

VÁLASZ

Dr. Erdőhelyi András, az MTA doktora bírálatára

Köszönetemet fejezem ki Erdőhelyi András professzor úrnak munkám alapos áttanulmányozásáért, gondolatébresztő kritikai észrevételeiért, valamint benyújtott disszertációmra vonatkozó, alapjában véve pozitív véleményéért. Bírálom megjegyzéseire, észrevételeire és kérdéseire az alábbiakban válaszolok:

- 1. Bíráló kifogásolja, hogy a különféle gyártótól származó zeolitokból készült származékokat nem mindig volt egyszerű azonosítani.*

Az értekezésben összefoglalt munkákban számos zeolit készítményt használtam, amelyek bemutatása egységes rendszerben nem volt egyszerű feladat. Az egyes fejezetekben az előállított anyagok felsorolásánál (2., 6., és 11. táblázat) az 1. illetve a 2. táblázatra visszautalva kívántam az egyes készítmények kiindulási anyagait megadni. A Kiindulási anyagokat legegyszerűbben az 1. táblázatban megadott Si/Al arányok alapján lehet azonosítani. Erre dolgozatban is felhívhattam volna az olvasó figyelmét. Sajnálom, hogy ez nem jutott eszembe.

- 2. Bíráló kifogásolja, hogy míg a H-zeolitok aktivitáscsökkenésének egyik okaként az aromás jellegű koks lerakódást említem, addig erre utaló konkrét kísérleti bizonyíték nem szerepel a dolgozatban.*

A H-zeolitok a várakozásnak megfelelően viszonylag gyorsan fáradtak a hexán átalakítási reakcióban. A fáradás a zeolittól függően 35-80 %-os aktivitásvesztést okozott 5- 80 perc üzemelési idő alatt. A savasság-aktivitás összefüggés leírásához, a gyors katalizátorfáradás miatt, a nulla üzemelési időre extrapolált konverzióból határoztuk meg a bimolekulás reakció látszólagos sebességi állandóját. A H-zeolitokra kapott fáradási görbéket a dolgozatban nem mutattam be, mivel úgy gondoltam, hogy ezeknek a dolgozat mondanivalója szempontjából nincs jelentőségük. A fáradás okát két különböző szerkezetű zeolitnál, a H-MOR és H-ZSM-5 zeolitnál, a [D7] közleményre hivatkozva csak érintőlegesen említettem. Érdeklődéssel csak annyit jegyeztem meg, hogy a fáradás sebessége és a hidrogénben szegény koks depozitum minősége a zeolit szerkezetétől függ. Az 1-dimenziós pórusrendszerű H-MOR katalizátor mikropórusainak belsejében polién-oligomerek alakulnak ki, míg a 3-dimenziós pórusrendszerű H-ZSM-5 katalizátor pórusain kívül, a zeolitkrisztallitok külső felületén poliaromás jellegű kokslerakódás képződik (49. oldal). A pórusokban lerakódó koks hatékonyabban mérgezi a pórusokban található aktív helyeket, mint a krisztallitok felületén lerakódó poliaromások.

- 3. Bíráló kritikával illeti a savasság és a katalitikus aktivitás közötti összefüggéseket tárgyaló fejezetet a nehéz követhetőség és a kísérleti eredmények rovására történő elméleti és irodalmi fejtegetések miatt.*

Bíráló kritikáját elfogadva elismerem, hogy H-zeolitok savassága és aktivitása közötti összefüggéseket tárgyaló rész a legösszetettebb, legnehezebben olvasható része a dolgozatnak. Ezen a kutatási területen évtizedek során hatalmas ismeretanyag halmozódott fel, amelyben azonban sok az egymásnak ellenmondó és kevésbé tisztázott állítás. A dolgozatban arra törekedtem, hogy saját eredményeim közül a leglényegesebbek részletes bemutatása mellett az eredményeket a korábbi ismeretek, nézetek tükrében értékeljem.

Nézeteim kellő megalapozáshoz szükségesnek véltem olykor hosszabb elméleti fejtegetésekbe bocsátkozni (lásd pl. a Bíráló által kifogásolt, unimolekulás és bimolekulás reakcióút viszonylag hosszú és részletes tárgyalását). El kell, hogy ismerjem, ezek a részek nem feltétlenül szolgálták a könnyebb érthetőséget.

4. *Bíráló kérdése a Pt/H-zeolit katalizátorokban a redukált platinának a zeolit savas OH-csoportjainak hatására bekövetkező reoxidációjára és a folyamat közben keletkező hidrogén kimutathatóságára vonatkozik.*

Hidrogén leadással járó visszaoxidálódást számos átmenetifém/H-zeolit rendszernél, pl. kisméretű Cu, Ag, vagy Pd fémklasztereket tartalmazó savas zeolitokon kimutattak (lásd pl. a dolgozatban hivatkozott [123, 250-252] közleményeket) és hasonló folyamat lejátszódására következtettek Pt/H-zeolit katalizátoron is ([249,252]). A reoxidációs folyamatban keletkező hidrogént Ag⁰/H-zeolit rendszernél egyértelműen ki lehetett mutatni (P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, H. K. Beyer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 73 (1977) 1755). Megjegyzem, hogy a zeolit savas OH-csoportjai és egy átmeneti fém között lejátszódó, a fém oxidációját eredményező folyamatot és az azt kísérő hidrogénfejlődést egy fémgőz (pl. Cd vagy Zn) és H-zeolit reagáltatásával egyszerűen igazolni tudtuk (lásd [D9] közleményt a disszertációban). A Pt(s)/Pt²⁺ pozitív standard elektródpotenciálja nem valószínűsíti, hogy H⁺ ionok elektronokat tudjanak a fémtől elvenni. Mégis Pt/H-zeolit rendszerek termodeszorpciós vizsgálatokkor viszonylag magas hőmérsékleten (>673 K) tapasztaltak hidrogénfejlődést, amit a hidroxilcsoportok oxidáló hatásával értelmeztek (lásd a [252] sz. hivatkozást a dolgozatban). Ismeretes, hogy a fémek redoxi potenciálja nemcsak a hőmérséklettől, hanem a részecskemérettől is függ. Rohamosan csökken a részecskeméret csökkenésével (lásd pl. a [252] és [253] sz. hivatkozásokat a dolgozatban). Hordozós katalizátoroknál a hordozó-fém kölcsönhatás is befolyásolja a fém elektronátadó tulajdonságát. Végeredményben a hidrogénes redukálással előállított, zeolitokban stabilizálódó néhány- (Pt_n⁰) vagy akár egyatomos (Pt⁰) platina képződményeket a savas hidroxilcsoportok könnyebben oxidálják, mint a nagyobb platina szemcséket. A dolgozatban tárgyalt Pt/H-zeolit rendszernél a reoxidációs folyamat lejátszódását a 13. ábrán bemutatott H₂-TPR mérések egyértelműen igazolják. Ugyanakkor a folyamatban keletkező hidrogént nem lehet kimutatni, mivel leszívás vagy inert gázzal végzett öblítés közben a redukáláshoz használt hidrogén gázzal együtt távozik a rendszerből, miközben a nagy diszperzitású, fémes állapotú Pt oxidálódása számottevő mértékben végbemegy.

5. *Bíráló kérdése arra vonatkozik, hogy míg az infravörös spektrumban 2090 – 2099 cm⁻¹-nél megjelenő karbonil sáv oxigén hatására lényegében eltűnik, addig a magasabb hullámszámnál megjelenő sávok intenzitása nem változik, holott ez utóbbi sávok is különböző oxidált Pt centrumokon adszorbeált szén-monoxidhoz rendelhetők.*

A kérdéses Pt⁺ centrumokról, amelyeken adszorbeált CO abszorpciós sávja 2090 – 2099 cm⁻¹-nél jelentkezik, kimutattuk, hogy [Pt-O-Pt]²⁺ képződmények viszonylag alacsony hőmérsékleten lejátszódó hidrogénes redukációjával képződhetnek (csak a kb. 523 K alatti hőmérséklettartományban lejátszódó redukció járt vízképződéssel). Ezeknek a képződményeknek a redukciója CO-val is végbemegy. A redukációs folyamatban Pt⁺ centrumpár kell, hogy keletkezzen. Valószínűsíthető, hogy centrum pár kell az O₂ molekula disszociálásához is, mely folyamat bevezeti az adszorbeált CO és a Pt⁺ pár oxidálódását CO₂-vé, illetve [Pt-O-Pt]²⁺ képződménnyé. Ez jól magyarázza a 2090 – 2099 cm⁻¹-es

karbonil sáv oxigén érzékenységét és azt, hogy az izolált Pt^+ centrumok és az ezeken adszorbeált CO oxigénnel nehezebben reagálnak. El kell azonban ismernem, hogy az érdekes megfigyelésnek az alaposabb megértése és bizonyítása még további vizsgálatokat igényel.

6. *Bíráló a Pt/H-zeolitok és a hidrogénező/dehidrogénező fémkomponenst nem tartalmazó H-zeolit minták hexán konverziós reakcióban mutatott aktivitásának az összehasonlítását hiányolja.*

A H-zeolitok aktivitását az 5.1. fejezetben, míg néhány Pt/H-zeolit katalizátor aktivitását az 5.2. fejezetben tárgyaltam. H-zeolitokon főleg krakk, kisebb mértékben izomerizációs termékek keletkeznek. Pt/H-zeolit katalizátorokon a fő reakció a hexán izomerizáció. A kétféle katalizátoron más reakciókörülmények között kellett végezni a vizsgálatokat, ezért kapott eredmények nehezen lettek volna összehasonlíthatók. A szakirodalomból azonban ismert, hogy egy H-zeolit és a megfelelő Pt/H-zeolit kezdeti alkánkonverziós aktivitása, azonos reakciókörülmények között, összemérhető. (Lásd pl. a dolgozatban a [88] számon hivatkozott összefoglaló munkában).

7. *Bíráló kérdése az NO szelektív katalitikus redukciójában használt katalizátorok aktivitásának esetleges időbeli változására vonatkozik.*

Ezekben a kísérletekben a katalizátorok aktivitása az alkalmazott reakciókörülmények között időben nem változott számottevően, működésük stabilis volt a reakcióban. Tapasztataink szerint akár néhány hetes vizsgálatsorozat után is egy korábbi paraméter együttes beállításával a korábbi eredményeket jól lehetett reprodukálni. Az egyes mérés sorozatokban a paraméterváltoztatás után, illetve a következő mérési pont felvétele előtt kb. fél órát vártunk a stacionárius állapot beállításához, ami a tömegspektrométer jeleinek stabilizálódásából egyértelműen megállapítható volt.

8. *Bíráló hiányolja, hogy pl. a használt katalizátor mintákon nem végeztünk XPS méréseket.*

Az MTA TTK-ban van XPS mérési lehetőség, amit ki is használtunk. A készülék leterheltsége miatt csak a legfontosabb minták vizsgálatára kerülhetett sor. A kiválasztott mintákon végzett mérések eredményei elegendőek voltak ahhoz, hogy a H_2 -TPR vizsgálatok eredményeiből levont következtetéseinket kielégítően alá tudjuk támasztani.

9. *Bíráló kritikai észrevétele, hogy a dolgozatban hivatkozott több, mint 300 közlemény jelentős része tíz évnél régebbi.*

Amint azt egy másik Bírálómnak adott válaszütemben kifejtettem, az értekezésemben foglalt, több évtizedes múltra visszatekintő kutatási területeken felhalmozódott legfontosabb ismeretek – különösen azok, melyek a H-zeolitok és a Pt/H-zeolitok szerkezeti és katalitikus tulajdonságaira vonatkoznak – nagyrészt 2000 előtt keletkeztek. Azoknak a szerzőknek a közleményeit tartottam etikusnak hivatkozni, akik az elsők voltak egy-egy fontos felismerés közzétételében. Természetesen a későbbiekben is jelentek meg ugyanabban a tárgykörben cikkek, azonban ezeknek az idézésétől, ha a meglévő ismereteket alapvetően nem változtatta meg, általában eltekintettem annak érdekében, hogy a dolgozat terjedelmét ésszerű határokon belül tudjam tartani. Azt azonban el kell ismernem, hogy néhány esetben – pl. a Bíráló által is kifogásolt, az NO bontására vonatkozó kitétel érvényességének

igazolásához – jobb lett volna legalább jelezni, hogy a megállapítás a mai napig érvényes, azaz érvényességét megkérdőjelező közlemény nem jelent meg.

10. *Bíráló véleménye szerint jó lett volna a dolgozatban arra is utalni, hogy a későbbi irodalmi eredmények mennyiben erősítették meg a kapott eredményeket.*

Az érintett tématerületeken megjelenő munkákat, amennyire lehetett, természetesen követtem, amint azt a dolgozat beadásakor az MTA Doktori Szabályzat szerint kitöltendő adatlapon megadott, ún. szövegkörnyezetre vonatkozó hivatkozások listájából is látható. Bíráló kérésére alábbiakban röviden ismertetem azokat a legfontosabb közleményeket, amelyek az adott tématerületen elért eredményeinket érdemben hivatkozzák, illetve megerősítik:

- H-zeolitok savassága és aktivitása közötti összefüggések: E. G. Derouane és munkatársai („The Acidity of Zeolites: Concepts, Measurements and Relations to Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity”, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 55 (2013) 454-515.) összefoglaló munkájukban a különféle zeolitok közötti általunk felállított saverősségi sorrendet, és az azzal megfelelő korrelációban lévő, hexán konverziós reakcióban meghatározott aktivitásokat (Brönsted-sav centrumok koncentrációjára vonatkoztatott látszólagos bimolekulás sebességi állandók) ismertetik. W. H. Luo és munkatársai (*J. Catal.* 320 (2014) 33-41.) munkájukban az általunk felállított saverősségi sorrendet figyelembe véve választanak megfelelő aktivitású és stabilitású zeolitot (H-ZSM-5) a kívánt reakcióhoz (levulinsav átalakítása pentánsavvá).
- Pt/H-zeolitok izomerizációs aktivitása: E. F. Iliopoulou és munkatársai (*Appl. Catal. B* 145 (2014) 177-186.) eredményeinkre hivatkozva tárgyalják az atomi eloszlású és fémklasterek formájában jelenlévő Pt szerepét a Pt/H-zeolitok izomerizációs aktivitásában és stabilitásában. Rámutatnak arra is, hogy az atomi eloszlású Pt részt vesz a reakció iniciálási lépésében lejátszódó karbéniumion képzésben. Wei Li és munkatársai (*Appl. Catal. A* 537 (2017) 59-65.) ugyancsak munkánkra hivatkozva, az általunk javasolt mechanizmussal megegyező módon írják fel az ionos Pt atomon lejátszódó alkán aktiválódást.
- Az NO szelektív katalitikus redukciója metánnal: J. A. Loiland és munkatársai (*J. Catal.* 325 (2015) 68-78.) munkánkra hivatkozva tárgyalja a H-ZSM-5 illetve Co-H-ZSM-5 katalizátoron a reakcióban kulcsfontosságú NO^+ képződmény kialakulását. L. Ren (*Journal of Chemistry*, Vol. 2014, Article ID 851605) korábbi munkáinkra hivatkozva hangsúlyozza, hogy a reakcióhoz két katalitikus funkció, nevezetesen az NO oxidációját katalizáló, valamint a nitrogén képződését elősegítő katalitikus funkció jelenléte szükséges a katalizátorban. D. Pietrogiaconi és munkatársai (*Catal. Today* 155 (2010) 192-198.) eredményeinkre hivatkozva és azokkal összhangban állapítják meg, hogy az NO^+ és a vele együtt képződő NO_3^- képződmények a reakcióban kulcsfontosságú szerepet betöltő felületi képződmények.

11. Bíráló hiányolja néhány nehezen hozzáférhető, de a dolgozat alapját képező közlemény csatolását.

Sajnos arra nem gondoltam, hogy a disszertáció alapjául megadott 24 közlemény közül néhány nem igazán hozzáférhető. Belátom, hogy ezeket valóban jobb lett volna a dolgozathoz csatolni annak ellenére, hogy ez a dolgozat beadásakor nem volt követelmény.

12. Bíráló néhány apróbb hibára hívja fel a figyelmet.

A dolgozatban minden igyekezetem ellenére sajnos maradt néhány apróbb hiba, kifogásolható szóhasználat, illetve talán a láthatóság rovására túlságosan lekicsinyített ábra, amelyek elkerülésére a jövőben még nagyobb gondot fogok fordítani.

Végül ismételten megköszönöm Erdőhelyi András professzor úr bírálói munkáját, pozitív véleményét és hozzájárulását dolgozatom nyilvános védésre bocsátásához.

Budapest, 2017. május 2.

Lónyi Ferenc