przedstawianych wielkości pisze na ogół poprawnie, rozłącznie z podawaną wielkością, ale niezbyt konsekwentnie, z jednym wyjątkiem, % konsekwentnie zapisuje niepoprawnie, zawsze łącznie, a jest to taki sam wymiar, jak każdy inny.

Czas zawsze jest i powinien być oznaczany literą t, a nie grecką literą τ , którą oznacza się czas połowicznej przemiany.

Na str. 10 podano, że im wyższa rzędowość alkoholu i cząsteczka mniej rozgałęziona, tym wyższa jest temperatura wrzenia. Jest to niezgodne z tabelą 2, winno być: „im niższa jest rzędowość alkoholu”.

Keton etylowometylowy powstaje w wyniku odwodornienia (dehydratacji), a nie uwodornienia *sec*-butanolu (str. 10).

Heteropolizwiązki o strukturze Keggina mają ogólny wzór anionu $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, gdzie X jest atomem jonu centralnego (np. Si⁴⁺, Ge⁴⁺, P⁵⁺, As⁵⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Mn⁴⁺, etc.), a M oznacza atom jonu addenda (np. Mo⁶⁺, W⁶⁺, etc.). Zgodnie z ogólnym wzorem, nazwę heteropolikwasów należy zapisywać w ten sposób, że w pierwszej kolejności wymienia się nazwę atomu jonu centralnego, a w drugiej nazwę addenda, a nie odwrotnie.

Uważam, że podjęty temat badawczy został poprawnie zrealizowany i udokumentowany. Część doświadczalna pracy niezbitnie dowodzi o dojrzałości eksperymentatorskiej Doktorantki.

Praca została bardzo starannie opracowana. Układ pracy jest przejrzysty; widać kolejne kroki, które doprowadzają do rozwiązania postawionych na wstępie zadań. Omówione wyniki doświadczalne są dostatecznie udokumentowane i poprawnie opracowane, a wyciągnięte wnioski są poprawne i spójne.

Uważam, że w przedstawionej pracy doktorskiej mgr inż. Maria Organek wykazała się zdolnością do samodzielnego prowadzenia badań naukowych.

Wyrażam pełne przekonanie, że praca doktorska mgr inż. Marii Organek spełnia wszystkie warunki określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym, w związku z tym stawiam wniosek o przyjęcie jej i dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.