

VÁLASZ

Dr. Kaizer József, az MTA doktora bírálatára

Köszönetemet fejezem ki Kaizer József professzor úrnak munkám alapos áttanulmányozásáért, valamint a benyújtott dolgozat tartalmára és kivitelére vonatkozó elismerő szavaiért. Bírálom megjegyzéseire, észrevételeire és kérdéseire az alábbiakban válaszolok:

1. *Kritikai észrevételnek fogom fel Bíráló azon megjegyzését, miszerint a dolgozatban szereplő irodalmi hivatkozások (szám szerint 306) kb. kétharmada 2000 előtti.*

Az értekezésemben foglalt kutatási területek több évtizedes múltra tekintenek vissza, s ennek megfelelően a vonatkozó szakirodalom igen terjedelmes. A 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. Csak így tudtam a dolgozat terjedelmét ésszerű határokon belül tartani.

2. *Bíráló véleménye szerint a H-zeolit katalizátorok savassága és katalitikus aktivitása közötti összefüggéseket célszerű lett volna egy-két jól megszerkesztett ábra segítségével világosabban értelmezni.*

A dolgozatban leírtak alátámasztják azt a korábbi vélekedést, hogy zeolitkatalizátorok savassága és katalitikus tulajdonságai közötti összefüggések értelmezése nem egyszerű, mivel a savasság egyensúlyi termodinamikai jellemző, míg a katalitikus aktivitás egy összetett kinetikai jelenség. Kísérletet tettem a Pt/H-zeolit katalizátorok izomerizációs aktivitása, illetve az In- és/vagy Co-tartalmú zeolitok NO redukciós aktivitása mögötti okok szemléltetésére (Lásd a dolgozat 20. és 34. ábráját!). Egyelőre nem látom, hogyan lehetne a feltárt összefüggéseket ábrával szemléletesebbé tenni. Bíráló kritikáját elfogadom és gondolkodom a megoldáson.

3. *Bíráló a mérési adatok (TOF, konverzió, stb.) hibáinak megadását hiányolja a dolgozatból.*

Sajnos a mérési hiba megadása mérési eredmények ismertetésénél kimaradt a dolgozatból. Katalitikus méréseknél azt a gyakorlatot követjük, hogy paraméter változtatás(ok) után rendszerint a nap végén visszamérünk egy korábbi paraméteregyüttes mellett, illetve a következő nap az utoljára beállított paraméteregyüttes mellett megismétljük a mérést. A katalitikus eredmények (konverzió, szelektivitások) akkor elfogadhatók, ha az eltérés 5 %-on belüli. Amennyiben a katalizátor gyorsan fárad (mint pl. szükségszerűen a savas zeolitok a hexán átalakítási reakcióban), friss katalizátorral ismétljük meg a mérést, amíg az eredmények eltérése 5 % alatti (rendszerint 2-3 mérés elegendőnek bizonyult).

4. *Bíráló kérdése arra vonatkozik, hogy a hexánadszorpciós méréseken kívül végeztünk-e kísérleteket más, eltérő szénatomszámú normál-, illetve izo-alkánokkal is, illetve milyen összefüggések várhatók a szénatomszám változtatásával.*

Más normál- vagy izo-alkánnal nem végeztünk adszorpciós kísérletet. A várható eltérések az IR adatokban irodalmi ismeretek alapján egyszerűen megjósolhatók. A savcentrumhoz tartozó OH-sáv eltolódásának mértéke a savcentrum sűrűsége mellett az alkalmazott bázis protonaffinitásától függ: minél bázikusabb az adszorbeálódó molekula, annál nagyobb az eltolódás. Az alkánok protonaffinitása a szénatomszám növekedésével növekszik (pl. metán: 544 kJ/mol, propán: 626 kJ/mol, hexán: 665 kJ/mol (*webbook.nist.gov* adatbázisból)). Ebből kifolyólag az eltolódás mértéke hexánnál kisebb szénatomszámú alkánra kisebb, míg nagyobb szénatomszámúra nagyobb lenne. Ezzel összhangban az alkánok relatív reaktivitása a szénatomszámmal rendszerint növekszik (*Catalysis Reviews* 43 (2001) 85-146).

5. *Az előző kérdéssel összefüggő kérdés, hogy történtek-e kontroll-kísérletek alkénnel.*

Igen, kísérleteket végeztünk 1-hexénnel is. A kísérletek eredményeit a disszertációban nem mutattam be részletesen (lásd a [D7] hivatkozást). Egy alkén protonaffinitása lényegesen nagyobb, mint a vele azonos szénatomszámú alkáné (hexán: 665 kJ/mol, 1-hexén: 805 kJ/mol (*webbook.nist.gov* adatbázisból)), ezért a savcentrumhoz tartozó OH-sáv eltolódása is lényegesen nagyobb kell, hogy legyen az IR spektrumon, mint az azonos szénatomszámú alkánnal. Valóban, pl. H-ZSM-5 zeoliton $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ eltolódást figyeltünk meg 1-hexénnel, míg hexánnal azonos körülmények között az eltolódás mértéke 144 cm^{-1} ([D7] közlemény a disszertációban). Ezzel összhangban a katalizátorok nagyobb aktivitást mutatnak az alkének átalakításában, mint az alkánokéban (*Catalysis Reviews* 43 (2001) 85-146).

6. *Bíráló kérdése arra vonatkozik, hogy a savas zeolitkatalizátorokon lejátszódó hexán átalakulási reakcióban keletkező krakk- és izomerizációs termékek aránya hogyan változik az üzemelési idő függvényében, és ezek alapján milyen következtetések vonhatók le a vizsgált katalizátorok szelektivitására nézve.*

A különböző zeolitkatalizátorokon 5 perc üzemelési idő után kapott katalitikus mérési eredményeket a 4. táblázatban mutattam be annak demonstrálására, hogy a termékeloszlások alapján az alkalmazott reakciókörülmények között a bimolekulás reakcióút dominál. A H-zeolitok azonban viszonylag gyorsan fáradnak a reakcióban, ezért a savasság-aktivitás összefüggés feltárásához a nulla üzemelési időre extrapolált konverziókat határoztuk meg, majd azok felhasználásával a bimolekulás látszólagos sebességi állandókat (lásd 49. oldalon). Az üzemelési idő függvényében bekövetkező szelektivitásváltozást az egyszerűség kedvéért az értekezésben nem tárgyaltam, mivel erre a mondandómat tekintve nem volt szükség. Bíráló azonban lényeges kérdést vet fel, ezért a vizsgált katalizátorok fáradásával bekövetkező szelektivitásváltozását (a krakk és izomerizációs termékek arányának változását) az alábbi táblázatban mutatom be. A táblázatban a H-zeolitok azonosak a disszertáció 4. táblázatában (51. oldal) megadottakkal.

Üzemelési idő, min	H-ZSM-5	H-MOR	H- β	H,Na-Y	H-USY
	Krakk és izomerizációs termékek molaránya				
5	6,01	2,43	1,38	0,37	0,73
80	4,44	1,41	0,80	0,33	0,44

A katalizátorok fáradásával (zeolittól függően 35-80 %-os az aktivitásvesztés) a krakkolási aktivitás nagyobb mértékben csökken, mint az izomerizációs aktivitás. Mindkét reakciót

karbéniumionos mechanizmussal írjuk le. A reakciók közös, aktivált közti terméke a karbéniumion. A karbéniumion élettartama annál hosszabb, minél erősebb Brönsted-sav konjugált bázisához koordinálódik. A hosszabb élettartam a krakkolódás lejárásának kedvez. A láncfolyamat része az olefinképződés (lánczáródás, β -hasadás). Mellékreakciókban polimer, telítetlen karbéniumion, gyűrűs vegyület és, végeredményben, hidrogénben szegény depozitum (koks) képződik. A legerősebb savcentrumokon a krakkolódás mellett a dezaktiválódást kiváltó koks képződés is gyorsabb, mint a kevésbé erős sav helyeken. Ez a legerősebb savcentrumok gyorsabb dezaktiválódását okozza, mint amilyen gyorsan a gyengébben savas helyek dezaktiválódnak. Ez az oka annak, hogy a krakkolódás időben inkább visszaszorul, mint az izomerizálódás.

7. Bíráló kérdése az NO szelektív katalitikus reakciójában keletkező termékelegy analiziséhez alkalmazott tömegspektrometriás mennyiség meghatározás megbízhatóságára vonatkozik.

A méréshez használt tömegspektrométer (VG ProLab típusú tömegspektrométer, Thermo Fisher Scientific) kifejezetten áramló gázelegyek folyamatos on-line mintázására és analizisére szolgáló készülék, amelyhez egy gyártó által kifejlesztett kvantitatív analízis szoftver (GasWorks) tartozik. A méréshez a készüléket ismert összetételű kalibráló gázokkal minden egyes reaktánsra és termékre kalibráltuk. A szoftver az egyes komponensek koncentrációját, fragmentumképét, a detektor érzékenységét és a detektorjel linearitását figyelembe véve megbízhatóan számítja ki az egyes komponensek koncentrációját a reaktorból vagy a DRIFTS reaktor cellából kilépő gázelegyben. A módszer nagy előnye – pl. a gázkromatográfiás analízissel szemben – hogy a koncentráció viszonyokat a termékelegyben közel valós időben és folyamatosan követi, ami a tranziens kísérleteknél elengedhetetlen (lásd az egyes reaktánsok koncentrációjának hirtelen megváltoztatásával végzett kísérleteket az NO szelektív katalitikus redukciójának tanulmányozásánál az 5.3.1.4. fejezetben).

8. Bíráló kérdése az NO szelektív katalitikus redukciójához használt aktív fém (Co, In) kiválasztási szempontjaira vonatkozik, illetve arra, hogy a redoxipotenciál értékek figyelembevételével tervezhetők-e a katalitikus rendszerek.

A metánnal, mint redukálószerrel végzett, szelektív katalitikus NO redukcióban számos hordozós fémkatalizátort kipróbáltak, azonban csak néhány fém bizonyult számottevően aktívnak, mint pl. a Co, Pt, Pd, Mn, Ni, Ga, és In, illetve ezek bizonyos kombinációi. (Sajnálom, hogy a dolgozatban valóban tévesen soroltam az indiumot az átmeneti fémek közé, ami valójában másodfajú fém (az angol szakirodalomban post-transition metal.)) A Co- és az In katalizátor a leggyakrabban tanulmányozott NO redukciós katalizátorok közé tartozik. A felhalmozódott jelentős ismeretanyag ellenére a reakció mechanizmusának bizonyos fontos részleteiről ismereteink hiányosak voltak. A Co és In aktív katalizátor komponens kiválasztásánál az vezérelt, hogy az előnyös katalizátorok hatásmechanizmusát alaposabban megértsük. A mechanizmus megértése még hatékonyabb katalizátorok tervezéséhez és előállításához járulhat hozzá.

Bíráló felvetésével egyetértve valóban lényeges kérdés, hogy a redoxi centrumként bevitt fémek redoxipotenciáljai ismeretében tervezhetővé válhat-e a katalitikus rendszerünk. Sajnos azonban jelenlegi ismereteink alapján nem értjük, hogy miért éppen a fentiekben felsorolt elemek bizonyultak aktívnek, és ugyanígy a redoxipotenciáljuk és aktivitásuk

között sem sikerült ez idáig nyilvánvaló összefüggést kimutatni. Ennek egyik oka lehet, hogy a redoxipotenciál tömbi fázisra vonatkozik, míg a zeolithordozós katalizátorokban az aktív komponensek lényegében atomi eloszlásban vannak jelen. Mivel a redoxipotenciál bizonyos mérethatár alatt a fémklaszter méretével rohamosan csökken (lásd pl. a [252] és [253] sz. hivatkozásokat a dolgozatban), jelenleg nem ismert, hogy az zeolitban atomi eloszlásban jelenlévő aktív komponensnél milyen redoxipotenciállal kellene számolnunk.

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

Budapest, 2017. május 2.

Lónyi Ferenc