

Bírálat

Onyestyák György: „Hordozós fémkatalizátorok biomassza származékok oxigén-tartalmának csökkentésére” című doktori értekezéséről

Onyestyák György az utóbbi néhány évben publikált kutató munkájának eredményeiről számol be értekezésében. A dolgozat alapjául szolgáló tevékenységét a MTA Természettudományi Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézet Környezetkémiai Kutatócsoportban folytatta. Ebben a nagy hagyományú intézményben (KKKI) még folynak színvonalas katalízis kutatások, ebben az esetben a fémkatalizátorok témakörében.

Jelölt a fém katalízis, a hidrogénezés területén végzett kutatásairól számol be, az egyik téma a biomassza származékok reduktív deoxigénezése, az üzemanyag és vegyipari alapanyag előállításban fontos reakciók katalizátorainak, a másik a Guerbet reakcióra alkalmas katalizátoroknak az előállítása és működésük felderítése.

Mindezek alapján a jelölt témaválasztása, a biomasszából nyerhető karbonsavak vagy észterek reduktív katalitikus átalakítása zöld kémiai szempontoknak megfelelően, illetve az alifás alkoholok Guerbet reakcióval történő hasznosítása nagyobb szénatomszámú alkoholokként vagy más gyakorlatban fontos származékokként (aldehidek, szénhidrogének) mindenképpen időszerű és a fenntartható fejlődés irányába mutat.

Fentebb említetteknek megfelelően az értekezés két elkülönülő részre osztott, az elsőben (i) a szerves savak deoxigénezésére szolgáló hagyományos összetételű, illetve elsőként ebben a kutatócsoportban használt, az In ötvözővel készített katalizátorok alkalmazását és működésük magyarázatát tárgyalja, a második részben (ii) a Guerbet reakció gyakorlatban is hasznosítható megvalósításához alkalmas katalizátorok (Pd, Ni, ezek bázikus hozzátétekkel módosított változatai) szintéziséről és vizsgálatáról számol be.

A disszertáció alapját 29 közlemény anyaga képezi, amihez hozzá kell adnunk az iparjogvédelmi okokból nem publikált, de említésre került eredményeket is. A cikkek, így a dolgozat is jelentős mennyiségű kísérleti adat feldolgozásán alapul, ugyan ezeknek csak egy részét tartalmazhatja a dolgozat terjedelmi okok miatt is.

A disszertáció 134, a tézisfüzet 12 oldal terjedelmű. Ebből 17 oldal a bevezetés és az irodalmi fejezet, 1 oldalas a célkitűzés, 9 oldalas a kísérleti rész, 86 oldalas az eredmények és értékelésük fejezet, 4 oldalas az összefoglalás és végül 6 oldalas, a 142 hivatkozást tartalmazó irodalomjegyzék.

A dolgozat témakörei:

1. Trigliceridek biogázolajjá alakítása.

Ebben a fejezetben a trigliceridek paraffinokká történő hidrogénezésének nem-szulfidált Ni-Mo katalizátorokkal végzett átalakítását írta le.

2. Alifás karbonsavak szelektív redukciója alkoholokká

Ebben a fejezetben az In ötvözővel készült szelektív Cu és Ni katalizátorok tulajdonságait, működési mechanizmusát tárta fel, az ötvözetképződés folyamatát, a katalitikus tulajdonságokra gyakorolt hatását vizsgálta és értelmezte.

3. A Guerbet reakció (kis szénatomszámú alifás alkoholok dehidrogénezéssel, lúgos katalízissel végzett aldol reakciójával, végül ismételt hidrogénezésével kapott, nagyobb szénatomszámú alkoholok előállítására szolgáló eljárás) megvalósíthatósága

Ez a fejezet a dolgozat önállóan tekinthető része, annyiban, hogy ebben a Guerbet reakcióban aktív multifunkciós katalizátorok és folytonos működésű reaktor kapcsolások tárgyalásával foglalkozik.

A dolgozat irodalmi összefoglalója több, általános megállapításokat tartalmazó részből áll. Hiányoltam egy, az ötvözetekről fajtáiról szóló részletesebb leírást, amelyben a vizsgált In tartalmú ötvözetek fázisdiagramjairól is adhatna tájékoztatást, ezek a kísérleti eredmények értékelésénél jó hivatkozásul, összehasonlításul szolgálhatnának. (R.P. Elliott, Constitution of binary alloys, Mc Graw-Hill NY 1965, W.G. Moffat Handbook Binary Phase Diagrams, Gemium, Senectady, 1987, Landolt –Börnstein Vol. 12B)

Jelölt a pirolitikus lebontásnál kapott bioolajok savtartalmának hidrogénezését tartja célkitűzései egyik fontos pontjának, ezek közül is az ecetsav etanollá történő redukcióját. Azt elfogadom, hogy ez a reakció megfelel az alifás karbonsavak alkoholokká történő hidrogénezésére szolgáló katalizátorok összehasonlítására tesztreakcióként. Azt azonban nem tartom valószínűnek, hogy az ecetsav szolgálja etanol ipari léptékű előállítására a belátható jövőben. Etanolból a világon 2015-ös adat szerint 75 millió tonna körüli mennyiséget állítottak elő, míg az ecetsav termelés ennek csak mintegy egyötöd része. A két vegyi anyag tonnánkénti ára hasonló (400-600 USD/to), de vegyük figyelembe, hogy tömegegységnyi ecetsavból csak 0,75 rész etanol lesz és még hidrogén is szükséges az átalakításhoz.

Hangsúlyozni kellene a karbonsav redukciók kapcsán, hogy ezek létjogosultságát, különösen a kisebb szénatomszámúak esetén, csak a megújuló forrásból származó hidrogénnel lehetne fenntartható módon megvalósítani.

Onyestyák György a rendelkezésre álló összes korszerű katalizátorvizsgálati módszert alkalmazta. Mindenképpen erőssége munkájának az ötvözetkatalizátorok előállításánál az újszerű eljárások használata, az alapos és jól megtervezett katalitikus reakció vizsgálatok a speciális, saját tervezésű reaktor rendszerben. A reakcióelegyek gáz és folyadék fázisainak elemzésére korszerű gázkromatográfiás eszközöket használt. A katalizátorok összetételét és szerkezeti jellemzőit is alaposan tanulmányozta atomabszorpció (nem adszorpció!!) spektrofotometriával, ICP-AES, BET, FT-IR, TPR, HT-XRD és TEM műszeres vizsgálatokkal. Ezek szolgáltatott adatokat a katalitikus mérések eredményeinek értelmezéséhez.

A dolgozat szerkesztése megfelelő, az ábrák, táblázatok jól szolgálják a megértést. Nem volt könnyű feladat a halmozott területi diagramok használatát megszokni, de adott célra az előnyük vitathatatlan.

A tézisleveletben felsorolt új tudományos eredményekről a következő a véleményem:

Az 1. tézissel kapcsolatosan az a megjegyzésem, hogy ennek a megállapításnak az újdonsága félreérthető annak alapján, amit az irodalmi részben, a 8. oldalon 33-40 számú közleményekben a kén adagolása nélküli katalizátorok fejlesztéséről írt.

A 2. tézis első felét elhagynám, mert a például a Ni metanizáló és hidrogenolizáló aktivitása ismert.

3. tézist elfogadom.

A 4. és 5. téziseket elfogadom, itt lehetne hivatkozni az ötvözet fázisdiagramokra.

6., 7., 8. tézist elfogadom. A 9. tézis beolvasható a 7.-be.

10., 11., 12., 13. tézispontokat elfogadom. (A 11.-ben a „feltérképeztem” kifejezést a „megállapítottam vagy valószínűsítettem”-re cserélném.)

A 14., 15., 16. tézispontokat elfogadom, az utóbbit lehetne tömörebben megfogalmazni.

A 17. tézispontot elhagynám, a benne foglalt megállapítás a többiekhez képest kisebb jelentőségű.

A 18. és 19. tézispont elfogadható, összevonám őket.

A 20. és 21. tézist elfogadom. A 22. tézis az első tézispontban megfogalmazott ismeretek alapján számomra nyilvánvalónak tűnik.

Tételes megjegyzéseim:

1. A „magas” kifejezés helyett a „nagy, jó” kifejezések használatát jobban kedvelem. Az angolból a „high” szó tükörfordítással kapott megfelelője terjed a magyar műszaki nyelvben, de néhai Pattantyús professzor nyomán én helytelenítem.
2. A 39. oldalon említett H-Pd β -fázis stabilitását a hőmérséklet függvényében irodalmi adatokkal célszerű lenne alátámasztani.
3. Az 50. oldalon a fém indium XRD-vel való kimutathatatlanságát meggyőzőbben kéne magyarázni.
4. Az 59. oldalon az első bekezdésben foglalt okfejtés nem világos teljesen a számomra.
5. A 71. oldalon a 28. B ábra Cu-re vagy Ni-re vonatkozik, vagy a szövegben van a hiba?
6. A 99. oldalon a „doppingolás” kifejezés helyénvaló?
7. 101. oldalon az a 49. ábra, a szövegben hibásan van írva.
8. 103. oldal, 4. sor. Ne nevezzük még zárójelben sem az említett kísérleteket kémcsőkísérleteknek.
9. A 110. oldalon az utolsó bekezdésben szereplő okfejtéssel nem értek egyet. Inkább a hidrogén borítottság változásáról beszélnek.

A dolgozat és a tézisfüzet alapján megállapítható, hogy Onyestyák György a PhD fokozat megszerzése óta színvonalas kutató munkát végzett, aminek legjelentősebb része a fémkatalízis, ezen belül az oxigenátok hidrogénezésének területéről származik.

Munkája során korszerű mérési és vizsgálati módszereket használt. Kiemelendő az új szelektív, ötvözet katalizátorok kidolgozása és jellemzése.

Eredményeit rangos tudományos folyóiratokban és konferenciákon publikálta. Téziseinek döntő többségét elfogadtam, néhány megállapítását másként fogalmaznám, de ez érthető, nem befolyásolja tudományos teljesítményének kedvező megítélését.

Összefoglalva a bírálatomban írtakat, Onyestyák György doktori értekezését elfogadásra javaslom és a nyilvános vita kitűzését javasolom.

Budapest, 2017 01 23

Tungler Antal
az MTA doktora