

Zabrze, 17.04.2020

Dr hab. inż. Aleksandra Wolińska-Grabczyk, prof. instytutu
Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych
Polskiej Akademii Nauk
Zabrze

RECENZJA

rozprawy doktorskiej pt. "Polimerowe membrany do perwaporacyjnego wydzielania butanolu z wodnej mieszaniny butanol-etanol-aceton"
wykonanej przez Pana mgr Jana Kornela Kujawskiego
Promotor pracy: prof. dr hab. inż. Marek Bryjak

Uwagi ogólne

Recenzja wykonana została dla potrzeb Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.

Recenzowana praca napisana jest w układzie klasycznym. Praca liczy 176 stron i została podzielona, również w sposób klasyczny, na sześć głównych rozdziałów, część literaturową, cel pracy, część doświadczalną, rozdział obejmujący wyniki badań i ich dyskusję, oraz kolejno podsumowanie wraz z wnioskami i spis literatury. Praca kończy się wykazem dorobku naukowego Doktoranta, streszczeniami w języku polskim i angielskim oraz załącznikiem (27 stron), w którym przedstawiono w formie tabelaryzowanej, literaturowe wartości parametrów rozpuszczalności Hansena dla ponad 500 materiałów polimerowych oraz wyliczone na ich podstawie wartości współczynników oddziaływań tych polimerów z badanymi rozpuszczalnikami. Dane te stanowiły materiał, który przy zastosowaniu przyjętych przez Autora kryteriów wyboru, posłużył mu do wytypowania polimeru będącego przedmiotem prezentowanych w ramach pracy badań nad nowymi membranami perwaporacyjnymi. Część literaturowa rozprawy doktorskiej zajmuje 51 stron i opracowana została w oparciu o 256 pozycji literaturowych dotyczących szeregu zagadnień związanych z procesem wytwarzania i separacji biobutanolu, stosowanych materiałów membranowych, a także metod ich modyfikacji oraz charakterystyki. Cytowana literatura, obok publikacji przeglądowych oraz monografii, to głównie oryginalne artykuły publikowane w dużej mierze w ciągu ostatnich lat. Zarówno część literaturowa jak i pozostałe części rozprawy są dobrze zilustrowane schematami procesów i reakcji, a strona edycyjna pracy jest bardzo dobra. Jedyne zarzut, który można postawić to brak spisu stosowanych w pracy skrótów, szczególnie w odniesieniu do membran wytwarzanych i badanych w ramach pracy. Utrudniało to śledzenie prowadzonej przez Autora analizy wpływu poszczególnych parametrów na końcowe właściwości badanych membran.

Aktualność i cel pracy

Autor postawił sobie za zadanie opracowanie nowych materiałów membranowych do perwaporacyjnego usuwania butanolu w mieszaninie z acetonem i etanolem z rozcieńczonych roztworów wodnych symulujących mieszaninę produktów ABE procesów fermentacji biomasy. Butanol jest szeroko wykorzystywany w przemyśle lekkim jako rozpuszczalnik lub produkt pośredni w reakcjach chemicznych, ostatnio został również uznany jako potencjalny biokomponent do paliw o właściwościach lepszych niż etanol. Produkcja butanolu na drodze fermentacji biomasy, tj. zgodnie z nowymi kryteriami zrównoważonego rozwoju w odniesieniu do biopaliw, nie jest jak dotąd opłacalna ekonomicznie. Wzrost konkurencyjności tej metody może nastąpić między innymi gdy rozwiązany zostanie problem selektywnego i ciągłego usuwania z brzości toksycznych dla mikroorganizmów produktów fermentacji. Jako rozwiązanie tego problemu, Autor zaproponował zastosowanie perwaporacji, techniki separacji membranowej, która nie tylko umożliwi utworzenie systemu zintegrowanego z procesem fermentacji i pracującego w trybie ciągłym, ale jest również techniką energooszczędną i przyjazną dla środowiska. W ten sposób tematyka pracy, zarówno w aspekcie rozwiązywanego problemu jak i metody jego rozwiązania, wpisuje się w najnowsze trendy badawcze uwzględniające dyrektywy unijne dotyczące wzrostu udziału energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych w całkowitym zużyciu energii, a także zobowiązania dotyczące redukcji emisji gazów cieplarnianych wynikające z Porozumienia paryskiego.

Biorąc pod uwagę powyższe względy uważam, że wybór problemu badawczego podjętego w pracy jest w pełni uzasadniony. Uważam również, jest to tematyka niezwykle istotna, gdyż dotyczy ona kluczowych zagadnień związanych z wytwarzaniem energii ze źródeł odnawialnych, redukcją emisji gazów cieplarnianych oraz rozwojem technologii produkcji biopaliw. Jest ona istotna również ze względów poznawczych, gdyż znalezienie zależności pomiędzy strukturą i właściwościami materiału polimerowego, a jego właściwościami transportowymi w procesie separacji cieczy ułatwi w przyszłości dopasowanie materiału membranowego do potrzeb danego procesu perwaporacyjnego.

Ocena pracy

W pierwszej części pracy, po krótkim wstępie uzasadniającym wybór tematyki pracy w aspekcie nowości rozwiązań oraz przyszłych, potencjalnych aplikacji, Autor przedstawia dane literaturowe dotyczące właściwości i otrzymywania butanolu, ze szczególnym uwzględnieniem procesów fermentacji ABE. Autor słusznie poświęca uwagę tym procesom, gdyż w zależności

od rodzaju surowca poddanego fermentacji oraz stosowanych warunków, różny może być skład oraz stężenia powstających produktów przeznaczonych do separacji, a to z kolei ma wpływ na wybór materiału membranowego. W dalszej części Autor podaje i omawia metody stosowane do separacji produktów ABE z brzezki, opisując bardziej szczegółowo perwaporację, która jest przedmiotem jego pracy. W następnym rozdziale Autor omawia rodzaje membran badanych w procesach perwaporacyjnego wydzielania butanolu z roztworów wodnych oraz odwadniania butanolu, a także wpływ warunków procesowych na efektywność procesu perwaporacji, przytaczając najnowsze dostępne w tej tematyce dane literaturowe. Dane te przedstawiane są w sposób zwięzły i przejrzysty, oddając stan wiedzy, na podstawie którego Doktorant oparł swoje badania opisane w dalszych częściach pracy. Kolejne rozdziały części literaturowej dotyczą bardziej ogólnych zagadnień i obejmują opis formowania membran gęstych, metody modyfikacji ich właściwości poprzez dodatek cząstek wypełniacza lub sieciowanie oraz metody modyfikacji powierzchni membran. Bardziej szczegółowo zostały omówione parametry rozpuszczalności Hansena oraz oddziaływań Flory'ego-Huggins'a, które pozwoliły Doktorantowi dokonać wyboru polimeru przeznaczonego do otrzymywania membran badanych w pracy. Podobnie szerzej omówiona została charakterystyka powierzchni membrany z zastosowaniem metody pomiaru kąta zwilżania, która została wykorzystana do wyznaczenia swobodnej energii powierzchniowej przyjętej jako parametr będący miarą oddziaływań badanych materiałów membranowych z cieczą. Takie przedstawienie przez Doktoranta tematyki zasługuje na podkreślenie ponieważ świadczy o umiejętności wyboru zagadnień istotnych z punktu widzenia pracy doktorskiej i syntetycznego przekazania dostępnej w danym zakresie wiedzy.

Doktorant nie uniknął przy tym kilku błędów oraz usterek, głównie związanych z nomenklaturą lub użyciem nieprecyzyjnych określeń przy opisie niektórych zjawisk. Do obowiązków recenzenta należy ich wskazanie. Poniżej podaję kilka przykładów.

Na stronie 21 użyte zostało błędnie określenie „odparowanie składników permeatu po drugiej stronie membrany” zamiast desorpcja, jak zresztą prawidłowo zostało to zaznaczone na schemacie 3 ilustrującym zasadę rozdziału w procesie perwaporacji.

Na stronie 23 prawidłowo zdefiniowano objętości swobodne w polimerze, natomiast ich schematyczne przedstawienie na rysunku 4 jest niepoprawne. Sugeruje ono błędnie, że są to przestrzenie rozmieszczone w sposób trwały w polimerze podobnie jak w sieci krystalicznej np. zeolitu. Dodatkowo schemat sugeruje, że przestrzenie takie odnoszą się do układów usieciowanych, co także nie jest prawdą.

Na stronie 26 niepoprawnie zastosowano określenie nanopory dla membrany gęstej z PTMSP, polimeru o dużej objętości swobodnej. Niefortunnie użyto też sformułowania „zwiększenie

stopnia upakowania membrany PTMSP” pod wpływem warunków zewnętrznych, zamiast zwiększenie gęstości upakowania łańcuchów polimerowych, czy też adsorpcja zamiast sorpcja cząsteczek organicznych w polimerze.

Użyta przez Doktoranta nazwa poli(eteroamid) blokowy PEBA nie jest poprawna, zgodnie z nomenklaturą IUPAC kopolimer blokowy zapisuje się jako polieter-block-poliamid. Podobnie nieprecyzyjnie stwierdzono, że zmianę właściwości membrany PEBA można uzyskać poprzez dobór grup funkcyjnych zamiast podać, że uzyskuje się to zmieniając rodzaj segmentów, głównie segmentu polieterowego.

Na stronie 28, opis membran zeolitowych także zawiera pewne nieścisłości. Przede wszystkim błędnie podano, że membrany zeolitowe charakteryzują się rozwiniętą morfologią powierzchni, zamiast podkreślić, że charakterystyczną cechą tych membran jest jednolity, molekularny rozmiar porów związany z rodzajem sieci krystalicznej zeolitu. Brakuje także bardzo istotnego stwierdzenia, że głównymi wadami membran zeolitowych są trudności technologiczne w otrzymaniu niezdefektowanych membran o dużych powierzchniach oraz koszty ich produkcji. Dodatkowo należy zwrócić uwagę, że morfologia to określenie ogólne, odnoszące się do wzajemnego ułożenia w przestrzeni dwóch (co najmniej) współistniejących ze sobą faz, nie jest więc jasne co miał na myśli Autor używając go łącznie z przymiotnikiem rozwinięty. Nieścisłości występują także przy omawianiu preparatyki gęstych membran polimerowych (str. 39), gdzie brak określenia rodzaju membrany, której opis dotyczy może prowadzić do znaczących błędów. Przykładem może być niejasne stwierdzenie, że ze wzrostem stężenia polimeru maleje porowatość membrany, podczas gdy mowa jest o membranach gęstych lub ogólne stwierdzenie, że rodzaj rozpuszczalnika ma wpływ na morfologię membrany, gdyż jest ono nieprawdziwe w odniesieniu do membran z polimerów (kopolimerów) amorficznych lub kopolimerów nie wykazujących mikroseparacji fazowej. Oba czynniki, zarówno stężenie polimeru jak i rozpuszczalnik mają natomiast wpływ na strukturę membran asymetrycznych czy polimerowej porowatej warstwy nośnej w membranach kompozytowych lub też w przypadku membran z materiałów dwufazowych, na przykład zawierających fazę krystaliczną lub cząstki wypełniacza. Mało poprawne jest też określenie na stronie 47, że w przypadku sieciowania wiązania powstają między grupami polimerów, zamiast pomiędzy łańcuchami polimerów lub odpowiednimi grupami funkcyjnymi polimerów.

W drugim rozdziale rozprawy, w oparciu o zebrane dane literaturowe Doktorant formułuje cel pracy. Jest nim opracowanie metody formowania membran perwaporacyjnych na bazie poli(maślan winylu-co-alkohol winylowy), kopolimeru wytypowanego w oparciu o przyjęte kryteria wyboru z grupy ponad 500 polimerów i jak dotąd nie wykorzystywanego jako materiał do otrzymywania membran do tego typu zastosowań, a także zbadanie efektywności

nowych membran w procesach perwaporacyjnego wydzielania butanolu, acetonu i etanolu z rozcieńczonych roztworów wodnych. Dodatkowo, jako cel poznawczy Autor podaje znalezienie korelacji pomiędzy strukturą i właściwościami membran a ich parametrami transportowymi.

W pierwszej części rozdziału zatytułowanego część doświadczalna Autor opisuje metodykę oraz przyjęte przez niego kryteria wyboru polimeru, z którego otrzymywane były membrany, a następnie sposób formowania membran z uwzględnieniem rodzaju i ilości stosowanych środków sieciujących oraz wypełniaczy nieorganicznych. Opis ten uzupełniony jest dwoma schematami oraz tabelą zawierającą zestawienie otrzymanych membran wraz z odpowiednimi skrótami oraz uwagami dotyczącymi warunków ich formowania i uzyskanego efektu. Tabela ta zawiera ważne informacje pozwalające ocenić efektywność poszczególnych układów sieciujących, natomiast jej organizacja jest bardzo nieprzyjemna dla czytelnika, chociaż merytorycznie logiczna. Głównym powodem wydaje się być, jak już wcześniej wspomniano, brak niezależnego, alfabetycznego spisu stosowanych skrótów. Dodatkowo lekturę pracy utrudnia stosowanie przez Doktoranta zamiennie szeregu różnych skrótów i nazw, w większości niepoprawnych, dla polimeru bazowego, tj. poli(maślanu winylu-co-alkoholu winylowego), takich jak poli(maślan winylu) (rys.17) lub jeszcze mniej poprawnie kopolimer poli(maślanu winylu), który zawiera 20% poli(alkoholu winylowego). Niejasne jest również, które z wymienionych czterech rozpuszczalników, oprócz chloroformu, były stosowane do formowania membran, ani dlaczego proces formowania został nazwany procesem inwersji faz; czy otrzymywane membrany były membranami asymetrycznymi? Część doświadczalna kończy się opisem metod stosowanych do charakterystyki fizykochemicznej membran oraz ich właściwości transportowych w procesach perwaporacji mieszanin cieczy.

Kolejny rozdział poświęcony jest przedstawieniu i dyskusji wyników otrzymanych przez Doktoranta. Wyniki badań obejmują dwie grupy membran. Główną część stanowią membrany otrzymane przez Doktoranta, charakteryzowane szeroko w aspekcie struktury, właściwości fizykochemicznych i transportowych, natomiast drugą grupę membrany komercyjne badane w procesach perwaporacji w celach porównawczych. Tak zaplanowane badania budzą uznanie, ponieważ rzadko zdarza się aby efektywność nowych membran w danym procesie separacyjnym można było dodatkowo ocenić poprzez porównanie ich parametrów transportowych z parametrami wyznaczonymi w tych samych warunkach dla membran komercyjnych. Badania realizowane były w sposób systematyczny i celowy, tak aby uzyskane wyniki charakterystyki fizykochemicznej i morfologii mogły być podstawą do wytypowania membran do dalszych testów w warunkach perwaporacyjnych. Ze względu na to,

że transport masy przez membrany perwaporacyjne zachodzi według mechanizmu rozpuszczania – dyfuzji, metody badawcze wykorzystane przez Doktoranta zostały ściśle podporządkowane uzyskaniu danych mogących charakteryzować przebieg obu tych etapów. Wykorzystując technikę pomiarów kątów zwilżania i wyznaczone wartości swobodnej energii powierzchniowej Autor określił wpływ poszczególnych rodzajów modyfikacji, tj. rodzaju i stężenia środka sieciującego, dodatku wypełniacza, czy rodzaju rozpuszczalnika, na właściwości powierzchniowe membrany, w tym na wzajemny udział oddziaływań polarnych i dyspersyjnych, istotny z punktu widzenia zapewnienia selektywnej sorpcji danego składnika w membranie. Do opisu morfologii membran Autor zastosował techniki mikroskopowe AFM i SEM wraz z obrazowaniem EDX, oraz dyfrakcję XRD, natomiast struktura chemiczna usieciowanych materiałów badana była przy pomocy spektroskopii ATR-FTIR oraz NMR (^{13}C oraz ^{29}Si). Dodatkowo, metodą TGA zbadana została termiczna stabilność membran pozwalająca określić ich przydatność w procesach perwaporacji w podwyższonych temperaturach. Zaprezentowana obszerna charakterystyka badanych układów dostarczyła wartościowych wyników, które zostały przez Doktoranta poprawnie zinterpretowane i wyczerpująco przedyskutowane. Podsumowując tę część pracy należy podkreślić, że wybór zastosowanych metod badawczych był przemyślany, a Doktorant wykazał się umiejętnością analizy danych uzyskiwanych z tak różnorodnych technik.

W ostatniej części rozdziału omawiającego wyniki prac własnych Autor podaje wyniki badań właściwości transportowych wytypowanych membran w procesach perwaporacji dwuskładnikowych mieszanin modelowych butanol/woda o stężeniu butanolu w zakresie 0–2.5% butanolu. Do oceny efektywności membran stosuje trzy zdefiniowane w części literaturowej parametry transportowe, strumień, współczynnik separacji i tzw. perwaporacyjny indeks separacji PSI. Wstępna, dodatkowa charakterystyka pozwoliła Doktorantowi zawęzić grupę testowanych membran do układów otrzymanych z użyciem dwóch rodzajów środków sieciujących, zastosowanych w tych samych proporcjach w stosunku do masy polimeru, oraz zawierających różną zawartość ZrO_2 . Uwzględniając mechanizm rozpuszczania-dyfuzji dla perwaporacyjnego transportu masy, Doktorant w sposób poprawny i wyczerpujący koreluje uzyskane parametry transportowe membran z ich strukturą. Jedynie w przypadku gdy wyjaśniane są przyczyny obniżenia strumienia butanolu i jednoczesnego wzrostu strumienia wody dla membran z większą zawartością ZrO_2 (str. 111), analiza ta mogłaby być trochę bardziej pogłębiona, zarówno w aspekcie omawianych zmian w szybkości dyfuzji cząsteczek butanolu i wody jak i różnic w wielkości sorpcji obu penetrantów.

W kolejnym etapie badań, Autor dokonuje selekcji membrany o najlepszych parametrach transportowych i bada jej właściwości w procesie perwaporacji mieszaniny

czteroskładnikowej symulującej mieszaninę ABE produktów fermentacji biomasy. Stwierdza, że otrzymane wyniki dobrze korelują z zależnościami wynikającymi z parametrów rozpuszczalności Hansena i współczynnika interakcji Flory'ego-Hugginsa oraz, że badania mieszanin dwuskładnikowych są dobrym przybliżeniem dla mieszanin wieloskładnikowych. Porównując efektywności badanej membrany oraz czterech różnych membran komercyjnych stwierdza również, że otrzymana w ramach pracy membrana charakteryzuje się o około 10% lepszym parametrem PSI niż najlepsza membran komercyjna, a także skutkuje mniejszą zawartością acetonu w permeacie, co również wpływa na obniżenie kosztów produkcji butanolu. Praca kończy się podsumowaniem i wnioskami. Za wyjątkiem kilku nieścisłości, jak na przykład symetryczny zamiast równomierny (str.107), braku spójności w oznaczeniach membran (np. Tabela 10), czy też sformułowania, że degradacja zachodzi z powierzchni gdy mowa o badaniach TGA (str.126) ta część rozprawy jest bardzo dobrze przedstawiona i prezentuje wysoki poziom.

Podsumowując, cel pracy doktorskiej został osiągnięty, Autor otrzymał nowe membrany o lepszych parametrach transportowych niż dostępne membrany komercyjne, a uzyskane przez niego zależności pomiędzy strukturą, właściwościami fizykochemicznymi i właściwościami transportowymi membran stanowią istotny wkład w badania nad nowymi materiałami membranowymi. Recenzowana praca spełnia kryterium nowości naukowej co zostało udokumentowane publikacjami o wysokim IF. Praca jest napisana przejrzystym językiem i starannie zredagowana, a wymienione błędy lub nieścisłości w żadnym razie nie podważają jej znaczenia ani wartości osiągniętych wyników.

Uważam, że praca nie tylko spełnia wymagania określone w Ustawie o stopniach i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. 2003 nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) ale także zasługuje na wyróżnienie i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr. Jana Kujawskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Swoboda