

Bírálat

Nemestóthy Nándor Membrános gázszeperáció című

MTA Doktori Értekezéséhez

A membrános gázszeperáció dinamikusan fejlődő terület, amelyben nyitott tudományos kérdések megválaszolásának és alkalmazásorientált mérnöki szemléletmódú fejlesztési tevékenységnek egyaránt megvan a helye. A Pannon Egyetem kutatócsoportja, amelyben a Jelölt dolgozik hagyományosan elismert a membrántechnológiai és fermentációs területen, így az értekezésben bemutatott eredmények az ott folytatott kiváló kutató-fejlesztő tevékenység egy időszakának eredményeit tükrözik.

Az MTA doktori értekezés érdemi része a tézisekkel együtt 95 oldal terjedelmű, alapvetően jó felépítésű, arányos mű. A *Bevezetésben* (3 oldal) ismerteti a tématerület fontosságát és kutatómunkát lehetővé tevő projekteket. A *Szakirodalmi áttekintés* (22 oldal) röviden bemutatja a membrános gázszeperáció alapjait, matematikai leírását, majd az értekezés három tématerületén való alkalmazásait, berendezéseit. A fejezet olvasmányos, jó stílusú, tankönyv jellegű értékes összefoglaló. A *Kísérleti anyagok és módszerek* fejezet (13 oldal) részletesen bemutatja a membránmodulokat és a gázszeperációs mérőberendezéseket, amit kiemelkedően hasznosnak, értékesnek tartok. A berendezések megtervezése, a berendezéspark létrehozása komoly mérnöki, fejlesztői teljesítmény. A rutinszerűen használt szervesetlen vegyszerek és oldószeres táblázatos felsorolását és szállítójának, tisztaságának megadását teljesen feleslegesnek tartom; nem életszerű, hogy a kutatás 12-15 éve alatt csak egyetlen beszállítótól és egyetlen tisztaságot rendeltek volna. Ezzel szemben az ionos folyadékok esetében (3.1.2. táblázat), amelyek egy meghatározott kutatási időszakhoz tartoznak hiányoznak a tisztaság adatok, holott ionos folyadékoknál ez sokkal kritikusabb kérdés. Itt nem is esik szó a nem kereskedelmi forgalomból vásárolt ionos folyadékokról, amelyek tisztaság (és szerkezetazonosítási) adatai szintén hiányoznak. A mérési módszerek leírása változó részletességű és pontosságú, pl. a biohidrogén fermentáció leírása rendkívül részletes, míg a gázkromatográfiás mérés leírása nem tartalmaz hőmérsékletprogramot, áramlási sebességet, vagy fejnyomást sem. A dolgozat lényegi része, az *Eredmények* (50 oldal), három téma eredményeit foglalja össze. A tárgyalásmód egyértelművé teszi, hogy nem időrendben halad a dolgozat, hanem az egymással párhuzamosan elvégzett mérések, megszületett eredmények utólagos rendszerezését tartja kézben az olvasó, amely legkevésbé sem rontja a minőséget, vagy érthetőséget.

Biogáz előállítás során gázelegy keletkezik, amely a célkomponens metán mellett nagyobb koncentrációban szén-dioxidot, nitrogén, illetve minor komponensként egyéb gázokat, köztük kén-hidrogént is tartalmaz. Az így keletkező biogáz a kén-hidrogén eltávolítása után a kis átlagos fajlagos égéshője ellenére elégethető, azonban pl. földgázhálózatba nem táplálható be a nagy inert gáz tartalma miatt. A *Biogáz szeparációja* témakörében a Jelölt célkitűzése egyrészt a szén-dioxid és a metán hatékony elválasztása volt, majd az UBE CO5 modul tesztelése és kiválasztása után anaerob bioreaktorral való kombinációja. A biogáz magas metántartalma miatt célszerűen a szén-dioxid a permeálódó komponens. A membránok permeabilitás vizsgálata során felhívja a figyelmet arra, hogy gázelegyekben az egyes gázok befolyásolják egymás egy adott membránon keresztüli permeabilitását és így a membránmodul szelektivitását is. A felismerés maga nem ismeretlen a szakirodalomban, de a Jelölt egyértelmű kísérletes bizonyítékokkal szolgál a vizsgált membránmodul esetén. Bemutatja továbbá, hogy a CO_2/CH_4 szelektivitás függ a hőmérséklettől, a retentátum kitermeléstől és a nyomáskülönbségtől, a betáplálási gázösszetétel mellett.

A *Szén-dioxid kinyerése* alfejezet logikailag jól illeszkedik a Biogáz szeparációja után, hiszen a biogáz tisztítási kísérletek célja a CO_2 permeációja mellett a metán és a szén-dioxid elválasztása. Talán szerencsésebb lett volna az alfejezet címében megadni, hogy valójában új, szelektív közegként ionos folyadékot tartalmazó folyadékmembránok megalkotása és tesztelése volt a cél. A folyadékmembránokon való permeabilitást egykomponensű nitrogén, hidrogén, metán és szén-dioxid gázokkal tesztelték, majd ebből elméleti szelektivitást számoltak, amiből a permeabilitás-látszólagos szelektivitás párokat elhelyezték a Robeson-diagramon. CO_2/CH_4 elválasztásnál az új folyadékmembránok a legjobb polimermembránokhoz hasonló gázszeparációs tulajdonságokkal rendelkeztek, CO_2/N_2 esetén pedig kissé meghaladták a polimermembránok elválasztóképességét. Szintetikus kémikusokkal való együttműködésben új CO_2 szelektívnek tervezett ionos folyadékokat is teszteltek. A szén-dioxid permeációját (oldhatóság növekedésén keresztül) elősegítendő megvizsgálták saját maguk által izolált szénsavanhidráz enzimetartalmú frakció beépítését az ionos folyadékos folyadékmembránba, ami a CO_2/N_2 és CO_2/CH_4 elméleti szelektivitást növelte, a CO_2/H_2 szelektivitást nem. Eközben azonban az enzim adagolás hatására minden vizsgált gáz permeabilitása megnőtt, amelyet a Jelölt a membránban feltételezhetően szennyezések hatására létrejövő mikrorepedésekkel magyarázott.

A *Biohidrogén* előállítással foglalkozó alfejezetben az előzőekkel ellentétben nem a CO_2 a permeálódó, hanem a retentátban dúsuló gáz, míg a céltermék hidrogén kerül elsősorban a

permeátumba. Az alfejezetben a Jelölt részletesen ismerteti különböző membrántípusokkal és membránmodulokkal elért eredményeket, mind egykomponensű gázok mind gázelegyek esetén. A korábban már diszkutált szelektivitást befolyásoló műveleti paramétereket részletesen vizsgálja, részben a kísérlettervezés eszköztárával is. Kereskedelmi ionos folyadékokból készített támasztott folyadékmembránok vizsgálatánál azt tapasztalták, hogy a kationon levő alkilánc hossza nem befolyásolja számottevően a membrán szelektivitását, míg a gázok egyedi permeabilitása a lánc hossz növekedésével nő. Az alfejezet végén a Jelölt láthatóan elmélyült tudására alapozva fogalmazza meg a membránbioreaktorok koncepcionális tervezésénél figyelembe vételre ajánlott fontosabb szempontokat, majd ezeket alkalmazza egy integrált rendszer folyamatábrájának kidolgozása során. Az értekezést ezután *Összefoglalás* (2,5 oldal) és a *Tudományos tézisek* (3,5 oldal) fejezet zárja. Ezt követi a 83 szakirodalmi hivatkozást tartalmazó *Irodalomjegyzék* és az értekezésben hivatkozott saját *Publikációk* jegyzéke, majd a (nyomtatott példányban fejjel lefelé bekötött) *Köszönetnyilvánítás*.

Sajnálatos, hogy az értekezés nem tartalmaz jelölésjegyzéket, továbbá az alkalmazott jelölések nem konzekvensek. A fogalmak könnyed kezelése több helyen értelemzavaró. A fluxus – térfogatáram – áramlási sebesség összemosása egy doktori értekezésben nem méltó, különösen aggasztó mérnököket tanító vezető oktató esetében (pl. 4.1 fejezet). Precizitási kérdés, de a megértést is nehezíti a jelölések hiányos magyarázata és a megnevezések „rugalmassága”. Csak néhány példa a teljesség igénye nélkül: A 2.1 egyenletben feltételezem J a fluxust jelöli, de megnevezése a 4.1.2. egyenletben normalizált gáz térfogatáram, de ekkor az egyenlet dimenzionálisan nem homogén (illetve mire normalizál?); A permeabilitás (pl. 43. o) a 7. oldalon még permeabilitási koefficiens. A 4.1.1. és a további táblázatokban a szelektivitást gondolom a 2.5-2.6 egyenletekkel számolta; a szövegben a dP az egyenletben Δp_i feleltethető meg egymásnak valószínűleg. A membrán vastagága hol l (2. fejezet) hol d (55. o). A kitermelést a dolgozat nagyobb részében a retentátum / betáplálás térfogatáram arányként definiálja és használja (a térfogatáramot hol V hol Q jelöli sajnos), ám a 4.3.3 fejezetben permeátum / betáplálás térfogatáram arányként határozza meg; majd ugyanebben a fejezetben az ábrákon az retentátum /betáplálás szerepel az ábrák tengelyén. Értékes lehetne a 4.2.2. ábra, de nem tudjuk meg mi a v_0 és a v_1 . A 4.1.3 fejezetben (52. o.) használt HDR és OLP rövidítések közül a HDR-t a 88. o-on végül megmagyarázza, de a rövidítéseket az első előfordulási helyen mindenképpen fel kellene oldani. Nyelvi szempontból is hiányolom a következetességet, és a pontosságot, pl. széndioxid és szén-dioxid egyaránt szerepel, az alapvető fogalmak egybe és különírva is előkerülnek (pl rögtön a gázszeparáció). Nagyobb figyelmet lehetett volna fordítani

a magyar szakkifejezések használatára, és a tudományos szakirodalomba nem való kifejezések kiváltására is (pl. strapabíró). A dolgozat megírása, szerkesztése, kidolgozása több idő ráfordítását igényelte volna.

Állásfoglalás

A doktori értekezés alapvetően a gyakorlati alkalmazási lehetőségeket tartja szem előtt, sokszor pusztán eredményközlésre szorítkozik, helyenként azonban az összefüggéseket mélységében elemzi és tudományos igényességgel diszkutálja. Fontosnak tartom a kísérletes kutatási munkához szükséges egyedi berendezéspark kialakítását, a berendezéseket bemutató fejezet a dolgozat érdekes, integrált része. A tézisek egy része is adatközlő jellegű. Mérsékelt fontosságú tudományos eredménynek tűnik egy kereskedelmi membránmodul adott gázra érvényes permeációs sebességének (?) értéke nL/min mértékegységben (I/A tézis), amely ráadásul a membránmodul felületétől és az üzemeltetési körülményektől is függ; konkrét tervezésnél, a modul katalógusának összeállításánál szükséges információ természetesen. Hasonlóképpen, konkrét házi készítésű membránok (II/B) permeabilitása kevésbé általánosan használható eredmény. Az I/B, I/C, I/D, II/A, III/A, III/B, III/C, III/D, III/E tézisek önmagukban nehezen értelmezhetőek, konkrét mérések konkrét eredményeit tartalmazó megfogalmazások, ezért bár új tudományos eredménynek ezeket is elismerem, a jelentőségük ebben a formában kétséges. Szakmai körben fontos, felhasználható új tudományos eredményeket tartalmaz a II/B és C pont összevonva, a II/D, II/E, és III/F-I tézispontok. Kérem a Jelöltet, hogy foglalja össze, emelje ki azokat szakterületen általánosan használható tudományos értékeket, újdonságokat, amelyeket elért.

A doktori értekezés 25 saját publikációra épül, amelyből 20-at hivatkozik a tézisekben. A 25 publikációból (köztük egy szabadalom a Jelölt 30%-os részesedésével) 22 esetében Bélafi-Bakó Katalin, a Jelölt PhD témavezetője társszerző (13 esetben utolsó szerző, 2 esetben első szerző, 3 esetben levelező szerző), további két könyvfejezet esetén a könyv szerkesztője. Egyetlen felhasznált publikáció esetében levelező szerző a Jelölt: egy egyszerűs cikk esetében, amely a Journal Citation Reports szerint Q4 besorolású, 155/158 helyezését folyóiratban jelent meg. A felhasznált cikkek közül 10 esetben Bakonyi Péter a levelező szerző, több esetben az első szerző is. Bakonyi Péter a doktori.hu alapján 2012-ben szerzett PhD fokozatot a Jelölt, Nemestóthy Nándor témavezetésével. A jelen értekezés alapját képező, Bakonyi Péter meghatározó részvételével készült cikkek közül egy 2012-ben, a többi később jelent meg. A 25 felhasznált saját publikáció közül az egyszerűs cikket és két könyvfejezetet is figyelembevéve összesen 5 esetben első szerző a Jelölt. A dolgozat többnyire többesszám első személyben

fogalmaz, helyenként egyesszám első személyre vált, azonban ezek sem a következtetések, elemzések vagy véleményalkotás jellegű bekezdések. Mindezek alapján egy esetleges fokozatszerzés előtt szükségesnek látom a Jelölt meghatározó szerepének a bemutatását a doktori értekezésben foglalt tudományos eredmények elérésében.

A doktori értekezésben bemutatott új tudományos eredményeket elegendőnek tartom az MTA doktora cím megszerzéséhez és a doktori művet nyilvános vitára alkalmasnak találom.

Kérdések

Hajtóerőként a betáplálási nyomás - permeátum oldali (parciális)nyomás különbségét (arányát) említi több helyen. Az alkalmazott membránmodulokban folyamatos üzemeltetés esetén mennyi volt a nyomásesés? Nem befolyásolja ez a membránmodulon belül a hajtóerőt?

A 4.1.2. fejezetben érdemes lett volna diagramokon ábrázolni a vizsgált paraméterek függvényében a metán kitermelést is. Jól látom az adatokból, hogy a metán kinyerési hatásokra nézve a retentátum kitermelésnek nagyobb hatása van, mint a metánkoncentráció változásának a mérési tartományban, figyelembe véve, hogy ez a kettő nem független egymástól? Mi alapján választaná meg az alkalmazandó műveleti paramétereket, milyen feltételeknek kell mindenképpen megfelelni?

A 4.1.3. fejezet teljesen általánosan megfogalmazott rész, több nyitott kérdés marad az olvasóban, mint amire választ ad a fejezet. Mit választanak el az ultraszűrő membránon, egyáltalán mi a cél? Mi a betáplálás? Miért előnyös ultraszűrő membránt beépíteni, illetve az iszapkoncentrációt növelni? Mi volna a kívánatos érték? Hasonlóképpen általános vagy befejezetlen a 4.3.8 fejezet. Az itt bemutatott megoldás csak egy ötlet, vagy ténylegesen felhasználták algatermelésre a szén-dioxidban dúsított gázelegyet?

A 4.2.1. fejezetben bemutatja az ionos folyadékokat szelektív közegként alkalmazó folyadékmembránok készítését és használatát. A kísérleti módszer, pl. a szárítás ideje, fontos tudás, azonban magyarázat és az ok-okozatok értékelése nélkül a módszerek között lenne a helye. Sajnos a pontos megértéshez kevés információt kapunk, pl. milyen módon szárítottak, mit távolítottak el; ha a módszer független az alkalmazott ionos folyadéktól és membrántól ennek mi lehet az oka?

A leírás alapján az gondoltam, hogy a 4.2.1 és 4.2.2 táblázat adatai alapján a 4.2.3 ábrára elhelyezett új pontokat meg lehet adni, bár elbizonytalanított, hogy elméleti szelektivitás értékek szerepelnek a 4.2.2 táblázatban, majd látszólagos szelektivitás értékek ábrázolásáról

beszél. Példaként az [emim][CF₃SO₃] esetén hogyan számította a táblázatban megadott 486 Barrel CO₂ permeabilitás és 23,03 CO₂/CH₄ szelektivitás értékekből az alsó diagramon a fekete ponthoz ([emim][CF₃SO₃]) tartozó értékeket (kb. 2000 Barrel CO₂ permeabilitás és kb. 9 CO₂/CH₄ szelektivitás érték)?

Ha jól értettem, a VACEM egyedi tervezésű ionos folyadékok szelektivitása kissé elmaradt a jobban teljesítő kereskedelmi forgalomban kapható ionos folyadékokétól. Ennek mi lehet az oka? Megemlíti, hogy a szén-dioxid jobban oldódik ezekben az ionos folyadékokban. Hogyan történtek a mérések? Milyen eredménnyel jártak? Továbbá szintén csak megemlíti, hogy „a membrán stabilizálást pektin segítségével lehetett megoldani”. Itt lett volna még hely a dolgozatban is kifejteni a gondolatot. Ha nem sért ipari titkot, el tudná magyarázni a stabilizálás mikéntjét és pektin hatásmechanizmusát?

A 4.3.2 fejezet a korábban ismertetett megfogalmazási, jelöléshasználati problémáktól eltekintve kiválóan megírt és érdekes fejezet, az eredmények részletes értékelésével. A használt Blue Sens analizátornak mi a mérési pontossága? Az egyes mérési adatok állandósult állapotra vonatkoznak, tartalmazznak ismétléseket? Ezek figyelembevételével a kimutatott szelektivitási maximum (a kinyerés függvényében) bizonyítottan tekintendő?

A 4.3.3 fejezetben az eredmények egy faktoriális kísérleti terv szerinti beállításoknak tűnnek, azonban az eredmények statisztikai értékelése nélkül, holott egy lineáris modell ígéretesnek tűnik. Nem készült statisztikai kiértékelés? Ha nem, miért nem? Hasonlóképpen, a 4.3.2. fejezetben térábrákon bemutatja ugyan a hatásokat, de nem kap az olvasó információk a modell illeszkedéséről, jóságáról. Meg tudná adni?

Budapest, 2023. július 19.

Székely Edit

az MTA doktora