

Warszawa, 10.07.2020

Prof. dr hab. inż. Grażyna Zakrzewska-Kołodziej
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa
tel. +48-22504 1214
e-mail: g.zakrzewska@ichtj.waw.pl

Recenzja

pracy doktorskiej mgr Katarzyny Bogusławy Knozowskiej pt. „Heterogeniczne membrany polimerowe do perwaporacyjnego rozdzielania ciekłych mieszanin organicznych” wykonanej na Wydziale Chemii UMK w Toruniu

Podstawą opracowania recenzji było pismo Dziekana Wydziału Chemii UMK w Toruniu z dnia 11 maja 2020 roku, w związku z prośbą Rady Dyscypliny Wydziału o przyjęcie przeze mnie funkcji recenzenta rozprawy doktorskiej.

OGÓLNA OCENA PRACY

Przedstawiona praca doktorska powstała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu pod kierunkiem dr hab. Wojciecha Kujawskiego, prof. UMK, promotora pracy, oraz dr hab. Joanny Kujawy, promotora pomocniczego. Praca posiada klasyczny układ prac doktorskich, jest napisana poprawnym językiem, starannie przygotowana edytorsko. Bogato ilustrowana rysunkami i fotografiami oraz tabelami zamieszczonymi w tekście daje pełny obraz wykonanej pracy: przeprowadzonych studiów literaturowych nad podjętym tematem, zaprojektowanych, adekwatnych doświadczeń oraz wniosków z nich wypływających.

Praca liczy 223 strony, z czego część teoretyczna stanowi 40 stron, a doświadczalna z dyskusją wyników - 105 stron. Praca opatrzona jest spisem treści, a także spisem rysunków i schematów (60 pozycji), oraz tabel (28 pozycji). Kolejno po spisach następuje wykaz stosowanych skrótów i symboli oraz streszczenia w języku polskim i angielskim.

Część teoretyczną stanowią 2 rozdziały: „Wprowadzenie” skupiające się głównie na definicjach i klasyfikacjach membran oraz obszerny rozdział pt. „Perwaporacja”, wprowadzający czytelnika w tematykę przygotowanej pracy. Znajdujemy tu opis procesu perwaporacji (PV) i wielkości charakteryzujących jego efektywność, rozważania na temat mechanizmów PV oraz sposobów

formowania dedykowanych membran. Bezpośrednio do tematyki pracy nawiązuje opis literatury dotyczącej rozdzielania mieszanin organiczno-organicznych: potencjalnych przemysłowych zastosowań perwaporacji do rozdzielania takich mieszanin, jej ograniczenia związane z materiałem i budową stosowanych membran oraz możliwe sposoby uniknięcia ich degradacji poprzez odpowiednie modyfikacje. Literatura części teoretycznej jest dobrana prawidłowo, wyczerpuje istniejący stan wiedzy i wprowadza czytelnika w zagadnienia, nad którymi autorka pracowała przygotowując swoją dysertację.

Opis celu pracy poprzedza część eksperymentalną liczącą 106 stron, zakończoną rozdziałem „Podsumowanie i Wnioski”. Część eksperymentalną uzupełniają 4 załączniki zawierające materiał doświadczalny: dyfraktogramy, izoterm adsorpcji/desorpcji, krzywe termogravimetryczne i krzywe termogravimetrii różniczkowej.

Bibliografia pracy jest obszerna; liczy 231 pozycji, z których wiele, to literatura pochodząca z ostatnich lat.

Dorobek Naukowy mgr Katarzyny Bogusławy Knozowskiej zamieszczony na końcu pracy jest imponujący: 2 publikacje związane z tematyką pracy doktorskiej w Journal of Membrane Science, 1 wysłana do opublikowania w Separation and Purification Technology oraz 11 innych publikacji w czasopiśmie naukowych o dużym współczynniku oddziaływania. Mgr Katarzyna Bogusława Knozowska jest współautorką 3 patentów oraz 18 prezentacji konferencyjnych, wśród których 7, to prezentacje ustne, a 11 plakatowe. Te osiągnięcia składają się na sumę współczynników $IF=65,844$, sumę punktów $MNISW=1570$ dając współczynnik $H = 6$ oraz 121 cytowań w literaturze naukowej. Źródła tych osiągnięć należy upatrywać w udziale w 3 projektach badawczych: Preludium, Etiuda i Grant Młodych (prawdopodobnie projekt wewnętrzny uczelni).

Doświadczenie naukowe p. Katarzyny Bogusławy Knozowskiej wieńczy 5-miesięczny staż doktorski w Katolickim Uniwersytecie w Leuven odbyty w ramach grantu ETIUDA 6.

Mgr Katarzyna Bogusława Knozowska uzyskała za swoją pracę 13 nagród różnego typu, m.in. za prezentacje na konferencjach oraz granty wyjazdowe Europejskiego Towarzystwa Membranowego na konferencje. Uczestniczyła w pracach uczelni będąc członkiem komitetów organizacyjnych 3 konferencji.

AKTUALNOŚĆ PODEJMOWANEJ TEMATYKI

Procesy oparte na membranach są dzisiaj technicznie i ekonomicznie wykonalnym rozwiązaniem dla szerokiego zakresu problemów związanych z separacją składników ciekłych i gazowych. Perwaporacja (PV) stanowi atrakcyjny proces separacyjny, szczególnie w sytuacjach, gdy jest stosowana w połączeniu z konwencjonalnymi procesami destylacji, do rozdzielania mieszanin wodnych i

organicznych. Rozdzielenie cieczy jest często trudne lub kosztowne do osiągnięcia przy użyciu samej destylacji, np. przez konieczność „rozbicia” azeotropów. Perwaporacja omija takie ograniczenia i może też być stosowana do oddzielenia składników o zbliżonych właściwościach fizycznych i chemicznych, takich jak izomery, czy mieszaniny izotopowe. Rozdzielanie mieszanin organicznych nie stanowi jeszcze technicznej ani handlowej rzeczywistości, przede wszystkim z powodu braku odpowiedniej selektywności i przepuszczalności membran, połączonej z ich stabilnością w kontakcie z rozdzielanymi cieczami, a zwłaszcza ich parami w podwyższonych temperaturach.

Mieszaniny związków organicznych powstają, jako produkty pośrednie w przemyśle chemicznym i petrochemicznym; ich rozdzielnie umożliwia często zamknięcie cyklu produkcyjnego, zmniejsza ilość wytwarzanych odpadów, co w konsekwencji przyczynia się do poszerzenia udziału gospodarki o obiegu zamkniętym. Wiąże się to z oszczędnością surowców i zmniejszeniem oddziaływania na środowisko, tak uciążliwych gałęzi, jak petrochemia.

Obok względów środowiskowych, istnieje również potrzeba poprawy kosztów i wydajności procesów oddzielania związków organicznych, składników mieszanin powstających w przemyśle; szczególnie potrzebne są oszczędności w kosztach kapitałowych i energetycznych procesów separacji opartych na destylacji. Rozdzielanie składników mieszanin organicznych jest jednym z głównych obszarów, w których można zastosować perwaporację. Perwaporacyjna separacja cieczy organiczno-organicznych jest jednak najmniej rozwiniętą dziedziną zastosowania tego procesu; jej pełne wykorzystanie nadal stanowi duże wyzwanie dla badaczy i inżynierów. Dobór membrany, jej materiału i struktury, wydaje się fundamentalną kwestią przy projektowaniu układów do separacji cieczy organicznych na drodze perwaporacji. Szeroka dostępność odpornych chemicznie i mechanicznie membran PV warunkuje dalszy rozwój procesu i poszerzenie obszaru jego zastosowań.

WYNIKI I OSIĄGNIĘCIA ZAWARTE W PRACY DOKTORSKIEJ

Jako cel pracy obrała mgr Katarzyna Bogusława Knozowska opracowanie nowych materiałów na membrany służące rozdzielaniu mieszanin związków organicznych metodą perwaporacji. W badaniach, jako materiały matrycowe wykorzystwała polimery różniące się hydrofobowością: poli(dimetylosiloksan) – PDMS oraz blokowy kopolimer poli(eteroamidu) – Pebax 2533, a także Pebax 2533 sieciowany metodą chemiczną za pomocą 2,4-diizocyjaniano toluenu (TDI). Materiały te były bazą membran heterogenicznych, uzyskanych poprzez modyfikacje membran wyjściowych nanocząstkami. Do modyfikacji wykorzystwała autorka pracy natywne i hydrofobizowane tlenki metali (Al_2O_3 , Al_2O_3+FC12 , ZrO_2 , ZrO_2+FC12 , TiO_2 , TiO_2FC12), a także związki typu sieci metaloorganicznych (ZIF-8, MOF-808-TFA i MOF-808-PFPA).

Zarówno membrany natywne wytworzone na bazie PDMS i Pebax 2533, ich sieciowane formy, jak i nanocząstki używane do otrzymania membran heterogenicznych (zmodyfikowane przy użyciu związków C6 i FC12 tlenki metali i związki typu MOF), były syntezowane i preparowane przez mgr Katarzynę Bogusławę Knozowską w laboratorium, w ramach pracy doktorskiej.

Do sporządzenia fizykochemicznej charakterystyki nanocząstek i membran mgr Katarzyna Bogusława Knozowska stosowała skaningową i transmisyjną mikroskopię elektronową, dyfraktometrię rentgenowską (XRD), analizę termogravimetryczną (TGA), metodę dynamicznego rozpraszania światła laserowego (DLS) oraz spektroskopię fourierowską w podczerwieni (FTIR). Mikroskopię sił atomowych (AFM) wykorzystała do określenia topografii powierzchni i parametru chropowatości, a grubość uformowanych membran mierzyła grubościomierzem Sylvac S 229. Do pomiaru kąta zwilżania i wyznaczenia energii powierzchniowej zastosowała goniometr Attention Theta.

Po dokładnym scharakteryzowaniu zsyntezowanych materiałów i wytworzonych membran, mgr Katarzyna Bogusława Knozowska podjęła w pracy próbę określenia korelacji pomiędzy rodzajem membrany, jej matrycy i użytych nanocząstek, a właściwościami separacyjnymi i transportowymi membran w procesie perwaporacji zastosowanej do rozdzielania mieszanin: octan etylu - etanol, octan etylu – izopropanol i eter tert-butylowo etylowy – etanol.

Doświadczenia perwaporacyjne, w celu określenia właściwości separacyjnych i transportowych sporządzonych membran, przeprowadziła na standardowym stanowisku do perwaporacji próżniowej, wyposażonym w moduł z membraną płaską. Ocenę skuteczności procesu prowadziła stosując, jako wskaźniki współczynnik separacji β oraz znormalizowany po grubości perwaporacyjny współczynnik separacji PSI_N , łączący współczynnik separacji ze strumieniem całkowitym.

Kierując się słusznym założeniem, że w procesie perwaporacji wielkość sorpcji składnika w membranie odgrywa kluczową rolę, mgr Katarzyna Bogusława Knozowska przyjęła podejście interpretacji wyników poprzez wyznaczenie stopnia powinowactwa pomiędzy oddzielanymi substancjami a membraną. Do tego celu posłużyło jej wyznaczenie parametrów odległości na podstawie obliczeń parametrów rozpuszczalności Hansena, HSP. Ten segment pracy należy uznać za niewątpliwie element nowości w podejściu do interpretacji wyników perwaporacji organiczno-organiczej, znakomicie ułatwiający ich porównywanie, na co również zwraca uwagę autorka pracy.

Jako największe osiągnięcie przeprowadzonych przez mgr Katarzynę Bogusławę Knozowską badań uważałabym opracowanie i zastosowanie w perwaporacji organiczno-organiczej usieciowanych membran heterogenicznych, modyfikowanych nanocząstkami hydrofobizowanych tlenków metali i metalowo-organicznych struktur szkieletowych, w celu przezwyciężenia efektu pęcznienia i zjawiska degradacji spowodowanego rozpuszczalnikami organicznymi. Uzyskane w pracy membrany

charakteryzowały się nie tylko wysoką wytrzymałością w środowisku separowanych związków, ale również lepszymi od membran wyjściowych na bazie PDMS i Pebax, właściwościami separacyjno-transportowymi. Dodatkowo, jak udowodniono w pracy, modyfikacja membran za pomocą hydrofobowych nanocząstek zredukowała ilość wody transportowanej przez membranę. Rezultaty badań nad wpływem obecności wody przy rozdzielaniu składników organicznych są bardzo interesujące i należy je również potraktować, jako element nowości i uzupełnienia wiedzy o perwaporacji. Mają one duże znaczenie dla sposobu prowadzenia procesu w celu osiągnięcia maksymalnej efektywności i uniknięcia tworzenia układów dwufazowych podczas separacji.

Praca stanowi znaczący wkład w poszerzenie wiedzy o procesie perwaporacji, pełniejszego zrozumienia jego mechanizmów oraz potwierdzenia znaczenia rodzaju wybranej membrany, jej materiału i struktury dla uzyskiwanych efektów separacji. Prezentuje systematyczne badania prowadzące do zaprojektowania stabilnych membran gwarantujących wysoką selektywność i odpowiednią wydajność separacji organiczno-organicznej. Dzięki wysokiej stabilności chemicznej, mechanicznej i termicznej mogą one być zastosowane w przemyśle chemicznym oraz petrochemicznym, w którym strumienie rafinerijne zawierają składniki organiczne. Możliwość wprowadzenia takich membran do praktyki przemysłowej może spowodować wzrost komercyjnego zainteresowania rozdzielaniem mieszanin organicznych metodą perwaporacji zastępującej mniej ekonomiczne procesy separacyjne.

UWAGI SZCZEGÓŁOWE

W uwagach szczegółowych pragnęłabym wskazać na pewne usterki pracy, które nie umniejszają jej wartości, a są dopuszczalne w tak szerokim materiale, przedstawionym do oceny. Są to:

- Brak konsekwencji w terminologii.
- Należałoby przyjąć jednolite nazewnictwo użytych do modyfikacji w pracy nanocząstek. W pracy występuje kilka terminów: nanocząstki, nanoproszki, napełniacze, nanonapełniacze, wypełniacze, etc.
- Strona 121, Tab. 9, ostatni wiersz: 2-metyloimidazol: w opisie (na stronie poprzedniej), jako ZIF-8, który poniżej tabeli i w spisie oznaczeń przedstawiony jest, jako: $[Zn(2\text{-metyloimidazolan})_2]$.
- PFFPA, kwas pentafluoropropionowy, bezwodnik pentafluoropropionowy (str.85), na stronie 129 nazwany kwasem pentafluorooctowym. Brakuje tej nazwy w spisie skrótów i symboli.
- Strona 112: Nie wiadomo, jakiego współczynnika dotyczy komentarz (cyt. Współczynnik ten..., – jaki?). Można się domyślić, że chodzi o współczynnik separacji β . Podane w tabeli współczynniki β różnią się od współczynników w komentarzu.

- Często cytowania literatury powodują konfuzję: nie wiadomo czy opisywane dane pochodzą z literatury, czy są to badania własne. Pozostawienie ich bez komentarza powoduje nieporozumienia. Np. strona 113: referencje [164] i [166] i rys. 27. Czy dyfraktogram pochodzi z pozycji [164], która nie jest autorstwa p. Katarzyny Bogusławy Knozowskiej? Co oznacza cytowanie literatury? Zgodność z uzyskanymi wynikami autorki?

Podobnie cytowania na stronie 114: ref. [167, 168] i [169].

- Str. 115 podpis pod Rys. 29: powinno być TEM (B) a nie SEM (B).
- Str. 118, Rys. 32: Brakuje odniesienia w tekście do membrany oznaczonej, jako PEBAX, która się pojawia w części prezentującej wyniki eksperymentów po raz pierwszy. Prawdopodobnie jest to membrana komercyjna. Wyniki powinny być skomentowane. W tekście znajdujemy jedynie odniesienie do Pebax 2533, zaprezentowanej oddzielnie na rysunku i mającej inne właściwości.
- Na stronie 119 wartości składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej podano w mJ m^{-2} , podczas gdy SFE na wszystkich wykresach wyrażona jest w mN m^{-1} . Należałoby ujednoczyć jednostki.
- Str.152 ostatni wers: zamiast adsorber powinno być adsorbat. Adsorber to aparat do adsorpcji. Podobnie na Rys. 47.
- Pojawiają się w tekście błędy literowe, logiczne i gramatyczne, wśród których wychyciłam:

Str. 71, 5 wers od dołu: dodatki zamiast dodatni

Str.82: „stanowiło to motywację to...” zamiast „stanowiło to motywację do...”

Str. 83: brak przecinka po Al_2O_3

Str. 85: „polimer szawiera się z ..” zamiast : „polimer zawiera..” , a raczej „polimer składa się..”

Str. 88, 4 wers od dołu: „we opisu” zamiast „wg opisu”

Str. 116: 3 wers nad Rys. 30: zamiast gęstym powinno być chyba „gęstych”.

Str. 122: błąd gramatyczny w ostatnim zdaniu na stronie.

Str. 129: modyfikacja prowadził – modyfikacja prowadziła

Str. 131: trzeci wers pod Rys.38: zamiast „zaliczyć to” powinno być „zaliczyć do”

Trzeci wers nad Tab. 14: powtórzona fraza „z histerezy”

Str. 149: pierwsze zdanie na stronie – błąd gramatyczny, drugie zdanie: zamiast „wprowadzi” powinno być „prowadzi”.

- Dyskusyjne są elementy nawiązujące do studiów literaturowych w rozdziale „Wyniki i dyskusja”, np. stronie 97 – pół strony na temat biobutanolu, na stronie 125 to samo dotyczy octanu etylu. Wszystko to powinno się znaleźć wcześniej, w części literaturowej.
- Na stronie 121 błędnie jest wskazane równanie (36), jako podstawa do obliczeń parametrów rozpuszczalności.
- Str. 125: Współczynnik separacji β nie określa wydajności procesu, tylko selektywność membrany.

PODSUMOWANIE

Wyniki przedstawione w pracy mgr Katarzyny Bogusławy Knozowskiej są zgodne z aktualnymi kierunkami badań w nauce światowej, są oryginalne i interesujące dla znawców przedmiotu. Materiał doświadczalny jest bogaty i uzasadnia zawarte w podsumowaniu wnioski końcowe; stanowi cenne tworzywo dla rozwoju przyszłych technologii i zastosowań przemysłowych.

Podsumowując stwierdzam, że przedłożona praca doktorska, mgr Katarzyny Bogusławy Knozowskiej spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595) z późniejszymi zmianami, tj. stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, przy którym doktorantka wykazała się szeroką wiedzą w dyscyplinie nauki chemiczne.

Wnoszę, zatem o przyjęcie pracy przez Radę Wydziału Chemii UMK w Toruniu i dopuszczenie mgr Katarzyny Bogusławy Knozowskiej do publicznej obrony.

Grzegorz Zielinski - Kordulic