

## Válasz Erdőhelyi András professzor úrnak

Szeretném megköszöni Erdőhelyi András professzor úrnak, hogy elvállalta dolgozatom bírálatát, értékes meglátásaival sokat hozzáadott a tudományos értékéhez, javításaival pedig a dolgozat minőségéhez.

A biogáz tisztítás és a szén-dioxid elválasztás műszaki értelemben valóban nem különbözik egymástól, hiszen fő tömegében a biogáz esetén is szén-dioxidot kell szeparálnunk. Azonban a biogáz elválasztásnál a termék, amelyre a folyamatot tervezni és optimalizálni kell, az az elfogadható fűtőértékkel rendelkező biometán, míg a többi tárgyalt eljárásnál gyakorlatilag mind a retentát, mind a permeátum terméknek tekinthető, így összetettebb tervezési, optimalizálási feladatot jelent, ezért kezeltem két külön fejezetben a vonatkozó eredményeket.

Valóban kevés konkrét szelektivitás adatot közöltem az irodalmakból az egyes szeparációs feladatoknál. Az egyes membrán anyagok minősítésénél nagyon hasznos és jól összehasonlítható a különböző tiszta gázokkal mért permeabilitás és az ezekből számolt elméleti szelektivitás, azonban ezek csak magát a membrán anyagát tudják jellemezni, egy valós folyamatban sokkal meghatározóbb a modul és az üzemeltetés paraméterei. Valójában ipari körülmények között ezért használnak alacsony szelektivitású (2-5) közötti membránokat is, mivel a körülmények nem teszik lehetővé nagyobb szelektivitás elérését.

A szénsavanhidráz enzim kinyerésénél ismertetett eljárás egy, az enzimmenyerésnél általánosan használt módszer adaptálása, azért kellett módosítani az általános protokollt, mivel sokféle, főként hulladék-forrást szerettem volna felhasználni. Sajnos azonban ahhoz, hogy a membrános rendszerben is kimutatható legyen a szénsavanhidráz hatása, csak a spenót volt megfelelő forrás, a gyomok és egyéb hulladék források aktivitása elmaradt a szükséges értékektől.

Az olyan membrán modulokat, melyeket a gyártó nyilvánosan nem jellemezett, sajnos a publikációkban sem engedélyezte jobban bemutatni.

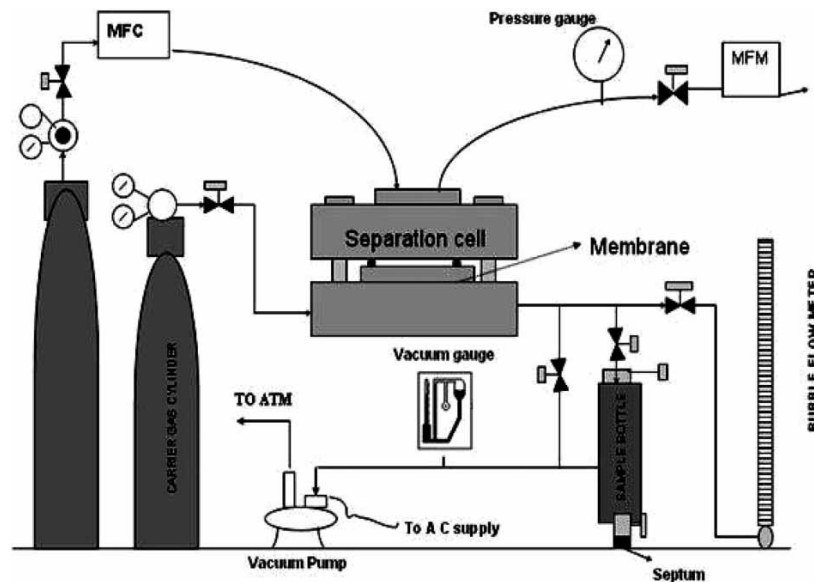
A kereskedelmi membrán modulokkal mérhető valódi elválasztások itt sem hasonlíthatóak össze közvetlenül a kifejlesztett membránok laboratóriumi tesztelésénél nyert adatokkal. Az idézett Sridhar és munkatársai a *Separation & Purification Reviews*-ban (36, 113 -174, 2007) megjelent cikke bemutat

egy membrán tesztelő berendezést, amely egy nagy és egy kis nyomású oldalból áll és a két oldal között egyszerűen leírható transzport zajlik:

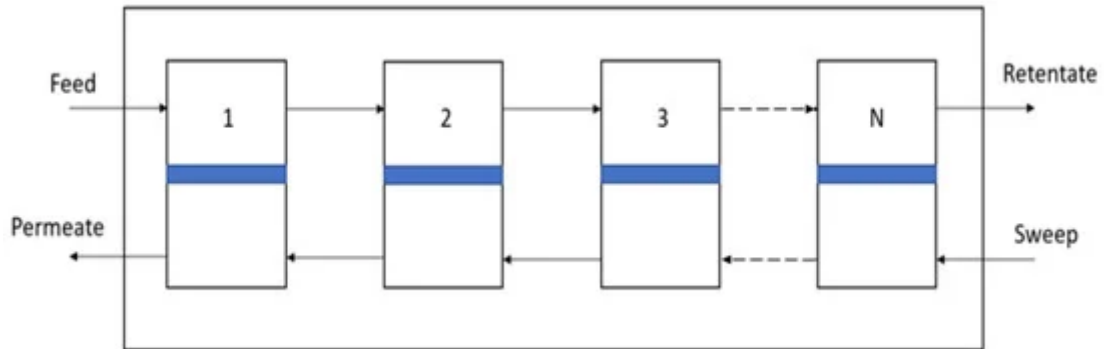
$$F = \frac{DS(P_H - P_L)}{h}$$

A fluxus arányos a két oldal közötti parciális nyomások különbségével, a komponensek oldhatóságával és a diffúzió sebeségével, valamint fordítottan arányos a membrán vastagságával. Ilyen esetben az elméleti szelektivitások is így számíthatóak:

$$\alpha_{12} = \frac{S_1 D_1}{S_2 D_2} = \frac{P_1}{P_2}$$



Azonban az általam is használt membrán modulban nem alakulnak ki olyan egyensúlyi állapotok, hogy a fenti összefüggéseket fel lehessen használni. Az egyik legegyszerűbb valós közelítést Glenn Lipscomb, és munkatársai foglalták össze (Gas Separation Membrane Module Modeling: A Comprehensive Review. *Membranes* **2023**, *13*, 639).



Azaz az egyensúlyi helyzetek csak nagyon kis egységenként alakulnak ki és mivel a membrán modul belsejében nem tudunk méréseket végezni, csak a be- és kilépő gázáramoknál, ezek összegét kell használnunk. A leíráshoz számos egyszerűsítéssel kell élni:

- kialakult helyi egyensúlyok;
- Ideális gázokat feltételezve;
- Izotermikus körülmények;
- Állandó permeabilitás a membránban (nem függ semmilyen paramétertől);
- Állandó nyomás a táp/retentátum és permeátum csatornában;
- Nincs axiális keveredés;
- Egyenletes áramlási csatornaméret;
- Elhanyagolható koncentrációs polarizációs hatások;
- Lamináris áramlás.

Az anyagmérlegeket felírhatjuk egyen-, ellenáramra és permeátum oldali bevezetés nélküli esetre is:

$$R_{f(j-1)} + P_{f(j+1)} = P_{f(j)} + R_{f(j)}$$

$$R_{f(j-1)} = P_{f(j)} + R_{f(j)}$$

$$R_{f(j-1)} + P_{f(j-1)} = P_{f(j)} + R_{f(j)}$$

Az egyes komponensekre is ezt alkalmazhatjuk:

$$R_{f(j-1)}x_{r(j-1,i)} + P_{f(j+1)}y_{p(j+1,i)} = P_{f(j)}y_{p(j,i)} + R_{f(j)}x_{r(j,i)}$$

$$R_{f(j-1)}x_{r(j-1,i)} = P_{f(j)}y_{p(j,i)} + R_{f(j)}x_{r(j,i)}$$

$$R_{f(j-1)}x_{r(j-1,i)} + P_{f(j-1)}y_{p(j-1,i)} = P_{f(j)}y_{p(j,i)} + R_{f(j)}x_{r(j,i)}$$

A kialakuló transzportot felírhatjuk a permeabilitások segítségével:

$$P_{f(j)}y_{p(j,i)} - P_{f(j+1)}y_{p(j+1,i)} = q_{(j,i)}A(P_{r(i)}x_{r(j,i)} - P_{p(i)}y_{p(j,i)})$$

$$P_{f(j)}y_{p(j,i)} = q_{(j,i)}A(P_{r(i)}x_{r(j,i)} - P_{p(i)}y_{p(j,i)})$$

$$P_{f(j)}y_{p(j,i)} - P_{f(j-1)}y_{p(j-1,i)} = q_{(j,i)}A(P_{r(i)}x_{r(j,i)} - P_{p(i)}y_{p(j,i)})$$

Látható, hogy maga az átjutó komponens áramok mértéke nem csak a parciális nyomástól és a permeabilitástól, hanem a be- és kilépő áramtól és geometriájától is függ. A mérések során a be- és kilépő áramokat tudjuk mérni, a teljes megoldáshoz azonban a geometriára és a belső áramlási adatokra is szükség lenne. Ezért nem határoztam meg valódi szelektivitás értékeket és permeabilitást, legfeljebb a membrán felületét ismerve egy látszólagos GPU-ot.

Ennek a jelenségnek az illusztrálására választottam a bemutatott etil-cellulóz membránnál meghatározott szelektivitás értékeket (1,4-42,8), amik látszólag nagy szórással rendelkező értékek, de igazából az eltérő módszerek miatt különböznek ennyire. S ez indokolja az általam bemutatott a poliimid labor értékeinél alacsonyabb eredményt.

Az irodalmi hivatkozásnál a javítást köszönöm, valóban hibásan került feltüntetésre a szóban forgó cikk (Basu et al 2010).

Amikor a 4.1.1. fejezetben az anaerob membrán bioreaktort megterveztük és kiviteleztük, ilyen összetett rendszert még nem ismertettek az irodalomban, csupán részekre bontva.

A „Szén-dioxid kinyerése” című fejezetben az ionos folyadékok kiválasztásánál három fő szempontot követtem:

- lehető legnagyobb szén-dioxid oldó képesség,
- összeférhetőség a PVDF membránnal,
- nem legyen már bebizonyítottan toxikus.

Azért a PVDF anyag volt a kiválasztott hordozó, mivel ennél lehetett elérni, hogy a membrán 99%-át az ionos folyadék alkossa. Az árat, hozzáférhetőséget azért nem értékeltem a kiválasztásnál, mert ezek a technológiai fejlődéssel folyamatosan változnak.

Az ionos folyadék membránoknál a diffúzió és az oldhatóság együttesen határozza meg az elérhető permeabilitást. Mérésükre két módszert használnak, melyek mindegyikét alkalmaztam.

A Noble és munkatársai (Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, 3049-3054) által leírt módszernél az ionos folyadékot egy vákuum kamrába helyezik, melyet összenyitnak egy, a vizsgált gázt tartalmazó tér résszel és a nyomásváltozást figyelve a diffúziós tényező, valamint az egyensúlyi helyzetben az oldhatóság

meghatározható. A másik módszernél közvetlenül az általam is használt membráncellát használják és a két oldal közötti nyomásváltozásból a kezdeti szakasznál számítható a diffúziós tényező, míg a későbbi konstans szakaszból a permeabilitás és ebből az oldhatóság meghatározható.

Mindkét módszernél jelentős hibát okozhat a kezdeti vákuum nem pontos beállítása, ami főleg a diffúziós mérést teszi nehezzé. Az általam vizsgált rendszerek eredményeit Cserjési Petra PhD dolgozata tartalmazza, melyek igazolják, hogy a fő eltérések az oldhatóságban vannak. A publikációkban azért fókuszáltam a permeabilitásra, mert ezek jobban összehasonlíthatóak a hagyományos membránoknál elért eredményekre.

Azért feltételeztem minden alkalommal az oldhatóság meghatározó hatását, mivel az általam elállított membránok vastagsága a hagyományos gázszeperációs rendszerekhez képest sokkal nagyobb, így a diffúzió – amennyiben alacsony oldhatósággal párosul – csak alacsony permeabilitást eredményezhet. Ez mind a VACEM, mind a többi, szén-dioxid szelektivitással rendelkező ionos folyadék membránra elmondható.

A [bmim][NTf<sub>2</sub>], 1-butil-3-metil imidazólium bisz(trifluorometil- szulfonil) imid valóban kimaradt a 3.1.2. táblázatból, a javítást köszönöm.

Egyetértek bírálómmal, hogy valóban nem vizsgáltam az ideális és a valódi szelektivitások eltéréseinek okát. Az irodalomban jelenleg két fő hatást valószínűsítene: az egyik a polimer duzzadása és így az oldhatóság, diffuzivitás változása; a másik egy kondenzációs jelenség, ami a nemcsak szerkezeti, hanem összetétel változásokat is okoz. A vizsgált paraméterek között a kondenzációt nem tartom lehetségesnek, ezért magyaráztam másik mechanizmussal a jelenséget.

A kén-hidrogén hatásátt itt sajnos nem tudtam kiterjedtebben vizsgálni, mivel nem állt rendelkezésemre több membrán minta és igazoltam, hogy a duzzadáson kívül a kén-hidrogén irreverzibilis változásokat is okoz.

Az alkalmazás közelében dolgozó kutatóknál, sajnos, nehézkes az adatok összehasonlítása, mivel nagyon eltérő konfigurációkat valósított meg szinte minden kutatócsoport. Amíg nem lesz hasonló nagyságrendű elérhető adat, mint pl. a biogáz fermentoroknál, addig a review cikkek is döntően bemutató jellegűek lehetnek, érdemi értékelés nélkül nem kívántam ezeket bemutatni a dolgozatomban.

A hivatkozásoknál köszönöm a javításokat (ismételten bebizonyosodott, hogy igazán összekeverni valamit csak számítógéppel lehet). Azonban szerencsére mindegyik egyértelműen beazonosítható. A 8.

oldal hivatkozása valóban törlődött, köszönöm, az 56. oldalon valóban kimaradt a Cypos 104 ionos folyadék 113 Barrer értéke.

A Durapore membrán vastagságát minden alkalommal méréssel határoztam meg, s ezek igen jelentősen szórtak (még egy lapocskán belül is előfordultak 110-187-ig terjedő értékek); a dolgozatban az irodalmi átlag értéket adtam meg a membrán azonosíthatósága miatt.

Végezetül még egyszer megköszönöm Erdőhelyi András professzor úrnak a gondos, értékes bírálatot.

Veszprém

2023-10-10



Nemestóthy Nándor