

Bírálat

Lónyi Ferenc: „Katalitikusan aktív centrumok zeolitokban: szerkezet és aktivitás”

című doktori értekezéséről

Lónyi Ferenc az utóbbi, közel két évtizedes kutató munkájának eredményeiről számol be értekezésében. A dolgozat alapjául szolgáló tevékenységét a MTA Természettudományi Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézet Környezetkémiai Kutatócsoportban folytatta. Ebben a nagy hagyományú intézményben (KKKI) szerencsére még folynak színvonalas katalízis kutatások, ebben az esetben a zeolit katalizátorok témakörében.

Jelölt a zeolit katalízis két területén végzett tevékenységéről számol be, az egyik az üzemanyag előállításban növekvő fontosságú alkán izomerizációs reakciók katalizátorainak, a másik a nitrogénoxidok metános szelektív redukciójára alkalmas katalizátoroknak a működéséről szól.

Mindezek alapján a jelölt témaválasztása, az egyenes láncú alkán szénhidrogének katalitikus izomerizációs átalakítása motorhajtóanyagok előállítására, illetve a NO_x tartalmú füstgázok ártalmatlanítása szelektív katalitikus redukcióval, célszerűen olcsó redukálószerrel (ammónia helyett metánnal), különösen időszerű. Bizonyos tekintetben előremutató is, hiszen olyan katalizátorok vizsgálatáról ad számot, amelyek a fenntartható fejlődésnek megfelelő eljárások megvalósításához szükségesek.

Az értekezésében Lónyi Ferenc két jól elkülönülő részben tárgyalja (i) a savas karakterű zeolit és Pt-zeolit izomerizáló katalizátorok működési módjával, aktív centrumaival kapcsolatos vizsgálatait, illetve (ii) a nitrogénoxidok metános szelektív redukciójában általa használt savas zeolitok, azok Co és In tartalmú származékainak aktív centrumairól és működési mechanizmusáról szerzett ismereteket.

A 24 közlemény anyagát kellett disszertációvá gyúrní, ami ebben az esetben nem volt egyszerű feladat. A cikkek, így a dolgozat is hatalmas mennyiségű kísérleti adat feldolgozásán alapul, ugyan ezeknek csak egy része van a dolgozatban bemutatva. Mégis a

bíráló számára, a mértéktartó terjedelem ellenére, a feldolgozása, megértése, ellenőrzése nem könnyű feladat.

A disszertáció 153, a tézisfüzet 11 oldal terjedelmű. Ebből 25 oldal a bevezetés és az irodalmi fejezet, 1 oldalas a célkitűzés, 13 oldalas a kísérleti rész, 103 oldalas az eredmények és értékelésük fejezet, 4 oldalas az összefoglalás és végül 6 oldalas, a 306 hivatkozást tartalmazó irodalomjegyzék.

A dolgozat három témakört tárgyal:

1. H-zeolitok savassága és katalitikus tulajdonságai a hexán átalakítási reakcióban.

Ebben a fejezetben a normál paraffinok izomerizációjára használatos savas zeolit katalizátorok újszerűen értelmezett savassága és aktivitása közötti összefüggéseket tárgyalja.

2. Bifunkciós /H-zeolit katalizátorok hidroizomerizációs aktivitása

Az előző fejezethez hasonlóan ebben a Pt-át is tartalmazó zeolitok működési mechanizmusát tárja fel, a szerkezet-aktivitás/szelektivitás összefüggések felderítésével és elemzésével.

3. Átmenetifém-zeolitok aktivitása a metános NO-SCR reakcióban

Ez a fejezet a dolgozat elkülönülő része, annyiban, hogy ebben a NO-SCR reakcióban aktív átmenetifém (Co, In) tartalmú zeolitok működésének magyarázatával foglalkozik.

A dolgozat irodalmi összefoglalója a megítélésem szerint az ebben a fejezetben citált 194 publikációhoz képest a kelletténél tömörebbre sikeredett. Az összesen idézett irodalmak (306) több, mint harmada az eredmények fejezetbe került. Mivel a dolgozat néhány tézise vitat egyes irodalomban elfogadott nézeteket, szívesen vettem volna ezek gyenge pontjainak részletesebb elemzését

Lónyi Ferenc munkájának egyik erőssége az az infrastruktúra, eszközök, műszerek, szoftverek, amiket felhasznált feladatai teljesítéséhez. Kiemelendő ezek közül a zeolitok savasságának mérésére szolgáló többféle módszer, adszorbátum alkalmazása, ezek alapvető érveket szolgáltatottak a bizonyítandó tételekhez, biztos alapot az irodalomban elterjedt és a jelölt által vitatott mechanizmusok alternatívájához.

A dolgozat általános megítéléséhez hozzátartozik az is, hogy hiányolom egyes részekben a kapott eredmények alapján felvethető katalizátorfejlesztési elképzeléseket. A jelölt évtizedes tapasztalatokkal és tudással rendelkezik a zeolitkémia és katalízis területén. Hacsak iparjogvédelmi akadályai nincsenek, akkor érdemes lenne a tudományos tézisekből következő fejlesztési lehetőségekről szót ejteni egy doktori dolgozatban.

A dolgozat szerkesztése megfelelő, az ábrák, táblázatok jól szolgálják a megértést, bár helyenként az ábrák felirata nagyon apró betűket tartalmaz. Számomra az eredmények és értékelésük fejezet egyes részei tagolatlanok voltak, mire a több oldalas bekezdés végére ért az olvasó, kezdhette előlről, hogy emlékezzen minden részletre, mert ezek nélkül a következtetések helyességét nem tudta megítélni. Több bekezdésre osztás, szövegkiemelés segített volna. Hasonlóképpen el lehetett volna helyezni a tézisek legfontosabb részeit kiemelve oda, ahol az igazolásuk szerepel.

A téziszűzetben felsorolt új tudományos eredményekről a következő a véleményem:

Az 1., 1.1, 1.1.1 és 1.1.2 téziseket elfogadom. Az 1.1.3 tézist nem tüntetném fel új tudományos eredménynek, ez a termodinamikai törvényszerűségekből adódik, ezekkel összhangban lévő megállapításnak tekinthető.

A 2. tézis első mondata evidencia a számomra. Az adott elv megvalósíthatósága erősen függ a reaktánstól, néha egyszerűbb a katalitikus vizsgálattal az aktivitás sorrendjét megállapítani, mint a sáverősséget mérni.

2.1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 téziseket elfogadom eredeti megfogalmazásukban. A 10, 10.1, 10.2, 10.3 téziseket kiemelten fontosnak tartom, mert ezek hordozzák a gyakorlat számára is fontos következtetéseket, új eredményeket.

A szelektív, katalitikus NO redukcióval kapcsolatos téziseket elfogadom. Hiányoltam, hogy ezekben nem jelent meg a dolgozat 140. oldalán, a 34. ábrán lévő mechanizmus javaslat, ami tömören összefoglalja a tézisekben szóban leírtak többségét. Itt jegyzem meg ezzel a mechanizmussal kapcsolatos egyetlen kételyemet, ami a kimutathatatlan nitrometán köztitermék feltételezését illeti. Ez a molekula adott körülmények között olyan rövid élettartamú lehet, hogy talán nem is képződik, egy másik, a katalizátor aktív centrumával kötésben lévő intermedier feltételezése feloldhatná ezt a dilemmát. Hozzáteszem, hogy nincs javaslatom, de jelölt biztosan tud ilyen feltételezést tenni.

Tételes megjegyzéseim:

1. A „téridő” kifejezés helyett a kontaktidő vagy tartózkodási idő használatát preferálom.
2. 18. oldal, a nagy légfelesleg nem egyértelműen jó az üzemanyag fogyasztás csökkentésére.
3. 35. oldal, a leírás szerint a katalizátor bemérés 10 és 500 mg között változott az aktivitástól függően. Ez az ötvenszeres faktor, ami a katalizátorágy hosszában jelent meg, a reaktor átmérő ugyanis azonos, 4 mm volt, nem változtatta meg a reaktor

működésének jellegét? Az áramlási viszonyok, visszakeveredés hogyan befolyásolhatták a mért konverzió értékeket?

4. 46. oldal, a H-USY erősen hibahelyes szerkezetére az IR mérések mellett még milyen bizonyíték van?
5. 50. oldal, a diffúziós hatások a H-MORD esetében, a kezdeti szakaszban miért nem és később miért befolyásolják az aktivitást?
6. 4. táblázat, a térszebesség változtatása milyen módon történt, a reakcióelegy betáplálási sebességének vagy a katalizátor bemérésnek a változtatásával?
7. 52. és 53. oldal, hasonló okfejtés szerepelt már az irodalmi részben.
8. 53. oldal, célszerű lenne a TPD csúcsmaximum hőmérséklete és az adszorpciós hő közötti arányosságot ismert összefüggéssel alátámasztani.
9. A 9. ábrán reakciósor, nem ciklus szerepel.
10. A 3. táblázatban a hexán adszorpció adatai valóban jobban korrelálnak az aktivitással, de még ez sem teljesen meggyőző.
11. 79. oldal, 2,2 metil bután helyett 2,2-dimetil bután lenne helyes.
12. 114. oldal, 3. bekezdés első mondata triviális.

A dolgozat és a téziszfüzet alapján megállapítható, hogy Lónyi Ferenc a PhD fokozat megszerzése óta színvonalas kutató munkát végzett, aminek legjelentősebb része a zeolit katalízis területéről származik.

Munkája során korszerű mérési és vizsgálati módszereket használt, kiemelendők a spektroszkópiai módszerek használatával elért új tudományos eredmények, amelyeket rangos tudományos folyóiratokban és konferenciákon publikált. Téziseinek döntő többségét elfogadtam, néhány megállapításával vitatkozom, de ez érthető, nem befolyásolja tudományos teljesítményének kedvező megítélését.

Összefoglalva a bírálatomban írtakat, Lónyi Ferenc doktori értekezését elfogadásra javaslom és a nyilvános vita kitűzését javaslom.

Budapest, 2017 01 23

Tungler Antal
az MTA doktora