

Válasz Dr. Pálinkó Istvánnak

Onyestyák György „*Hordozós fémkatalizátorok biomassza származékok oxigén-tartalmának csökkentésére*” című MTA doktori értekezésének bírálatára

Köszönöm Pálinkó professzor úrnak munkám alapos áttanulmányozását, dicsérő és építő jellegű kritikai észrevételeit, valamint további gondolkodásra készítő javaslatait.

Alább egyenként válaszolok bírálóm kritikai észrevételeire és felvetéseire:

.... hadd kezdjek az értekezés nyelvtani-stilisztikai értékelésével. A magyar nyelvben, különösen a magyar nyelvű kémiai szövegekben az egybe- vagy különírás, valamint a kötőjel használata problematikus..... Nem állítom, hogy mindig nekem van igazam, de azt igen, hogy az én elképzelésem erről közelebb áll az akadémiai kánonhoz, mint a jelölté. további példák felsorolásától a hallgatóságot megkímélem...Formai következetlenségek tetten érhetők a hivatkozott közlemények metaadatainak írásmódjában is.Mindezeket egy gyakorlott szem észreveszi, de azért ezek a hibák nem nagyon nehezítik az olvasást, azaz az értekezés jó stílusban íródott.

Itt külön köszönöm, hogy bírálóm gyakorlott szeme remekül működött és számos olyan hibát talált, melyekre valóban nem lehetek büszke. Ebben a tekintetben nincs is közöttünk vita, hiszen, mint munkatársaim is tanúsíthatják, mindig fennen hirdettem, hogy Széchenyi gróf a magyar nyelv ápolására alapította az Akadémiát és akadémiai dolgozóként, képességeim szerint ennek igyekeztem is megfelelni. Tavaly kora tavasszal tudatosult bennem, hogy a nyugdíjkorhatár elérésével sürgősen távozni kényszerülök az MTA intézetéből, ami az értekezés villámgyors elkészítésére sarkalt. Nem mentség, de a sietség, sajnos, mindig hibák elkövetésével jár együtt.

Az, hogy a Gouret reakció nem tartozik a legnépszerűbb kutatási területek közé nem baj, ez meg is változhat, és talán a változás iniciátorai lehetnek a jelölt ilyen irányú közleményei.

Azt hiszem, ezt bírálóm, mint a szerves kémia avatott professzora jobban meg tudja ítélni, mint én. Olvasva a [71] és [70] sorszámú, friss 2013-ban és 2015-ben ACS és RSC folyóiratokban megjelentetett áttekintő munkákat én máshogy véltem. Sőt, azt hiszem a Guerbet reakció mechanizmusával foglalkozó, a hidrogént kölcsönző stratégiával működő alkilezési reakciókra fókuszáló ugyanezen folyóiratokban közölt összefoglaló munkák is e körbe tartozhatnak [lásd a 76. és 75. sorszámú hivatkozott közleményeket a 2014. illetve

2015. évekből]. Remélem, hogy bírálóm jól látja, hogy a Guerbet reakció alkalmazhatóságára mutató munkáink a biomasza hasznosítás területén más kutatók kíváncsiságát is felkeltik, elsősorban az etanolnak butanollá alakítását tekintve, ami üzemanyag szempontból egyre fontosabb megoldandó feladatnak tűnik. Bízom benne, hogy ez látszani fog majd közleményeim idézettségében is.

.... én azt várnám, hogy egy ilyen értekezés átfogó és mindennapoktól „elemelt”, valamilyen általános törvényszerűségek megfogalmazására legalább kísérletet tevő írás legyen, és ne egy gigantikus méretű PhD értekezés. Sajnos az értekezés sokkal inkább az utóbbi, és sajnos az értekezéshez tartozó tézispontok többsége is ilyen. Ez alól kivételt képeznek az 1., a 2., a 11. a 12. a 18. és 22. tézispontok. Ezeket kiváló és átfogó összefüggéseket megfogalmazó tézispontoknak tartom. A többi tézispont újdonságértékét is elismerem, de ezekből, vélekedésem szerint megfogalmazható lett volna néhány nagysúlyú, valóban egy akadémiai doktorihoz illő állítás. Örömmel venném, ha erre a jelölt kísérletet tenne a nyilvános védésen.

Egy tézisben megfogalmazott tudományos állítás újdonságának és értékének megítélésében némi szubjektivitás mind a tézis megfogalmazója, mind bírálója részéről fennállhat. Megértettem a bírálóm által támasztott igényt, főleg azért, mert segítségül fel is sorolta a jó megfogalmazásúnak tartott téziseket. Egyet is tudok érteni a felvetéssel. Nem nagy erőfeszítés több tézispont integrálása átfogóbb összefüggésekre mutató tézisekbe. Úgy gondoltam, hogy az eredmények több tézisbe tagolásával inkább rá tudom irányítani a figyelmet a felismerések fontos részleteire, mely részleteket a munkámat folytató kutatók egyenként is általánosítható felismeréssé tudnak majd fejleszteni. Mindazonáltal, noha a kész dolgozaton már nincs mód változtatni, igyekszem bemutatni, hogy téziseim összevonásával és újra fogalmazásával meg tudok felelni mindazon követelményeknek, melyeket bírálóm a kifogásolt tézisekkel szemben támasztott.

A nagy hidrogénező aktivitású hordozós átmenetifém katalizátorokon az ecetsav elsődleges reakciója a $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$ kötés hidrogenolizálása. A termékek metán és hangyasav. A katalizátoron a hangyasav tovább bomlik szén-monoxiddá és vízzé. A nagy hidrogénező aktivitású katalizátorok tehát előnytelenek, ha a céltermék az etanol.

Az ecetsav redukálódása alkohollá hidrogén-felvétellel és vízkilépéssel játszódik le acetaldehid/vinilalkohol tautomer-pár köztiterméken keresztül. Ehhez első lépésben a

hidrogénnek a $=C=O$ vagy a $\equiv C-O-$ kötést kell megtámadnia. A hidrogén felvételt egy dehidratálódási lépés és egy ismételt hidrogéneződés követi. A keletkező etanol előnyösen intramolekulárisan nem dehidratálódik etilénné. Legnagyobb valószínűséggel a reaktáns ecetsavval etil-acetátot képezhet.

Nyilvánvaló, hogy az etanolra szelektív katalizátornak alkalmasnak kell lennie a szén-oxigén kötés szelektív hidrogénezésére és kell, hogy legyen dehidratáló aktivitása is.

Az átmenetifémek hidrogénező aktivitásának beállítására alkalmasnak találtam az indiumos módosítást. Ezt a felismerést a 3., 4. és 5. tézisekben fogalmaztam meg.

Belátom, hogy általánosabb érvényű tézist tudtam volna felállítani, ha a 3., 4., és 5. tézis megállapításait egyetlen tézisbe integrálom. Például így:

Elsőként ismertem fel, hogy az indiumos módosítással egyes hordozós átmeneti-fém katalizátorok például a Pt, Ni, Cu, Co katalizátorok hidrogénező aktivitása szabályozható. Kimutattam, hogy az indium módosító és az átmeneti fém kölcsönhatása révén, oxidhordozó felületén aktív fázisként $M_{(1-2)}In_{(1-3)}$ összetételű fémközi vegyület alakul ki, ahol M átmeneti fémet jelent, mely vegyület fajlagos hidrogénező aktivitását a fő fém minősége és a fémközi vegyület sztöchiometriája határozza meg, de befolyásolja az aktív fázis diszperzitása is és kölcsönhatása a hordozóval. Az ecetsav szelektív etanollá redukálására előnyösnek találtam a Ni_2In és a Cu_2In fázisokat, szemben a $CoIn_3$ fázissal, amely szelektív ugyan, de aktivitása kicsi.

Az alábbi tézispontot a 7., 8., 9. és 10. tézis felhasználásával fogalmaztam meg:

A periódusos rendszerben, az átmeneti fémek és félfémek közötti területen az átmeneti fémeknél lényegesen alacsonyabb olvadáspontú elemek, a Ga, In, Tl, Sn, Pb és Bi találhatóak. Nevezük őket kvázi-, azaz magyarosabban majdnem-fémeknek (Angolul „poor elements” vagy „post-transition metals”. Eddig ennek nem volt magyar megfelelője.). A hordozós fémkatalizátorokban többnyire a réz-, a vas- és a platinacsoport elemei fordulnak elő. Ezek jóval magasabb olvadáspontúak, mint a majdnem-fémek.

Fenti ismeretekre alapozva új eljárást fedeztem fel kétfémes oxidhordozós fémkatalizátorok előállítására. Felismertem, hogy az oxidhordozós fémkatalizátorokban a hordozott átmeneti fém részecskék reakcióba lépnek a katalizátorban elosztatott majdnem-fémet tartalmazó vegyületekből in situ hidrogénes redukálással előállított majdnem-fémekkel azok olvadáspontja feletti hőmérsékleten. A reakcióban új, kristályos, kétfémes fázis keletkezik. Az eljárással nagy változatosságban állíthatók elő hordozós kétfémes katalizátorok.

Az eljárást, mely sok tekintetben hasonlít a higanyos amalgámozáshoz, „in situ redukzív amalgámozás”-nak neveztem el.

6., 11., 13. tézisek helyett is új tézist fogalmaztam meg (a 11. tézist bírálóm elfogadta ugyan, de a gyökeres változások után már ezt is jobb beemelni az új tézisbe):

Kimutattam, hogy réz és nikkeltartalmú ipari katalizátorok, például az Adkins-, illetőleg a Raney-nikkeltartalmú és a NiMo/Al₂O₃ katalizátorok aktivitása nyílt láncú, alifás karbonsavak alkoholokká redukálása során indiumos in situ redukzív amalgámozással javítható. A módosítással a katalizátorok hidrogénező-dehidratáló aktivitásának aránya a katalitikus reakció számára előnyösen módosítható. Ennek eredménye az alacsonyabb hőmérsékleteken elérhető nagyobb konverzió és alkohol szelektivitás. Bebizonyítottam, hogy a kétfémes katalizátor más bio-platform molekulák, például levulinsav vagy γ -valerolakton oxigéntartalmának hidrogénezéses csökkentésében is előnyösebb, mint a megfelelő, indiummódosítót nem tartalmazó, hordozós réz- és nikkeltartalmú katalizátor.

A 14., 15. és 16. tézisek összevonásával, szintén új általánosabb érvényű törvényszerűséget kinyilvánító tézist kaptam:

Megállapítottam, hogy az alifás, nyíltláncú karbonsavak alkoholra szelektív hidrogén redukálási reakciója Langmuir-Hinshelwood mechanizmus szerint megy végbe kis hidrogén és nagy karbonsav borítottság mellett. Kimutattam, hogy a hordozós nikkeltartalmú és réz katalizátorokon lejátszódó reakció megfelelő jellemzőihez képest indiumos módosítás hatására nő mind a reakció látszólagos aktiválási energiája, mind a reakciósebességi állandó pre-exponenciális tényezője. Utóbbi tényező jelentős növekedésének tulajdonítható, a megnövekedett reakciósebesség, amihez nagyobb alkohol szelektivitás is párosul. Megállapítottam, hogy a reakcióban a látszólagos aktiválási energia és pre-exponenciális tényező független a mezopórusos hordozó minőségétől. Ez arra utal, hogy a hordozónak nincs aktív katalitikus szerepe a karbonsav hidrogénező átalakításában.

A 17. tézist is átfogalmaztam:

A katalizátor hidrogénező-dehidratáló aktivitásának kézbentartása alkalmas hordozó, megfelelő hidrogénező aktivitású aktív fémkomponens és optimális reakciókörülmények megválasztásával lehetséges. Felismertem, hogy a jelen munka szerinti kétfémes katalizátoroknál alkalmazott hőmérsékletnél alacsonyabb reakcióhőmérsékleten, a nyomás, a karbonsav térsűrűsége és reaktáns parciális nyomások viszonylag szűk tartományában a karbonsavak szelektív alkohollá redukálódása egyfémű, nem-nemesfém katalizátoron is

végbemegy (nevezetesen hordozós kobalt vagy réz katalizátorokon). Kimutattam, hogy utóbbi katalizátorok aktivitása jelentősen függ a hordozó textúrájától.

Az 19., 20. és 21. tézisekett összevontam és átalakítottam, - úgy gondolom, hogy így már önálló tézispontként megállja a helyét.

Az alkoholos Guerbet alkilezés az alkohol reaktáns dehidrogéneződésével keletkező aldehid köztterméken át konszekutív aldol kondenzációs és hidrogénezési lépésekben játszódik le. Kimutattam, hogy a dehidrogéneződéssel induló folyamat néhány atmoszféra hidrogénnyomás alatt is lejátszódik. Hidrogén jelenlétében a reakció fémét nem hordozó bázikus oxid- vagy aktív szén katalizátoron is végbemegy, azaz a bázikus katalizátor hidrogénező-dehidrogénező aktivitása a reakciókhoz általában elegendő, tehát hidrogén jelenlétében hidrogéntároló és átadó hordozott fémre nincs is szükség. Hidrogén alkalmazása fémtartalmú és fémét nem tartalmazó katalizátorok használatánál egyaránt előnyös, mivel megakadályozza, hogy a reakció olefin közttermékei polimerizálódhassanak és a felületen lerakódó polimerek a katalizátort mérgezzék.

Bírálóm útmutatásait követve 22 helyett már feleannyi, azaz 11 tézisben is össze tudtam foglalni munkásságom utolsó évtizedének eredményeit, melyeket együttesen itt mutatok be:

1. Növényi olajokból és zsírokból a zöld dízel előállítása hatékonyan megoldható a nagy katalizátorgyártók által heteroatomok eltávolítására célzottan kialakított ipari $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ katalizátorok **egyes változataival**, a hagyományos finomítói eljárásokban előnyösnek ismert **szulfidálás nélkül is**.

2. A zsírsavak hidrogénezése során a nagy aktivitású **egykomponensű fém-katalizátorok** (Ni, Pd, Pt, stb.) **előnytelenek**, mivel nem csak a karboxil-csoportok redukcióját segítik, hanem az erős hidrogénező aktivitás a termékként kapott alkánok szénláncait is **darabolják** és **metanizációt is** eredményeznek. A zsírsavak oxigéntartalma **lépésről lépésre történő redukcióval**, valamint ettől erősen eltérő módon **láncrövidüléssel járó dekarboxilezéssel** vagy **hidrodekarbonilezéssel** csökkenthető. E **két versengő reakció arányát** alapvetően a **katalizátorok fémkomponenseinek a minősége** és **kölcsönhatásuk mértéke** határozza meg.

3. Elsőként ismertem fel, hogy az **indiumos módosítással** egyes hordozós átmeneti-fém katalizátorok például a Pt, Ni, Cu, Co katalizátorok hidrogénező aktivitása **szabályozható**. Kimutattam, hogy az indium módosító és az átmeneti fém kölcsönhatása révén, oxidhordozó felületén aktív fázisként $\text{M}_{(1-2)}\text{In}_{(1-3)}$ összetételű **fémközi vegyület alakul ki**, ahol M átmeneti fémét jelent, mely vegyület fajlagos hidrogénező aktivitását a fő fém minősége és a fémközi

vegyület sztöchiometriája határozza meg, de befolyásolja az aktív fázis diszperzitása is és kölcsönhatása a hordozóval. Az ecetsav szelektív etanollá redukálására **előnyösnek** találtam a **Ni₂In** és a **Cu₂In** fázisokat, szemben a CoIn₃ fázissal, amely szelektív ugyan, de aktivitása kicsi.

4. A periódusos rendszerben, az átmeneti fémek és félfémek közötti területen az átmeneti fémeknél lényegesen alacsonyabb olvadáspontú elemek, a Ga, In, Tl, Sn, Pb és Bi találhatóak. Nevezük őket kvázi-, azaz magyarosabban **majdnem-fémeknek** (Angolul „poor elements” vagy „post-transition metals”. Eddig ennek nem volt magyar megfelelője.). A hordozós fémkatalizátorokban többnyire a réz-, a vas- és a platinacsoport elemei fordulnak elő. Ezek jóval magasabb olvadáspontúak, mint a majdnem-fémek.

Fenti ismeretekre alapozva **új eljárást** fedeztem fel kétfémes oxidhordozós fémkatalizátorok előállítására. Felismertem, hogy az oxidhordozós fémkatalizátorokban a hordozott átmeneti fém részecskék reakcióba lépnek a katalizátorban elosztatott majdnem-fémet tartalmazó vegyületekből in situ hidrogénes redukálással előállított majdnem-fémekkel azok olvadáspontja feletti hőmérsékleten. A reakcióban új, kristályos, kétfémes fázis keletkezik. Az eljárással nagy változatosságban állíthatók elő hordozós kétfémes katalizátorok.

Az eljárást, mely sok tekintetben hasonlít a higanyos amalgámhoz, **„in situ redukatív amalgámzás”**-nak neveztem el.

5. Kimutattam, hogy réz és nikkel tartalmú ipari katalizátorok, például az Adkins-, illetőleg a Raney-nikkel- és a NiMo/Al₂O₃ katalizátorok **aktivitása** nyílt láncú, alifás karbonsavak alkoholokká redukálása során **indiumos** in situ redukatív amalgámzással **javítható**. A módosítással a katalizátorok hidrogénező-dehidratáló aktivitásának aránya a katalitikus reakció számára előnyösen módosítható. Ennek eredménye az alacsonyabb hőmérsékleteken elérhető nagyobb konverzió és alkohol szelektivitás. Bebizonyítottam, hogy a kétfémes katalizátor **más bio-platform molekulák**, például levulinsav vagy γ -valerolakton oxigéntartalmának hidrogénezéses csökkentésében is előnyösebb, mint a megfelelő, indium módosítót nem tartalmazó, hordozós réz- és nikkelkatalizátor.

6. Megállapítottam, hogy a SiO₂ hordozón mutató **gyenge hordozó/főfém-oxid kémiai kölcsönhatás előnyösebb**, mint az erősebb hordozó/főfém-oxid kölcsönhatás (pl. spinell képződés a γ -Al₂O₃ hordozón), mivel **a főfém redukciója enyhébb körülmények között** kivitelezhető, következésképpen a fémrészecskék kevésbé szintereződnek.

7. Megállapítottam, hogy az alifás, nyíltláncú karbonsavak alkoholra szelektív hidrogénes redukálási reakciója **Langmuir-Hinshelwood** mechanizmus szerint megy végbe

kis hidrogén és nagy karbonsav borítottság mellett. Kimutattam, hogy a hordozós nikkell- és réz katalizátorokon lejátszódó reakció megfelelő jellemzőihez képest indiumos módosítás hatására **nő** mind a reakció látszólagos **aktiválási energiája** mind a reakciósebességi állandó **pre-exponenciális tényezője**. Utóbbi tényező jelentős növekedésének tulajdonítható, a megnövekedett reakciósebesség, amihez nagyobb alkohol szelektivitás is párosul. Megállapítottam, hogy a reakcióban a látszólagos aktiválási energia és pre-exponenciális tényező **független a mezopórusos hordozó minőségétől**. Ez arra utal, hogy **a hordozónak nincs** aktív **katalitikus szerepe** a karbonsav hidrogénező átalakításában.

8. A katalizátor hidrogénező-dehidratáló **aktivitásának kézbentartása** alkalmas **hordozó**, megfelelő hidrogénező aktivitású aktív **fémkomponens** és optimális **reakciókörülmények** megválasztásával lehetséges. Felismertem, hogy a jelen munka szerinti kétfémes katalizátoroknál alkalmazott hőmérsékletnél alacsonyabb reakcióhőmérsékleten, a nyomás, a karbonsav térsebesség és reaktáns parciális nyomások viszonylag **szűk tartományában** a karbonsavak szelektív alkohollá redukálódása **egyfémes, nem-nemesfém** katalizátoron is végbemegy (nevezetesen hordozós **kobalt** vagy **réz** katalizátorokon). Kimutattam, hogy utóbbi katalizátorok aktivitása jelentősen függ a hordozó textúrájától.

9. Elsőként valósítottam meg a biomasszából fermentációs úton kinyerhető ABE (aceton-butanol-etanol) elegy alkohol és keton komponenseinek kapcsolását értékesebb, hosszabb szénláncú vegyületekké, az irodalomból eddig ismert szakaszos, üstreaktoros reakció tesztek helyett **folyamatos eljárásban**, gőzfázisban, heterogén katalitikus úton, állóágyas, átáramoltatásos csőreaktorban.

Inert atmoszférában is hatékonyan alkalmazható **aktívszén hordozós többfunkciós heterogén katalizátorokat** fejlesztettem ki, melyeken a **Guerbet reakció** (a víz kilépésével járó összekapcsolódása két alkoholnak vagy alkoholnak és ketonnak) kulcslépését, az alkohol dehidrogénezését aldehiddé a **palládium** fém, az aldoladdíciós reakciólépéseket pedig K_3PO_4 , CsOH vagy KOH **bázikus** katalizátor komponens alkalmazásával valósítottam meg. Tapasztalataim szerint ezeken a katalizátorokon az ABE elegy 2, 3 és 4 szénatomos komponenseiből (aceton, butanol, etanol) **5-11 szénatomos** ketonok, majd alkoholok, illetve ezek redukálásával paraffinok keletkeztek. Meghatároztam az aceton és az etanol **Guerbet** reakcióinak és mellékreakcióinak **reakcióhálóját**, ami lehetővé tette az egyes lépéseknek megfelelő, fent említett „**multifunkciós**” katalizátorok „megkomponálását”.

10. Az alkoholos Guerbet alkilezés az alkohol reaktáns dehidrogéneződésével keletkező aldehid köztiterméken át konszekutív aldol kondenzációs és hidrogénezési lépésekben játszódik le. Kimutattam, hogy a dehidrogéneződéssel induló folyamat néhány atmoszféra

hidrogén nyomás alatt is lejátszódik. Hidrogén jelenlétében a reakció **fémet nem hordozó bázikus** oxid- vagy aktív szén katalizátoron is végbemegy, azaz a bázikus katalizátor hidrogénező-dehidrogénező aktivitása a reakciókhoz általában elegendő, tehát hidrogén jelenlétében hidrogéntároló és átadó **hordozott fémmre nincs is szükség. Hidrogén** alkalmazása fémtartalmú és fémet nem tartalmazó katalizátorok használatánál egyaránt **előnyös**, mivel megakadályozza, hogy a reakció olefin közttermékei polimerizálódhassanak és a felületen lerakódó polimerek a katalizátort mérgezzék.

11. Tekintettel a reaktánsok természetére (ABE elegy), jól alkalmazható alkilező katalizátoraimnál **alapfeltétel**, hogy az alkilezési reakciókban képződő ketonokat **legfeljebb alkoholokká** tudják redukálni. **Ha paraffinokra** van szükség, akkor a termék ketonokat és alkoholokat **egy másik reaktorban, egy másik katalitikus folyamatban** külön kell hidrogénezni. Felismertem, hogy a kereskedelemben kapható, ipari HDS katalizátorok, az e munka keretében már a napraforgóolaj zöld-dízelle alakításában bevált **két NiMo/Al₂O₃** katalizátor [10Mo3.3Ni(P) és 9Mo2.5Ni(P,Si) jellemző összetétellel] alkalmas a biomassza fermentálás termékeiből Guerbet reakcióval előállítható oxigenátok (ketonok, alkoholok) oxigéntelenítésére.

Szembetűnő, hogy a jelölt keveset foglalkozik a felületi történések kvantitatív megfogalmazásával. Az értekezésben nem látunk felületre vonatkoztatott sebességi adatokat és olyan mechanizmuselképzéseket sem, amelyekben az elemi történéseket valamilyen felületi formációkhoz rendelt volna szerző. Ugyan van olyan hely a disszertációban, ahol ezek miatt a szerző szabadkozik, ennek ellenére ezek fájó hiányosságok maradnak.

Próbálkoztam infravörös spektroszkópiai vizsgálatokkal, de a fémtartalmú minták igen gyenge áteresztő képessége miatt értékelhető eredményeket nem kaptam. DRIFTS módszerrel talán érhettem volna el sikert, de az ecetsav jelentős korrozivitása miatt DRIFTS cellát nem használhattam. Módomban állt volna, hogy klasszikus reakciókinetikai vizsgálatok alapján valószínűsítsek reakciómechanizmust. Erre - noha terveztem ilyen kísérleteket végezni – eddig nem kerülhetett sor, és – mivel aktív pályafutásom végére értem – ezt a munkát már másnak kell majd elvégezni. Ismeretes, hogy a kinetikai analízis munka- és időigényes feladat. Akadémiai kutatóként részt kellett vállalnom kutatásom anyagi alapjának megteremtésében. A kinetikai vizsgálatokra forrást biztosíthatott volna az alap kutatás elősegítésére hívatott OTKA. Reakciókinetikai és mechanizmus kutatást célozva 8-szor pályáztam az OTKA támogatására - minden alkalommal sikertelenül. Hátrány lehetett, hogy már nem voltam fiatal kutató és még nem voltam akadémiai doktor sem. A pályázati bírálatok

ismeretében bizonyossággal állíthatom, hogy a pályázatokat nem a pályázat tudományos igénytelensége miatt sorolták a nem támogathatók közé.

Mechanizmus elképzelést elméleti számításokra is lehet alapozni. Erre nemzetközi együttműködés keretében tettem kísérletet. A biomassza lebontás termékeinek kémiai átalakítása terén az egyik legnevesebb kutató George W. Huber, aki korábban a Wisconsin Egyetemen (Madison) professzor James A. Dumesic munkatársa volt, majd a Massachusettsi Egyetem (Amherst) professzora lett. Professzor Huber kutatócsoportjából kerestek meg együttműködés szándékával. A kutatócsoportban DFT számítással az ecetsav és az ecetsavból hidrogénezéssel képződő lehetséges felületi képződmények C és O atomjának a kötési energiáját határozták meg különféle egyfémű katalizátorokon és állították párhuzamba a kísérletileg mért reakciósebességgel (Lásd pl. a dolgozat 94. és 95. sorszámú hivatkozását). Érdekes lett volna egy hasonló összefüggést felállítani az általam készített kétfémű, indiummal módosított katalizátorokra is. A kapcsolatfelvétel után azonnal elküldtem reakciósebességi adataimat. Sajnos az amerikai partner egyetemet és témát váltott. Próbálkozásom, hogy elméleti számításokat hasznosítva tudjak meg többet a mechanizmusról eddig eredménytelen maradt.

Azt szintén szívesen venném, hogyha a nyilvános védésen valamelyik reakcióra mutatna akár kvalitatív, a felületi formációkat is figyelembe vevő mechanizmus elképzelést.

A kevés mérési eredmény miatt a reakciómechanizmust illetően fokozott óvatosságra int a szakirodalom is. Vannice professzor (Pennsylvania State University) szinte elsőként közölt (lásd pl. a dolgozat 86. irodalmi hivatkozását) mechanizmus elképzelést az ecetsav hidrogénezési reakciójára. Az ő eredményei is azt mutatták, hogy a reakció a Langmuir-Hinshelwood mechanizmussal írható le. Platina katalizátorok között kiemelkedőnek találták a TiO_2 hordozós katalizátort. Arra következtettek, hogy a reakcióban az ecetsav az oxidhordozón, a hidrogén pedig a hordozott fémen aktiválódik. Kimutattam azonban, hogy indiumos módosítással ugyanez a katalizátor etanol képződésre teljesen szelektívvé tehető, noha lényegében csak a fémfázis alakult át [lásd XVII. közleményem]. Tapasztalataim szerint a hordozók legtöbb esetben a hidrogénezési reakcióval párhuzamos melléreakciókat katalizálnak. Emiatt találhattam előnyösnek a katalitikusan inaktívnak tekinthető szilícium-dioxid hordozó alkalmazását.

Számomra elég egyértelmű, hogy az ecetsav redukciójánál az aktív felület a fémszemcséken található, melynek minőségére egyelőre nincsenek megbízható ismereteim. Az én PtIn

katalizátoraimmal analóg rendszerekre vonatkozik a 84. sorszámmal hivatkozott irodalom. Érdekes, hogy a PtSn ötvözetfázis mellett katalitikus szerepet tulajdonítanak Pt-SnO_x részecskéknek is.

Mivel a papír sok mindent elbír, analógiák alapján különféle mechanizmus elképzelések könnyedén felvázolhatóak lennének, csak a megalapozottsággal lenne baj.

Például, úgy tűnik, hogy számos cikkben nagy bizonyossággal ismertetett hidrogén kölcsönzéssel járó Guerbet-mechanizmus dominanciája is megkérdőjelezhető. Arra utalnak, hogy lehetséges az alkoholok közvetlen, vízkilépéssel járó, de nem aldol reakción keresztül lejátszódó kapcsolódása is, persze nem éterré, hanem hosszabb szénláncú alkohollá.

Nem hiányosság, de azért megjegyezném, hogy bár az indium sok szép dolgot művel a vizsgált reakciókban, és ezt a témát a szerző sok közleményben és az értekezésben is alaposan körüljárta, azért nem gondolom, hogy az indium, ritkasága és más irányú felhasználása miatt iparilag jelentős katalizátoradalék lesz. Kérem a jelöltet, hogy javítsa ki, ha tévedek.

Úgy tanultam, hogy sok esetben egy technológia megvalósításánál nem a katalizátor ára a döntő. Például számtalan példa van a nem igazán olcsó nemesfémek alkalmazására. A kémiai irodalom tele van olyan közleményekkel, amelyek nemesfém tartalmú katalizátorokkal foglalkoznak. Az én kétfémes katalizátoraimtól különböző, de magas indium-tartalmú, pl. indium-oxidra épülő katalizátorokat is sok cikkben bemutatnak. Az elektronikai ipar a legjelentősebb felhasználó. Számos, szinte nélkülözhetetlen technológia épül az indium alkalmazására.

Más irányból megközelítve a kérdést, mint a dolgozatban is bemutattam (48. ábra), indium helyett az olcsóbb ón is jól alkalmazható módosító fémként. Úgy tűnik a gallium is alkalmas lehet. Más kérdés, hogy az ilyen katalizátorok elkészítése sokkal körülményesebb, mint az indiumos módosítás.

Budapest, 2017. II. 18.

Onyestyák György
a kémiai tudományok kandidátusa
az MTA emeritus kutatója