

Onyestyák György

MTA Doktori értekezésének bírálata

Az emberiség jövőjét meghatározó klímaváltozás hatásának csökkentése felerősítette a megújuló energia- és nyersanyagforrások iránti igényeket, prioritást adva a lehetőleg CO₂ kibocsátás nélküli technológiáknak. A hagyományos szén és kőolaj fosszilis energia hordozók mellett, a források volumenének behatárolódása okán (lásd pl. Peak Oil, Bundeswehr tanulmány 2010), megjelent a megújuló energia és vegyipari források alkalmazása iránti felfokozott igény, mint alternatív lehetőség. Biomassza utat talált az elektromos energia termelésében, bár kétségtelenül a magas költségek alapján (LCOE, levelised cost of electricity) csak drágán lehet az elektromos áramot előállítani összehasonlítva a fotovoltaikus (PV), szélenergia vagy nukleáris reaktorral történő elektromos energia termeléssel (Fraunhofer ISE (2013) összeállítás szerint szoláris (PV technológia) alkalmazása 0.1-0.14 Euro/kWh, tengerre telepített szélerőmű 0.12-0.195 Euro/kWh, barna szén 0.04-0.05 és biogáz 0.135-0.23 Euro/kWh elektromos energia árat ad. Az EIA (Energy Information Administration USA 2018-as évre tett előrejelzése szerint nukleáris üzemanyaggal az elektromos energia 12.3 USD/MWh, biomassza 42.3 USD/MWh). Világszerte komoly kutatások folynak vegyipari termékek, illetve üzemanyagok minél költséghatékonyabb előállítására. A zöld diesel illetve etanol ma már megkerülhetetlenül ott van egyes üzemanyag kutaknál. A hasznos vegyipari forrásanyagok tárháza bőséges, mint ahogyan az előállított alapanyagok összetétele, hogy csak a hidrogén, metán, CO, szén pirolitikus előállítására, katalitikus krakkolásra, különböző fermentációs eljárásokra és azokat követő ipari megoldásokra, pl. hidrogénezés gondoljunk. Természetesen az alkalmazott eljárás függ a biomassza eredetétől (száraz vagy nedves termék) és főleg összetételétől. Öröndetes, hogy az értéket növelő eljárásokban egyre több a katalitikus eljárás.

Az értekezés címe „Hordozós fémkatalizátorok biomassza származékok oxigén-tartalmának csökkentésére” aktuális problémát jelöl, s várakozással veszi kézbe a dolgozatot a bíráló. A célkitűzéseket jól vezeti fel a szerző. Az irodalmi adatokkal jól bánt. Megjegyezni kívánom Marcel Guerbet reakciója 1890-től ismert, s a szabadalmi irodalmak tárháza rendkívül bőséges. Ezek közül még jelzés szinten sem idéz. Számomra egy kicsit furcsa, hogy az irodalmi hivatkozásokat a mondat végére teszi, s nem a hangsúlyozandó mondatrész után, de ebben nem kell egyetértenünk. A 6. oldalon olvastam, „munkám emlékeztet...az eredményességre törő Edison féle kutatási módszer filozófiájára”. Edison filozófiája nem igazán bonyolult: "Anything that will not sell, I do not want to invent. Its sale is proof of utility, and utility is success." (URL cím: goo.gl/4pmpxl). Így nagy várakozással vettem kezembe a dolgozatot. Összességében a dolgozat felépítése jónak mondható, talán az „Anyagok és módszerek” című 4. fejezetet lehetett volna függelékbe tenni.

Onyestyák György dolgozata a katalitikus hidrogénezést, mint lehetőséget vizsgálja értékesebb vegyipari/petrolkémiai vegyületek előállítására. A disszertáció legintenzívebben tárgyalt része katalizátorok - saját készítésű és ipari minták - aktivitását (konverzió) és termékeloszlását fogja össze alifás karbonsavak hidrogénezésében, illetve az un. ABE elegyek további átalakításában. A 32-45 oldalak napraforgó olaj, kaprilsav és trikapril-glicerid hidrogénezését vizsgálja, majd sor kerül az ecetsav hidrogénezésére. Az emberben azért óhatatlanul felmerül, biomassza fermentációja, majd

ecetsav konverziója etanollá „cash flow” alapon lehet-e jövedelmező. Végül, a 101 oldaltól az acetone-tanol keresztreakciójának vizsgálata kerül fókuszpontba. Az aktív komponens Co, Cu és Ni, illetve ezek indiummal módosított változatai. A változatos hordozó kiválasztás lehetővé tette bizonyos mértékben a hordozó hatás vizsgálatát. Néhány más fémkomponens is bekerült a vizsgált katalizátorok körébe (Pd, Ni-Sn, Pt, Pt-In, Fe, Zn).

Zavaró módon kemiszorpciós mérésekre nem került sor: ezért Cu és Ni katalizátorokon a felületi fématomok számára még becslés sincs. A reakció sebességeket minden esetben a katalizátor tömegére vonatkoztatja, noha a heterogén katalízis a felület tudománya. A TEM és XRD mérések eredményét felhasználva néhány TOF [1/s] adat bemutatása hasznos lett volna.

A halmozott területi diagramok jól áttekinthetőek, s a szerző ügyelt arra, hogy ne legyen félreértés a termékek megjelölésében. A termékek tömeg százalékban, időnként mól százalékban vannak megadva. Változatos molekuláris tömegek esetén célszerűbb a mól százalékok megadása.

A H₂-TPR görbék kétségtelenül jelzik az adott kísérleti körülmények között a minta redukálhatóságát, a fémfázis kialakulását, viszont figyelembe kell venni, hogy ezekben a vizsgálatokban a vivőgáz csupán 9,6 v/v% hidrogént tartalmaz és a fűtési sebesség 10 K/min. A katalitikus vizsgálatokat 19 bar hidrogén parciális nyomáson végezte, ezáltal a fémes komponens redukációjának mértékét, de még inkább a felületi fématomok számát utólagos, pl. reaktorból kivett mintákkal kellett volna ellenőrizni. A problémát úgy vélem a szerző is érzékelte, idézem (86 oldal): „350 és 550 °C között végezve a redukciót, e katalizátor magas aktivitása kaprilsav redukációjában változatlan, annak ellenére, hogy ebben a tartományban a Ni redukációjának mértéke a szinte kimutathatatlan értéktől a teljes mértékben fémmé redukálásig terjed”. A szerző az 53 o. található TPR mérésekre hivatkozik. A HT-XRD vizsgálatokban alkalmazott hidrogén parciális nyomást nem jelzi a szerző. Egy tudományos igénnyel megírt munkában a felületi állapot, centrumszám, minél teljesebb megismerése a cél.

A 25. oldalon jelent meg „vízoldható In(OH)₃ oldattal történő impregnálás. Az állítás megtalálható a 94. oldalon: „végül is a vízoldható In(OH)₃ alkalmazásával könnyedén kiküszöbölhető volt...”, és a 10. tézispontban is „Felismertem, hogy vízoldható In(OH)₃-dal...”. Megjegyzem az alkalmazott anyagok listájában (4.1.) In(OH)₃ nem szerepel. Az állítás csak elírás lehet, a Sigma-Aldrich és az Indium Corporation szerint sem az amorf, sem a kristályos forma sem oldható vízben. (298 K, s < 10⁻⁷ gramm/100 ml víz). Esetleg indium-acetátra vagy nitrátra gondolt a szerző?

60. oldalon: idézem „az egyfémes katalizátorhoz képest az indium tartalmú fémközi vegyület sokkal aktívabb, hatékonyabb felületet biztosít, mind az ecetsav, mind az etil-acetát etanollá történő hidrogénezése számára.” Kérem, fejtse ki álláspontját: az In elektronosan módosítja az alapfém, vagy inkább a geometriai hatás dominál? Az In(III)-oxid a hordozófelületén amfoter sajátosságánál fogva nem jelenthet „landoló” centrumot az ecetsav molekula számára? Érdemes lett volna a hordozók felületére indium-hidroxidot leválasztani, majd a főfémmel impregnálni. Az együttes impregnálás is a prekursorok jobb keveredését eredményezheti.

A 65. oldalon Schwab professzortól idézett mondat azért kikényszerít belőlem két megjegyzést, idézem: „Die Katalyse ist die Lehre der betrogenen Betrüger”. Egyrészt a Schwab Professzor Úr által tett kijelentés megjelenési helyét illendő lett volna megadni, esetleg közölni, hogy ez szóbeli közlés volt. De ez a kisebbik probléma. A konkrét idézet Lessing Bölcs Náthán színműjében

elhangzottakra („...betrogene Betrüger” jelzős szerkezetre) hivatkozva történt. Onyestyák György magyar fordítása: „A katalízis a megcsalt csalók tudománya”. Ez a mondat hihetetlenül bántó nagyon sok katalízissel foglalkozó kolléga számára (katalízis ...csalók tudománya”), s úgy vélem a sarkos ítélet elfogadhatatlan a pejoratív tartalom miatt. A „betrogene Betrüger” szerkezet Lessing drámai költeményében a III. felvonásban hangzik el (III. felvonás, 7. jelenet: Die Ringparabel), Lator László is „megcsalt csalók vagytok mindhárman” mondattal fordítja a szöveget-szerintem „hiszékeny becsapottak” magyarítás jobb lett volna (Az előbbi indulatos, az utóbbi szelídebb megnyilvánulása a bírónak). Bölcs Náthán egy parabolát (tanmesét) ad elő egy gyűrűről, aki azt birtokolja szeretetreméltó Isten és ember előtt. A gyűrű egy apához került és nem tudta melyik fiának ajándékozta, hisz mindegyiket egyformán szerette, ezért másolatokat készíttetett, a fiúknak adta azzal, hogy legyenek méltók a gyűrűhöz, úgy éljenek. Náthán társalog Saladin szultánnal, s Náthán idézi a bírót:

„Oh, so seid ihr alle drei
Betrogene Betrüger! Eure Ringe
Sind alle drei nicht echt. Der echte Ring
Vermutlich ging verloren.”

Angol fordításban a színmű ezen része:

„Ye're all deceived deceivers,
None of your rings is true. The real ring
Perhaps is gone. To hide or to supply
Its loss, your father ordered three for one.”

Visszatérve a katalízissel foglalkozó kutatókra, talán mégis arról van szó, hogy a kutatók találnak egy jelenséget, aminek értelmezésére több magyarázat is logikusnak tűnik, de lehet, hogy egyik értelmezés sem jó, de adott pillanatban nem tudunk jobbat. Szerintem nem a csalásról szól a tanmese, és ne kezdjük lebecsülni tudásunkat (Bocsánat, ha túl hosszú voltam.).

78. oldal: „fém indiumnak számottevő hidrogénező aktivitása van”. Ezek szerint a hidrogén molekula disszociálódik In fémen? Kétlem, bár kétségtelenül extrém körülmények között InH_3 létezik.

98. oldal: „... fématomok mozgékonyasága a redukációs reakciók körülményei között sokkal nagyobb, mint az az emberi léptékű világból valószínűnek tűnik”. Hogyan jön ide az emberi léptékű világ?

Néhány kisebb, értelmezést nem zavaró hiba előfordul a dolgozatban: pl. 6. oldalon: „mennyi a fehér foltja az általam vizsgált heterogén katalitikus rendszereknek” ez inkább képzavar; 13. oldalon: Nature cikk ref. [72] és nem [73]; 15. oldalon: „nem túl nagy számban tárgyalják forrásmunkák...olvashatunk szakirodalomban”, a mondat publikációra történő hivatkozásért kiált, ami viszont kimaradt; 15. oldalon: „Alcala és mtsi”, hivatkozás viszont a bekezdés végén a 16. oldalon található; 19. oldalon: „elektronikai...befolyás”, elektronos hatásra gondolt?; 66. oldal: 22. ábra A, ecetsav parciális nyomása?, B, hidrogén parciális nyomása?, adatok hiányoznak; 73. oldal: gépelési hiba: Ni2In; 86. oldal: „Ni csekély hányada redukálódik”, konkrétan hány százalék?; 94. oldal: „P25 különleges morfológiájú hordozó”, Degussa adatbázisa szerint szemcseméret tipikusan 27 nm, 80% anatáz és 20 % rutil; 110. oldal: „héliummal szemben hidrogén vivőgázt alkalmazva”: helyett a

megfelelő szó; 113. oldal: "palládium katalizátorokon (54. D ábra)", itt az 53. D ábra a helyes; 114. oldalon: „néhány napos időtartomány (58. ábra)", valójában 12 órás vizsgálatról van szó;

A szerző téziseit 22 pontban összegzi. Azokat áttekintve a bírálóból kikíváncsoznak a következő megjegyzések:

Az 1. tézispont túl általános, az egyes NiMo/Al₂O₃ lényegében két katalizátort jelent. Túl kockázatos két minta alapján megállapítani, hogy egyes változatok szulfidálás nélkül is működnek. A megállapítás hasznos, de végül is nem tudományos eredmény.

2. tézispont: „két versengő reakció arányát alapvetően a katalizátorok fémkomponenseinek minősége és kölcsönhatásuk mértéke szabja meg" az utóbbi mondatrész „kölcsönhatás mértéke" magyarázatra, pontosításra szorul.

3.-6. tézispontok az In fémkomponens szerepét taglalja, s bizonyítja a fémközi vegyület Ni₂In, Cu₂In szerepét. Érdeemes lett volna tovább menni, s bemutatni a felületi összetételt, In koordinációját az aktív fématomok környezetében. Katalízis végül is a felületről és nem a tömbi összetételről szól.

7. tézispontoz megjegyzés: amalgám képződéséhez nem szükséges a főfém fázisváltozása, így természetes hogy a „főfém olvadáspontja" lényegtelen paraméter.

9. Indium-oxid alacsony hőmérsékleten redukálható, „következésképpen nagyobb változatosságban állíthatóak elő" szelektív kétfémes katalizátorok. Kérdés: „változatosságon" mit ért?

10. A tézispont a vízdoldható indium-hidroxidot alkalmazásáról számol be. Remélem, csak elírásról van szó!!! Az ellentmondást egyes forgalmazók adataival szemben mindenképpen tisztázni kell.

A 11-14. tézispontokat elfogadom új eredménynek.

A 15. tézispont megfogalmazása túlzottan általánosító, idézem: „nő a reakció látszólagos aktiválási energiája". Nyilvánvalóan az ecetsav hidrogénezéséről van szó és a 43. ábra, illetve 7. táblázat adataira utal. A Cu és CuIn katalizátorokra az állítás igaz, viszont a Ni katalizátorra vonatkozó adatok hiányoznak, tehát a NiIn/Al₂O₃ és NiIn/SiO₂ méréseket nincs mihez hasonlítani.

A 16. és 17. tézispont a hordozó textúrájára tesz észrevételt. Hibának érzem, hogy nem konkrét a tézispont megfogalmazása. Így azt olvashatjuk: 16. pont idézem „a hordozó nem játszik közvetlen szerepet", a 17. pontban viszont azt írja, idézem „a hordozó textúrájától jelentősen függő aktivitással...". A pontos fogalmazás mindig célravezető.

A 18.-22. tézispontkat elfogadom. Egy kérdés azért felmerül a bírálóban: milyen lehet a katalizátorok felületi állapota több órás üzemelést követően hidrogén betáplálás nélkül un. inert atmoszférában. Hidrogén transzferre szükség van a reakcióban, s magyarázza a fémkomponens fontosságát.

Összegezve, Onyestyák György disszertációjában sok hasznos adatot közöl napraforgó olaj, trikaprilin, néhány alifás karbonsav (kaprilsav, ecetsav) katalitikus hidrogénezésekor észlelt

termékeloszlásokról, továbbá az aceton-etanol molekulák összekapcsolódásáról. Az utóbbi reakcióban (Guerbet keresztkapcsolás) hidrogén felhasználása nélkül, vízmolekula kilépésével csökken a termék oxigén tartalma. A dolgozat, mintha a katalizátor fejlesztés szempontjait helyezte volna előtérbe, talán ezért az „ujjlenyomat eloszlások” bőséges tárháza és a katalizátorok változatos felvonultatása. Egy bíráló lehet elégedetlen fiatalabb kollegájával szemben, amiért nem szerepel nagyobb súllyal a felületi állapot jellemzése, szerkezetérzékenység, hordozó bázikusságának szisztematikus vizsgálata pl. a Guerbet reakcióban. Hiányolom a kemiszorpciós méréseket (CO, N₂O, H₂). Az elektron spektroszkópia XPS (ESCA) bevetése is segített volna a jelenségek feltárásában. Összességében a bemutatott kísérleti anyag imponáló, s alapul szolgálhat katalizátorok fejlesztéséhez, illetve ipari alkalmazásokhoz.

Csak remélni tudom, hogy az észrevételekre nyilvános vitában a jelölt válasz tud adni, így értelemszerűen a művet nyilvános vitára alkalmasnak tartom. A bíráló is tévedhet, s a kollektív bölcsesség nem elhanyagolható szempont. Sok sikert!

Budapest, 2017. február 14.



Sárkány Antal