

Szilárd fázisú reakciók katalízise

1. Bevezetés

A szilárd fázisú reakciók (solid phase reactions), a szilárd állapotú reakciók (solid state reactions), az oldószermentes reakciók (solventless reactions), az oldószer nélküli reakciók (solvent-free reactions), a száraz közegű reakciók (dry media reactions) rokon értelmű fogalmaknak is tekinthetők, noha a száraz közeget, az oldószermentes rendszereket csak akkor tekinthetjük szilárdnak is, ha kristályos rendszerűek. A klasszikus vegyészet az alchémiából alakult ki. Az alchémikusok a kísérleteiket oldószerekben végezték, és a reakció termékeit ülepítéssel, szűréssel, lepárlással stb. választották ki. Az oldószeres eljárások kialakulásához Arisztotelész viszonyulása a természetben lejátszódó változásokhoz is bőven hozzájárult. Arisztotelész nem ismerte fel a lehetőséget, hogy a szilárd állapotú anyagokban is történhetnek minőségi változások, és ezért kijelentette, hogy „No Coopora nisi Fluida”, azaz „Reakciók nem fordulnak elő oldószer nélkül”.¹ A szilárd fázisú reakciók tanulmányozása a szilikátkémiában vette kezdetét, de már az ezredfordulón a vegyészek több mint 500 olyan szilárd fázisú organikus reakcióról számoltak be, amiben a hozam 100% volt, úgyhogy a szennyezőanyagok mennyisége gyakorlatilag nullával volt egyenlő.² Természetesen a tanulmányozott reakciók jelentős része nem tartozik a katalizált reakciók sorába. Kaup *et al.*³ a tanulmányozott szilárd fázisú reakciókat 25 csoportba osztja, és ezekből a csoportokból csak egyet szentel a katalizált szilárd fázisú reakcióknak. A modern kémiában a szilárd fázisú re-

* Dr. Kiss Ernő, nyugalmazott egyetemi tanár, Újvidéki Egyetem, Technológiai Kar, Újvidék

¹ TODA F. (1995): Solid State Organic Chemistry: Efficient Reactions, Remarkable Yields, and Stereoselectivity. *Accounts of Chemical Research*, Vol. 28. No. 12. 480–486.

² KAUPP G. – SCHMEYERS J. – BORG J. (2001): Waste-free solid-state synthesis with quantitative yield. *Chemosphere*, Vol. 43. No. 1. 55–61.; KAUPP G. (2005): Organic Solid-State Reactions with 100% Yield. In: *Organic Solid State Reactions* (pp. 95–183). *Topics in Current Chemistry*, Vol. 254. Springer, Berlin, Heidelberg.

³ KAUPP *et al.* 2001, 55–61.

akciókat gazdasági és környezetvédelmi megfontolásból alkalmazzák. Nem kell drága vagy akár olcsó oldószereket igénybe venni. A termékeket a kémiai reakció után nem kell elválasztani a rendszertől. Mivel a reagáló anyagok koncentrációja maximális, ezért a reakciók gyorsan játszódhatnak le. Szükség esetén a hiányzó energiát könnyű pótolni mikrohullámú kemencékben, ultrahanggal stb. Természetesen ezeknek az eljárásoknak is vannak hátrányai. A kémiai reakció előtt a szilárd anyagokat malmokban vagy egyéb segédeszközökkel homogenizálni kell. A kemencékben meg kell teremteni az egyenletes hőeloszlást, hiszen a kemencéknek izotermikusan kell működniük. Enélkül – a reakció folyamán – jó termékhozamokat nem lehet elérni. A legtöbb esetben ezeknek a rendszereknek a viszkozitása nagy, ezért az anyagtranszfer a szilárd rendszerekben lassú folyamat. A diffúzió sebessége a szilárd fázisú reakciókban messze elmarad a diffúzió sebességétől folyadékokban, illetve gázokban. A diffúziós állandó nagysága szilárd anyagokban 10^{-10} – 10^{-14} m²/s, folyadékokban 10^{-9} m²/s, gázokban pedig 10^{-5} m²/s. A szilárd anyagokban a mozgás, illetve az anyagátvitel jelentősen felgyorsul a hevítés folyamán. A gyakorlatban ezeket a folyamatokat a Tammann-hőmérséklettel jellemzik. E hőmérséklet körülbelül megfelel az anyag olvadási pontjának a felével Kelvinokban kifejezve. Ugyanis a Tammann-hőmérsékleten az anyagi részecskék mobilitása már jelentőssé válik, és ennek következtében a kémiai reakciók lejátszódását is jobban észre lehet venni. A felületi atomok mobilitása jelentős már a Tammann-hőmérséklet $\frac{1}{3}$ -ánál. Ezt az értéket a szakirodalomban Hüttig-hőmérsékletnek nevezik. Tehát a térfogati diffúzió (bulk diffusion) jelentősen felgyorsul a Tammann-hőmérsékleten, a felületi diffúzió (surface diffusion) pedig a Hüttig-hőmérsékleten. A szilárd fázisú reakcióknak a gyorsasága és szelektivitása megváltoztatható folyósító ágenssel, mineralizátorokkal és katalizátorokkal is. Ez a dolgozat csak a szilárd fázisú reakciók katalízisére korlátozódik. A dolgozat címét – a felülírt formában – tudatosan választottam meg, mert ez a cím alatt több eredményes magyarországi kutató már a múlt század derekán is több érdemes dolgozatot jelentetett meg.⁴ Szabó Zoltán szilárd fázisú reakci-

⁴ SOLYMOSI F. – RÉVÉSZ L. (1962): Szilárd fázisú reakciók katalízise. Az ammónium-perklorát termikus bomlása vas-oxid jelenlétében, *Magyar Kémiai Folyóirat*, Vol. 68. No. 1. 255–262.; SOLYMOSI F. – KRÍX N. (1962): Szilárd fázisú reakciók katalízise. A kálium-klorát termikus bomlása különböző fém-oxid katalizátorok jelenlétében, *Magyar Kémiai Folyóirat*, Vol. 68. No. 7. 283–289.; SOLYMOSI F. – KRÍX N. (1962): Szilárd fázisú reakciók katalízise. A réz-oxid katalizátor elektromos szerkezetének hatása

ók katalízisének iskolája jól működött, és nem csak Magyarországon volt ismeretes.⁵ Mégsem tartom tanácsosnak, hogy következetesen ragaszkodjak a szilárd fázisú katalitikus reakciók elnevezéshez a dolgozat egyes részeiben, mert ma már ezek az eljárások jelen vannak úgymond a kémia minden területén, és ezért a bemutatott felosztásban és konkrét példákban azokat a szinonimákat használom majd, amelyek meghonosultak a megfelelő kutatások területén.

2. Szilárd fázisú szervesetlen kémiai reakciók

2.1. Szilárd fázisú rakéta-hajtóanyagok katalízise

A szilárd rakéta-hajtóanyagok kompozitok. Ezek a kompozitok szilárd oxidálószer-granulátumok keverékéből állnak (ammónium-nitrát, ammónium-perklorát, kálium-nitrát), polimer kötőanyagban, és energetikai vegyületek pelyheit vagy porát (RDX/hexagén/ciklonit, $C_3H_6N_6O_6$, robbanó nitramin; HMX/octogén, $C_4H_8N_8O_8$, szintén robbanó nitraminvegyület) tartalmazzák. Ezenkívül a kompozitok fontos elemei a fémadalékanyagok (alumínium, berillium) és az égési sebességmódosító anyagok (vas-oxid, réz-oxid).⁶ Szilárd rakéta-hajtóanyagként az ammónium-perklorátot is lehet alkalmazni. Ennek a szervesetlen anyagnak nem csak történelmi jelentősége van. Az ammónium-perklorát, NH_4ClO_4 azért különösen érdekes rakéta-hajtóanyag, mert

az ammónium-perklorát termikus bomlására és robbanására, *Magyar Kémiai Folyóirat*, Vol. 68. No.10. 454–461.; SOLYMOSI F. – RÉVÉSZ L. (1963): Szilárd fázisú reakciók katalízise. Az ammónium-perklorát cink-oxiddal katalizált bomlása, *Magyar Kémiai Folyóirat*, Vol. 69. No. 5. 210–217.; SOLYMOSI F. (1967): Szilárd fázisú reakciók katalízise. Az ammónium-perklorát termikus bomlása és robbanása kadmium-oxid és magnézium-oxid jelenlétében, *Magyar Kémiai Folyóirat*, Vol. 73. No. 8. 358–365.; SOLYMOSI F. (1967): Szilárd fázisú reakciók katalízise. Kadmium-, magnézium- és cink-perklorát hatása az ammónium-perklorát termikus stabilitására, *Magyar Kémiai Folyóirat*, Vol. 73. No. 8. 366–372.; SOLYMOSI F. – RÉVÉSZ L. (1963): Catalysis of Solid Phase Reactions Zinc Oxide Influenced Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie (ZAAC)*, Vol. 322. No. 1-2. 86–100.; SOLYMOSI F. – KRIS E. (1962): Catalysis of solid phase reactions effect of doping of cupric oxide catalyst on the thermal decomposition and explosion of ammonium perchlorate, *Journal of Catalysis*, Vol. 1. No. 5. 468–480.

⁵ TÉTÉNYI P. – LÁZÁR K. – PAÁL Z. – SIMÁNDI L. (2002): Katalízis – tudomány és technológia, *Magyar Tudomány*, Vol. 12. 1548–1556.

⁶ World Heritage Encyclopedia, Rocket Propellant, World eBook Library, Article Id: WHEN 0030873089.

egyszerre lehet alkalmazni erős oxidálószerként (perklorátok) és üzemanyagként is, mivel az ammóniumionból nagy mennyiségű égési gázok szabadulnak fel.⁷ Az ammónium-perklorát termikus bomlását fémkatalizátorok (vas-oxid, réz-oxid stb.) jelenlétében Solymosi és munkatársai tanulmányozták.⁸ A réz-oxid jelenlétében az ammónium-perklorát bomlása már 180 °C-on 55–60%-ban végbemegy. Az ammónium-perklorát robbanása pedig már 260 °C fellépett, a tiszta ammónium-perklorát explóziós hőmérsékleténél kb. 200 °C-kal alacsonyabb hőmérsékleten.⁹ Hasonló eredményeket értek el a cink-oxiddal is mint katalizátorral.¹⁰ Solymosi az ammónium-perklorát lebontását nemcsak fém-oxid katalizátorokkal végezte, hanem a fémkatalizátorokat perklorátok formájában is bevitte a rendszerbe.¹¹ A kadmium-, magnézium- és cink-perklorát hatására az ammónium-perklorát bomlása már 210–240 °C között 100%-os volt. Különös azonban az, hogy Solymosi nem észlelt különbséget a mért aktiválási energiaértékek között, még a tiszta ammónium-perklorát bomlásához viszonyítva sem.

2.2. Szilárd fázisú reakciók katalízise az alumínium és a szilikát kerámiákban

Kell egy bizonyos fokú bátorság ilyen megfogalmazású alcímhez, hiszen a katalizátorok szerepe nem teljesen világos az alumínium és a szilikát kerámiákban. Az alumínium és a szilikát kerámiák gyártásakor a szerzők a katalizátor szót legszívesebben elkerülik. A katalizátor szót F. Singer és S. S. Singer¹² könyvükben, az *Industrielle Keramik* címűben használják: „Mineralisatoren sind für die keramische Industrie lebenswichtig als Katalysatoren für Umwandlungen”, de nem a legjobb módon. Ugyanis, ha a német mondatot rosszul értelmezzük, akkor azt is érthetnénk, hogy a mineralizátorok a kerámiaiparban katalizátorokként

⁷ CHATURVEDI S. – DAVE, P.N. (2012): Nano-metal oxide: potential catalyst on thermal decomposition of ammonium perchlorate, *Journal of Experimental Nanoscience*, Vol. 7. No. 2. 205–231.

⁸ Lásd 4. ljt.

⁹ SOLYMOSI – RÉVÉSZ 1963.; SOLYMOSI – KRÍX 1962.

¹⁰ SOLYMOSI – RÉVÉSZ 1963.

¹¹ SOLYMOSI 1967.

¹² SINGER F. – SINGER S. S. (1964): *Industrielle Keramik, Erster Band, Die Rohstoffe, Eigenschaften, Vorkommen, Gewinnung und Untersuchung*, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, New York, 202.

viselkednek. Ez pedig helytelen, hiszen a mineralizátorok kihatással vannak a termodinamikai egyensúlyra, a katalizátorok pedig nem változtatják meg az adott rendszer termodinamikai tulajdonságait. Budnikov és Ginsztling könyvükben leggyakrabban az adalék szót használja.¹³ Ez egy racionális megoldás, mert akkor nem kell szigorúan megkülönböztetni a folyósító anyagokat a mineralizátoroktól, vagy mind a kettőt a katalizátoroktól. Az adalékanyag fogalma általánosabb, mint a mineralizátor vagy a katalizátor fogalma. Tehát, hogy a folyósító anyagra a mineralizátor vagy a katalizátor szót használjuk, ahhoz az írásunkban pontosan kell ismernünk az adalékanyag működésének a mechanizmusát. Köztudott, hogy a *d*-elemek eredményesen használhatók a megfelelő katalizált kémiai reakciókban. Megfelelő átmenetifémek környezetében megfigyelhető a molekulák és az ionok geometriai torzulása a különböző elektronmezők különböző kristálymezőkben történő eloszlása miatt.¹⁴ Ezt a jelenséget a szakirodalom Jahn–Teller-effektus néven ismeri. A *d*-orbitáloknak ötféle térbeli eloszlása van, két oktaéderes magasabb energiaszintű eloszlása (E_g): dz^2 , dx^2-y^2 , és három alacsonyabb szintű térbeli eloszlása (T_{2g}): dxy , dyx és dzx . Az oktaéderes és a tetraéderes hasadás energiaszintjei között a következő összefüggés áll: $\Delta_{tet} = 4/9 \Delta_{oct}$.¹⁵ A Jahn–Teller-effektus az ásványi anyagokban is megtalálható.¹⁶ Az alumínium-oxid és az agyagásványok különböző formáiból származó oxidkerámiáknál a szilícium-dioxid tetraéderes SiO_4 lapjai, valamint az alumínium-oxid oktaéderes AlO_6 lapjai között fellépő kölcsönhatás alapvetően fontos. Átmenetifémek jelenlétében a helyi ligand szimmetria torzulása szélsőséges esetekben a szubsztrátok kooperatív fázisátalakulását eredményezi.¹⁷ Ez a megközelítés – a polimorf formák és a kémiai vegyületek gyorsított transzformációinak értelmezése – emlékeztet a katalizátorok hatásának a mechanizmusára. A polimorf formák csak szilárd halmazállapotban jelentkeznek. Ha egy bizonyos ve-

¹³ BUDNIKOV P. P. – GINSZTLING A. M. (1968): Szilárd fázisú reakciók (az orosz eredeti címe: Реакции в смесях твердых веществ), Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 206–211, 339.

¹⁴ HANNAY N. B. (1975): Treatise on Solid State Chemistry, *The Chemical Structure of Solids*, Vol.1. p. 202. Plenum Press, New York, London.; HESLOP R. B. – JONES K. (1980): Inorganic Chemistry. A Guide to Advanced Study, Elsevier, Amsterdam, 195.

¹⁵ ADAMS D. M. (1974): Inorganic Solids. An Introduction to Concept in Solid-State Structural Chemistry, John Wiley & Sons, London, 145–157.

¹⁶ GOODENOUGH J.B. (1998): Jahn-Teller Phenomena in Solids, *Annual Review of Materials Science*, Vol. 28. 1-27.

¹⁷ HANNAY 1975.

gyület polimorf formáit cseppfolyósítjuk, akkor csak egy vegyületet kapunk, és nem pedig különböző sztereoizomerek oldatát. Ellenben a sztereoizomerek egyformán jelen vannak cseppfolyós és szilárd állapotban is.¹⁸ A kémiai reakciókban a sztereoizomerek, illetve szilárd fázisú reakció esetében a polimorf formák is különböző vegyületeket adhatnak, de a cseppfolyósított polimerek oldatában csak egyfajta termék jelenhet meg.¹⁹ Kiš *et al.*²⁰ a Jahn–Teller-effektus szilárd állapotú reakciókban való jelentőségét réz-, cink- és magnézium-oxid jelenlétében gibbszit, bőmit és γ -Al₂O₃ rendszerekben tanulmányozták. A Cu²⁺ ionok 3d orbitálisa nincs feltöltve, elektronkonfigurációja 3d⁹; a Zn²⁺ ionok 3d orbitálisa fel van töltve, elektronkonfigurációja 3d¹⁰, a magnézium pedig sp elem. Elméletileg a Jahn–Teller-effektus fizikai és kémiai változásokra gyakorolt hatása csak a réz-oxiddal előállított rendszerekben várható. A kapott eredmények megerősítették az elméleti elvárásokat. Az alumínium-oxid gyorsított polimorf transzformációi csak a réz-oxidos rendszerekben voltak észlelhetők (ekvimoláris CuO/Al₂O₃, 900 °C, 10h, levegő jelenléte).²¹ A megfelelő spinelek minden rendszerben megjelentek. A keletkező spinellek mennyisége nemcsak a megfelelő két vegyértékű fém-oxidjának a fajtájától függött, hanem az alumínium-oxidok fajtájától is. A kapott eredmények alapján a kísérleteket célszerű volt kibővíteni egyéb átmenetifém-oxidokra is (vas- és mangán-oxid), és a kísérleteket diffúz reflexiós spektroszkópiával (DRS) is megvizsgálni.²² A kísérleti rendszerek átmeneti fém-oxidokból és bőmitből, (γ -AlO(OH)), valamint kaolinitből (Al₂Si₂O₅(OH)₄) álltak. A Cu/Al, Mn/Al és a Fe/Al arány 1/3 volt, a hőkezelés pedig 900 °C-on 10h levegőben történt.²³ A mintákban fellépő interakciókat a 10 000–45 000 cm⁻¹ tartományban szobahőmérsékleten vizsgálták. A mintákban a Jahn–Teller-effektus kimutatható volt mind a három átmenetifém-oxid jelen-

¹⁸ WODDY A. I. – HENDRY F. – NEEDHAM P. (Eds). (2012): *Philosophy of Chemistry*, In *Hand-book of the Philosophy of Science*, Elsevier B.V., Amsterdam, Boston, 199–201.

¹⁹ Uo.

²⁰ KIŠ E. E. – LOMIĆ G. A. – BOŠKOVIĆ G. C. – MARINKOVIĆ-NEDUČIN R. P. (1998): Accelerated Polymorphic Transformations of Alumina, *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 63. No. 2. 323–328.

²¹ Uo.

²² LEVER A. B. P. (1968): *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 143.; KISS E. E. – PUTANOV P. S. (2002): Catalytic Concept of Mineralizing Effects. *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol.75. No.1. 39–45.

²³ KISS – PUTANOV 2002.

létében. A sávszétválasztás (Jahn–Teller-effektus) az átmenetifémek oktaéderez koordinációjához köthető: 10 800–12 000 cm^{-1} (${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$, d^6 , Fe^{2+}); 15 400–15 600 cm^{-1} (${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$, d^9 , Cu^{2+}) és 22 200–23 000 cm^{-1} (${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$, d^4 , Mn^{3+}).²⁴ A hőkezelt minták fázisösszetétele (XRD, $\text{Cu}_{K\alpha}$) az 1. táblázatban látható.²⁵

Fém-oxid	Bőmit	Kaolinit
Réz CuAl_2O_4	CuO , CuAl_2O_4 , α - Al_2O_3	(α -kvarc), β -krisztobalit, mullit α -kvarc, mullit, Mn_2O_3
Mangán	Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , α - Al_2O_3	α -kvarc, Fe_2O_3 , (Fe_3O_4)
Vas	FeO , Fe_2O_3 , α - Al_2O_3	
-	(δ -) és θ - Al_2O_3	α -kvarc, amorf aluminoszilikát

1. táblázat

A hőkezelt (900 °C, 10h, levegő jelenlétében) bőmit és kaolinit minták fázisösszetétele réz-, mangán-, valamint vas-oxid jelenlétében, és az említett ionok távollétében.²⁶

A referenciamintában a hőkezelt bőmit δ - Al_2O_3 -dá (nyomokban) és θ - Al_2O_3 -dá alakult át. Mind a három átmenetifém-ion gyorsítja az alumínium-oxid polimorf átalakulását. Már 900 °C-os 10h hőkezelés után megjelenik a termodinamikailag stabil α -forma. Ozawa *et al.*²⁷ szerint, ha γ - Al_2O_3 hevítünk, akkor az α - Al_2O_3 adalékok távollétében csak 1050 °C-on alakul ki. Ha a változásokat réz-oxid jelenlétében tanulmányozzuk, akkor a CuO -fázis már 800 °C-on, majd 830–950 °C közötti hőmérséklet-tartományban kialakul az új „Cu-módosított Al_2O_3 ”. Ez a „Cu-módosított Al_2O_3 ” közvetlenül már 950 °C-on α - Al_2O_3 formára alakul. Tehát az átmeneti θ -forma kialakulása elmarad. Ugyanakkor 950 °C felett megjelenik a réz spinell is, CuAl_2O_4 , amiből 1050 °C-on a CuO kicsapódik.²⁸ A szabad CuO majd 1100 °C-on reagál a keletkezett α -

²⁴ KIURSKI J. S. – OBADOVIĆ D. Ž. – KIŠ E. E. – MARINKOVIĆ-NEDUČIN R. P. (2005): Electronic States of Mn (II) in the Kaolinite Nanostructure. *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol.8 4. No. 2. 359–366.; OZAWA M. – TODA H. – KATO O. – SUZUKI S. (1996): Solid-State Behavior of Copper-Modified Alumina Toward Lean-Burn Exhaust NO Removal Catalyst. *Appl. Catal. B. Environ.*, Vol. 8. No. 2. 123–140.

²⁵ KISS – PUTANOV 2002.

²⁶ Uo.

²⁷ OZAWA *et al.* 1996.

²⁸ Uo.

Al₂O₃ módosulattal.²⁹ A katalitikus reakciók szempontjából nézve ennek a reakció mechanizmusnak három fontos mozzanata van. A hőkezelés során rézionok jelenlétében köztes alakzatok „Cu-módosított Al₂O₃” alakulnak ki. Rézionok jelenlétében az alumínium-oxid polimorf átalakulása megváltozik, elmarad a θ -Al₂O₃ kialakulása, és az α -Al₂O₃ közvetlenül jelenik meg. A CuO-katalizátor kiválik a köztes termékből (intermediérből). Tehát, ebben az esetben indokolt a szilárd fázisú katalitikus változásokról beszélni.

A referenciamintában a hőkezelt kaolinitből kiválik az α -kvarc, és a kaolinit nagy része amorf aluminoszilikáttá alakul át.³⁰ Rézionok jelenlétében az α -kvarc mellett a mintában megjelenik a β -krisztobalit, mullit (3Al₂O₃·2SiO₂), valamint a réz spinell, CuAl₂O₄ is. A mullit megjelenik a mangánionok jelenlétében is. Martišius *et al.*³¹ szerint a mullit a tiszta kaolinitből csak 1200 °C-on jelenik meg, de 5% CuO jelenlétében a mullit kialakulhat 200 °C-kal alacsonyabb hőmérsékleten is. Rézionok jelenlétében a rendszer szilárd oldattá alakul. A minták már 800–850 °C-on zöldes színűvé válnak, ami szintén a szilárd oldatok megjelenésére vall.³² A CuO kölcsönhatásba lép a kaolinitben jelenlévő SiO₄ tetraéderekkel és deformálja a tetraédereket. E folyamat végén, a deformáció következtében, a metakaolinit-mátrix instabillá válik. Mullit képződik és amorf SiO₂ válik ki, amely ezután krisztobalittá alakul.³³ A mullit képződése CuO jelenlétében sok elemében megfelel a katalitikus mechanizmusnak. Vasionok jelenlétében a mullit képződés elmarad, ami részben megmagyarázható a vasionok gyenge Jahn–Teller hatásával.³⁴ A réz-, mangán- és vasionokkal gyorsított alumínium-oxid és kaolinit transzformációk gyorsított szinterézéssel járnak.³⁵

²⁹ Uo.

³⁰ KISS – PUTANOV 2002.

³¹ MARTIŠIUS T. – GIRAITIS R. (2003): Influence of copper oxide on mullite formation from kaolinite, *J. Matter. Chem.*, Vol. 13. 121–124.

³² Uo.

³³ Uo.

³⁴ SEITZ S. – TURNBULL D. – EHRENREICH H. (Eds.) (1967): *Solid State Physics. In Advances in Research and Applications*, Academic Press, New York and London, p. 94.

³⁵ KISS E. E. – PUTANOV P. S. (2003): Influence of Transition Metal Ions on the Textural Properties of Alumina and Aluminosilicates, *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 79. No. 2. 325–331.

2.3. Mesterséges gyémántok szintézise átmenetifém-katalizátorokkal

A mesterséges gyémántok szintézisét el lehet végezni katalitikus eljárásokkal, de katalizátor nélkül is. A katalizátor nélküli eljárás – az úgynevezett detonációs (robbantásos) szintézis³⁶ – az elfogadott eljárásokhoz tartozik, de ezt az eljárást a dolgozat cím szerinti meghatározása miatt a továbbiakban nem tárgyalom. A katalitikus eljárások a magas nyomású és magas hőmérsékletű (HPHT, High Pressure High Temperature), valamint gázhalmazállapotú szénhidrogénekből szenet választanak ki, amelyből gyémántkristályokat nevelnek (CVD, Chemical Vapor Deposition).³⁷ A szilárd fázisú reakciókhoz való besorolás vitatható, hiszen a reakció folyamán a katalizátor (átmenetifémek) folyékony állapotban van (fém-oldószer-katalizátor).

A HPHT (5 GPa, 1500 °C) eljárás szerint a grafitot feloldják a felolvasztott átmenetifém-katalizátorban, és a nehezebben oldódó gyémántkristályok kiválnak az elegyből.³⁸ A földfémek katalitikus mechanizmusára Gou mutatott rá 1972-ben. Gou magyarázata szerint az átmenetifémek üres $3d$ orbitálisa és a szén szabad $2p$ elektronja (π -elektronok) gyenge kölcsönhatásba lép. Ennek hatására a grafit hexagonális kristálylapjai felgyűrűsödnek, és a hexagonális kristályrendszer, a katalizátor hatására, tetragonálissá alakul. A tetraédes koordinációban a szénatomok között erős kovalens kötés jön létre, és nem alakul ki kémiai kötés a nemesfém és a szénatom között. Ezzel magyarázható, hogy a fémkatalizátor atomja, valamint a szén atomja között a kölcsönhatás pillanatnyi, és nem elég erős ahhoz, hogy kialakuljanak a megfelelő átmenetifém karbidjai.³⁹ Minél nagyobb az átmenetifém-katalizátor oldhatósága, annál erősebb az interakciója a szénnel. Az interakció időtartama rövid, az erőssége pedig gyenge kell, hogy legyen, hogy fémkarbidok ne alakulhassanak ki. A mesterséges gyémánt szintézisében a kísérleti eredmények alapján a vas, a kobalt, a nikkell, a mangán és a króm átmenetifémek bizonyultak a legjobb katalizátoroknak. Az átmenetifé-

³⁶ BRAUN T. (2010): Detonációs nanogyémántok titkosított felfedezése, *Magyar Tudomány*, 10, 1247–1252.

³⁷ D’HAENENS-JOHANSSON U. F. S. – MOE K. S. – JOHNSON P. – WONG S. Y. – LU R. – WANG W. (2014): Near-Colorless HPHT Synthetic Diamonds from AOTC Group, *Gems & Gemology*, Vol. 50. No. 1. 30–45.

³⁸ SUNG J. C. – LIN J. (2009): *Diamond Nanotechnology: Synthesis and Applications*, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapore, 66–71.

³⁹ Uo.

mek közül a réz és a cink nem katalizálja a folyamatot.⁴⁰ Érdemes megemlíteni, hogy nagyiparilag az átmenetifémek elegyét alkalmazzák. A General Electric's FeNiCr, De Beers eljárásban FeCo- és FeNi-, az oroszok NiMn-, a kínaiak pedig NiMnCo-katalizátorokat használnak.⁴¹

A CVD-eljárás esetében a zárt rendszerű szilíciumcső (kvarccső) falaira magas hőmérsékleten vasat,⁴² nikkelt⁴³ vagy egyéb fémet⁴⁴ szublimáltatnak. A szükséges szénatomokat pedig szénhidrogénekből (metán, acetilén) hasítják le. Ugyanis a szénhidrogéngázokból magas hőmérsékleteken (800 °C nagyságrend) szén és hidrogén szabadul fel, mivel a szénhidrogén kovalens kötés felszakad. A szénatomok lecsapódnak a fémkatalizátor felületére, ahol gyémántkristályokká alakulnak.

2.4. A fullerén szilárd fázisú katalizált dimerizációja és trimerizációja

A fulleréneket határesetnek vehetjük a szerves és szervetlen kémia között. A monomer fullerént, C₆₀ nagy sebességű vibrációs malomban 30 percig aktiválják (high-speed vibration milling, HSVM) KCN- vagy NaCN-katalizátor jelenlétében. A dimerizáció 30%. Hasonló hozamot el lehet érni alkálifém-katalizátorokkal, de a magnézium és az alumínium is hasonló aktivitást mutat.⁴⁵

3. Katalitikus jelenségek a kohászatban

Y. K. Rao dolgozatában⁴⁶ megjegyzi, hogy a kohászatban a katalízist nem alkalmazzák az elvárt lehetőségek mértékében. A lehetőségek

⁴⁰ Uo.

⁴¹ Uo.

⁴² SHIMADA Y. – MUTSUKURA N. – MACHI Y. (1992): Synthesis of Diamond Using Fe Catalysts by RF Plasma Chemical Vapor Deposition Method, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 31. Part 1. Issue 6B. 1958–1963.

⁴³ ZARE K. – MALKESHI M. A. (2013): Effect of catalyst on growth of diamond by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Journal of Nanostructure Chemistry*, Vol. 3. No. 27. 1–5.

⁴⁴ MATSUMOTO S. – SATO Y. – KAMO M. – SETAKA N. (1982): Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 21. No. 4. L183–L185.

⁴⁵ KOMATSU K. (2005): The Mechanochemical Solid-State Reaction of Fullerenes. In *Organic Solid State Reactions, Topics in Current Chemistry*, Vol. 254. Springer, Berlin, Heidelberg, 185–206.

⁴⁶ RAO Y. K. (1983): Catalysis in Extractive Metallurgy, *JOM (Journal of Metals)*, Vol. 35. No. 7. 46–50.

pedig megvannak. Raonak szénfeketével (amorf szénpor) a cink-oxidot sikerült 6h leforgása alatt redukálni 1020 °C-on. Mikor a keverékhez 1,7% Li₂O-katalizátort kevert, a redukció már néhány perc után megtörtént. Hasonló eredményeket kapott a Na₂CO₃-katalizátorral is. Tanaka és Lund⁴⁷ megfigyelte, hogy a Na₂CO₃, valamint a K₂CO₃ katalitikusan hat a vas-grafit ötvözetek hevítésekor a szenesítő atmoszféra kialakulására. Ennek következtében a szénötvözetek már 850 °C-on elkezdnek kialakulni. Ez a katalitikus hatás a 850–950 °C közötti hőmérséklet-tartományban észlelhető. Az ausztenit vagy γ-Fe különben csak 912 °C felett jelenik meg. A volfrám és a molibdén hasonló katalitikus hatást gyakorol a vas-szén ötvözetek kialakulására, mint a K₂CO₃.⁴⁸

4. Szilárd fázisú szerves reakciók katalízise

A szilárd fázisú szerves reakciók a peptidek szintézisével kezdődött (Robert Bruce Merrifield, kémiai Nobel-díj, 1984).⁴⁹ Merrifield az aminosavakat szilárd gyantákra vitte fel. A peptidmolekulák növekedése pedig a hordozó gyanta felületén történt meg. Ez a dolgozat forradalmi áttörést tett sok élettanilag és egyéb fontos szerves anyag szintézisére. Noha a használt gyanta katalitikus hatást nem mutatott könnyű elképzelni, hogyha a hordozó katalitikus hatást is kimutat, akkor már szilárd fázisú szerves reakciók katalíziséről beszélhetünk. Másik módja a szilárd fázisú szerves reakciók katalízisének a megvalósítása, ha a szilárd hordozóra a reaktánsokon kívül katalizátorokat is felviszünk. Ezek a szintézisi eljárások gyakoriak a gyógyszeriparban és természetes polimerek szintézisében, de a kémia egyéb területein is alkalmazhatók. Hordozóként alkalmazni lehet szervesetlen anyagokat, mint például alu-

⁴⁷ TANAKA Y. – LUND J. A. (1988): Catalytic Effect of Carbonates in Iron – Graphite Compacts, *Powder Metallurgy*, Vol. 31. No. 1. 45–51.

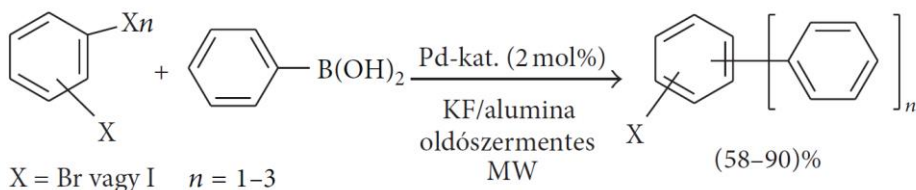
⁴⁸ JIN, J. – HONG, T. – WU, J. (2017): Study on the Mechanism of Heterogeneous Catalysis (3) – The Catalysis of W, M, S and SiO₂ on Carbon Dissolving and Mechanism of Carbon Dissolving in the Iron – Graphite Compact. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, Vol. 5. 77–86.

⁴⁹ MERRIFIELD R. B. (1963): Solid Phase Peptide Synthesis. I. The Synthesis of a Tetrapeptide. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 85. No. 14. 2149–2154.; MERRIFIELD R. B. (1964): Solid Phase Peptide Synthesis. II. The Synthesis of Bradykinin, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 86. No. 2. 304–305.; MERRIFIELD R. B. (1964): Solid-Phase Peptide Synthesis. III. An Improved Synthesis of Bradykinin. *Biochemistry*, Vol. 3. No. 9. 1385–1390.; MITCHEL A.R. (2008): Bruce Merrifield and solid – phase peptide synthesis: a historical assessment, *Biopolymers*, Vol. 90. No. 3. 175–184.

mínium- és szilícium-oxidokat, agyagféleségeket stb., valamint nagyon sokféle szerves anyagokat. A szilárd fázisú szerves reakciókról ma igen gazdag szakirodalom van. Útmutatóul Basu és Paul⁵⁰ revialis dolgozatát használtam. A dolgozat 264 munkát idéz, amelyek között jelentős a katalizált szilárd fázisú szerves reakciók száma.

4.1. Suzuki kapcsolási reakció

A biarilok (Ar-Ar) és homológjaik a konjugált poliaromatikus vegyületek jelentős osztályát képezik. A poliarilok jelentős alkalmazást nyertek folyékony kristályok, lézerfestékek és vezető polimerek gyártásában. Emellett a biariloknak és magasabb homológjaiknak jelentős szerepe van az élettanilag fontos molekulák felépítésében, egyes gyógyszerekben és mezőgazdasági vegyszerekben.⁵¹ Basu *et al.*⁵² hatékony eljárást dolgozott ki a polihaloaromatikus vegyületek keresztkapcsolására arilbórsavval, KF/alumínium-oxid hordozón, palládiumkatalizátor jelenlétében. A rendszernek a szükséges energiát mikrohullámokkal biztosították (1. ábra).



1. ábra
Suzuki kapcsolási reakció⁵³

4.2. 1,2-Diszubsztituált benzimidazolok szelektív szintézise

Funkcionalizált benzimidazolok a nitrogéntartalmú heterociklikus vegyületek jelentős osztályát képezik. Jelentős szerepük van a

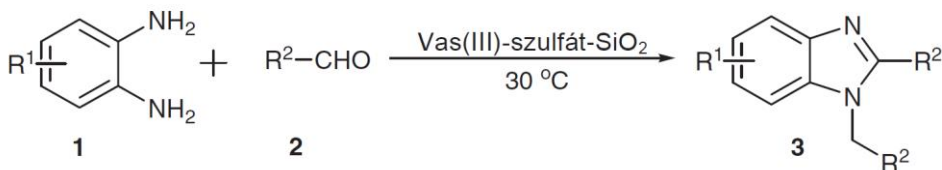
⁵⁰ BASU B. – PAUL S. (2013): Solid-Phase Organic Synthesis and Catalysis: Some Recent Strategies Using Alumina, Silica, and Polyionic Resins, *Journal of Catalysts*, Hindawi Publishing Corporation, Kairo, ID 614829, 20.

⁵¹ Uo.

⁵² BASU B. – DAS P. – BHUIYAN M. M. H. – JHA S. (2003): Microwave-assisted Suzuki coup-ling an KF-alumina surface synthesis of polyarils, *Tetrahedron Letters*, Vol. 44. No. 19. 3817–3820.

⁵³ BASU – PAUL 2013.

gyógyszeriparban a fekélyellenes hatásuk miatt. Alkalmazhatók vérnyomáscsökkentőkként is. Antivirális, gomba- és rákellenes hatásuk is ismert. Ellensúlyozza az allergiát kiváltó hisztamin hatását. Az átmenetifémek komplexeiben a ligandok szerepét is betölthetik. Az ilyen vegületeket biológiai rendszerek modellezésére alkalmazzák.⁵⁴ Az 1,2-diszubsztituált benzimidazolonak (3) szelektív szintézise a 2. ábrán látható.⁵⁵ A megfelelő aromás diaminvegyület (1) reagál az alifás aldehiddel (2), vasszulfát-katalizátor jelenlétében, ami szilikagél hordozón van. A reakció simán lejátsszódik szobahőmérsékleten is.



2. ábra

1,2-diszubsztituált benzimidazolonak szintézise⁵⁶

4.3. Nitroarének transzfer hidrogénezése palládiumkatalizátorral

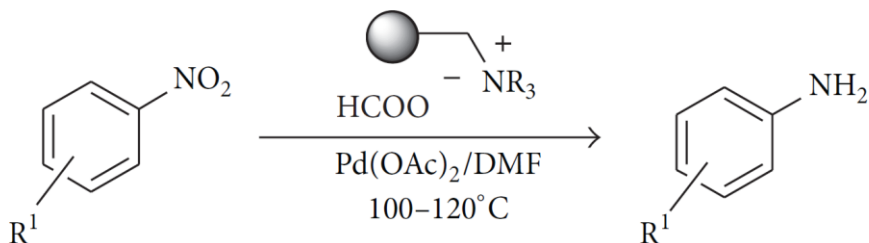
A nitroarének hidrogénezésének fontos ipari jelentősége van. A hangyasavat gyakran használják hidrogén donorként. Basu *et al.*⁵⁷ a nitrocsoport redukcióját 2 mol% Pd(OAc)₂-katalizátorral végezte el, aminometil polisztirolon hordozó, Amberlit gyanta formiát (ARF, Amberlite Resin Formiate) és egy kevés N,N-dimetil-formamid (DMF, N,N-Dimethylformamide) jelenlétében, 100–120 °C-on, 6–14 h időtartamban.

⁵⁴ Uo.

⁵⁵ PAUL S. – BASU B. (2012): Highly selective synthesis of libraries of 1,2-disubstituted benzimidazoles using silica gel soaked with ferric sulfate. *Tetrahedron Letters*, Vol. 53. No. 32. 4130–4133.

⁵⁶ Uo.

⁵⁷ BASU B. – DAS P. – DAS S. (2005): Transfer hydrogenation using recyclable polymer-supported formate (PSF): efficient and chemoselective reduction of nitroarenes, *Molecular Diversity*, Vol. 9. No. 4. 259–262.

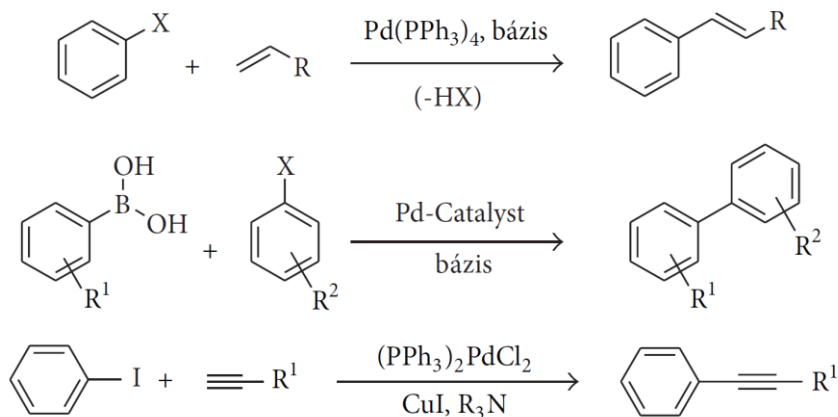


3. ábra

*Nitroarének transzfer hidrogénezése palládiumkatalizátorral*⁵⁸

4.4. C-C Keresztkapcsolási reakciók

A palládiumkatalizátorok alkalmazása a modern szerves anyagok szintézisében széleskörűen elterjedt. A C-C keresztkapcsolási reakciók termékei alkalmazást találtak a gyógyszeriparban, bioaktív és egyéb különleges anyagok szintézisében. E téren elért eredményeikért Heck (Richard F. Heck), Suzuki (Akira Suzuki) és Negishi (Ei-ichi Negishi) 2010-ben kiérdemelte a kémiai Nobel-díjat. A 4. ábrán három reprezentatív reakció van bemutatva.⁵⁹



4. ábra

*C-C Keresztkapcsolási reakciók*⁶⁰

⁵⁸ Uo.

⁵⁹ YIN L. – LIEBSCHER J. (2007): Carbon-carbon coupling reactions catalyzed by heterogeneous palladium catalysts, *Chemical Reviews*, Vol. 107. No. 1. 133–173.; BASU – PAUL 2013.

⁶⁰ Uo.

5. Szilárd fázisú enzimkatalízis

A szilárd fázisú enzimkatalízis ma már gyakran jelen van az ipari eljárásokban is. Az enzimeket szilárd fázisú szerves vagy szervetlen hordozókon rögzítik (immobilizálják), megfelelő pH-értéken, száraz körülmények között. A rögzített enzimek magasabb hőmérsékleten képesek dolgozni, mint mikor cseppfolyós közegben vannak.⁶¹ Az elvégzett reakció után a termék egyszerűen eltávolítható a rendszerből, mivel az enzim rögzített helyzetét a hordozón továbbra is megtartja.

6. Oldószermentes fázistranszfer-katalízis

A fázistranszfer-katalízis esetében a katalizátor (Phase Transfer Catalyst, PTC) elősegíti a reaktáns átjutását az egyik szakaszból a másikba, ahol a reakció végbemegy. A PTC jellemző az anionos reakciókra, ahol egy kis mennyiségű fázistranszferágenst használnak (tetra-alkilammónium sók, koronaéterek). Az oldószermentes eljárás biztosítja a reagáló anyag maximális koncentrációját. A fázistranszferágens, mint elektrofil anyag egyszerre betölti a reaktáns és a szerves anyag szerepét.⁶² Az oldószermentes PTC három jellemző lépésből áll: *i*) a reagáló anion transzfere a szilárd fázisból a szerves fázisba; *ii*) a termék anion transzfere a szerves fázisból a szilárd fázisba; *iii*) a reaktáns és a termék anion egyensúlyi megoszlása (particionálása) a szerves és a szilárd fázis között.⁶³ Ezek a reakciók – a legtöbb esetben – oldószerekben kivitelezhetetlenek. Az oldószermentes PTC-t gyakran alkalmazzák a gyógyszerkémiaiában, a biokémiaiában,⁶⁴ polimerek kémiaiájában⁶⁵ és a folyékony kristályok kémiaiájában⁶⁶ is.

⁶¹ GUIBÉ-JAMPEL E. – G. ROUSSEAU G. (1987): Selectivity in the transesterification of esters by supported enzymes. *Tetrahedron Letters*, Vol. 28. No. 31. 3563–3564.

⁶² KIDWAI M. (2001): Dry media reactions. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 73. No. 1. 147–151.; LOUPY A. (1999): Solvent-free reactions, *Topics in Current Chemistry*, Vol. 206. 153–207.

⁶³ STARKS C. M. *et al.* (1994): *Phase-Transfer Catalysis*, Chapman & Hall, Inc., 23–24.

⁶⁴ YERDELEN K. O. (2012): Solvent-free supported and phase transferred catalyzed synthesis of benzaniline derivatives using microwave irradiation, *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, Vol. 3. No. 1. 126–129.

⁶⁵ KELLER P. (1987): Synthesis of liquid-crystalline side-chain polyacrylates by solid-liquid phase-transfer catalysis without added solvent, *Macromolecules (ACS)*, Vol. 20. No. 2. 462–464.

⁶⁶ STRZELECKA H. – JALLABERT C. – VEBER M. – MALTHETE J. (1988): Synthese Ef-

7. Szilárd tüzelőanyagok katalitikus elégetése

A földgáz, a kőolaj ma már jelentős mértékben kiszorította a szenet, mint energiaforrást, de mint vegyipari nyersanyagot még inkább. A földgáz, a kőolaj kevésbé környezetszennyező a szénnél, és úgymond minden szempontból könnyebben kezelhető. Mindennek ellenére a szén még mindig jelentős mennyiségben használják a világ egyes országaiban energiaforrásként és vegyipari nyersanyagként is. Az utóbbi 10–15 évben a világ szénfogyasztása folyamatosan nő. A szénfélésegek katalitikus elégetésének két legfontosabb célja: a szénben lekötött energia hatékonyabb kihasználása és a környezetvédelem. A szakemberek e tárgykör problémájával már a múlt században is foglalkoztak, mégpedig eredményesen. Az USA-ban elért eredményekről egy magyarországi szaklap a következő írással számolt be 1909-ben.

"TEKHNOLÓGIA. Eljárás tüzelő anyagok füsttől mentes elégetésére. A »The Coal Treating Company« cég (Boston) érdekes találmánynak értékesítésére kapott engedélyt, a mely abban áll, hogy a szén, vagy bármely más tüzelő anyagot valamely só, vagy valamely más kémiai vegyület rétegével bevonják, a mely katalitikusan hat. A gyakorlatban keresztülvitt kísérleteknél alkáli fémeket és más fémek oly sóinak gyenge oldatát használták, a melyeknek okszidjai a kemencében uralkodó hőmérsékletnél nem illannak el, a milyenek pl. a réz-, a vas-, a mangán-, a kobalt-, és a cinn-sók. Kitűnően bevált a nátrium-nitrátnak és a kalcium-klóriddnak a vizes oldata. Ezen oldatba alig meggyújtható grafitos szenet mártottak, a mely azután a kemencében 65-100 cm. hosszú lánggal égett, holott azelőtt alig lehetett 10 cm-nél hosszabb lángot elérni. Füstöt egyáltalán nem lehetett észrevenni. A hatás akként okolható meg, hogy a víz kiűzése után, a sóoldat vékony rétege a kemence magas hőmérséklete mellett fénoxiddá alakul át és ezen fénoxidot a vörös izzásban levő szén, a réteg egyik oldalán állandóan redukálja és a levegő oxigénje azt a réteg másik oldalán regenerálja. Fel kell még tételezni, hogy eme réteg, csak annyi oxigént ad le, hogy benne a szénnek legalább egy része, szénoxiddá éghessen el. (Polyteknikai Szemle. 1909. 5. sz.)".⁶⁷

ficace de Composes Aromatiques Polyalcoxyles / Effective Synthesis of Polyalkoxylated Aromatic Compounds. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics*, Vol. 156. No. 1. 347–353.

⁶⁷ LITSCHAUER L. (1909): "Tekhnologia", *Jó Szerencsét (Társadalmi, Műszaki, Bányászati és Kohászati Heti Szaklap)*, II. évfolyam, 22. szám, 369., február 28.

Az idézetben talált helyesírási hibák nem hibák, hanem az eredeti írás betű szerinti átírata. A jelentés szakszerűsége a mai kémiai tudományok részéről teljességében elfogadható. A szilárd tüzelőanyagok katalizátorainak tökéletesítése még ma sem zárult le.⁶⁸ Noha jó megoldások születtek már a múlt század első éveiben is. Modern laboratóriumi műszerekkel kimutatható, hogy az alkálifémek sóiból (pl. Mg, Ca, Sr, Ba) és az átmenetifémek sóiból (pl. Mn, Fe, Ni, Cr, Zn, Cu) készült katalizátorok 30–80 °C-kal csökkentik a szén (Taixi coal – China) gyulladási hőmérsékletét. A szén égéshatékonysága az említett katalizátorokkal 10–25%-kal megnövelhető. Ezek a katalizátorok továbbá jelentősen csökkentik az égési gázokban a szén-monoxid, a kén-dioxid, a nitrogén-oxidok és az el nem égett szénrészecskék mennyiségét.⁶⁹ Ma már a szenet leggyakrabban apróra aprítják és katalizátorokkal összekeverve fluid-ágyas reaktorokban égetik el.⁷⁰

A szilárd tüzelőanyagok katalitikus elégetését nem lehet következetesen a szilárd fázisú reakciók rendjébe sorolni, hiszen itt nem szilárd-szilárd reakcióról van szó, hanem a természetben található amorf szén (kőszén, faszén stb.) elégetéséről. Vagyis a szénfésülés és a levegő oxigénjének a reakciójáról szilárd fázisú katalizátorok jelenlétében. Következetlenségemet azzal indokolom, hogy rámutatok arra a valószínűságra, hogy a 20. század elején a magyar kémikusok figyelemmel kísérték a világban történő kísérleti és ipari kémia eredményeit a katalízis terén is. Érdekes véletlenség, hogy a magyar szaklap a szén katalitikus elégetéséről 1909-ben számol be, abban az évben, amikor Wilhelm Ostwald tevékenységét Nobel-díjjal jutalmazták, éppen a katalízissel, valamint a kémiai egyensúlyokkal kapcsolatos munkásságáért.⁷¹

⁶⁸ WU Z. – YU Z. – ZHU W. – ZHOU P. (2001): Energy Saving and Pollution Reducing Effects of Coal Combustion Catalysts, *Tsinghua Science and Technology*, Vol. 6. No. 2. 156–159.; TIKHOV, S. F. *et al.* (2013): Catalytic combustion of brown coal particulates over ceramometal honeycomb catalyst, *Catalysis for Sustainable Energy - De Gryter*, 82-89.

⁶⁹ WU *et al.* 2001.

⁷⁰ TIKHOV *et al.* 2013.

⁷¹ RÖMPP H. (1960): *Vegyészeti Lexikon*, 2. kötet, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 880.

8. Összegzés

A katalizált szilárd fázisú reakciókat ma már a kémia minden területén tanulmányozzák. Alkalmazásuk indokolt gazdasági megfontolásokból, mivel a hozamok 100%-ak, de a környezetvédelem szempontjából is, hiszen ezek a szintézisek oldószermentesek. Ma jelentős szerepük van a gyógyszeriparban, agrokémiai termékek és biológiai preparátumok kidolgozásában. Szilárd fázisú katalitikus reakciók rendjébe sorolható a szilárd üzemanyagot használó rakéták meghajtása, de a mesterséges gyémántok előállítására is. Az elkövetkező években a szilárd fázisú katalitikus reakciók alkalmazása nagy valószínűséggel jelentősen felgyorsul.

Megjegyzés: A dolgozat a "Catalysis of Solid State Reactions" (E. Kiss, S. Panić) angol nyelvű vitaindító előadás része, mely magyar vonatkozású kutatásokkal jelentősen ki lett bővítve. PHYSICAL CHEMISTRY 2018, 14th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Organized by The Society of Physical Chemists of Serbia (SPCS), Belgrade, 24–28th September 2018.

Felhasznált irodalom:

- ADAMS D. M. (1974): *Inorganic Solids. An Introduction to Concept in Solid-State Structural Chemistry*, John Wiley & Sons, London, 145–157.
- BASU B. – DAS P. – BHUIYAN M. M. H – JHA, S. (2003): Microwave-assisted Suzuki coupling on KF-alumina surface synthesis of polyarils, *Tetrahedron Letters*, Vol. 44. No. 19. 3817–3820.
- BASU B. – DAS P. – DAS S. (2005): Transfer hydrogenation using recyclable polymer-supported formate (PSF): efficient and chemoselective reduction of nitroarenes, *Molecular Diversity*, Vol. 9. No. 4. 259–262.
- BASU B. – PAUL S. (2013): Solid-Phase Organic Synthesis and Catalysis: Some Recent Strategies Using Alumina, Silica, and Polyionic Resins, *Journal of Catalysts*, Hindawi Publishing Corporation, Kairo, ID 614829, 20.
- BRAUN T. (2010): Detonációs nanogyémántok titkosított felfedezése, *Magyar Tudomány*, 10, 1247–1252.
- BUDNIKOV P. P. – GINSZTLING A. M. (1968): Szilárd fázisú reakciók (az orosz eredeti címe: Реакции в смесях твердых веществ), Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 206–211, 339.

- CHATURVEDI S. – DAVE P.N. (2012): Nano-metal oxide: potential catalyst on thermal decomposition of ammonium perchlorate, *Journal of Experimental Nanoscience*, Vol. 7. No. 2. 205–231.
- D'HAENENS-JOHANSSON U. F. S. – MOE K. S. – JOHNSON P. – WONG S. Y. – LU R. – WANG W. (2014): Near-Colorless HPHT Synthetic Diamonds from AOTC Group. *Gems & Gemology*, Vol. 50. No. 1. 30–45.
- GOODENOUGH J.B. (1998): Jahn-Teller Phenomena in Solids, *Annual Review of Materials Science*, Vol. 28. 1–27.
- GUIBÉ-JAMPEL E. – G. ROUSSEAU G. (1987): Selectivity in the transesterification of esters by supported enzymes, *Tetrahedron Letters*, Vol.28. No. 31. 3563–3564.
- HANNAY N. B. (1975): Treatise on Solid State Chemistry, *The Chemical Structure of Solids*, Plenum Press, New York, London, Vol. 1., 202.
- HESLOP R. B. – JONES K. (1980): *Inorganic Chemistry. A Guide to Advanced Study*, Elsevier, Amsterdam
- JIN J. – HONG T. – WU J. (2017): Study on the Mechanism of Heterogeneous Catalysis (3) – The Catalysis of W, M, S and SiO₂ on Carbon Dissolving and Mechanism of Carbon Dissolving in the Iron – Graphite Compact, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, Vol. 5. 77–86.
- KAUPP G. – SCHMEYERS J. – BORG J. (2001): Waste-free solid-state synthesis with quantitative yield, *Chemosphere*, Vol. 43. No. 1. 55–61.
- KAUPP G. (2005): Organic Solid-State Reactions with 100% Yield. In *Organic Solid State Reactions Topics in Current Chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg, Vol. 254. 95–183.
- KELLER P. (1987): Synthesis of liquid-crystalline side-chain polyacrylates by solid-liquid phase-transfer catalysis without added solvent, *Macromolecules (ACS)*, Vol. 20. No. 2. 462–464.
- KIDWAI M. (2001): Dry media reactions. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 73. No. 1. 147–151.
- KIŠ E. E. – LOMIĆ G. A. – BOŠKOVIĆ G. C. – Marinković-Nedučin R. P. (1998): Accelerated Polymorphic Transformations of Alumina, *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 63. No. 2. 323–328.
- KISS E. E. – PUTANOV P. S. (2002): Catalytic Concept of Mineralizing Effects, *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol.75. No.1. 39–45.
- KISS E. E. – PUTANOV P. S. (2003): Influence of Transition Metal Ions on the Textural Properties of Alumina and Aluminosilicates, *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 79. No. 2. 325–331.
- KIURSKI J. S. – OBADOVIĆ D. Ž. – KIŠ E. E. – MARINKOVIĆ-NEDUČIN R. P. (2005): Electronic States of Mn (II) in the Kaolinite Nanostructure, *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol.84. No. 2. 359–366.

- KOMATSU K. (2005): The Mechanochemical Solid-State Reaction of Fullerenes. In *Organic Solid State Reactions* (pp. 185–206). *Topics in Current Chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg, Vol. 254. 185–206.
- LEVER A. B. P. (1968): *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam.
- LITSCHAUER L. (1909): "Tekhnologia", *Jó Szerencsét (Társadalmi, Műszaki, Bányászati és Kohászati Heti Szaklap)*, II. évfolyam, 22. szám, 369., február 28.
- LOUPY A. (1999): Solvent-free reactions, *Topics in Current Chemistry*, Vol. 206. 153–207.
- MARTIŠIUS T. – GIRAITIS R. (2003): Influence of copper oxide on mullite formation from kaolinite, *J. Matter. Chem.*, Vol. 13. 121–124.
- MATSUMOTO S. – SATO Y. – KAMO M. – SETAKA N. (1982): Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 21. No. 4. L183–L185.
- MERRIFIELD R. B. (1963): Solid Phase Peptide Synthesis. I. The Synthesis of a Tetrapeptide, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 85. No. 14. 2149–2154.
- MERRIFIELD R. B. (1964): Solid Phase Peptide Synthesis. II. The Synthesis of Bradykinin, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 86. No. 2. 304–305.
- MERRIFIELD R. B. (1964): Solid-Phase Peptide Synthesis. III. An Improved Synthesis of Bradykinin, *Biochemistry*, Vol. 3. No. 9. 1385–1390.
- MITCHEL A.R. (2008): Bruce Merrifield and solid – phase peptide synthesis: a historical assessment, *Biopolimers*, Vol. 90. No. 3. 175–184.
- OZAWA M. – TODA H. – KATO O. – SUZUKI S. (1996): Solid-State Behavior of Copper-Modified Alumina Toward Lean-Burn Exhaust NO Removal Catalyst, *Appl. Catal. B. Environ.*, Vol. 8. No. 2. 123–140.
- PAUL S. – BASU B. (2012): Highly selective synthesis of libraries of 1,2-disubstituted benzimidazoles using silica gel soaked with ferric sulfate, *Tetrahedron Letters*, Vol. 53. No. 32. 4130–4133.
- RAO Y. K. (1983): Catalysis in Extractive Metallurgy, *JOM (Journal of Metals)*, Vol.35. No. 7. 46–50.
- RÖMPP H. (1960): *Vegyészeti Lexikon*, 2. kötet, Műszaki Könyvkiadó, Budapest
- SEITZ S. – TURNBULL D. – EHRENREICH H. (Eds.) (1967): Solid State Physics. In *Advances in Research and Applications*, Academic Press, New York and London, 94.
- SHIMADA Y. – MUTSUKURA N. – MACHI Y. (1992): Synthesis of Diamond Using Fe Catalysts by RF Plasma Chemical Vapor Deposition Method, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 31. Part 1. Issue 6B. 1958–1963.

- SINGER F. – SINGER S. S. (1964): *Industrielle Keramik, Erster Band, Die Rohstoffe, Eigenschaften, Vorkommen, Gewinnung und Untersuchung*, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, New York
- SOLYMOSI F. – KRÍX E. (1962): Catalysis of solid phase reactions effect of doping of cupric oxide catalyst on the thermal decomposition and explosion of ammonium perchlorate, *Journal of Catalysis*, Vol. 1. No. 5. 468–480.
- SOLYMOSI F. – KRÍX N. (1962): Szilárd fázisú reakciók katalízise. A kálium-klorát termikus bomlása különböző fém-oxid katalizátorok jelenlétében, *Magyar Kémiai Folyóirat*, Vol. 68. No. 7. 283–289.
- SOLYMOSI F. – KRÍX N. (1962): Szilárd fázisú reakciók katalízise. A réz-oxid katalizátor elektromos szerkezetének hatása az ammónium-perklorát termikus bomlására és robbanására, *Magyar Kémiai Folyóirat*, Vol. 68. No.10. 454–461.
- SOLYMOSI F. – RÉVÉSZ L. (1962): Szilárd fázisú reakciók katalízise. Az ammónium-perklorát termikus bomlása vas-oxid jelenlétében, *Magyar Kémiai Folyóirat*, Vol. 68. No. 1. 255–262.
- SOLYMOSI F. – RÉVÉSZ L. (1963): Catalysis of Solid Phase Reactions Zinc Oxide Influenced Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie (ZAAC)*, Vol. 322. No. 1-2. 86–100.
- SOLYMOSI F. – RÉVÉSZ L. (1963): Szilárd fázisú reakciók katalízise. Az ammónium-perklorát cink-oxiddal katalizált bomlása, *Magyar Kémiai Folyóirat*, Vol. 69. No. 5. 210–217.
- SOLYMOSI F. (1967): Szilárd fázisú reakciók katalízise. Az ammónium-perklorát termikus bomlása és robbanása kadmium-oxid és magnézium-oxid jelenlétében, *Magyar Kémiai Folyóirat*, Vol. 73. No. 8. 358–365.
- SOLYMOSI F. (1967): Szilárd fázisú reakciók katalízise. Kadmium-, magnézium- és cink-perklorát hatása az ammónium-perklorát termikus stabilitására, *Magyar Kémiai Folyóirat*, Vol. 73. No. 8. 366–372.
- STARKS C. M. *et al.* (1994): *Phase-Transfer Catalysis*, Chapman & Hall, Inc.
- STRZELECKA H. – JALLABERT C. – VEBER M. – MALTHETE J. (1988): Synthese Efficace de Composés Aromatiques Polyalcoyles / Effective Synthesis of Polyalkoxylated Aromatic Compounds, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics*, Vol. 156. No. 1. 347–353.
- SUNG J. C. – LIN J. (2009): *Diamond Nanotechnology: Synthesis and Applications*, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapore
- TANAKA Y. – LUND J. A. (1988): Catalytic Effect of Carbonates in Iron – Graphite Compacts, *Powder Metallurgy*, Vol. 31. No. 1. 45–51.
- TÉTÉNYI P. – LÁZÁR K. – PAÁL Z. – SIMÁNDI, L. (2002): Katalízis – tudomány és technológia, *Magyar Tudomány*, Vol. 12. 1548–1556.

- TIKHOV S. F. *et al.* (2013): Catalytic combustion of brown coal particulates over ceramometal honeycomb catalyst, *Catalysis for Sustainable Energy - De Gryter*, 82–89.
- TODA F. (1995): Solid State Organic Chemistry: Efficient Reactions, Remarkable Yields, and Stereoselectivity, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 28. No. 12. 480–486.
- WODDY A. I. – HENDRY F. – NEEDHAM P. (Eds). (2012): Philosophy of Chemistry, In *Handbook of the Philosophy of Science*, Elsevier B.V., Amsterdam, Boston, 199–201.
- World Heritage Encyclopaedia, Rocket Propellant, World eBook Library, Article Id: WHEN 0030873089.
- WU Z. – YU Z. – ZHU W. – ZHOU P. (2001): Energy Saving and Pollution Reducing Effects of Coal Combustion Catalysts, *Tsinghua Science and Technology*, Vol. 6. No. 2. 156–159.
- YERDELEN K. O. (2012): Solvent-free supported and phase transferred catalyzed synthesis of benzaniline derivates using microvawe irradiation, *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, Vol. 3. No. 1. 126–129.
- YIN L. – LIEBSCHER J. (2007): Carbon-carbon coupling reactions catalyzed by heterogeneous palladium catalysts, *Chemical Reviews*, Vol. 107. No. 1. 133–173.
- ZARE K. – MALKESHI M. A. (2013): Effect of catalyst on growth of diamond by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Journal of Nanostructure Chemistry*, Vol. 3. No. 27. 1–5.