

Bírálat

Nemestóthy Nándor: „Membrános gázszeparáció”

című MTA doktori értekezéséről

Nemestóthy Nándor doktori értekezésében, mint azt a mű címe is jelzi lényegében a szén-dioxid valamint a hidrogén szeperációját vizsgálta különböző membránok segítségével. A disszertáció hagyományos szerkezetűnek mondható, mely szerint a bevezetés és az irodalmi áttekintés után, a használt membránokat, vegyszereket valamint a szeperációs berendezéseket ismerteti, majd ezt követi az elért eredmények bemutatása. Az értekezés 108 oldal terjedelmű, mely tartalmazza az 55 ábrát, a 20 táblázatot, az irodalomjegyzéket és a disszertáció alapját képező közlemények felsorolását is. Ezek többsége rangos, referált, nemzetközi folyóiratokban jelentek meg. Emiatt a bírálónak elviekben nem is lehetne kifogása a már egyszer opponált munkákkal kapcsolatban, de összességében nézve egy disszertáció több kell legyen, mint a publikációk eredményeinek puszta felsorolása. Ez esetben 25 közlemény anyagát kellett disszertációvá gyúrni, nem volt egyszerű feladat. A cikkek, így a dolgozat is hatalmas mennyiségű kísérleti adat ismertetésén és feldolgozásán alapul. Mindez a bíráló számára, a mértéktartó terjedelem ellenére, a dolgozat megértése, ellenőrzése nem könnyű feladat.

Az értekezés gyakorlati szempontból fontos kérdésekkel foglalkozik. A szén-dioxid elválasztása és a hidrogén tisztítása napjaink fontos és sürgető feladatai közé tartozik, melyek segíthetik a megújuló gazdaság elterjedést és a fenntartható fejlődését. Mindezek alapján a jelölt témaválasztása különösen időszerű. Bizonyos tekintetben előremutató is, hiszen olyan vizsgálatokról ad számot, amelyek különösen a munka kezdetekor hazánkban egyedül állónak volt mondható.

A rövid bevezetést követő irodalmi áttekintésben először a membrán szeperáció általános leírását és az általa használt jellemző adatok számítását mutatja be. Ezt követően a biogáz szeperációját majd a CO₂ elválasztásának lehetőségeit vázolja röviden. A kérdés az, miért két külön alfejezetben tárgyalta ezeket a folyamatokat, hiszen mindkét esetben a CO₂ elválasztása a fő feladat.

A következő részben a biohidrogén előállításával, majd membrán szeperációjával foglalkozik. Már az irodalmi áttekintés olvasásakor is feltűnt, hogy gyakorlatilag nem találtam konkrét adatot az idézett közleményekből az elválasztás mértékéről. Ez később a saját eredményeinek

ismertetésénél lesz igazán érdekes, azaz az általa használt eljárások, membránok elválasztó képessége hogyan viszonyul a korábbi eredményekhez.

A Kísérleti anyagok, módszerek című fejezetben részletesen megadja az általa használt membránok típusait, a használt vegyszereket és bemutatja a vizsgálatok során alkalmazott berendezéseket, eljárásokat. Elismerőleg kell megjegyezni, hogy ezeket a készülékeket maguk tervezték és alakították ki. Külön alfejezetben ismerteti a szénsavanhidráz enzim kinyerését spenót levélből. A kérdés az, hogy ez az eljárás mennyire saját fejlesztés és milyen mértékben támaszkodik irodalmi előzményekre, mert hivatkozást ebben a részben nem találtam.

Az eredmények ismertetését is három részre osztotta, elsőként a biogáz szeparációját, majd a szén-dioxid elválasztását mutatta be, végül a biohidrogénhez kapcsolódó membrán szeparációs kísérleteit ismerteti.

A munka során különböző forrásból származó, különböző anyagú, és konfigurációjú membránokat használt, de ezek szerkezetének jellemzőiről csak nagyon kevés adatot közöl. Elfogadhatónak tűnik, hogy a gyártó cég nem adott meg adatokat, de ez esetben legalább kísérletet kellett volna tenni a membránok jellemzésére.

A biogáz szétválasztására egy kereskedelmi forgalomban kapható pórusmentes, poliimid anyagú kapilláris membránköteget tartalmazó modult használt. A membránról azon kívül, hogy saválló acél házba van építve, 1 m^2 felületű, más információt nem találtam. Meghatározta a metánra és a szén-dioxidra vonatkoztatott permeabilitást, a CO_2/CH_4 szelektivitását, a nyomás és a hőmérséklet hatását is. Megemlíti, hogy ez a membrán szén-dioxid szelektív, tehát az irodalomból már ismert membránról van szó, ennek ellenére az eredményeit csak nagyvonalakban hasonlította össze az irodalmi adatokkal. Egy olyan összehasonlításra gondoltam volna, még ha nem is olyan terjedelemben, de az újabb adatokat is belevéve, mint pl. S. Sridhar és munkatársai a Separation & Purification Reviews-ban (36, 113 -174, 2007) közöltek. A 49. oldalon azt írja, hogy a CO_2/CH_4 szelektivitások értékei az irodalmi adatok szerint 1,4-42,8 tartományban mozognak. Megad hozzá két irodalmi hivatkozást és megállapítja, hogy az általuk mért értékek beleesnek ebbe a tartományba. A témában megjelent közleményükben [1] is ugyanez a szöveg szerepel. Megnézve az eredeti hivatkozásokat a poliimid alapú membránok esetében, amit a jelölt is használt, ez az érték (Scholz et al. 2013, 4. Táblázat) a 42,8. 1,4-es érték az etil-cellulóz alapú membránokra vonatkozik. A disszertációban a 4.1.1- 4.1.3 táblázatokban a kísérleti paraméterektől függően általában 10 alatt értékekről számolnak be. Mennyire elfogadhatóak az ilyen mértékű eltérések, és mi okozhatja ezt?

Egy további probléma a megadott másik hivatkozással (Basu et al 2010) az az, hogy abban nem találtam meg az említett adatokat. Az eredeti közleményükben [1] az említett csoport egy másik dolgozata szerepel (S. Basu, A. L. Khan, A. Cano-Odena, C. Liu, I. F. J. Vankelecom, Chem. Soc. Rev. 39, 750-768, 2010), mely tartalmazza a hivatkozott adatokat

A fejezet végén egy anaerob membrán bioreaktor terveit és a legyártott berendezésben kapott eredményeket ismerteti. Ez esetben sem találtam adatot arra, hogy ez egy teljesen saját ötlet alapján megvalósított eljárás, vagy az irodalomban már leírt folyamat adaptációja.

A „Szén-dioxid kinyerése” című fejezetben először a támasztóréteges ionos folyadék membránok készítését tárgyalja. Véleményem szerint az ionos folyadékok alkalmazása a disszertáció legértékesebb része. A kérdésem az, hogy milyen elvek alapján választotta ki az ionos folyadékokat? Meghatározta a különböző gáz párokra vonatkozó elméleti szelektivitás értékeket egy adott nagy porozitású mikroszűrő és különböző ionos folyadékokkal készített membránok esetében. Megállapította, hogy ezek a membránok a szén-dioxidra szelektívek a másik három vizsgált gázhoz viszonyítva (N_2 , CH_4 , H_2). A kérdés az miért nagyobb a CO_2 szelektivitása, mint a többi vizsgált gáz esetében, és mivel magyarázza ezt?

Kooperációban előállítottak és megvizsgált egy új ionos folyadék családot, melyekben a szén-dioxid jobban oldódik, mint a hagyományos anyagokban. Mi alapján feltételezi ezt, mert erre vonatkozóan sem irodalmi hivatkozást, sem saját mérési eredményt nem közöl.

A CO_2 beoldódás gyorsításának érdekében spenót leveléből előállított szénsavanhidráz felhasználásával is készített ionos folyadék membránt. Kimutatta, hogy az enzimmel kezelt membránok permeabilitása és szelektivitása minden esetben jobb, mint az enzim nélkülieké. A felhasznált ionos folyadékok képletét a 3.1.2 táblázatban közölte, de ebben nem találta az ez esetben használt anyagot ([bmim][NTf₂], 1-butil-3-metil imidazólium bisz(trifluorometil-szulfonil)imid ?)

A következő fejezetben a biohidrogén elválasztását célzó kísérleteiről számol be. Kérdés mi alapján választotta a Twente-i Egyetemről kapott membrán modulokat? A H_2 és CO_2 gázelegy szétválasztását vizsgálta H_2 illetve CO_2 szelektív membránokon is. A H_2 szelektív membrán esetében megállapította, hogy jelentős különbség van az elméleti és a valódi szelektivitás között. Ezt a különbséget véleménye szerint valószínű, az okozza, hogy a H_2 és a CO_2 erősen befolyásolják egymás permeációs tulajdonságait (oldhatóság, diffuzivitás). Erre vonatkozóan azonban nem végzett semmilyen vizsgálatot, így szerencsés lett volna, ha ezt a hatást irodalmi adatokkal próbálta volna alátámasztani. Legalább valami olyan eszmefuttatásra gondolnék, mint amit a CO_2 szelektív membránok esetében a nyomásfüggés értelmezésénél olvashatunk. Vizsgálta a H_2S hatását is a CO_2 és a H_2 elválasztására. Azt találta, hogy kénhidrogén

jelenlétében a CO₂ és a H₂ permeabilitása is nő. Ezt a megfigyelést a membrán anyagának a H₂S által indukált duzzadásával magyarázta, ami egy reális elképzelés. A kérdés azonban az, hogy a permeabilitás értékek időben, hetek alatt, változnak-e, azaz ez a duzzadás mennyi ideig tart. Ez gyakorlati életben egy fontos szempont lehet.

Egy külön fejezetben ismerteti a támasztóréteges ionos folyadékmembránok alkalmazásának lehetőségét a H₂ és a CO₂ elválasztására. Ez esetben ionos folyadékként 1-butil-3-metilimidazolium tetrafluoro-borát illetve hexafluoro-foszfátot alkalmazott. Vizsgálta az alkil lánc hosszának a hatását is. Azt találta, hogy a vizsgált kationok alig, míg az anionok jelentősen befolyásolták a szelektivitásokat. Mivel magyarázza ezt?

A disszertáció utolsó részében a gázszeparációs membrán bioreaktorok kialakításának lehetőségeit tárgyalja és vázlatosan ismerteti néhány kísérleti eredményt. Úgy fogalmaz, hogy ilyen összeállítással csak kevesen foglalkoztak, de hogy kik és milyen eredménnyel, arról nem esik szó. Vártam, hogy megemlíti, hogy az általuk megépített rendszeren elért kitermelés növekedés hogyan viszonyul a mások által megvalósított rendszerek hatékonyságához.

A dolgozatban 85 közleményre hivatkozik. Egy ilyen szám tulajdonképpen nem mond semmit, de mint ahogy azt a fentiekben többször kifogásoltam, sokkal több esetben kellett volna a korábbi adatokat idézni, a kapott eredményeket az irodalmi adatokkal összevetni. Megjegyzem, hogy a hivatkozások túlnyomó többsége 2016 előtti. Igaz, hogy a disszertáció alapjául szolgáló közlemények közül a legújabbak is már 2018-ban megjelentek. Nem egészen értem, miért nem használta fel a később megjelent közlemények anyagának legalább egy részét, mivel rendszeresen jeletem meg dolgozatai azóta is rangos nemzetközi folyóiratokban. Hiányolom, hogy az elért eredményeit nem vetette össze a legújabb adatokkal. Az még érthető, hogy az irodalmi előzmények tárgyalásánál a munka megkezdéséig publikált eredményeket foglalja össze, de az eredmények ismertetésénél, érzésem szerint szükséges lett volna utalni arra, hogy a későbbiekben mennyire erősítették meg vagy cáfolták az általuk kapott adatokat, hiszen közleményeiket sokan hivatkozták.

Néhány apróbb megjegyzés.

Az irodalom jegyzék sajnos sok hibát tartalmaz. A közlemények címében szereplő képleteknél gyakorlatilag nem használt alsó indexet.

Több esetben a megadott hivatkozás hiányos például, a 101. oldalon Koros és Fleming (1993b), vagy Lee és munkatársai által írt közleményeknél csak az évszám szerepel, de van ahol „csak” az oldalszám hiányzik (Krupp & Widmann 2009, Iwamoto et al. 2005, Jajesniak et al. 2014, Kim et al. 2005 és 2006). Van olyan hivatkozás, mely a disszertációban hiányos, de a tézis

füzetben már helyesen írta. Összesen több mint 20 hiányos hivatkozást találtam, ami az összes idézett dolgozat negyede.

A 8. oldalon a (Robeson 1991) hivatkozás nem szerepel az irodalomjegyzékben.

A 72. oldalon és a 4.2.1 táblázat fejlécében a képletekben nem használt alsó indexet.

Az említett táblázatban lévő eredmények és az ezt tárgyaló részben felsorolt adatok nem mindig egyeznek. Például az 56. oldal 2 sorban azt írja „... ezt követi a CH₄ 6 - 81 Barrer értékkel...”, de a táblázatban a Cyphos 104 esetében ez az érték 113 Barrer.

A Durapore PVDF membránlap vastagságát a disszertációban 150 µm vastagságúnak írja (28. oldal), míg a megjelent közleményükben [6] 177 µm-t adtak meg.

Ezek első közelítésben apró hibáknak tűnnek, de nem vetnek jó fényt a szerzőre, és amelyeket egy kis odafigyeléssel, ismételt átnézéssel ki lehetett volna javítani.

A fentiekben megfogalmazott kérdések, észrevételek és kritikai megjegyzések nem csökkentik a disszertáció erényeit, a rengeteg kísérleti adatot, beleértve az értekezés szép kivitelezését. A disszertációban bemutatott eredmények alapján kijelentem, hogy a jelölt munkássága és eredményei megfelelnek azon követelményeknek, amelyeket egy doktori értekezéssel szemben első közelítésben támasztani lehet. A tézisekben megfogalmazott eredményeket elfogadom és az értekezést nyilvános vitára alkalmasnak tartom.

Szeged, 2023. április 17.

Erdőhelyi András
az MTA Doktora