

dr hab. inż. Maciej Szwaab, profesor uczelni
Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej
Politechniki Warszawskiej
00-645 Warszawa, Waryńskiego 1

Warszawa, 13.03.2020 r.

Ocena
rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Jana Kornela Kujawskiego
pt: *Polimerowe membrany do perwaporacyjnego wydzielania butanolu*
z wodnej mieszaniny butanol-etanol-aceton.

Niniejszą ocenę przygotowałem na prośbę Pana Profesora Marka Bryjaka, Przewodniczącego Komisji do Spraw Stopni Naukowych Politechniki Wrocławskiej w dyscyplinie Inżynieria Chemiczna, wyrażoną w skierowanym do mnie piśmie datowanym na dzień 3.02.2020.

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Jana Kujawskiego pt: *Polimerowe membrany do perwaporacyjnego wydzielania butanolu z wodnej mieszaniny butanol-etanol-aceton* liczy 176 stron, na których zamieszczone są kolejno: wstęp, 9 rozdziałów, podsumowanie i wnioski, spis literatury zawierający 270 pozycji, streszczenie w języku polskim, spis dorobku naukowego doktoranta, załącznik oraz streszczenie w języku angielskim.

Recenzowana rozprawa doktorska dotyczy bardzo ważnego zagadnienia pozyskiwania energii ze źródeł alternatywnych, w tym przypadku biomasy. Jest to tematyka bardzo aktualna. W rozprawie jest rozważany proces fermentacji biomasy prowadzący do wytworzenia czteroskładnikowej mieszaniny woda-butanol-etanol-aceton. Butanol wydzielony z tej mieszaniny może być następnie wykorzystany jako paliwo lub dodatek do paliw. Wydzielanie butanolu z tej mieszaniny konwencjonalnymi metodami rozdzielania mieszanin jest energetycznie nieuzasadnione. Właściwa jest zatem zaproponowana przez Doktoranta próba zastosowania procesu perwaporacji i opracowanie nowych membran realizujących ten proces. Uzasadnienie podjęcia badań przedstawione w pierwszych rozdziałach pracy doktorskiej jest bardzo przekonujące.

Doktorant podzielił pracę na sześć części oznaczając je cyframi rzymskimi. Pierwsza część *Część literaturowa* zawiera rozdziały 1-5, druga część *Cel pracy* zawiera tylko jeden rozdział o tym samym tytule, rozdział 6, trzecia część *Część doświadczalna* zawiera tylko

rozdział 7, czwarta część *Wyniki badań i dyskusja* zawiera rozdziały 8 i 9, piąta część *Podsumowanie i wnioski* nie zawiera wydzielonego rozdziału i ostatnia szósta część *Literatura* zawiera spis cytowanych prac naukowych. Zaproponowany przez Doktoranta podział treści nie jest w pełni logiczny. Z jednej strony Doktorant dzieli pracę na części, z drugiej zaś kontynuuje numerację rozdziałów. Kolejną uwagą do podziału treści jest zawieranie tylko jednego rozdziału w wydzielonej części pracy. Należy zaznaczyć, że podczas podziału pracy na części, rozdziały, podrozdziały, punkty itd., wyróżnienie konkretnego poziomu ma sens tylko wtedy, gdy dany poziom ma przynajmniej dwa elementy.

W rozdziale 1, zatytułowanym *Butanol – właściwości, wytwarzanie i oczyszczanie*, Doktorant przedstawia literaturowe informacje dotyczące butanolu, metod jego wytwarzania, w szczególności za pomocą fermentacji ABE oraz metod wydzielania butanolu z mieszaniny będącej produktem tej fermentacji. W rozdziale tym brakuje informacji o wzajemnej mieszalności składników będących wynikiem fermentacji ABE. Taka informacja pozwoliłaby czytelnikowi na zorientowanie się czy rozdzielaniu poddawany jest układ jedno- dwu- czy wielofazowy.

W rozdziale 1 Doktorant przedstawia też podstawowe zależności matematyczne, które będzie wykorzystywał w opisie prowadzonych badań. Mimo że w pracy jest tylko 18 równań, spis symboli wraz z jednostkami wielkości fizycznych ułatwiłby czytelnikowi analizę tych zależności. Należy zauważyć, że nie wszystkie użyte w równaniach symbole zostały opisane w tekście.

W tym miejscu pojawia się pytanie dlaczego Doktorant zdecydował się na stosowanie w porównaniach wyników uzyskiwanych dla różnych membran współczynnika separacji β , zdefiniowanego w rozprawie równaniem (4) oraz wykorzystującego ten współczynnik parametru PSI , zdefiniowanego w rozprawie równaniem (5). Wartość tak zdefiniowanego współczynnika separacji zależy nie tylko od właściwości membrany, ale także od stężenia nadawy, jej temperatury i ciśnienia po stronie permeatu oraz od długości modułu membranowego. Richard Baker w książce *Membrane Technology and Applications* nie zaleca stosowania współczynnika β do porównywania wyników uzyskiwanych w procesach perwaporacji. Jako właściwsze uważam, podobnie jak Baker, stosowanie współczynnika α będącego ilorzem permeacji lub permeancji dla czystych składników, jako współczynnika niezależnego od parametrów procesowych i geometrii modułu membranowego. Z uwagi na to, że w rozprawie doktorskiej wszystkie badania były prowadzone w tym samym układzie badawczym, użycie współczynnika β pozwoliło na łatwe porównanie wyników dla różnych membran. Jednakże jest to przypadek szczególny.

W rozdziale 2, zatytułowanym *Membrany stosowane do perwaporacyjnej separacji butanolu*, Doktorant dokonuje wnikliwej analizy i charakterystyki membran mogących mieć zastosowanie w procesie perwaporacji. W Tabeli 3 Doktorant zebrał dane dotyczące 21 membran hydrofobowych, które preferencyjnie przenosiłyby butanol zatrzymując wodę po stronie nadawy. Z uwagi na to, że w rozdziale 1 Doktorant uznał parametr *PSI* jako narzędzie do porównywania właściwości membran, czytelnik oczekiwałby w Tabeli 3 jawnego wskazania wartości tego parametru dla analizowanych membran.

Podrozdział 2.3 zawiera pewne niedopowiedzenie. Doktorant stwierdza: „*Efekt ten wynika z różnic w energiach aktywacji dla wody, butanolu i acetonu*”. O jaką energię aktywacji chodzi? Energia aktywacji może dotyczyć procesu lub reakcji, nie zaś substancji. Artykuł, na który powołuje się Doktorant mówi o energii aktywacji transportu. To też jest stwierdzenie ogólne, gdyż transport w procesie perwaporacji jest procesem złożonym, wieloetapowym i można tu mówić o energii aktywacji adsorpcji (rozpuszczania), energii aktywacji dyfuzji i dopiero ostatecznie energii aktywacji całego procesu jako wypadkowej poszczególnych energii aktywacji.

Rozdział 3, zatytułowany *Formowanie gęstych membran polimerowych*, przedstawia metody wytwarzania i modyfikowania membran, które mogą być wykorzystane w różnych procesach membranowych, w szczególności w procesie perwaporacji. Rozdział ten stanowi wprowadzenie do metodyki badań eksperymentalnych prowadzonych przez Doktoranta.

Rozdział 4, zatytułowany *Parametry doboru polimeru - parametry rozpuszczalności Hansena (HSP), parametr interakcji Flory'ego-Hugins'a (χ)*, stanowi wprowadzenie do najistotniejszego wyróżnika pracy doktorskiej spośród prac naukowych poświęconych tej tematyce. To właśnie te dwa tytułowe parametry opisujące wzajemne oddziaływania polimer-rozpuszczalnik pozwoliły mgr inż. Janowi Kujawskiemu na wyselekcjonowanie najwłaściwszych do przeprowadzenia procesu wydzielenia butanolu z mieszanin spośród ponad 500 polimerów zebranych w Załączniku 1. W tym miejscu należy zwrócić uwagę na ogrom pracy wykonanej przez Doktoranta związanej ze zgromadzeniem tak dużej liczby danych, która znalazła się w Załączniku. Niestety nie odnalazłem w pracy wskazania źródła tych wszystkich danych.

W rozdziale 5, zatytułowanym *Metody charakterystyki membran*, Doktorant przedstawił szereg metod instrumentalnych, które mogą posłużyć do opisanie właściwości fizykochemicznych membran. W rozdziale tym, podobnie jak później w rozdziale 8, pojawia się dyskusyjne sformułowanie „szorstkość powierzchni”. Parametry R_a i R_z , które Doktorant nazywa odpowiednio szorstkością i chropowatością są opisane w normie PN-EN ISO

1302:2004 jako chropowatość Ra i chropowatość Rz, przy czym definicje użyte przez Doktoranta są zgodne z definicjami z normy. Jednakże norma wskazuje, że minimalny odcinek pomiarowy powinien mieć długość 80 μm , Pomiary AFM wykonywane na obszarze 10 μm x 10 μm nie spełniają tego wymogu normy. Z tą świadomością należałoby posługiwać się w pracy pojęciami chropowatości powierzchni.

Rozdział 6, zatytułowany *Cel pracy*, rozpoczyna część pracy doktorskiej związaną już bezpośrednio z badaniami prowadzonymi przez mgr inż. Jana Kujawskiego. Zgodnie z tytułem rozdziału, Doktorant sformułował cele swoich badań. Wyróżniono dwa zasadnicze cele: 1) opracowanie efektywnej metody formowania membran na bazie polimeru wyselekcjonowanego z zastosowaniem parametrów zdefiniowanych w rozdziale 4 oraz 2) powiązanie związku sieciującego i jego ilości, właściwości powierzchniowych membran, parametrów Hansena i Flory'ego-Huggins'a z właściwościami separacyjno-transportowymi membran. Stwierdzam, że cele postawione w tym rozdziale zostały zrealizowane w recenzowanej pracy doktorskiej.

Rozdział 7, zatytułowany *Stosowane materiały i metodyka badań*, przedstawia listę użytych odczynników chemicznych, metodykę prowadzenia badań i zastosowaną aparaturę badawczą. W szczególności podrozdział 7.2.1 dokumentuje badania nad 45 typami membran wytworzonych z wyselekcjonowanego polimeru o handlowej nazwie Butvar B-98. Na uwagę zasługuje mnogość wytworzonych typów membran różniących się od siebie środkiem sieciującym i jego stężeniem. Uwagi zebrane w Tabeli 5 stanowią cenne źródło wiedzy dla osób chcących podjąć próby wytwarzania membran z podobnych materiałów.

W tym miejscu należy jednak zwrócić uwagę na błąd, jaki popełnił Doktorant. Polimer o handlowej nazwie Butvar B-98 jest acetalem masłowym poli(alkoholu winylowego), nie zaś poli(maślanem winylu). Na szczęście błąd dotyczy tylko nazewnictwa związku. Wszystkie wykorzystane dane liczbowe w pracy doktorskiej dotyczą właściwego polimeru, zatem błąd w nazewnictwie nie wpływa na wyniki uzyskane w pracy doktorskiej.

Rozdział 8, zatytułowany *Membrany formowane na bazie kopolimeru poli(maślanu winylu)-poli(alkoholu winylu)* zawiera wiele szczegółowych wyników badań uzyskanych dla membran wytworzonych przez Doktoranta. W rozdziale tym dokonano analiz zmian kąta zwilżania powierzchni membran (w okresie 50 dni), kinetykę odparowania kropli z powierzchni membrany, wartości swobodnej energii powierzchni membrany i składowych tej energii. Przebadano również membrany takimi metodami instrumentalnymi jak AFM, SEM-EDX, FTIR-ATR, NMR, XRD i TGA. Przedstawione w tym rozdziale wyniki badań są bardzo dobrze udokumentowane i wnikliwie przeanalizowane. Umiejętność posługiwania się

tymi technikami badawczymi i umiejętność wyciągania wniosków z tak uzyskiwanych wyników bardzo dobrze świadczy o naukowym warsztacie mgr inż. Jana Kujawskiego. W tym rozdziale, najdłuższym w pracy, zdarzyły się niedociągnięcia edytorskie: do rysunku 41 i rysunku 52 brak jest bezpośredniego odwołania w tekście, z kolei rysunki 24-28 mają odmienne podpisy, mimo że przedstawiają takie same dane, tylko dla różnych membran, dodatkowo na rysunku 28 nie zamieszczono jednostki swobodnej energii powierzchniowej. Ponadto dyskusyjne jest stosowanie przez Doktoranta jednostki swobodnej energii powierzchniowej mN/m, jednostki kojarzącej się z napięciem powierzchniowym. Jednostką podstawową swobodnej energii powierzchniowej jest J/m^2 (po skróceniu oczywiście jest to N/m, ale również kg/s^2 , czyli jednostki nie kojarzące się wprost z energią).

W rozdziale 8 Doktorant przeprowadził proces perwaporacji z użyciem mieszanin dwu- i czteroskładnikowych dla wytypowanych przez siebie, wcześniej wytworzonych membran. Doktorant podaje, że wszystkie badane membrany miały tę samą grubość 100 μm . Brakuje jednak informacji o sposobie zmierzenia tej grubości i odchyłkach pomiarowych. Zebrane w tym rozdziale wyniki przedstawiają zmierzone strumienie całkowite permeatu oraz wyliczone strumienie cząstkowe składników mieszaniny oraz zmierzone stężenia składników. Badanie prowadzone były dla różnych stężeń składników w nadawie. Liczba przeprowadzonych eksperymentów oraz ich czasochłonność i kosztowność uzasadnia brak powtórzeń tych eksperymentów w celu opracowania statystycznego wyników. Jednakże krótka dyskusja na temat dokładności i wiarygodności uzyskanych wyników w jednokrotnych pomiarach byłaby wskazana. Omawiane w tym rozdziale strumienie masy, z uwagi na ich odniesienie do jednostki powierzchni membran są w rzeczywistości gęstościami strumienia masy. Stosowanie przez Doktoranta wymiennie jednostek g/hm^2 i kg/hm^2 utrudnia czytelnikowi lekturę.

Nie jest zrozumiałe zdanie zamieszczone na stronie 113: „*Separacja względem etanolu jest porównywalna z separacją dla acetonu, przy czym należy pamiętać, że stężenie etanolu w nadawie jest 3-krotnie niższe niż acetonu*”. Analizując rysunek 50 można stwierdzić, że stężenie etanolu i acetonu w permeacie jest dość zbliżone. Wobec innych stężeń tych substancji w nadawie należałoby wnioskować o nieporównywalności separacji względem tych dwóch składników. Skoro siły napędowe są inne, a uzyskany efekt podobny, to proces musi zachodzić inaczej.

W rozdziale 9, zatytułowanym *Charakterystyka właściwości transportowo-separacyjnych wybranych membran komercyjnych*, Doktorant prowadzi badania analogiczne do tych, które dla własnych membran prowadził w rozdziale 8. Porównanie wyników

uzyskanych dla membran własnych i dla membran komercyjnych prowadzi do wniosku, że membrany własne wykazują nieznacznie lepsze (ok. 10%) właściwości transportowo-selektywne niż membrany komercyjne.

W części V *Podsumowanie i wnioski* Doktorant zawarł syntetyczne wnioski ze swoich badań prowadzonych w pracy doktorskiej. Znajdują one odniesienie do *Celu pracy* i są w pełni uzasadnione i udokumentowane.

Część VI *Literatura* zawiera spis cytowanych prac naukowych. Spis ten liczy 270 pozycji, co jest liczbą bardzo dużą jak na pracę doktorską. Świadczy to o dużym rozeznaniu Doktoranta w światowej literaturze i łatwości pozyskiwania danych z tej literatury.

W wydruku pracy doktorskiej Doktorant zamieścił również spis swojego dotychczasowego dorobku naukowego. Nie podlega to ocenie w recenzji rozprawy doktorskiej, ale warto zaznaczyć, że zebrany w ostatnich 10 latach dorobek jest pokaźny. Niewielu naukowców na tym etapie kariery naukowej może pochwalić się takimi wskaźnikami bibliometrycznymi.

Wniosek końcowy

Pracę doktorską mgr inż. Jana Kornela Kujawskiego oceniam pozytywnie. Praca w sposób istotny rozwija naukę i technologię w zakresie wytwarzania membran do procesu perwaporacji. Opracowana w pracy metodyka badawcza może być z powodzeniem zastosowana do poszukiwań nowych materiałów na membrany do realizacji innych procesów separacyjnych. Sformułowane przeze mnie w treści recenzji uwagi mają charakter porządkowy i zachęcający Doktoranta do dyskusji; nie są to uwagi krytyczne.

Stwierdzam, że recenzowana praca, zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki, odpowiada wymaganiom stawianym rozprawom doktorskim i **składam wniosek** do Komisji do Spraw Stopni Naukowych Politechniki Wrocławskiej w dyscyplinie Inżynieria Chemiczna **o dopuszczenie jej do publicznej obrony.**

