

Opponensi vélemény

Lónyi Ferenc „Katalitikusan aktív centrumok zeolitokban : szerkezet és aktivitás” című
Akadémiai Doktori értekezéséről

Lónyi Ferenc doktori értekezésében, mint azt a mű címe is jelzi lényegében a zeolitok aktív savcentrumait vizsgálta és három különböző reakcióban keresett összefüggést a katalizátor sajátságai és a katalitikus aktivitás között. A disszertáció hagyományos szerkezetűnek mondható, mely szerint a bevezetés és az irodalmi áttekintés után, az alkalmazott kísérleti módszereket ismerteti, ezt követi az elért eredmények bemutatása. Az értekezés 153 oldal terjedelmű, mely tartalmazza a 34 ábrát, az irodalomjegyzéket és a disszertáció alapját képező közlemények felsorolását is, melyek többsége rangos, referált, nemzetközi folyóiratokban jelentek meg. Emiatt a bírálónak elviekben nem is lehetne kifogása a már egyszer opponált munkákkal kapcsolatban, de összességében nézve az értekezést, merülnek fel kérdések, megjegyzések.

A rövid bevezetést követő irodalmi áttekintésben tárgyalja a zeolitok felületén kialakuló savas, illetve redoxi centrumok fajtáit. Részletesen beszél a zeolitok savasságáról, a savcentrumokról, ezek vizsgálati módszereiről, valamint a savasság és az aktivitás közötti összefüggésről. Ezt követően a fémcentrumot, túlnyomórészt Pt-t, tartalmazó zeolit katalizátoroknak a parafinok izomerizációjában kifejtett hatását tárgyalja, majd az NO-nak CH₄-nal lejátszódó szelektív katalitikus redukciójának irodalmát foglalja össze, átmenetifém-ionokat is tartalmazó zeolit katalizátorokon.

A Kísérleti részben először a használt zeolitokat gyűjti össze egy táblázatban, megadva a gyártót, a Si/Al arányt és az összetételt. A dolgozat további részében nem mindig egyszerű azonosítani, hogy mikor melyik gyártmányt használta, mert az említett hat különböző zeolitot 20 különböző forrásból szerezte be, illetve állították elő. Sok esetben a Si/Al arány alapján visszakereshető, hogy melyik mintáról van szó, de több esetben ezt az adatot nem találtam. A zeolitokat savasságát NH₃ TPD-vel, ioncsere kapacitással, N₂ és hexán adszorpcióval mérte, a zeolitokba/tzeolitokra bevitt/rávitt átmeneti fémeket, túlnyomórészt platinát, és az NO redukciójához használt In-ot és Co-ot tartalmazó katalizátorokat, H₂ kemisorpcióval, hőmérséklet programozott oxidációval (TPO) és redukcióval (TPR), CO adszorpcióval és XPS-sel jellemezte. A minták katalitikus sajátságait a hexán konverziójában, és az NO szelektív katalitikus redukciójában vizsgálta. Az alkalmazott módszerek elégségesek a

zeolitok jellemző paramétereinek meghatározására és ezáltal a fő célkitűzés, az aktív centrumok és az aktivitás közötti összefüggés feltérképezéséhez.

Az eredmények ismertetése és értékelése tematikailag a fenti felosztást követi. Először a zeolitok savasságának meghatározását tárgyalja. Külön kiemelném az OH sávok eltolódásának értelmezését nitrogén és hexán adszorpció hatására.

A H-zeolitok aktivitása a hexán konverziójára című fejezet mutatja meg igazán, hogy az aktivitás hányféle paramétertől függ. Megemlíti, hogy a katalizátorok aktivitása időben gyorsan csökken, de ennek mértéke alapvetően a zeolitok sajátosságaitól függnék. Az aktivitás csökkenés egyik okaként az aromás jellegű kokszt lerakódást említi, de konkrét kísérleti bizonyítékot nem mutat és a megadott hivatkozás sajnos egy konferencia kötetében található [D7].

Megállapítja, hogy erős bázis adszorpciójával meghatározott látszólagos sűrűség nincs összhangban a hexán konverziójában mutatott aktivitással. A savasság és a katalitikus aktivitás közötti összefüggések című alfejezetben hosszan és részletesen tárgyalja az unimolekulás és a bimolekulás reakciók mechanizmusának lehetőségeit. Ez a fejezet túl hosszú, nehezen követhető, többszöri átolvasás után is nehéz kihámozni mi az, amit a jelölt állít, és mi az ami a mások által leírt eredményeken alapul. Úgy érzem, a kísérleti eredményei elsikkadnak az elméleti és az irodalmi fejtegetések mellett. Általánosságban is mondhatom, hogy a közleményeiben leírt kísérleti eredményekből viszonylag keveset említ a disszertációban és elképzeléseit sokszor elméleti fejtegetésekkel támasztja alá, holott több esetben egy kísérleti bizonyíték meggyőzőbb lett volna. A tézisekben röviden, egyértelműen megfogalmazott eredmények a dolgozat olvasása közben sokszor elvesznek, tömörebb fogalmazás élvezhetőbbé és könnyebben érthetővé tette volna az értekezést.

Az 5.2.1.2. fejezetben a Pt/zeolit minták hőmérséklet programozott redukcióját tárgyalja és megállapítja, hogy a hidrogénfogyás közel azonos függetlenül attól, hogy a mintákat előzetesen oxidálták-e vagy redukálták. Ezt az eredményt a redukált Pt-nak a zeolit savas OH csoportjainak hatására bekövetkező reoxidációjával magyarázta. A tézisekben egyértelműen leszögezi, hogy e folyamat során hidrogén keletkezik (7. tézispont), míg az értekezésben csak feltételezi ezt (85. oldal 39. egyenlet), erre vonatkozó kísérleti bizonyítékot nem találtam. Kérdésem, hogy ezt a jelenséget ki tudták-e mutatni más módszerrel, vagy találtak-e hasonló változást az irodalomban.

Részletesen vizsgálta a Pt/zeolit mintákon a CO adszorpcióját infravörös spektroszkópiával. Érdekes megfigyeléseket tett a különböző formák kialakulásával kapcsolatban. Kérdésem, hogy minek tulajdonítja, hogy míg a $2090 - 2099 \text{ cm}^{-1}$ -nél lévő elnyelés intenzitása oxigén hatására jelentősen lecsökken, a magasabb hullámszámnál megjelenő sávok gyakorlatilag változatlanok maradtak, holott ezeket különböző oxidált Pt centrumokhoz rendeli?

Külön fejezetben tárgyalja a hexán konverzióját különböző zeoliton és Pt/zeolit katalizátoron. Az utóbbi vizsgálatoknál nem említi a fém mentes minták aktivitását és nem hasonlította össze a két fajta katalizátor aktivitását és a termékösszetételt. Érdekes lehetne egy ilyen összevetés, figyelembe véve a katalizátorok jellemző paramétereiben bekövetkező változásokat.

A 22 - 24. ábrákon az NO és CH₄ konverzióját mutatja be a hőmérséklet függvényében az NO szelektív katalitikus redukciójában. A 22. ábra ábrajegyzékében részletesen megadja a kísérlet körülményeit, de az nem egyértelmű, hogy a katalizátorok aktivitása időben hogyan változik és a bemutatott adatokat a kezdeti sebességekből számolták, vagy az állandó aktivitású szakaszon mért értékeket vették figyelembe.

A fentiek ellenére ezt a fejezetet tartom a legsikerültebbnek részletesen és világosan tárgyalja a DRIFT-MS mérések eredményeit. Sajnos, hogy XPS méréseket a redukált és a használt minták esetében nem végeztek, de ez valószínű objektív körülményeknek tudható be, azaz nem volt erre lehetőségük.

A dolgozatban több mint 300 közleményre hivatkozik. Ez mindenképpen széleskörű irodalmi tájékozottságra utal. Megjegyzem azonban, hogy ezek túlnyomó többsége 10 évnél régebbi. Jól jellemzi a fentieket, hogy például a 18. oldalon az NO_x bontására vonatkozóan azt a megállapítást teszi, hogy bár ez a folyamat termodinamikailag kedvező, de kinetikailag erősen gátolt és az ipar számára elfogadhatóan hatékony katalizátort eddig még nem találtak. Ez így rendjén is lenne, de a hivatkozott közlemények közel 20 éve jelentek meg. Hiányolom, hogy az elért eredményeit nem vetette össze a legújabb adatokkal. 2010 utáni közleményt csak elvétve találtam a hivatkozások között. Az még érthető, hogy az irodalmi előzmények tárgyalásánál a munka megkezdéséig publikált eredményeket foglalja össze, de az értékeléseknél, érzésem szerint szükséges lett volna utalni arra, hogy a későbbiekben mennyire erősítették meg a kapott eredményeit. Ezt azért is érzem fontosnak, mert a disszertációban, az adott témában, az elmúlt közel 20 évben megjelentetett közleményeinek eredményeit foglalta össze és jelentősebb számú hivatkozást csak egy 2001-ben és egy 2007-

ben közölt dolgozatára, az előbbire 198-t, míg az utóbbira 36-t, kapott. Kérem a jelöltet válaszában röviden térjen ki arra, hogy eredményeit, a reakciókra vonatkozó elképzeléseit az utóbbi években közölt publikációkban milyen mértékben erősítik meg, illetve cáfolják, azaz a korábbi dolgozatai mennyire állták ki az idők próbáját. Például megállapítja, hogy a korábbiakban leginkább elfogadott bifunkciós mechanizmus, mely az alkánok Pt-H zeoliton való átalakulását írja le nem teljesen valóságos, azonban az elképzelést alátámasztó hivatkozások mind sokkal korábbiak, mint az általa írt közlemények [D5, D7]. Kijelenti, hogy a Pt/H-zeolitokon lejátszódó alkán átalakulás leírására egy új mechanizmust dolgozott ki, de hogy ezt a tudományos közélet milyen mértékben fogadta el vagy vitázott e az elképzeléssel arról nincs szó.

Szerencsés lett volna, ha a jelölt egy mellékletben bemutatta volna a disszertáció alapját képező közleményeket, mert több hivatkozott saját munka konferencia kiadványokban vagy periodikákban pl. *Studies in Surface Science and Catalysis*, jelent meg.

Néhány apróbb megjegyzés

Gyakran használta az érintkeztetük kifejezést. Például „oldattal érintkeztettük” (28. oldal), vagy „a katalizátort a hexán reaktánsal érintkeztetésbe hoztuk” (49 oldal) ezek helyett én az oldattal kezeltük, vagy oldattal impregnáltuk, vagy oldatban szuszpendáltuk kifejezéseket, vagy hexánt adszorbeáltattunk fordulatot használtam volna.

Néhány esetben az ábrák túl kicsik (pl. 21, 26 ábrák), így a feliratok már nehezen olvashatók.

A mérőszám és a mértékegység között hol hagyott üres helyet, hol nem pl. a 36. oldalon.

A fentiekben megfogalmazott kérdések, észrevételek és kritikai megjegyzések nem csökkentik a disszertáció érényeit, beleértve az értekezés gondos megjelenítését, szép kivitelezését. A disszertációban bemutatott eredmények, a személyes, a hazai és a nemzetközi tudományos közéletben szerzett tapasztalatok alapján kijelentem, hogy a jelölt munkássága és eredményei megfelelnek azon követelményeknek, amelyeket egy doktori értekezéssel szemben támasztani lehet. A tézisekben megfogalmazott eredményeket elfogadom és az értekezést nyilvános vitára alkalmasnak tartom.

Szeged, 2017. február 27.

Erdőhelyi András
az MTA Doktora