

VÁLASZ
Dr. Margitfalvi József bírálata

Megköszönöm Dr. Margitfalvi Józsefnek, hogy időt fordított értekezésem áttanulmányozására. Bírálata az alábbiakban szeretnék válaszolni.

1. Kutatási koncepciónk az volt, hogy olyan rétegszerkezetű és mezopórusos fémkatalizátorokat állítsunk elő, amelyek a fémeket a rétegek közötti térben, ill. a mezopórusokban tartalmazzák, és ezáltal lehetővé teszik a rétegek közötti térben, ill. a mezopórusokban található fémrészecskék katalitikus tulajdonságainak vizsgálatát. Míg a hagyományos hordozós katalizátorok fém-tartalma a hordozó felületén helyezkedik el, háromdimenziós fémrészecskék formájában, addig a rétegek között elhelyezkedő fémrészecskék inkább kétdimenziósnak tekinthetők, amelyek eltérő kristályszerkezete a katalitikus tulajdonságok változását okozhatja.

Célul tűztük ki olyan szintézismódszerek kidolgozását, amelyek monodiszperz fémrészecskék képződését eredményezik. Ezen túlmenően a szintézisek kísérleti körülményeinek változtatása révén szabályozott méretű fém nanorészecskék előállítására törekedtünk, a részecskeméret és a katalitikus tulajdonságok közötti összefüggés tanulmányozása érdekében.

Vizsgálataink céljára elsősorban palládiumtartalmú rétegszerkezetű és mezopórusos katalizátorokat állítottunk elő, ezenkívül néhány esetben platina- és réztartalmú katalizátorok szintézisével és módosításával is foglalkoztunk. A továbbiakban megvizsgáltuk a minták szerkezetét és katalitikus viselkedését.

Katalitikus tesztreakcióként olyan átalakulásokat vizsgáltunk, amelyeket hordozós katalizátorokon korábban részletesen tanulmányoztak, és ezáltal lehetővé tették a különböző katalitikus rendszerek összehasonlítását. Választásunk az alkinszármazékok hidrogénezési reakcióira esett, mivel a hármass kötés tartalmazó molekulák lineáris szerkezetük és flexibilis jellegük miatt várhatóan beléphetnek a hordozó rétegek közötti terébe. Másrészt figyelembe vettük, hogy az alkinek hidrogénezése változatos és széles körben alkalmazott reakció, amely a katalitikus aktivitás, a kemoselektivitás és a sztereoselektivitás változásának tanulmányozására egyaránt alkalmas.

Az alkinek hordozós katalizátorokon vizsgált hidrogénezési reakcióit részletesen tárgyalják a témában megjelent monográfiák (H. Gutman, H. Lindlar, Chemistry of Acetylenes, Marcel Dekker, New York, 1969; M. Bartók, Stereochemistry of Heterogeneous Metal Catalysis, Wiley, Chichester, 1985), összefoglaló közlemények (Á. Molnár, A. Sárkány, M. Varga, J. Mol. Catal. A:Chem. 173, 185, 2001) és tudományos dolgozatok (L. Gucci, Z. Schay, Gy. Stefler, L.F. Liotta, G. Deganello, A. Venezia, J. Catal. 182, 456, 1999; S. Bailey, F. King, Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis, Wiley, New York, 2001). Nem hagyható figyelmen kívül a Lindlar katalizátor alkalmazásai iránt megnyilvánuló, napjainkban sem szűnő érdeklődés sem.

2. Bírálóm vitatta azon megállapításom jelentőségét, amely szerint "elsőként alkalmaztuk katalizátor hordozóként a poláros funkciós csoportokkal rendelkező, rétegszerkezetű, hidrofílf grafit-oxidot".

A grafit-oxid kedvező tulajdonságai miatt régóta a tudományos érdeklődés középpontjában áll. Példaként említhetem a vizes grafit-oxid szuszpenziókból készített ultravékony grafitfilmek ipari alkalmazásait (J. Maire, H. Colas, P. Maillard, Carbon 6, 555, 1968; N.A. Kotov, I. Dékány, J.H. Fendler, Adv. Mater. 8, 637, 1996), a tenzideket tartalmazó grafit-oxidoknak a szerves festékek aggregációjára és fotokémiai reakciókra gyakorolt előnyös hatását (Y. Matsuo, T. Miyabe, T. Fukutsuka, Y. Sugie, Carbon 45, 1105, 2007), azt a felismerést, amely szerint a dezaggregált grafit-oxid/polimer nanokompozitokat vezető polimerek és nagy felületű, szén alapú adszorbensek prekursoraként sikeresen alkalmazták (G. Wang, Z. Yang, X. Li, C. Li, Carbon 43, 2564, 2005; S. Stankovich, R.D. Piner, X. Chen, N. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, J. Mater. Chem. 16, 155, 2006), és a grafit-oxid alapú elektromos áramkörök készítését (M. Hirata, T. Gotou, M. Ohba, Carbon 43, 503, 2005).

A grafit-oxid alapú katalizátorok előállítását nagymértékben elősegítette Dékány Imre munkássága, aki részletesen tanulmányozta a hidrofób grafit-oxidok szorpciós tulajdonságait (I. Dékány, R. Krüger-Grasser, A. Weiss, Colloid Polym. Sci. 276, 570, 1998), valamint Király Zoltán közreműködése, aki résztvett az anyagok szintézisében.

Széleskörű felhasználása ellenére a grafit-oxidot fémkatalizátorok hordozójaként korábban nem alkalmazták, ezért ígéretesnek tartottuk a grafit-oxid alapú katalizátorok előállítását és katalitikus vizsgálatát.

A grafit-oxid hordozó kedvező hatását igazolta, hogy az általunk előállított Pd/grafit-oxid nanokompozitok katalitikus teljesítménye a hagyományos, grafit alapú hordozós katalizátorokét az alkinek hidrogénezési reakcióiban mind az aktivitás, mind a *cisz*-alkén szelektivitás tekintetében felülmúlta. Az összehasonlítás disszertációmban (106-107. oldal), valamint a fenti témában megjelent közleményünkben (Á. Mastalir, Z. Király, Á. Patzkó, I. Dékány, P. L'Argentiere, Carbon 46, 1631, 2008) olvasható.

A grafit-oxid katalizátor-hordozóként történő alkalmazásának újszerűségét és jelentőségét bizonyítja, hogy a témában 2008-ban megjelent 2 dolgozatunkra eddig 44 független hivatkozás érkezett.

3. Bírálóm kifogásolta, hogy a rétegszerkezetű fémkatalizátorokat hármaskötésű vegyületek hidrogénezési reakcióiban tanulmányoztam. Az 1. pontban utaltam arra, hogy miért választottuk teszreakcióként az alkinek hidrogénezési reakcióját. Célunk az volt, hogy az utóbbi reakcióban tapasztalt katalitikus viselkedés alapján válasszuk ki azokat a rétegszerkezetű katalizátorokat, amelyek a későbbiekben összetettebb reakciók vizsgálatára is alkalmasak lehetnek. Ezért kezdtük el az utóbbi időben a C-C kötés kialakulásával járó reakciók tanulmányozását, amelyek közül részletesebben a Heck-reakcióval foglalkoztunk. Ezen kísérletek eredményeinek feldolgozása azonban még folyamatban van, ezért az eredmények értekezésemben nem szerepeltek.

4. Egyetértek bírálóm azon megállapításával, amely szerint ”ha bármilyen hordozóra Pd-ot viszünk fel, akkor az jó katalizátor lehet, ha betartjuk a katalizátor készítésének általános szabályait”. Kísérleti munkánk célja azonban az volt, hogy az általunk előállított rétegszerkezetű anyagok *ne csak egyszerű hordozóként viselkedjenek, hanem rétegközi aktív fémtartalommal rendelkezzenek*. Célunkat, amely alapvetően a hagyományos hordozós katalizátoroknál hatékonyabb, magas aktivitással és szelektivitással rendelkező katalizátorok előállítására irányult, több esetben sikerült megvalósítanunk (62-63. oldal, 106-107. oldal). Ebből a szempontból lényegesnek tartom a Lindlar katalizátorral történő összehasonlítást (17-18. oldal, 21. oldal), mivel az általunk szintetizált minták esetében a magas *cisz* szelektivitás eléréséhez aktív fémtartalmuk speciális mérgezésére nem volt szükség.

Agyagásvány alapú katalizátorokat más módszerekkel is előállítottunk, amelyek kevésbé bizonyultak hatékonyak, ezért nem kerültek bele a disszertációba.

5. Bírálóm véleménye szerint a Pd-G3 minta 873 K-en végzett redukciójával szándékosan eltértünk a katalizátor készítés szabályaitól. A Pd/grafit katalizátorok szintézisét nemzetközi együttműködés keretében, kutatópartnerem, Jürgen Walter végezte az osakai egyetemen. A minták redukciójának hőmérsékletét ő választotta meg, erre nem volt befolyásom. A redukciót azonban az összehasonlítás kedvéért nemcsak 873 K-en, hanem 623 és 673 K-en is elvégezte. A redukált mintákat készen kaptam, együttműködésünk alapja a kutatópartnerem által előállított minták katalitikus tesztreakciókban történő alkalmazása volt. Az utóbbi vizsgálatokat az SZTE Szerves Kémiai Tanszékén végeztem. Katalitikus szempontból a minták mindenképpen újszerűnek tekinthetők abban az értelemben, hogy – a kereskedelmi forgalomban kapható graphimet alapú katalizátoroktól eltérően – kizárólag rétegközi fémtartalommal rendelkeztek, és ezért kedvező lehetőséget biztosítottak a rétegközi fémtartalom szelektív vizsgálatára. Hasonló tulajdonságú, grafit alapú fémkatalizátorokat katalitikus reakciókban korábban nem tanulmányoztak, ezért a kapott eredményeket új tudományos eredményeknek tekintettük.

6. Természetesnek tartom, hogy a modellreakciók megválasztása során nem hagytam figyelmen kívül a körülöttem levő tudományos közeg hatását. Ezért került sor az etil-piruvát enantioszelektív hidrogénezésének és a metanol gőzfázisú reformálásának tanulmányozására. Az előbbi reakció vizsgálatát azzal a céllal végeztük, hogy az agyagásvány alapú, rétegszerkezetű katalizátorok alkalmazásainak körét kibővítsük. Egyetértek bírálómmal, aki szerint várható volt, hogy a királis módosító nagy mérete miatt nem fog belépni a katalizátor rétegközi terébe. Ezért a folyadékfázishoz adott királis módosító alkalmazásával nem is próbálkoztunk, ehelyett a módosítót a katalizátor előállítása során építettük be a rétegközi térbe. Kísérleti eredményeink szerint a királis módosító beépülése valóban meg is történt. A minták fémtartalmát illetően pedig azt tapasztaltuk, hogy a fémrészecskék a hordozó külső felületén és a lamellák között egyaránt kialakultak. Mivel azonban a királis módosító csak a rétegközi térben helyezkedett el, a Pt-módosító-reaktáns komplex is csak ott alakulhatott ki. A pórusdiffúzió megnehezítette a

reaktánsmolekulák bejutását a rétegek közé, és gátolta a fenti komplex kialakulását, ezáltal csökkentette a katalitikus teljesítményt. A reakció részletesebb tanulmányozása azonban nem volt célunk, hiszen tisztában voltunk azzal, hogy Magyarországon két kutatócsoport is jelentős eredményeket ért el ezen a területen.

Mindazonáltal örömmel vettem tudomásul, hogy bírálóm is érdekesnek tartotta az adott tématerület tanulmányozását, amit az is mutat, hogy bíráló megjegyzései mellett több alkalommal említett olyan vizsgálatokat, amelyeket véleménye szerint érdemes lenne elvégezni ezen a területen.

Az Optigel hordozó alkalmazását abban az értelemben neveztem kedvezőnek, hogy az általam vizsgált hordozók közül a montmorillonit alkalmazásánál eredményesebbnek bizonyult (34. oldal, 10. táblázat).

Annak ellenére, hogy a rétegszerkezetű hordozók felhasználása enantioszelektív hidrogénezési reakciókban nem bizonyult kifejezetten hatékonynak, magát a célkitűzést és a kutatási irányvonalat külföldi kutatótársaink is figyelemreméltónak találták. Ezt igazolja, hogy a montmorillonit és Optigel alapú katalizátorokkal kapcsolatos eredményeink ismertetése részletesen szerepel egy jelentős összefoglaló közleményben (C. Li, Catal. Rev. 46, 419, 2004).

7. A bírálóm által vitatott másik reakció a metanol gőzfázisú reformálása. Megítélésem szerint a reakció tanulmányozása beleillik az értekezés koncepciójába, hiszen a katalizátor-módosítóként alkalmazott hidrotalcit rétegszerkezetű anyag, a metanol reformálása pedig olyan szerves kémiai reakció, amely a gyakorlati alkalmazás szempontjából is jelentős érdeklődésre tarthat számot. A hidrotalcitok széleskörű felhasználására jellemző, hogy katalizátor-hordozóként már korábban is alkalmazták őket metanol reformálási reakciójában (pl. S. Velu, K. Suzuki, T. Osaki, Catal. Lett. 69, 43, 200; S.R. Segal, K.B. Anderson, K.A. Carrado, C.L. Marshall, Appl. Catal. A:Gen. 231, 215, 2002). Ez adta számunkra az ötletet a hidrotalcitok módosítóként történő felhasználására. Kísérleti eredményeink igazolták, hogy a Cu/ZnO/Al₂O₃ katalizátor hidrotalcit-nitráttal történő módosítása kedvező hatásúnak bizonyult. A CZA-HTN aktivitásának növekedését a hidrotalcit fázis részleges dezaggregálódásával hoztuk összefüggésbe (74. oldal, 36. ábra).

Örömmel vettem tudomásul, hogy a CO mennyiségének a módosítás hatására bekövetkező csökkenését opponensem is igen érdekes eredménynek találta, bár hiányolta a részletesebb értelmezést. Erre vonatkozó igény és javaslat azonban a tématerület elismert szakértői, az eredményeket tárgyaló dolgozat társszerzői (Robert Schlögl, Thorsten Ressler) részéről nem merült fel.

Egyetértek bírálóm azon megjegyzésével, amely szerint "a változatosságra való törekvés is igen fontos, ez az egyik legnagyobb mozgatóerő az alkotó és innovatív tudományos tevékenység kiteljesedésében". Ebben a megközelítésben a metanol gőzfázisú reformálásának vizsgálata a változatosságra való törekvésnek is tekinthető.

8. A 3. ábrán bemutatott folyadékfázisú hidrogénező berendezés olyan szeptumot tartalmaz, amely lehetővé teszi a reakció közben történő mintavételt. Kísérleti munkám során azonban nem éltem ezzel a lehetőséggel, az egyes mérési pontokat külön-külön, egyedi kísérletekből határoztam meg.

A folyadékfázisú hidrogénezési reakciókban alkalmazott oldószer mennyisége 1 cm^3 volt. A hidrogénező reaktort keverőmotorhoz csatlakoztattuk, amely biztosította a reakcióelegy intenzív keverését. Az excentrikus keverőmotor alkalmazása a reaktorban a folyadékszint folyamatos, függőleges irányú mozgását idézte elő, amely lemosta a katalizátorszemcséket a reaktor faláról. Maga a reakció a reaktor falán képződött vékony folyadékfilm-rétegben ment végbe, amely elősegítette a gáz-folyadék diffúziós gátlás kiküszöbölését.

Előkísérleteink során különböző keverési sebességek alkalmazásával meghatároztuk a reakció sebességét. További kísérleteink céljára olyan keverési sebességet választottunk, amely elegendőnek bizonyult a gáz-folyadék transzportgátlás kiküszöbölésére (1400 fordulat/perc).

9. Értekezésemben *az azonos szintézismódszerrel előállított* fémkatalizátorokat hasonlítottam össze. A Pd-MCM-1(1.39%) és Pd-MCM-2 (5.85%) fémtartalma valóban jelentősen különbözött. Eltérő szintézismódszert alkalmaztunk a Pd-MCM-3(1.47%) és Pd-MCM-4(0.5%) előállítására, amelyek fémtartalma kisebb különbséget mutatott. Az általunk beépíteni kívánt fémtartalom mindkét szintézismódszer esetében hasonló volt, a képződött mezopórusos anyagok eltérő szerkezetéből adódóan azonban különböző fémtartalom alakult ki. Ennek ellenére fontosnak tartottuk a minták katalitikus tulajdonságainak összehasonlítását.

A Pd/grafit katalizátorok előállítása teljesen más szintézismódszerrel történt. Ezeket az anyagokat, amelyek fémtartalma azonos volt (37%), csak egymással hasonlítottuk össze.

Az agyagásvány alapú Pd katalizátorok fémtartalma a szintézismódszer jellegéből adódóan 1%-nál kevesebb volt (Pd-M1: 0.1%, Pd-M2: 0.46%; Pd-HT1: 0.1%, Pd-HT2: 0.42%).

Azonos fémtartalommal rendelkeztek az alábbi katalizátorok:

Pd-M3, Pd-M4, Pd-M5 (0.15%).

Pt-M, Pt-O (2%).

Pt/B1, Pt/B2 (1%).

Pd-G1, Pd-G2, Pd-G3 (37%)

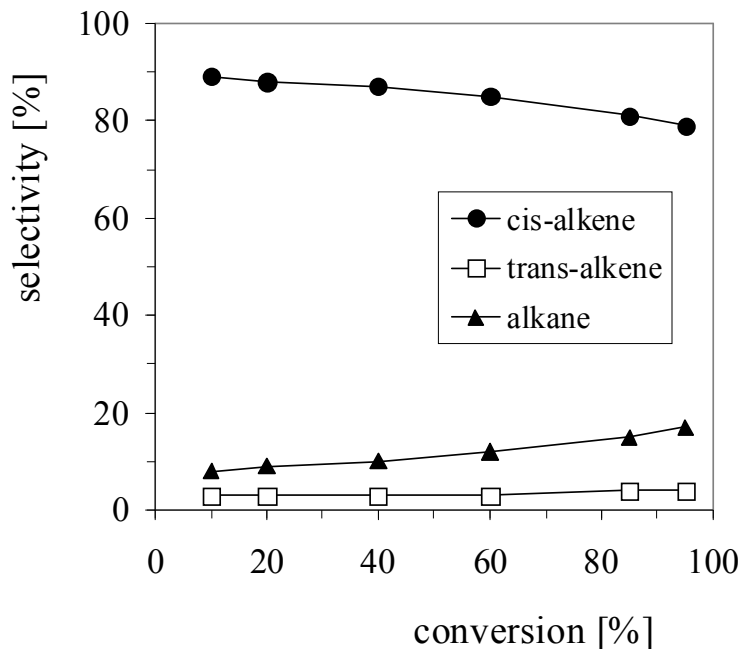
Közel azonos fémtartalommal rendelkeztek a grafit-oxid alapú katalizátorok:

Pd-GO (0.19%), Pd-GO_i (0.18%).

A fentiek szerint az azonos módon előállított katalizátorok többségére a fémtartalom nagymértékű eltérése nem volt jellemző.

10. Disszertációm korlátozott terjedelme miatt a reakciók reprodukciójára vonatkozó adatokat nem tüntettem fel. A 10. táblázatban szereplő reakciókat többször is elvégeztük, és az adatok között jelentős eltérést nem találtunk.

11. A 6. és 7. ábrán kis konverzióértékeknél nem találhatók kísérleti adatok, mivel az adott reakcióknál rövid idő alatt is viszonylag magas konverziót értünk el. Az elsődleges és másodlagos reakciótermékekre vonatkozó megállapításaink alapja a szelektivitások konverziófüggése volt (J. Margitfalvi, P. Szedlacsek, M. Hegedűs, F. Nagy, *Appl. Catal.* 15, 69, 1985; Z. Paál, Z. Zhan, *Langmuir* 13, 3752, 1997). Az erre vonatkozó ábrák (pl. az 1. ábra) értekezésemben nem szerepeltek, a disszertáció alapját képező közleményünkben azonban megtalálhatók (Á. Mastalir, Z. Király, Gy. Szöllősi, M. Bartók, *Appl. Catal. A:Gen.* 213, 133, 2001). Erre utaltam értekezésem 19-20. oldalán.



1. ábra

1-fenilpent-1-in hidrogénezése Pd-M1 katalizátoron

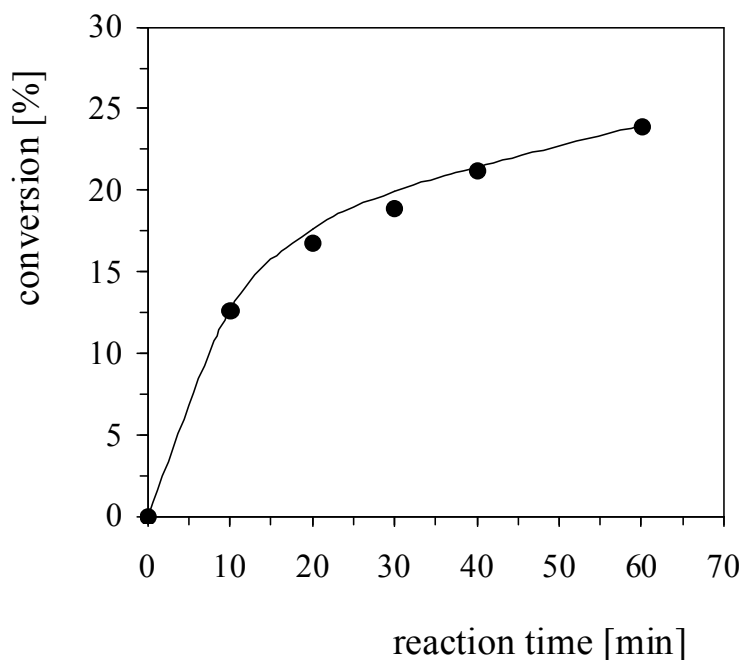
$m = 5 \cdot 10^{-3}$ g, $T = 298$ K, $p = 10^5$ Pa, oldószer: THF, S: Pd = 7500

Á. Mastalir, Z. Király, Gy. Szöllősi, M. Bartók, *Appl. Catal.* 213, 133, 2001

12. Egyetértek bírálóm felvetésével, amely szerint a különböző konverzióértékekhez tartozó szelektivitások összehasonlítása kevésbé megbízható. Ezért arra törekedtünk, hogy a szelektivitas-adatokat azonos konverzióknál hasonlítsuk össze, bár ezt valóban nem minden esetben sikerült megvalósítanunk. Azonos konverzióknál végeztük az összehasonlítást az értekezés 21. oldalán (5. táblázat), 62. oldalán (18. táblázat), 63. oldalán (19. táblázat) és 107. oldalán (24. táblázat). A 129. oldalon (29. táblázat) feltüntetett konverzió-értékek nem azonosak, de nagyon hasonlóak.

13. A folyadékfázisú hidrogénezési reakciókban alkalmazott oldószer mennyisége – a reaktor méretéből és jellegéből adódóan – 1 cm^3 volt. Kis mennyiségű reaktánsok ($10\text{--}20\text{ }\mu\text{l}$) alkalmazása esetén a folyadékfázis térfogatának változása nem volt jelentős. A konverziógörbék felvétele során a folyadékfázis térfogata minden esetben állandó volt. Nulladrendű reakciók esetében a folyadékfázisban a koncentráció változása a reakció kezdeti sebességét nem befolyásolta.

14. A diszperzitás-értékeket elektronmikroszkópos adatokból, egy általánosan elfogadott összefüggés alapján (P.C. Aben, J. Catal.10, 224, 1968) számítottuk, mivel CO kemisorpció berendezés tartósan nem állt rendelkezésünkre. Néhány esetben azonban elvégeztük a diszperzitás elektronmikroszkópos, ill. H_2 és CO kemisorpció adatokból meghatározott értékeinek összehasonlítását, és az adatok között jó egyezést találtunk (Á. Mastalir, B. Rác, Z. Király, Á. Molnár, J. Mol. Catal. A:Chem. 264, 170, 2007).



2. ábra

Okt-4-in hidrogénezése Pd-M3 katalizátoron
 $m = 10^{-3}\text{ g}$, $T = 298\text{ K}$, $p = 10^5\text{ Pa}$, $S:\text{Pd} = 1000$

Á. Mastalir, Z. Király, F. Berger, *Appl. Catal.* 269, 161, 2004

Bírálóm észrevétele szerint a 8. táblázatban a TOF értékekben minimális volt az eltérés, miközben a konverzióértékek 23.8-23.9%-ról 4.2%-ra csökkentek. A 8. táblázatban szereplő adatok az okt-4-in hidrogénezési reakciójára vonatkoztak. Ebben a reakcióban mindhárom

vizsgált katalizátor (Pd-M3, Pd-M4, Pd-M5) esetében a reakció előrehaladása során a reakciósebesség csökkenését tapasztaltuk (2. ábra).

A fenti csökkenés eltért a hordozós katalizátorokra jellemző viselkedéstől (a reakció állandó sebességgel megy végbe, amíg a reaktáns teljes egészében átalakul). Ez azzal értelmezhető, hogy a reakció kezdeti szakaszában a rétegek közti tér nagy mennyiségű reaktánst tartalmaz, majd a reakció előrehaladása során transzportfolyamatok (pórusdiffúzió) válnak sebességhatározóvá.

A 8. táblázatban feltüntetett konverziókat 60 perc reakcióidő után határoztuk meg, a TOF értékeket viszont a kezdeti sebességek értékéből számítottuk. A konverziók értékében tapasztalt csökkenés tehát a pórusdiffúzió hatására utal (Á. Mastalir, Z. Király, F. Berger, Appl. Catal. 269, 161, 2004). A Pd-M5 mintára meghatározott konverzió alacsony értéke tehát azt fejezi ki, hogy a pórusdiffúzió hatása erre a mintára volt a legnagyobb.

A pórusdiffúzió szerepére utalnak a 22. táblázat adatai is. Az utóbbiak szerint az S:Pd arány változása a TOF értékek változását eredményezte. Ez azzal értelmezhető, hogy a koncentráció változása, (amely alapvetően nem hat a felületi reakció sebességére), befolyásolta a pórusdiffúzió sebességét.

15. A "monodiszperz" kifejezést abban az értelemben használtam, hogy a fémrészecskék mérete szűk tartományban változott. A 33. oldalon látható 14. ábra részecskeméret-intervallumainak különbsége 0,2 nm volt. Ha a többi, hasonló jellegű ábrán bemutatott ábrázolásmódot alkalmaztam volna (1 nm-es intervallumok feltüntetése; pl. 5. ábra, 12. oldal; 12. ábra, 23. oldal; 24. ábra, 55. oldal, stb.), akkor a Pt-M és Pt-O minták fém tartalmának monodiszperz jellege jobban érvényesült volna.

16. A 35. oldalon azt írtam, hogy a Pt-O mintára számottevő oldószerhatást nem mutattunk ki. Elfogadom bírálóm észrevételét, amely szerint állításom megfogalmazása során a reakcióidőkben mutatott különbséget nem vettem figyelembe.

17. A 43. ábrán látható, hogy a Pd-G minták 473 K-en végzett előkezelése katalitikus aktivitásukat jelentősen lecsökkentette. Az aktivitás csökkenését a minták rétegek közti terében található aktív fém tartalom aggregációjára és átrendeződésére vezettük vissza (G.A. Somorjai, Catal. Lett. 9, 311, 1991), amelyet elektronmikroszkópos vizsgálatokkal igazoltunk (46., 47. ábra). Ennek részletesebb tárgyalása értekezésemben és az ebben a témában megjelent közleményünkben olvasható (Á. Mastalir, Z. Király, J. Walter, F. Notheisz, M. Bartók, J. Mol. Catal. 175, 205, 2001).

18. Az 54. ábra a hex-3-in és az okt-4-in Pd/GO katalizátoron végbemenő hidrogénezési reakciójában mért hidrogénfogyást mutatja be a reakcióidő függvényében. A reakció nulladrendű, hiszen mindkét reaktáns esetében állandó sebességgel ment végbe. Ebből következik, hogy a katalizátor aktív fém tartalma mindkét reakcióban hozzáférhető volt a

reaktánsmolekulák számára, mivel transzportgátlás (pórusdiffúzió) előfordulására utaló sebességcsökkenést nem tapasztaltunk. A fenti reakciókban tehát a Pd/GO minta úgy viselkedett, mint egy hordozós fémkatalizátor. Ezért szükségszerűen jelentős felületi fémtartalommal rendelkezett, amelyet elektronmikroszkópos felvételeinkkel igazoltunk (52. ábra). Ettől eltérő katalitikus viselkedést tapasztaltunk az 1-fenilpent-1-in hidrogénezési reakciójában, amelyre sebességcsökkenést állapítottunk meg. A nulladrendűtől eltérő kinetikai viselkedést a katalizátor rétegek közti térben található aktív centrumok szerepével hoztuk összefüggésbe (14. pont). A fentiekből arra következtettünk, hogy a Pd/GO katalizátor aktív felületi és rétegek közti fémtartalommal rendelkezett, továbbá a reaktánsmolekula mérete és szerkezete miatt kialakuló sztérikus gátlás a reakció sebességét jelentősen befolyásolta. A Pd/GO minta tehát alakszelektív katalizátornak tekinthető.

19. Disszertációm 106. oldalán ezt írtam: ”a 62. ábra alapján megállapítható, hogy a reakció sebességét transzportfolyamatok szabályozták”. Az erre vonatkozó eredmények azonban valójában nem a 62. ábrán, hanem a 60. ábrán (105. oldal) láthatók. Értekezésem összeállításakor az ábrák számozását több alkalommal megváltoztattam, majd a számozást a szövegben módosítottam. Az említett számozási hiba elkerülte figyelmemet.

A bírálóm által említett S-jelleg előfordulását nem értelmeztük, mivel ez megítélésünk szerint nem a katalitikus reakcióra, hanem a kísérleti berendezés működésére vezethető vissza. A 60. ábrán látható, hogy a reakciónak indukciós szakasza van. Ennek legvalószínűbb oka, hogy a reaktáns beadását követően, a keverés megindítása előtt a fémfelületen alacsony volt a hidrogénkoncentráció. A keverés megindítását követően 40-80 másodperc után alakult ki állandó reakciósebesség, ennyi időre volt szükség ahhoz, hogy a fémfelületen létrejöjjön a megfelelő hidrogénkoncentráció. A továbbiakban tapasztalt sebességcsökkenés transzportfolyamatok (pórusdiffúzió) hatásával hozható összefüggésbe (14. pont).

A 60. ábrán látható indukciós szakasz előfordulását a reakció sebességi viszonyaitól függően egyes hordozós fémkatalizátorok alkalmazása során is tapasztaltuk.

Az okt-4-in reakciójára vonatkozó állításomat pontosabban így fejezhetném ki: ”az okt-4-in reakciójában nagyobb mértékű túlhidrogénezés ment végbe, amely feltehetően összefügg a reakció sebességének a reakcióidő függvényében történő csökkenésével (60. ábra).

20. A 77. ábra szerint a Pd-MCM-3 katalizátoron vizsgált hidrogénezési reakció az átalakulás kezdeti szakaszában (0-30 másodperc) nagyobb sebességgel ment végbe, mint később. A reakciósebesség csökkenése arra utalt, hogy a minta mezopórusaiban katalitikusan aktív fémeket tartalmazott, ezért viselkedése (a reakció kezdeti szakaszában) a hordozós Pd katalizátorokétól eltérő volt. A rétegszerkezetű és mezopórusos katalizátorokra általában jellemző a klasszikus hordozós fémkatalizátorokétól különböző katalitikus viselkedés. A reakciósebesség csökkenése a pórusdiffúzió hatására vezethető vissza, amely az egyes katalizátorok szerkezetétől függően különböző mértékben érvényesülhet. Mezopórusos katalizátorok alkalmazása során a

pórusdiffúzió hatását befolyásolhatja a reaktánsok és a termékek diffúziójának sebessége, a mezopórusok mérete és a bennük található fémrészecskék mennyisége. A 77. ábráról az is megállapítható, hogy a Pd-MCM-4 minta esetében a pórusdiffúzió hatása (a reakcióidő függvényében mért sebességcsökkenés) sokkal nagyobb volt, amely – az elektronmikroszkópos vizsgálatokkal összhangban – igazolta, hogy a minta fémtartalma alapvetően a mezopórusokban helyezkedett el (132. oldal).

21. A disszertációmban foglalt kísérleti adatok tárgyalása során több alkalommal előfordult, hogy saját eredményeimet más szerzők által korábban közölt állítások (irodalmi adatok) figyelembevételével értelmeztem. Az utóbbiakat azonban minden esetben szögletes zárójelben, irodalmi hivatkozásként tüntettem fel, ezzel jelezve, hogy nem saját eredményeimről van szó.

A 20. oldalon ezt írtam: ”a termékek szelektivitásának konverziófüggése alapján valamennyi reakciótermék elsődleges terméknek tekinthető [50-52], az alkán pedig részben a *cisz* izomer hidrogénezése révén alakult ki [34]”. Ez azt jelenti, hogy kísérleti eredményeink értelmezését az idézett irodalmi hivatkozásokban foglalt megállapítások figyelembevételével végeztük (ld. 11. pont).

A 30. ábra alapján látható, hogy az 1-fenilpent-1-in hidrogénezési reakciójában az alkán képződésének szelektivitása állandó volt. Ugyanebben a reakcióban a *transz*-alkén képződés szelektivitásának kismértékű növekedését és a *cisz* szelektivitás hasonló mértékű csökkenését tapasztaltuk. Ebből következtettünk arra, hogy ”a magasabb fémtartalmú Pd-HT2 esetében a *transz* sztereoizomer alapvetően a *cisz*-alkén izomerizációjával keletkezett [149,150]”. Állításunkat a megadott irodalmi hivatkozásokkal támasztottuk alá.

A 35. oldalon ezt írtam: ”ez feltehetően összefügg a diszperziós közeg H₂ koncentrációjának növekedésével [91,92].” Az idézett irodalmi hivatkozások az adott reakcióban vizsgált oldószerhatásra vonatkozó adatokat tartalmaznak, amelyekkel saját feltevésünket kívántuk alátámasztani.

22. Az értekezésem 65. oldalán szereplő, bírálóm által kifogásolt kifejezések és mondatok az angol nyelvű szakirodalomból származó fordítások. Disszertációm korlátozott terjedelme miatt néhány esetben az eredetinel tömörebben fogalmaztam, amely félreértésre adhatott okot.

A ”membrán alapú fűtőcellák” kifejezés az angol nyelvű közleményekből ismert ”membrane fuel cells” (pl. J. Agrell, H. Birgersson, M. Boutonnet, J. Power Sources 1, 4654, 2002) kifejezés egyik lehetséges fordítása, a magyar nyelvű szakirodalomban azonban valóban a ”tűzelőanyag-cellák” kifejezést alkalmazzák.

Irodalmi adatok szerint a tűzelőanyag-cellák kifejlesztésének elsődleges célja az autógyártásban alkalmazott belső égésű motorok helyettesítése (B. Lindström, L.J. Pettersson, In, J. Hydrogen Energy 26, 923, 2001). A hidrogénnel működő tűzelőanyag-cellák teljesítményét azonban már kis mennyiségű szén-monoxid jelenléte is nagymértékben csökkentette. Ezért olyan típusú tűzelőanyag-cellák kifejlesztésére törekedtek, amelyekben a hidrogén képződését minimális

menyiségű melléktermék képződése kísérte (P.J. de Wild, M.J.F.M. Verhaak, Catal. Today 60,3 2000). Kézenfekvőnek tűnt a tiszta hidrogénnek a járműben, nagy nyomású palackban történő tárolása, ez azonban számos mechanikai és biztonságtechnikai problémát vetett fel (J. Agrell, H. Birgersson, M. Boutonnet, I. Melián-Cabrera, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, J. Catal. 219, 389, 2003). Ezért került előtérbe a hidrogén fejlesztésére alkalmas folyékony üzemanyagok, pl. a primer alkoholok katalitikus átalakítása (B. Lindström, L.J. Pettersson, J. Power Sources 106, 264, 2002), amelyek közül különösen ígéretesnek bizonyult a metanol alapú technológiák kidolgozása (G.A. Olah, Catal. Lett. 93, 1, 2004). Az eljárások alapja, hogy a katalitikus reakcióban képződött magas hidrogéntartalmú gázelegyet tüzelőanyag-cellába vezetik be, amelyben a hidrogénnek a levegő oxigénjével végbemenő oxidációja elektromos áramot állít elő, miközben melléktermékként víz és szén-dioxid képződik (P.J. de Wild, M.J.F.M. Verhaak, Catal. Today 60, 3 2000).

A különböző reformálási eljárások kifejlesztésének célja a fenti közleményekben (pl. B. Lindström, L.J. Pettersson, Int. J. Hydrogen Energy 26, 923, 2001) részletesen megtalálható.

23. A 2., 3., 4. és 5. táblázatban nem tüntettem fel az alkán képződésének szelektivitását, mivel a katalizátorok összehasonlítását a főtermékre (*cisz*-alkén) vonatkozó szelektivitás, valamint a sztereoszelektivitás-adatok ($Y = S_{cisz}/S_{cisz} + S_{transz}$) alapján végeztem. A 21. oldal utolsó mondatában ezt írtam: "összességében tehát megállapítható, hogy a fenti reakcióban a Pd-M minták katalitikus aktivitása a Lindlar katalizátorénál lényegesen magasabb volt, *cisz* sztereoszelektivitásuk pedig megközelítette a Lindlar katalizátorét". Az aktivitások különbsége a táblázatokban szereplő adatokból egyértelműen látható. Állításom második részéből kiderült – bár ezt külön nem hangsúlyoztam ki –, hogy a Pd-M mintákra meghatározott *cisz* szelektivitások értéke a Lindlar katalizátorénál alacsonyabb volt, a táblázatokban feltüntetett sztereoszelektivitások (Y értékek) hasonlósága alapján pedig egyértelmű, hogy a különbséget az alkán képződésének magasabb szelektivitása (nagyobb mértékű túlhidrogénezés) okozta. Annak ellenére, hogy a Pd-M minták kemoszelektivitása nem érte el a Lindlar katalizátorét, fontosnak tartom kiemelni, hogy az *aktív centrumok mérgezése nélkül* sikerült előállítanunk olyan hatékony hidrogénező katalizátorokat, amelyek teljesítménye *megközelítette* a Lindlar katalizátorét. Ezt a megállapításunkat az értekezés alapját képező, referált nemzetközi folyóiratokban megjelent dolgozataink (Á. Mastalir, Z. Király, Gy. Szöllősi, M. Bartók, J. Catal. 194, 146, 2000; Á. Mastalir, Z. Király, Gy. Szöllősi, M. Bartók, Appl. Catal. A:Gen. 213, 133, 2001) bírálói új tudományos eredménynek ismerték el.

Értekezésemben további példák találhatók olyan, általunk előállított, rétegszerkezetű katalizátorokra, amelyek *az alkán képződés szelektivitásában sem maradtak el a Lindlar katalizátortól* (100. oldal, 22. táblázat). Az 1-fenilpent-1-in hidrogénezési reakciójában S: Pd=5000 alkalmazása esetén a reakciótermékekre az alábbi szelektivitásokat határoztuk meg: $S_{cisz} = 91,3\%$, $S_{alkán} = 4,2\%$, $S_{transz} = 4,5\%$. Eszerint a Pd/GO katalizátor kemoszelektivitása 95,8% volt, amely a Lindlar katalizátoréhoz nagyon hasonlónak bizonyult (96%, 5. táblázat, 21. oldal).

A hex-3-in hidrogénezési reakciójában S:Pd=10000 alkalmazása esetén az alábbi szelektivitásokat határoztuk meg: $S_{\text{cisz}} = 98,3\%$, $S_{\text{alkán}} = 0,3\%$, $S_{\text{transz}} = 1,4\%$. Ebben a reakcióban a Pd/GO kemoselektivitása 99,8% volt, amely meghaladta a Lindlar katalizátorét.

A Pd/GO katalizátoron vizsgált reakciókban képződött melléktermékek szelektivás-adatait értekezésemben részletesen nem ismertettem, az adatok azonban a kísérleti eredményeket tartalmazó jegyzőkönyveimben megtalálhatók.

24. Az ábrák és táblázatok számozásában említett pontatlanságok valószínűleg ezek átszámozásának következményei, amelyek elkerülték figyelmemet.

25. Bírálom megítélése szerint a disszertációmban foglalt eredmények hazai, ill. nemzetközi visszhangja nem volt elég jelentős. Ezzel kapcsolatban a következőket kívánom megjegyezni:

Az értekezésben foglalt eredményeket 5 alkalommal adtam elő a Katalízis Munkabizottság hazai rendezvényein, és 8 alkalommal jelentős nemzetközi tudományos konferencián. Az utóbbiakon kutatótársaimmal együtt az értekezés témakörében 40 posztert mutattunk be. Az előadások felsorolása a tézisfüzetben olvasható. Az előadások és poszterek bemutatását követően több alkalommal kaptam felkérést nemzetközi tudományos együttműködésre.

A grafit-rétegvegyületekkel kapcsolatos kutatómunkám eredményeként kutatási együttműködésre kért fel Jürgen Walter, az osakai egyetem kutatója. Közös munkánkból 2 közlemény (impakt faktoruk: 4,5; független hivatkozásaik száma: 18), 3 előadás és 3 poszter készült, amelyeket nemzetközi konferenciákon mutattunk be.

A 2001-ben Torontóban megrendezett *17th North American Catalysis Society Meeting* konferencián 2 előadást tartottam. Ezt követően meghívást kaptam a berlini Fritz Haber Intézetbe, ahol kutatási eredményeimet Robert Schlögl professzor és munkatársai előtt mutattam be. A továbbiakban Schlögl professzor alkalmazásában végeztem kutatómunkát a Fritz Haber Intézetben és a berlini Műszaki Egyetemen. Kutatási eredményeimből 2 dolgozatot írtam, amelyek együttes impakt faktora 7,5; független hivatkozásaik száma jelenleg 64.

2003 júniusában Cancúnban egyike voltam a 3 magyar előadónak a *18th North American Catalysis Society Meeting* konferencián (Solymosi Frigyes, Guczi László, Mastalir Ágnes). Előadásomat követően kutatási együttműködésre kért fel Gabriela Alvez-Manoli és Norman Marin-Astorga, felkérésüknek azonban berlini tanulmányutam megkezdése miatt nem tudtam eleget tenni.

Kutatási tevékenységem nemzetközi megítélésével függ össze, hogy tagja lettem az Innsbruckban 2003-ban megrendezett *Europacat VI* konferencia bíráló bizottságának (member of the Advisory Board, magyar tagok: Paál Zoltán, Mastalir Ágnes). Ugyanezen a konferencián kutatótársaimmal együtt elnyertük az egyik legjobb poszter díját.

Kutatási tevékenységem nemzetközi megítélésével függ össze, hogy chairman voltam a *17th North American Catalysis Society Meeting* (Toronto, 2001.06.03.-06.08.), a *5th Tokyo Conference*

on Advanced Catalytic Science and Technology (Tokió, 2006.07.23.-07.28.), és a 9th *Conference on Colloid Chemistry* (Siófok, 2007.10.03.-10.05.) konferencián.

A disszertációmban foglalt kutatási eredmények ismeretében vette fel velem a kapcsolatot Pablo L'Argentiere professzor, aki kétoldalú argentin-magyar Tét pályázat benyújtására kért fel. Pályázatunk elnyerését követően 2007-ben a projekt magyar témavezetője lettem. Kutatási tervünket kutatótársaimmal (Dékány Imre, Király Zoltán, Szabó Tamás, Kőrösi László) és külföldi kutatópartnereinkkel (Monica Quiroga, Edgardo Cagnola, Domingo Liprandi) együtt sikeresen teljesítettük. A projekt keretében argentin kollégák látogatták meg kutatóhelyünket, az SZTE Szerves Kémia Tanszékét, Szabó Tamás kollégám kutatómunkát végzett a santa fé-i CONICET intézetben, én magam pedig új tudományos eredményeinkből a santa fé-i Egyetemen tartottam előadást. Közös munkánkból 1 közlemény (impakt faktor: 4,37, független hivatkozások száma: 29) , 3 konferencia összefoglaló (proceedings) és 14 konferenciaanyag született.

Eredményeim nemzetközi megítélését jellemzi a referált nemzetközi folyóiratokban megjelent dolgozataimra kapott független hivatkozások száma, amely jelenleg 671.

Sajnálattal vettem tudomásul bírálónak disszertációmról alkotott negatív véleményét, mindazonáltal igyekeztem kérdéseit és észrevételeit legjobb tudásom szerint megválaszolni.

Szeged, 2012. április 2.

Mastalir Ágnes