

Válaszok Dr. Székely Edit Professzor asszony bírálatára

Szeretném megköszöni Dr. Székely Edit Professzor asszonynak, hogy elvállalta dolgozatom bírálatát, segítette a végleges tudományos előadás kialakítását.

Valóban nem életszerű, hogy egyféle anyagot használunk 10 -15 évig a kutatási munkánkhoz (de sajnos az egyetemek működése sem mindig életszerű), de itt épp így alakult. Az ionos folyadékok tisztasága érdekes kérdés, a gyártói adatokat szándékosan nem tüntettem fel, mivel azok sok esetben nem voltak meggyőzőek. Más színű volt az azonos tisztaságú [bmim][BF₄] az IOliTECH és Sigma által beszállítva (pedig a tényleges gyártó mindkét esetben azonos). Egyetértek bírálómmal, hogy valós összehasonlításhoz tényleges szerkezetvizsgálatokra lenne szükség, ilyen irányú kutatások jelenleg is folynak a Pannon Egyetemen a Természettudományi Központtal történő együttműködés keretében (főként a Szerves Kémia tanszékkal).

A gázkromatográfiás mérésnél egy oszloppal, de sajnos három hasonló, készülékkel kellett dolgoznom, ezért a paramétereket kismértékben folyamatosan változtatnom kellett.

Valóban nem szerencsés a fluxus többféle jelölése (ez korábban a mérési elv alapján történő megkülönböztetést szolgálta, a nyomásmérés alapján V , a tömegmérés alapján Q), ezt és többi jelölést az előadásban egységesítem. A kitermelés valóban nem egységes mérőszám, hiszen mindig az alapján számoljuk, hogy a betápláláshoz melyik áramot viszonyítjuk, mit tekintünk terméknek, a retentátot vagy a permeátumot.

A nyelvi, nyelvhelyességi javításokat köszönöm, mindegyikkel egyetértek.

A téziseket, még ha azok tudományos eredményei eltérő értékűek, jelen formájában kívánom fenntartani. Akár oly módon is, ha összesen három fő tézisnek tekintjük őket

Biogáz szeparációja: A kutatás időpontjában ezt a kereskedelmi membránt még nem használták biogáz elválasztására, a membránról csak nitrogén és oxigén permeabilitási adatok álltak rendelkezésre. Ezért kellett lépésről lépésre új eredményeket elérve eljutni a kezdeti tiszta gázos mérésektől a stabilitás vizsgálatokig (A-D).

CO₂ elválasztása: Itt is az első lépéseknél még nem volt általános leírása az ionos folyadékok SLM-ként való használatának és innen eljutottam a továbbfejlesztett, stabilizált biokompozit membránokig.

Biohidrogén kinyerése és dúsítása: Ez talán a legkomplexebb feladat, hiszen a szén-dioxid és hidrogén látszólag nagyon különböző molekula, de a permeációs sebességük nagyon sok polimer esetén hasonló tartományba esik. Ezért ebben a részben nem tudtam egy adott membránt vagy eljárást vizsgálni, hanem többféle anyagból, többféle módon kialakított modulokat vizsgáltam különböző integrált rendszerekben. Itt az egyes alpontokat a rendszerek növekvő integráltsági foka köti össze az egyszerű modellgázelegy elválasztásától a gázvisszavezetéssel intenzifikált reaktorig.

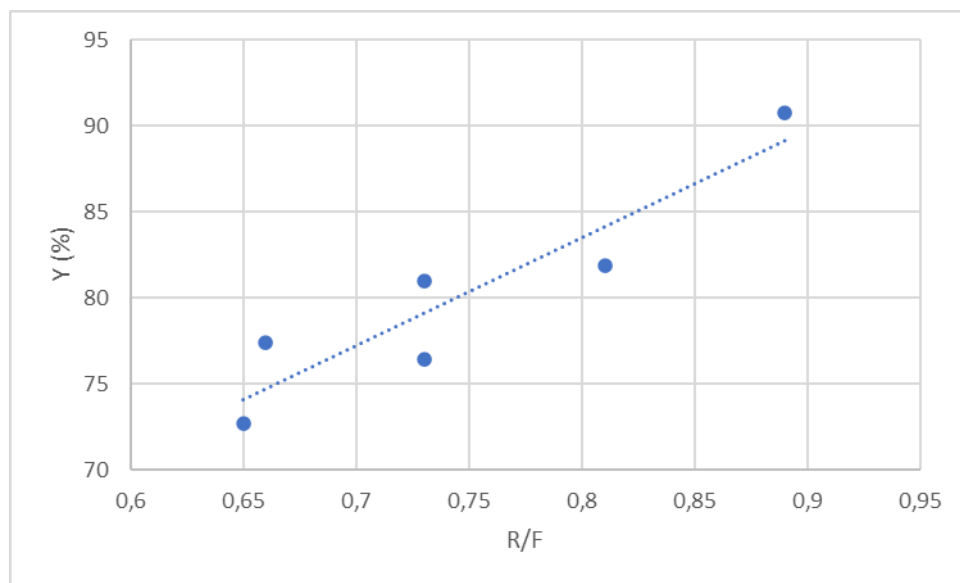
A természettudományokra és mérnöki folyamatokra épülő tudományágaknál nagyon nehezen képzelhető el az egyéni kutatási tevékenység. A Bíráló nagyon helyesen azonosította azokat a partnereket, akikkel a kutatás során dolgoztam. Bélafiné Bakó Katalin az általános membrános folyamatok terén nyújtott segítséget, míg Bakonyi Péter a biológia rendszereknek lett az évek alatt specialistája, főként ez elektrokémiai folyamatoknak, melyek sok szálon kapcsolódnak a hidrogéntermeléshez. A dolgozatban bemutatott eredmények tudatosan és szigorúan le lettek szűkítve oly módon, hogy azok a saját 15 éves kutatómunkám eredményeit mutassák be. Bakonyi Péter a saját (szintén nagyon sokszor közös eredményekre épülő) munkásságát 2023-ban mutatta be habilitációs dolgozatában és közeljövőben az doktori dolgozatát is tervezi benyújtani, így is igazolva a két munka közötti különbséget.

A következő részben a konkrét kérdésekre szeretnék válaszolni.

Valóban minden gázszeparációs folyamat hajtóereje a parciális nyomáskülönbség, a membrán modulban a betáplálás retentát irányban kialakuló nyomásesése jelentősen befolyásolná az elválasztást. A gázok esetében a nagyon alacsony viszkozitás azonban ezt a hidrosztatikai nyomás esést is alacsony értéken tartja. A laboratóriumi méréseim folyamán ez a legnagyobb áramlási sebesség mellett sem érte el 0,2 bart, ami az átlagos alkalmazott nyomásnak 1%-a. Ipari méretű membrán modulok esetén is csak egy-két extrém esetben éri el a nyomásesés az 5%-os értéket. A parciális nyomások változása viszont teljesen más terület, a betáplálástól a retentát kilépési pontjáig a gyorsabban permeálódó gázok koncentrációja, parciális nyomása

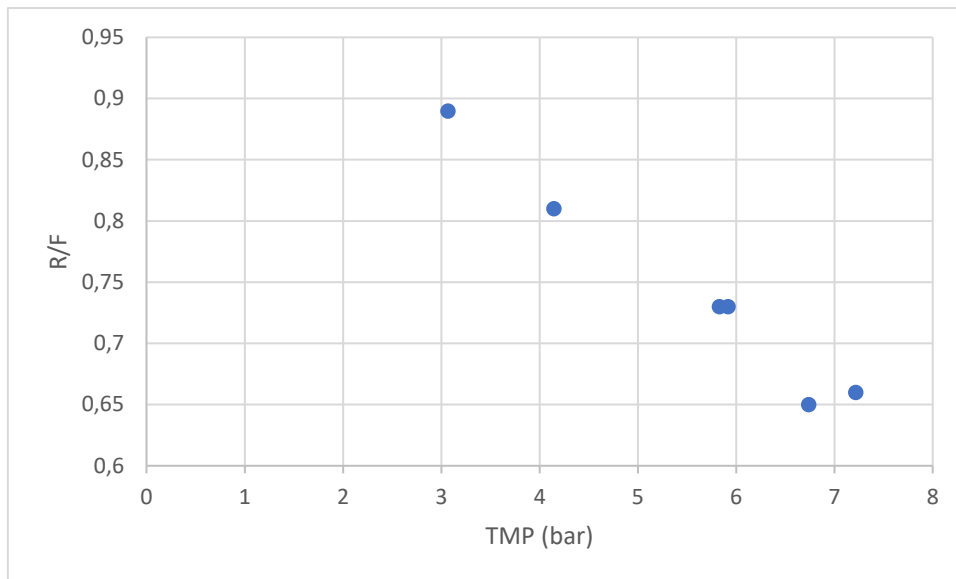
folyamatosan csökken, a lassabb gázoké növekszik. Épp ezért a hajtóerő számításoknál a folyadékmembránoknál általánosan használt transzmembrán nyomáshoz (TMP) hasonló transzmembrán parciális nyomást számolhatunk, természetesen figyelembe véve a permeátum oldalon kialakuló parciális nyomásokat és azok változását, melyek a parciális nyomáskülönbséget csökkentik.

A 4.1.2. táblázat tartalmazza a metán kinyerés hatásfokát, ami valóban a kitermelés metánra vonatkozó származtatott értéke.

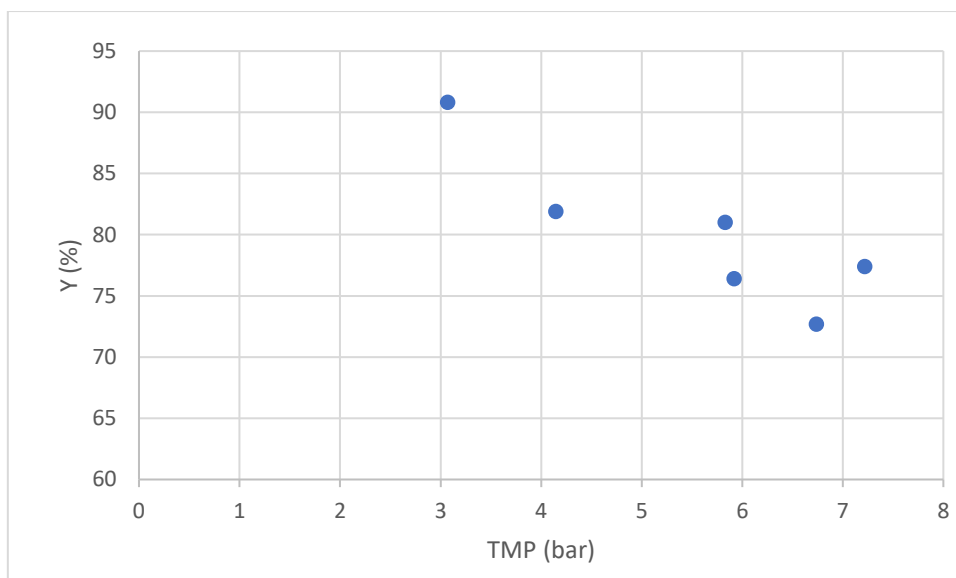


A Kitermelés és metán kitermelési hatásfok összefüggése

A kitermelés a hajtóerőtől függ, ami egyszerűsítve ilyen kis koncentráció változásoknál a TMP-vel közelíthető.



Azaz végső soron a metán kinyerés hozama döntően a TMP függvénye.



Egyetértve bírálómmal, hogy ebben a tartományban valóban nem meglepő hiszen nem függetlenek egymástól. Ha semmi nem kerül a permeátumba (TMP=0), akkor minden metán a retentátban marad (Y=100%). Ha mindent átkényszerítünk a permeátumba, pl. lezárjuk a retentát elvezetést (a végső ponton TMP végtelen), akkor minden metán a permeátumba kerül (Y=0%). A valós esetek természetesen a két szélsőérték között fordulnak elő, az optimalizálás célfüggvényének mindig egy elérendő tisztasági határértéket érdemes választani, amit a lehető legnagyobb kitermelés mellett próbálunk elérni.

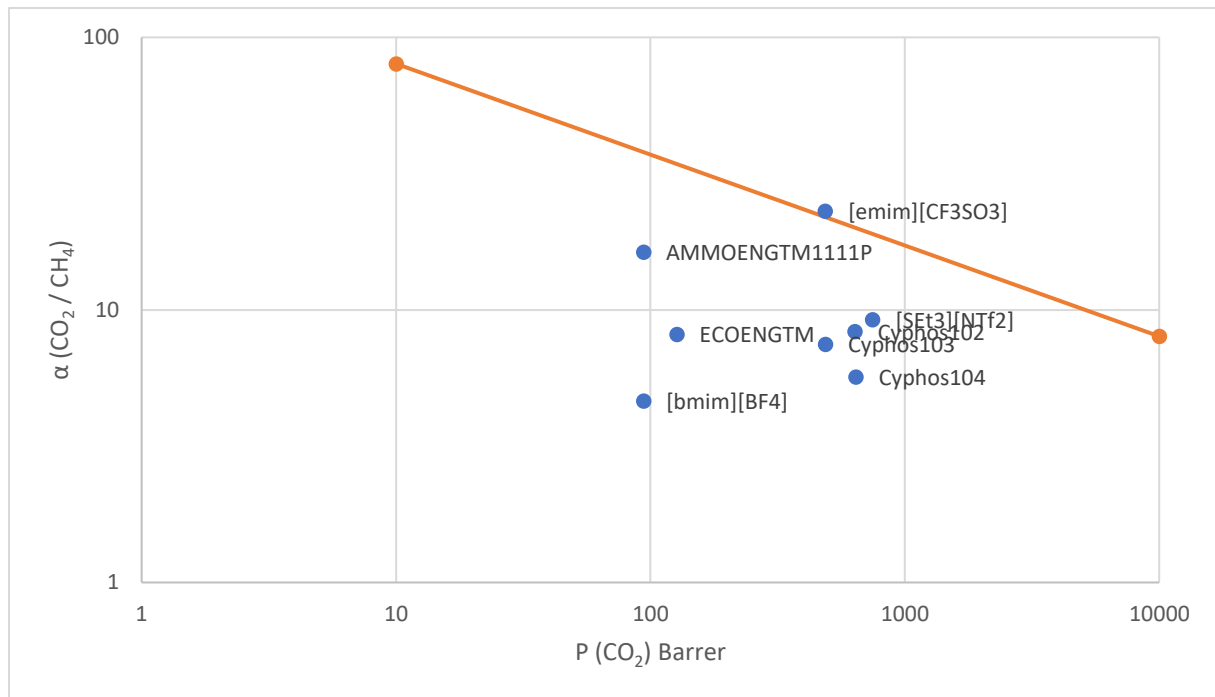
A 4.1.3. fejezetben a fő cél a valódi biogáz minták vizsgálata volt, melyet ilyen membránnal még nem végeztek el, ahhoz azonban, hogy valódi biogázt tudjunk tanulmányozni labor körülmények között, szükség volt egy reaktorra. Ha már reaktort alakítunk ki és üzemeltetünk, akkor a reaktor működését is vizsgálni szeretnénk volna, ezért lett egy AnMBR megépítve. A hagyományos megoldáshoz képest egy RO membránt is beépítettünk, ami miatt mindenképp szükség volt ultraszűrő egység használatára. Az ultraszűrővel viszont kiváltottuk a mikroszűrő membránt a rendszerből.

Az ultraszűrő ezen túl a hidrolizálatlan makromolekulákat is visszatartotta és mivel a betáplálás komplex makromolekulákat is tartalmazó szintetikus tápközeg volt, a dúsuló szubsztrát így intenzifikálta a reaktort.

A 4.3.8 fejezetben vázolt rendszer a dolgozat írásakor labor méretben működött a koreai partnernél, jelenleg a méretnövelt kísérlet értékelése zajlik.

A 4.2.1 fejezetben valóban túlságosan tömören foglaltam össze a membrán készítés paramétereit. Mivel maga a membrán optimalizált készítése olyan eredmény, melyet később több más csoport is felhasznált, ezért nem a módszerek között szerepeltettem. A szárítás folyamán vizet távolítottunk el a rendszerből, mely – ha a membránon, illetve az ionos folyadékban marad – jelentősen befolyásolja az elválasztást és a stabilitást. Ha a maradó víztartalmat 0.01% (w/w) alá tudtuk vinni, ilyen jelenséget nem tapasztaltunk.

A 4.2.3 ábrán azért szerepelnek látszólagos szelektivitások is, mivel Robeson munkájában nemcsak tiszta gázokkal meghatározott szelektivitások szerepelnek. A legelső diagramon valóban elnagyoltan szerepelnek az adatok, ezt most kiegészítve javítom.



A VACEM ionos folyadékok etoxi 1-vagy metoxi-etil)-3-metilimidazolium hexafluorofoszfát vegyületek, melyek előnyös tulajdonságait többféle célra próbáltuk hasznosítani. Az egyik a membrános gázszeparáció volt, melyre 227434 lajstromszámon szabadalmat is kaptunk.

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 eredményekkel.

Azért feltételeztem minden alkalommal az oldhatóság meghatározó hatását, mivel az általam előállított membránok vastagsága a hagyományos gázszeparációs 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.

Maga a pektines stabilizálás módszere részletesen a szénsav anhidráz beépítéséről szóló cikkben lett bemutatva (Nemestóthy, N., Bakonyi, P., Németh, Zs., Bélafi-Bakó, K.: Evaluation of pectinreinforced supported liquid membranes containing carbonic anhydrase: The role of ionic liquid on enzyme stability and CO₂ separation performance. *Journal of CO₂ Utilization* 24 (2018) 59-63

Az 5,6 cm átmérőjű porózus, hidrofil cellulóz-acetát membránt (pórusméret: 0,2 µm, porozitás: 60%, vastagság: 120 µm, Sartorius AG) egy Petri-csészére helyeztük, majd 30 percre vákuumos exszikkátorba raktuk. Ezt két lépés követte (i) 2 mL enzim ionos folyadék oldatot feltöltése a membrán felületére/pórusaira, majd (ii) ismét 30 perc vákuum. Az idő leteltével 4 mL pektinoldat (0,25 tömegszázalék) és 140 µL CaCl₂-oldat (1 tömegszázalék) keverékét a lehető legegyszerűbben elosztottuk a membrán felületén. További 30 percet hagytunk a részleges gélesedés elérésére. Az utolsó szakaszban a membránt kivettük az exszikkátorból, és 2 üveglap közé szorítottuk, hogy (i) eltávolítsuk a felesleges pektint, amely nem kötődött erősen a membrán pórusaihoz, és (ii) teljessé tegyük a gélesedési folyamatot.

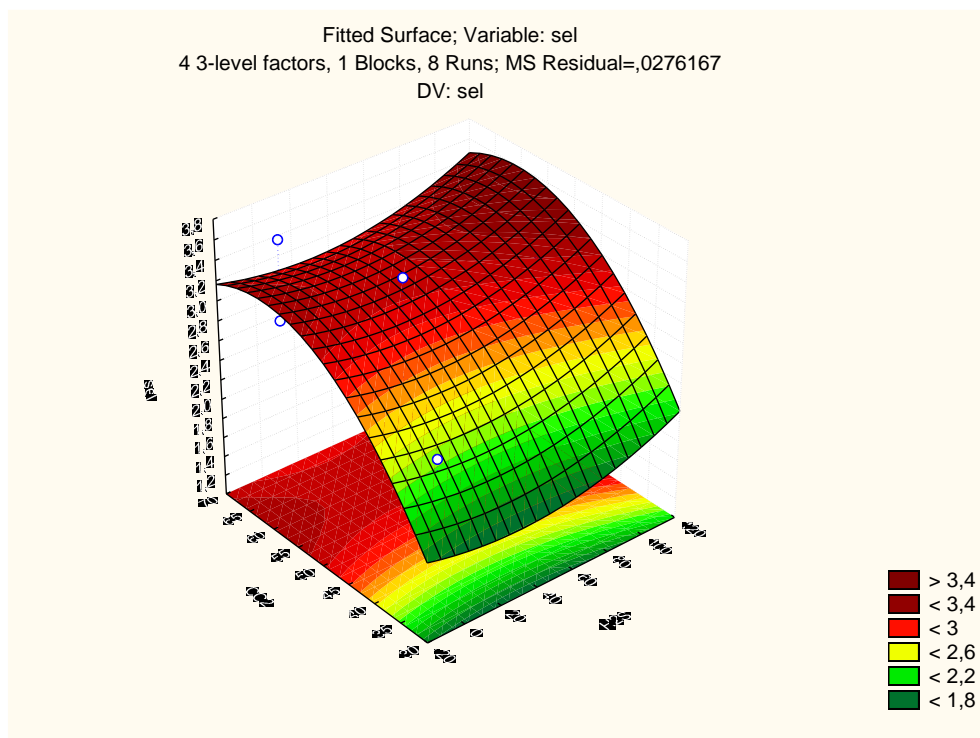
A membránok stabilitásának vizsgálatára buborékpontos porozimetriát alkalmaztunk, a nyomásállóság szempontjából. Ez a technika lehetővé teszi annak a nyomásnak a meghatározását, amely megadja a folyadék kapilláris kötődését egy porózus anyag legnagyobb pórusában. A mérések során a gáz (itt N₂) nyomását fokozatosan növeljük a membrán tápoldalán, amíg el nem érünk egy kritikus nyomást (Pr), ahol a buborékok a nedvesített anyag legnagyobb pórusán keresztül megjelennek a másik oldalon.

A pektinnel megerősített membránok esetében a Pr értékét 7,2 barnak kaptuk. Ez a pektinmentes kontrollhoz képest közel 3-szoros nyomásállósági növekedést mutatott. Ezért

feltételezhető, hogy az ebben a munkában kifejlesztett pektinnel erősített membránok alkalmasak lehetnek nagyobb nyomású gázleválasztási feladatra (>0,2 MPa transzmembrán nyomáskülönbség), ahol a hagyományos SLM-ek általában az instabil membránszerkezet miatt nem alkalmazhatóak.

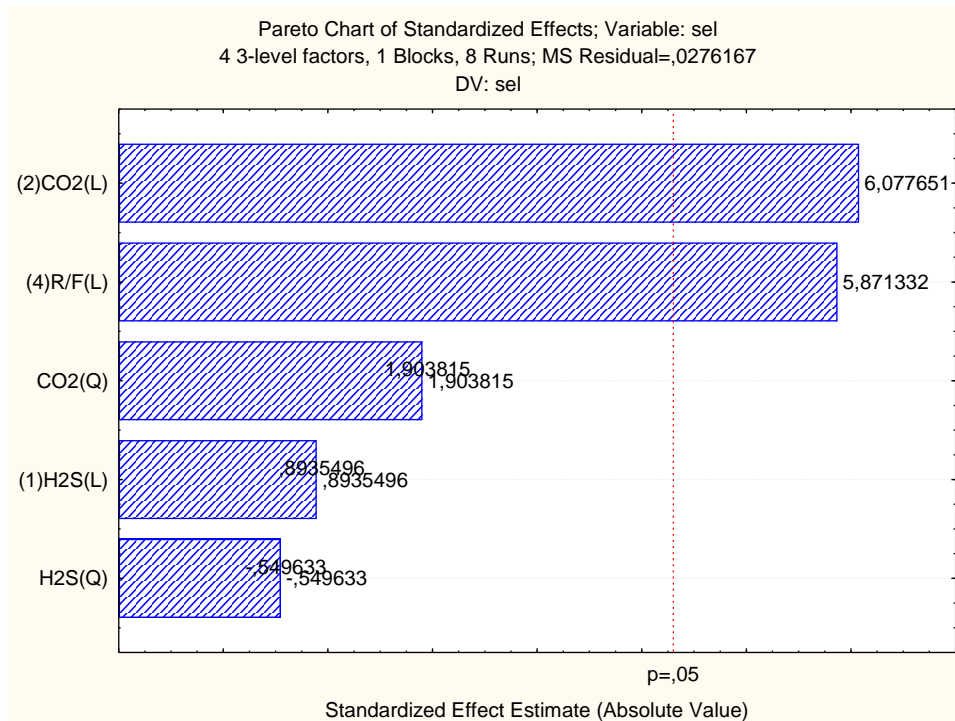
A 4.3.2 fejezetben alkalmazott BlueSens hidrogén analizátor elektrokémiai elven működött és ha nem voltak zavaró gázok, akkor a gyári kiemelkedő pontosságot elérte (accuracy: < 0.2% FS (full scale)) a mérések alatt. A mérési tervnek megfelelően a centrum pontban (retentát és permeátum áram 9 L/min) végeztem ismétléseket, ez alapján a kinyerés függvényében megállapítható optimum helye 1%-os pontossággal becsülhető, míg magának a szelektivitás értéknek a koinfidencia intervalluma valamivel szélesebb: $1,62 \pm 0,092$.

A 4.3.3. szakaszban történő mérések valóban kísérleti terv szerint kerültek előkészítésre, azonban a mérés közben kiderült, hogy a hidrogénmérő eszközt (BlueSens) zavarja a kénhidrogén, s a kén hidrogén mérőt (Drager X7000) zavarja a hidrogén. Ezért minden pontban gázkromatográfiás, illetve hagyományos Drager cső alapú mérést is el kellett végezni, így a kellő számú ismétlést nem tudtuk végrehajtani.



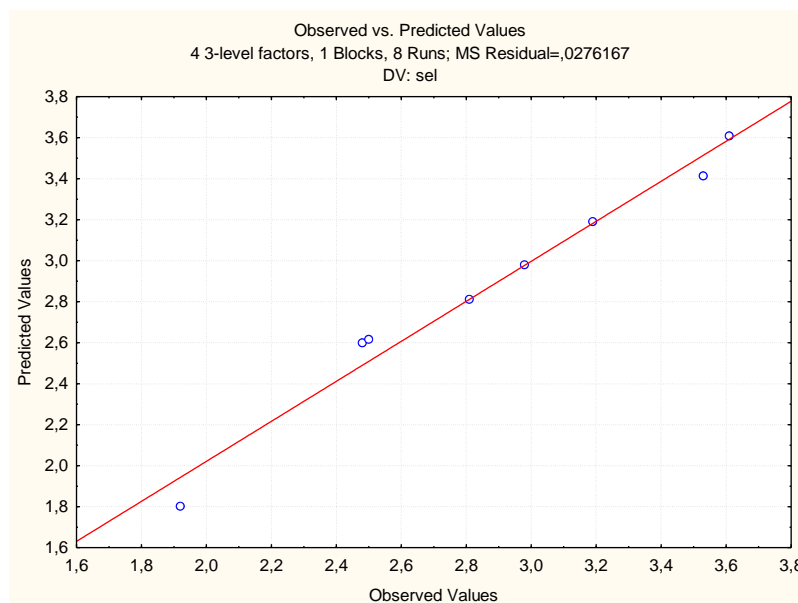
H₂S és a CO₂ koncentráció hatása a szelektivitásra

Természetesen így is kiértékelhetjük az eredményeket, azonban a kapott értékeket kritikával kell kezelnünk. Látható, hogy a legnagyobb hatása a szén-dioxid koncentrációnak és a kitermelésnek van, ahogy a dolgozatban közölt ábrák meredekségéből is becsülhető.



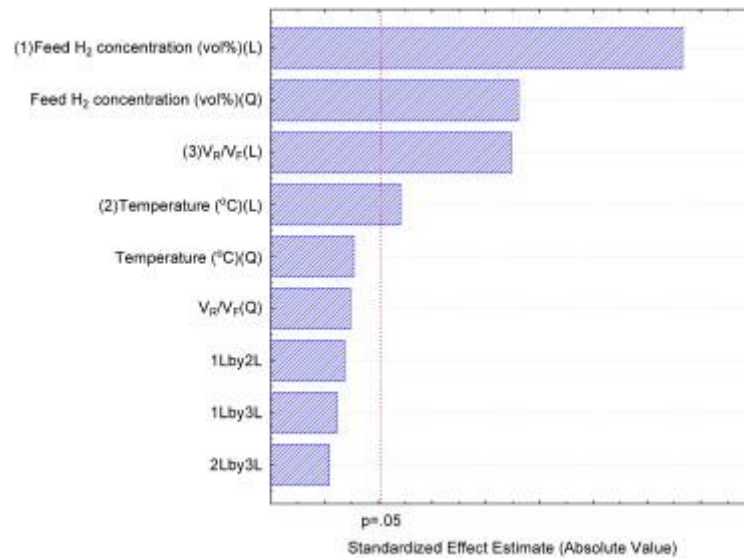
Pareto diagram a 4.3.3 fejezett adataiból

Ha a modell illeszkedését vizsgáljuk, az kielégítő ($MSR > 0,05$), de ennek oka sok modell paraméter és a kevés ismétlés.



A 4.3.3 fejezet adatainak illeszkedése

Hasonló a helyzet a 4.3.2 fejezet méréseinél is: mivel nagyon széles tartományban vizsgáltam a paraméterek hatását, ezért látszólag az összes paraméter lineáris hatása szignifikáns.



Végezetül még egyszer megköszönöm Székely Edit professzor asszonynak a gondos, értékes bírálatot.

Veszprém

2023-10-10

Nemestóthy Nándor