

Válasz

Dr. Tungler Antal professor emeritus bírálata

Köszönöm Dr. Tungler Antal professor emeritusnak, hogy rászánta az időt, és elbírálta az értekezésem. A felmerült kérdésekre a válaszaim:

- A 24. oldalon A két katalizátor alkalmazásával mekkora optikai hozamot és katalitikus aktivitást tapasztaltak?

Az előző bekezdés végén szerepel a kipreparált komplexszel készült katalizátorral elért optikai hozam: 89,0%. Az alábbi táblázatban foglaltam össze a két módon rögzített katalizátorral elért eredményeket.

	reakcióidő [min]	Konverzió [%]	enantioszelektivitás [%]
kipreparált komplex	10	20	89,0 (R)
<i>in situ</i> képzett komplex	15	23	93,0 (R)

- Az 55. oldalon táblázatban hiányzik a hidrogén nyomása.

1 bar

- 57. oldalon:

Hidrodinamikai hasonlóság esetén a két reaktorban azonosak a lineáris sebességekből számolt dimenziómentes számok. Erre két lehetőség van:

- A lineáris sebesség állandó és a térfogatáramot vagy a tartózkodási időt változtatjuk
- A térfogatáram vagy a tartózkodási idő állandó és a lineáris sebességet változtatjuk.

ez a reaktorméret változását igényli?

A fluid fázis lineáris áramlási sebessége az a sebesség, amellyel adott térfogatáram mellett haladna keresztül az üres oszlopon a fluid fázis, vagyis:

$$u = \frac{Q[mL / \min]}{A[cm^2]}$$

Ahol

u lineáris áramlási sebesség

Q a térfogatáram

A a keresztmetszeti terület

- A lineáris sebesség állandó és a térfogatáramot vagy a tartózkodási időt változtatjuk

Ha a térfogatáramot változtatjuk, akkor a fenti egyenlet alapján, a reaktor keresztmetszeti területét úgy kell változtatni, hogy a hányadosuk, vagyis a lineáris sebesség állandó legyen.

Ha a tartózkodási időt változtatjuk miközben a térfogatáram állandó, akkor a keresztmetszeti felület is állandó, hogy a hányadosuk, vagyis a lineáris sebesség állandó legyen. Ebben az esetben a reaktor hosszát változtatva tudjuk a tartózkodási időt változtatni

- A térfogatáram vagy a tartózkodási idő állandó és a lineáris sebességet változtatjuk.

Ha a térfogatáram állandó, akkor a reaktor keresztmetszeti felületét változtatva módosíthatjuk a lineáris sebességet. Ha a reaktor hossza állandó, akkor a reaktor térfogata a keresztmetszeti felülettől függően változik ($V=A \cdot l$), és ebből következően a tartózkodási idő is változik (a keresztmetszeti felületváltozásával jó közelítéssel egyenesen arányos a tartózkodási idő).

Ha a tartózkodási idő állandó, akkor azonos reaktor keresztmetszeti felület esetén a térfogatáramot változtatva módosíthatjuk a lineáris sebességet. A tartózkodási időt úgy tarthatjuk állandó értéken, ha a térfogatáram változtatásával jó közelítéssel egyenesen arányosan változtatjuk az oszlop térfogatát (vagyis a $V=A \cdot l$ összefüggésnek megfelelően az oszlop hosszát változtatjuk, mivel A állandó).

A nagyobb méretű reaktor tervezésekor ezen megfontolásoknak megfelelően változtathatjuk a reaktor méreteit.

Egy elkészült reaktor esetében nem tudjuk változtatni a keresztmetszeti felületet vagy a reaktor hosszát. Gyakorlatilag csak a térfogatáramot valamint a töltet típusát és méreteit változtathatjuk. Méretnövelt reaktorban úgy választhatjuk meg az optimalizálás során a kiindulási térfogatáramot, hogy vagy a lineáris sebességek legyenek azonosak a két reaktorban, vagy a tartózkodási idők.

- az 58. és 59. oldalon többes szám harmadik személyben fogalmaz, ezek voltak az alapadatok homogén fázisú reakciókból, amit a tanszéken mások csináltak, így ehhez lehetett hasonlítani a rögzített komplexeket tartalmazó katalizátorokat?

A [29] irodalomban hasonlították össze a kipreparált komplexszel és az *in situ* képzett komplexszel készült rögzített katalizátorokat.

A [60] irodalom alapján, a mások (kollégáim) által a foszfin-foszfít ligandumokkal módosított komplexekkel elvégzett homogén fázisú reakciók eredményeit írom le.

- 63. oldal a pórusokban való megkötődés és a pórusok eltorlaszolása nem alternatív folyamatok?

Így igaz, a két folyamat alternatív, azonban a mezopórus-térfogat eloszlása és gyakorisága alapján (6. és 12. táblázat) a heteropolisav a mezopórusokban kötődik meg, miközben a 2 nm-nél kisebb átmérőjű mikropórusokat teljesen eltorlaszolja.

- 70. oldal mi oxidál ill. hidrolízist mi okoz, ha nincs oxigén és víz a rendszerben?

Az oxigén oxidálhat, míg a víz hidrolízist okozhat, hogy ezt visszaszorítsuk, abszolútizált oldószert alkalmazunk, illetve a reakcióelegyet argon atmoszféra alatt tároljuk. Mindezek ellenére nem zárható ki, hogy a rendszer nyomokban ne tartalmazzon oxigént és vizet (így például az üvegeszköz felületén adszorbeálódott vizet). Ennek megfelelően nagyon kicsi a

két komponens koncentrációja. A szubsztrátumra nézve a lehető legnagyobb töménységű oldatot célszerű a rendszeren átáramoltatni, hogy így csökkenthessük az átáramlott folyadék térfogatát, és ennek megfelelően minimalizálhassuk a lehetséges oxidációt és hidrolízist. Azt sem szabad elfelejteni, hogy a szubsztrátum koncentrációját növelve megváltozik, nőhet a reakcióelegy polaritása, ami elősegítheti a komplex leoldódását. Gyakorlatilag a két ellentétes hatás között kell megkeresni az optimumot.

Hasonló megfontolást tehetünk az oldószer szempontjából is. Olyan oldószert igyekszünk választani, amelyben rosszul oldódik a komplex. Annak ellenére, hogy nagyon kicsi a leoldódó komplex koncentrációja, hosszú idő, vagyis nagy átáramlott folyadék mennyiség után már nem elhanyagolható a leoldódott katalizátor mennyisége és az ebből eredő aktivitás csökkenés. A 4.2.2.6. fejezetben leírtaknak megfelelően azon oldószerekben, amelyek a leoldódás szempontjából előnyösek, kicsi a katalitikus aktivitás és két katalitikus ciklus között, ha nem elég poláros az oldószer vagy kicsi a szubsztrátum koncentrációja, könnyen fordulhat elő koordinációt tekintve telítetlen állapot a fémen, ilyenkor könnyen redukálódhat fém Rh kiválás közben.

- a 80. oldalon lévő 15. táblázat félreérthető számomra,

Minden paraméter vizsgálatához egy-egy CatCartTM-ot használtam fel. Az etil-acetát oldószerral végzett mérési sorozatok elején azonos körülmények között vettem egy-egy mintát. Ha csak egyszer végeztem volna el a kísérletet „Full H₂” módban (1 bar), 25 °C, 0,05 M oldat, 0,1 mL/min körülmények között, és pont az átlagtól jelentősen eltérő eredmény egyikével, akkor meglepő trendeket láthatnánk:

a szubsztrátum koncentrációját növelve nem monoton csökken a konverzió, hanem maximuma van,

vagy

a nyomás hatását vizsgálva nem monoton nő a konverzió, hanem minimuma van.

Gyakorlatilag ez megfelel a folyadék- és gázkromatográfiás mérések elején injektált rendszeralkalmassági oldatnak. Ezen minta kromatogramján ellenőrzik, hogy a különböző

komponensek retenciós ideje, elméleti tényérszáma, a csúcsok szimmetriája és a kritikus csúcspár csúcsfelbontása megfelelő-e, vagyis a rendszer (készülék és az eluensek) alkalmasak a mérésre.

Az H-CubeTM esetében ezen, az első minta konverziójával és enantioszelektivitásával ellenőrizhetem, hogy a pumpa, a hidrogén generátor, a nyomás- és hőmérsékletszabályozó megfelelően működik, valamint a CatCartTM is megfelelően lett elkészítve, nem bomlott a katalizátor (oxidáció, hidrolízis).

Az analitikai vizsgálatok során nem csak a mérési sor elején injektálják a rendszeralkalmassági oldatot, hanem a végén is, hogy ezzel bizonyítsák, a rendszer nem csak a mérés elején, hanem végig megfelelő állapotban volt.

Az H-CubeTM esetében, ha a mérési sor végén is vettem volna egy mintát az első mintával megegyező reakciókörülményekkel, akkor a katalizátor dezaktiválódása követhető lett volna, azokban az esetekben is, amikor a reakciókörülmények változtatásával nőtt a mért katalitikus aktivitás.

Az olvasóban a 17., 18., 20., 21. és 25. táblázatokat összehasonlítva nyilván felmerül a kérdés, hogy az azonos körülmények között vett minták értékei között miért van eltérés? Ez az oka, hogy összegyűjtöttem ezen eredményeket a 15. táblázatban és igyekeztem megmagyarázni a különbségek okait.

- a 97. oldal

A stabilitást az átalakítási számmal jellemzik, amely megadja, hogy egy mól katalizátor hány mól szubsztrátumot képes átalakítani.

milyen végpontot határozunk meg?

A definíció szerint a katalizátor dezaktiválódása a végpont, azonban sokszor addig szokták mérni, míg a katalitikus aktivitás vagy szelektivitás jelentősen le nem csökken.

Siófok, 2021. szeptember 05.

Madarász József