

Válasz Dr. Tungler Antalnak

Onyestyák György „Hordozós fémkatalizátorok biomassa származékok oxigéntartalmának csökkentésére”

című doktori értekezésének bírálatára

Köszönöm Tungler professzor úrnak disszertációm gyors és alapos áttanulmányozását, észrevételeit és gondolatébresztő javaslatait.

A továbbiakban pontról-pontra válaszolok bírálóm felvetéseire:

- *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)*

A kétfémes katalizátorok vizsgálata során több alkalommal próbálkoztam összefüggést találni a katalitikus történések és a kimutatott ötvözetfázisok tulajdonságai között. Például a Cu-In rendszert alapos vizsgálat alá vetették az elektronikai ipar által igényelt ólommentes forrasztanyagok fejlesztése során. A szakirodalom a javasolt könyveknél sokkal frissebb közleményekben is igen gazdag (pl.: Journal of Phase Equilibria Vol. 23 (2002) 409-415; Thermochemica Acta Vol. 401 (2003) 131-138; Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry Vol. 43 (2013) 1-6, stb.).

Sajnos ellentétben az angolszász gyakorlattal hazánkban a dolgozatok már a bírálat elkészítése előtt bekötésre kerülnek, ezért nincs lehetőség javításra, a bírálók által feltárt hiányosságok pótlására. Az ötvözetek részletes leírásának elmaradása kapcsán ezért már csak magyarázkodhatok.

Mivel ma még nem egyértelmű a katalitikusan aktívnak talált 33-38 atomszázalék indium tartalmú indium-nikkel és indium-réz ötvözetek fázisszerkezete, a szakirodalom kevés segítséget adott katalizátoraim készítéséhez és fázisainak azonosításához. Értekezésemben csak az egymásnak ellentmondó nézeteket tudtam volna ütköztetni. Továbbá a normál ötvözetképzés és a porózus hordozón lejátszódó fém-fém kölcsönhatások nehezen összevethetőek. A szakirodalom szerint Cu₂In fázis már szobahőmérsékleten létrejön, ha nagyon vékony fém filmeket érintkeztetnek. Ezzel szöges ellentétben, miután jóval az indium olvadáspontja felett, azaz 250 °C-on 5-45 napon át hevítették tömbfázisban a két fémeket, nem

tudtak Cu_2In fázist kimutatni. A mikropórusos Ni-zeolitokban végbemenő ötvöződésre jellemző hogy, a nikkelhez képest moláris feleslegben lévő indium röntgendiffrakciós módszerrel olvadáspontja alatt sem mutatható ki, ami arra utal, hogy az indium nem mutat hosszú távú rendezettséget, valószínűsíthetően néhány nanométeres szemcsézetű, vagy atomos eloszlású. Sajátos jelenség, hogy hiába vittük be a Cu_2In vagy a Ni_2In összetételhez képest feleslegben az egyik fémkomponenst, az tiszta fémként megmaradt, azaz nem képzett más összetétellel ismert ötvözetfázisokat.

Mivel a probléma engem is tovább izgat, a napokban szakértő kollégámat katalizátor rendszereim részletes termoeanalitikai vizsgálatára kértem fel.

- Azt azonban nem tartom valószínűnek, hogy az ecetsav szolgálna etanol ipari léptékű előállítására a belátható jövőben. 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.

Itt ki kell hangsúlyoznom azt a tényt, hogy egy másodpercig sem volt célom etilalkohol ecetsavból történő gyártásának elősegítése, sőt még fő célkitűzésként a zsíralkoholok zsírokból és olajokból történő előállításánál használatos krómtartalmú katalizátorok kiváltására sem törekedtem. Amint a dolgozatban és a tézisfüzetben egyaránt írtam „... **célom az volt, hogy a biomassza lebontása során előállítható rövid szénláncú karbonsavakból heterogén katalitikus úton hidrogénezéssel alkoholok előállítására szolgáló szelektív katalizátorokat fejlesszek ki és működésüket megismerjem.**” Elsősorban a biomassza energetikai, folyékony üzemanyag formájában történő hasznosításához szerettem volna hozzájárulni. Előnyös lehet, ha akár pirolitikus, akár biokémiai úton kapott rövidszénláncú oxigéntartalmú vegyületek, karbonsavak, aldehidek és ketonok vizes oldatából, mely oldat főkomponense az ecetsav, kis molekulású alkoholok keverékét állítjuk elő, melyeket el sem kell választani egymástól, ha üzemanyag komponensként kerülnek alkalmazásra (lásd. pl. a texasban telepített MixAlco eljárást).

Itt kell megemlítenem, hogy a biomasszából élesztőgombákkal történő biokémiai etanol termelést, mint közismert (bor és pálinka, whiskey, vodka, rum stb.) fokozott szén-dioxid fejlődés kíséri, ami jelentős szerves szén veszteséget jelent, szemben a *Clostridium* baktériumtörzsek (anaerob fermentációs folyamatával) acidogenezisével.

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

Maximálisan egyetértek. Ezt számos irodalmi példában, összefoglaló munkában hangsúlyozzák, amit nyilvánvalósága miatt sajnos elmulasztottam megemlíteni.

- Onyestyák György a rendelkezésre álló összes korszerű katalizátorvizsgálati módszert alkalmazta. A katalizátorok összetételét és szerkezeti jellemzőit is alaposan tanulmányozta atomabszorpciós (nem adszorpciós!!) spektrofotometriával,

BME-n végzett vegyészmérnökként és műszeres szakmérnökként különösen sajnálatos ez a betűtévesztés, elírás, ami nem tudatlanságból, hanem figyelmetlenségből csúszott be, hogy hogyan, azt magam sem tudom.

- Nem volt könnyű feladat a halmozott területi diagramok használatát megszokni, de adott célra az előnyük vitathatatlan.

Külön kalapot emelek bírálóm előtt ezért a mondatért, hiszen hozzá hasonlóan közleményeim összes bírálójának nehézséget okozott, ez a kémiai irodalomban ritkán használt, de igen kifejező, mérnöki szemléletet tükröző ábrázolásmód megemésztése.

A téziszűzetben felsorolt új tudományos eredményekről a következő a véleményem:

Az adott tézis által tükrözött tudományos állítás újdonságának megítélését illetően bátorkodom megjegyezni, hogy némi szubjektivitás mindkét oldalról fennállhat, mivel a ítéletalkotásunkban csak részben azonos ismeretanyagra támaszkodunk.

- 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 33-40 sorszám alatt hivatkozott közlemények túlnyomórészt hordozós, főleg szénhordozós nemesfém-katalizátorokról szólnak. A finomítói gyakorlat a hordozós nemesfém katalizátorok alkalmazását, ezen területen nem tartja előnyösnek. Másrészt az irdatlanul sok közleményből, melyek növényolaj zöld dízelle konvertálására vonatkoznak, kitűnik, hogy a katalizátor

szulfidálásától meg sem próbálnak eltekinteni ipari hidrodészulfuráló katalizátorok alkalmazása esetén.

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

E javaslatot szívfájdalom nélkül elfogadom, hiszen ezt részletesen kifejtettem a dolgozatban.

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

Erre vonatkozó álláspontomat már kifejtettem a bíráló első felvetése kapcsán.

- *A 9. tézis beolvasztható a 7.-be.*

Az összeolvasztást egyáltalán nem tartanám szerencsésnek, amiatt hogy csak az indium képes a teljes fémfázis amalgamozására. Az ötvözetképződés különbözősége miatt nem tudtam a téziseket összevonni.

- *A 11. tézisben a „feltérképeztem” kifejezést a „megállapítottam vagy valószínűsítettem” –re cserélném.*

E javítást örömmel, teljes egyetértéssel elfogadom.

- *A 16. tézispontot lehetne tömörebben megfogalmazni.*

Számomra így volt kerek, de az első magyarázó mondat, ha szükséges elhagyható. A szöveg többi részét értelemvesztés nélkül nem tudnám rövidíteni.

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

Első látásra valóban így tűnhet, de a még nem közölt újabb eredmények tükrében „a hordozó textúrájától függő aktivitással” és „akár egyfémes katalizátorként” kifejezések hangsúlyozása igen fontos felismerés. Nem a nemesfémek kiváltása a lényeg.

- *A 18. és 19. tézispont elfogadható, összevonnám őket.*

A Guerbet reakció lépései során képződik is és fel is használódik hidrogén, azaz a reakció külső hidrogénforrás nélkül is megvalósítható.

Más reakció a hosszabb szénláncú ketonok és a hosszabb szénláncú alkoholok előállítása. A két reakcióhoz két tézispontot rendeltem. Nekem így látszott logikusnak.

- *A 22. tézis az első tézispontban megfogalmazott ismeretek alapján számomra nyilvánvalónak tűnik.*

Ennek megítélését bírálóimra bízom. A tézis két különböző katalizátorágyat tartalmazó kaszkád, avagy tandem reaktorrendszer alkalmazhatóságára, technológiai jelentőségére vonatkozik. E reaktorrendszer alkalmazásával az ABE elegyből közvetlenül üzemanyagként használható paraffinok elegyét tudjuk előállítani.

- *Tételes megjegyzéseim:*

1. *A „magas” kifejezés helyett a „nagy, jó” kifejezések használatát jobban kedvelem.* Én is helytelenítem és köszönöm a kiigazítást. Azt mindig szem előtt kell tartanunk, hogy Széchenyi gróf elsősorban a magyar nyelv ápolására hozta létre az Akadémiát.
2. *A 39. oldalon említett H-Pd β -fázis stabilitását a hőmérséklet függvényében irodalmi adatokkal célszerű lenne alátámasztani.* Ez a dolgozat beadását követően megjelentet cikkeimben megtörtént. Itt, irodalmi alátámasztásként XXIX. közleményem 25-27. hivatkozását említhetem.
3. *Az 50. oldalon a fém indium XRD-vel való kimutathatatlanságát meggyőzőbben kéne magyarázni.* Megértem, hogy, akik nem szemtanúi a kísérleti észleléseknek több magyarázatra tartanak igényt. Sajátos jelenség, hogy hiába vittük be a Cu_2In vagy a Ni_2In összetételhez képest feleslegben az egyik fémkomponenst, az tiszta fémként megmaradt, azaz nem képzett más összetétellel ismert ötvözetfázisokat. Ezen túlmenően a mikroporózus hordozókban, pl. a zeolitok esetében végbemenő *in situ* ötvöződésre, amalgamozódásra jellemző, hogy a nikkel ill. a réz fő-fémekhez a 2:1 arányhoz képest moláris feleslegben lévő indium módosító fém olvadáspontja alá lehűtve sem mutatható ki röntgendiffrakciós módszerrel, ami arra utal, hogy az indium nem mutat hosszú távú rendezettséget, valószínűsíthetően néhány nanométeres szigeteket alkothat vagy atomos eloszlásban adszorbeálódik az azokat körülvevő erős elektrosztatikus térben.

Ezt az érvelést utólag szívesen betenném a dolgozatba, de sajnos, nálunk a már bekötött dolgozaton nem szokás változtatni.

4. *Az 59. oldalon az első bekezdésben foglalt okfejtés nem világos teljesen a számomra.??? Gondolom a három mondat közül a középsővel van gond. Az első egyszerű tényközlés, hogy nagy ecetsav átalakulásnál a termék etanol dehidratálódhat, majd a képződő etilén hidrogéneződhet etánná. A harmadik mondat az alkohol dehidratáció mechanizmusának tömör összegzése, ami akár a dolgozat lényegét tekintve el is hagyható. A második mondatban azt szerettem volna kifejezni, hogy az átalakulás mértékének növekedésével jelentős változás következhet be a katalizátor aktív felületén a reaktáns ecetsavval és a termékekkel való borítottságot tekintve. Ennek következtében a termék etanolnak megnő az esélye további átalakulásra nem kívánatos, gáznemű szénhidrogénekké. Ugyanakkor hasonló a helyzet az etil-acetát mellékterméket tekintve is, csak itt az helyzet, hogy a reakcióhőmérséklettel növekvő mértékű hidrogéneződése a célterméket, az etanolt eredményezi.*
5. *A 71. oldalon a 28. B ábra Cu-re vagy Ni-re vonatkozik, vagy a szövegben van a hiba? A szöveg a hibás, (B) helyett (C), valamint (C, D) helyett (B, D) a helyes.*
6. *A 99. oldalon a „doppingolás” kifejezés helyénvaló? Bocsánatot kérek Széchenyitől, Arany Jánostól és bírálómától! Nekünk, magyaroknak, a „módosítás” a helyes kifejezés.*
7. *101. oldalon az a 49. ábra, a szövegben hibásan van írva.*
Sajnos, így igaz.
8. *103. oldal, 4. sor. Ne nevezzük még zárójelben sem az említett kísérleteket kémcsőkísérleteknek. Egyetérttek, törlendő.*
9. *A 110. oldalon az utolsó bekezdésben szereplő okfejtéssel nem értek egyet. Inkább a hidrogén borítottság változásáról beszélnék. Én is így gondoltam és ezek szerint sajnos félreérthetően, rosszul hangsúlyozva írtam le a jelenséget (már sajnos késő bánat).*

Budapest, 2017 01 28

Onyestyák György
a kémiai tudományok kandidátusa
az MTA emeritus kutatója