

Miskolci Egyetem

Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola

Doktori Iskola vezetője: Prof. Dr. Mertinger Valéria



Anilinszintézisre alkalmas katalizátorok fejlesztése

Disszertáció

Készítette: Prekob Ádám, okleveles anyag- és vegyészmérnök

Konzulensek: Dr. Viskolcz Béla, egyetemi tanár

Dr. Vanyorek László, egyetemi docens

Miskolc, 2024

Doi:

Témavezetői ajánlás

Prekob Ádám anyagmérnök hallgatót 2015. év I. szemeszterének ideje alatt volt szerencsém megismerni, azzal a kéréssel kerestem fel, hogy szeretne tanszékünkön kutatási feladatokba bekapcsolódni. Több innovatív ötlete is volt az önálló kutatási tevékenység elindításához, ezekből több olyan, a nanoszerkezetű anyagok világához kapcsolódó elképzelése is volt, amely tökéletesen illeszkedett tanszéken folyó kutatási témákhoz. Érdeklődési körének megfelelően a nanoszerkezetű katalizátorok fejlesztésével és tesztelésével kezdett el foglalkozni. Elsajátította a heterogén katalízis elméleti alapjait, valamint azokat a laboratóriumi gyakorlatokat, amelyekkel az elmúlt évek során hatékony kutatómunkát tudott végezni. Ádám megtanulta azoknak a műszereknek a biztonságos kezelését, mind elméleti és mind pedig gyakorlati téren, amelyekkel szép eredményeket tudott felmutatni. Jól ért az infravörös spektroszkópiához, termogravimetriai analízishez, szorptometriához, ezeket a módszereket felhasználja az általa előállított termékek jellemzésére, ezekkel találkozhatunk az általa publikált folyóirat cikkekben, és konferencia előadásokon. Szerzője 12, társszerzője 15 rangos folyóiratban megjelent publikációnak, jelenleg 104-es impakt faktorral rendelkezik és több mint 180 hivatkozása van a Google Scholar alapján. Hazai és nemzetközi konferenciákon számolt be kutatási eredményeiről poszterek vagy előadások formájában. 2019-ben Új Nemzeti Kiválósági Ösztöndíjat, 2020-ban Kooperatív Doktori Ösztöndíjat nyert, amelyeket azóta sikeresen teljesített. 2023-ban ismételtelen elnyerte az ÚNKP ösztöndíjat. A laboratóriumban otthonosan mozog, gyakorlatias és innovatív hozzáállásával bármilyen rábízott feladatot el tud végezni. Az eddig elért eredményei, valamint munkamorálja és innovatív szemléletmódja, amely kibontakozott az elmúlt, közel kilenc év alatt, egyértelműen alátámasztja azt, hogy feltétlenül alkalmas a kutatói pályára. A disszertációban bemutatott munka színvonalas és eredményekben gazdag doktori kutatói tevékenységet támaszt alá, ennek alapján is alkalmasnak tartom Ádámot a PhD fokozat megszerzésére.

Dr. Vanyorek László

Tartalom

Rövidítésjegyzék	1
1. Bevezetés	2
Célkitűzés	2
2. Irodalomkutatás	4
2.1. A katalizátorok és jelentőségük.....	4
2.2. A szén alapú hordozók ismertetése	7
2.3. A szén nanocsövek ismertetése és a nitrogéndópolás jelentősége	9
2.3.1. A szén nanocsövek előállítási módjai	12
2.3.2. A szén nanocsövek tulajdonságai és felhasználása.....	13
2.4. A szénhabok előállítása és jellemzői.....	15
2.5. A fém-oxid alapú hordozók.....	16
2.6. Katalizátorok előállításának lehetőségei	19
2.7. A nitrobenzol katalitikus hidrogénezésének mechanizmusa.....	20
2.8. A nitrobenzol hidrogénezésére alkalmazott katalizátorok	23
2.9. Szabadalmak nitrobenzol katalitikus hidrogénezésének ipari megvalósítására	27
3. Kísérleti rész.....	29
3.1. Felhasznált anyagok	29
3.2. Vizsgálati módszerek	30
3.2.1. Szorptometria.....	30
3.2.2. Röntgendiffrakció (X-ray Diffraction - XRD).....	30
3.2.3. Transzmissziós elektronmikroszkópia (Transmission electron microscopy - TEM)	31
3.2.4. Röntgen-fotoelektron spektroszkópia (X-ray photoelectron spectroscopy - XPS)	32
3.2.5. Gázkromatográfia (Gas chromatography – GC).....	32
3.2.6. Induktív-csatolású plazma optikai emissziós spektrometria (Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy - ICP-OES)	33
3.2.7. Termogravimetriai analízis	33
3.2.8. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (Fourier-transformation infrared spectroscopy – FTIR)	34
3.2.9. Zéta potenciál analízis (Zeta potential Analysis).....	34
3.3. A katalizátorhordozók előállítása	35
3.3.1. A szén nanocsöves hordozók előállítása.....	35
3.3.2. A szénhab hordozó előállítása	35

3.3.3. Mágnesezhető szén alapú hordozók előállítása	36
3.3.5. A katalizátorok tesztelése nitrobenzol katalitikus hidrogénezésében.....	37
4. Eredmények	39
4.1. A Pd/Norit katalizátor jellemzése	39
4.1.2. A Pd nanorészecskékkel borított Norit katalizátor jellemzése	41
4.1.3. A Pd/Norit katalizátor katalitikus eredményei.....	42
4.2. A Pd/MWCNT katalizátor jellemzése.....	44
4.2.1. Az MWCNT katalizátorhordozó jellemzése.....	44
4.2.2. A Pd nanorészecskékkel borított MWCNT katalizátor jellemzése.....	46
4.2.3. A Pd/MWCNT katalizátor katalitikus eredményei.....	47
4.3. A Pd/BCNT katalizátor jellemzése	49
4.3.1. A BCNT hordozó jellemzése	49
4.3.2. A Pd nanorészecskékkel borított BCNT katalizátor jellemzése	51
4.3.3. A Pd/BCNT katalizátor katalitikus eredményei	53
4.4. Pd/CSA katalizátor jellemzése	55
4.4.1. A CSA hordozó jellemzése	55
4.4.2. A Pd nanorészecskékkel borított katalizátor jellemzése	58
4.4.3. A Pd/CSA katalizátor katalitikus eredményei	59
4.5. Mágnesezhető szén alapú hidrogénező katalizátorok	62
4.5.1. A Pd/NiFe ₂ O ₄ /BCNT katalizátor jellemzése	62
4.5.1.1. A NiFe ₂ O ₄ /BCNT hordozó jellemzése	63
4.5.1.2. A Pd nanorészecskékkel borított NiFe ₂ O ₄ /BCNT katalizátor jellemzése	64
4.5.1.3. A Pd/NiFe ₂ O ₄ -BCNT katalizátor katalitikus eredményei	66
4.5.2. A Pd/NiFe ₂ O ₄ -CSA katalizátor jellemzése	68
Összefoglalás	74
Summary.....	76
Új tudományos eredmények	78
Köszönetnyilvánítás	82
Publikációs tevékenység.....	83
Felhasznált irodalom	89

Rövidítésjegyzék

Hordozók és előállítás:

- MWCNT – Multi-walled Carbon Nanotubes – többfalú szén nanocsövek
- BCNT – Bamboo-like Carbon Nanotubes – bambusz szerkezetű szén nanocsövek
- CSA – Carbon Snake Activated – aktivált szénkígyó
- CCVD – Catalytic Chemical Vapour Deposition – katalitikus kémiai gőzfázisú bontás

Vizsgálati módszerek:

- XRD – X-ray Diffraction – röntgendiffrakció
- TEM – Transmission Electron Microscopy – transzmissziós elektronmikroszkópia
- P90 - Részecskék méreteloszlását jellemző érték, amelynél a részecskék 90%-a kisebb átmérőjű
- SEM – Scanning Electron Microscopy – pásztázó elektronmikroszkópia
- XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy – röntgen-fotoelektron spektroszkópia
- GC – Gas Chromatography – gáz kromatográfia
- ICP-OES - Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy - Induktív-csatolású plazma optikai emissziós spektrometria
- TG – Thermogravimetry – termogravimetria
- FTIR - Fourier-transformation X-ray spectroscopy - Fourier-transformation X-ray spectroscopy

Hidrogénezés:

- AN – anilin
- NB – nitrobenzol
- X_{NB} – nitrobenzolkonverzió
- Y_{AN} - anilinhozam

1. Bevezetés

Az anilin (AN) egy szerves, gyűrűs aminvegyület, amelynek jelentős ipari felhasználása van. Legfőbb felhasználási területei a festékgyártás, gyógyszer- és műanyaggyártás, gumigyártás, illetve robbanószerkelet előállítás. Ipari mennyiségben elsősorban nitrobenzol (NB) katalitikus hidrogénezésével állítják elő, az előállításához elsősorban palládium, platina, és nikkel katalizátorokat alkalmaznak, jellemzően alumínium-oxid vagy aktív szén hordozón. A szénalapú hordozók a legelterjedtebb katalizátorhordozók közé tartoznak, mivel nagymennyiségben állnak rendelkezésre, továbbá szerkezetük jól alakítható az igények szerint. Leggyakrabban különböző aktív szeneket használnak, mivel nagy fajlagos felületük és jól szabályozható porozitásuk van, amelyek a legfontosabb hordozótulajdonságok közé tartoznak katalitikus felhasználás során. Számos esetben azonban a katalitikusan aktív fém részecskék jelentős része nem, vagy nehezen hozzáférhető helyeken alakulnak ki a reaktánsok számára, amely negatívan befolyásolja a reakciót sebesség és termékhozam szempontjából is. Ennek a megoldására létrehozhatunk különböző nagy szabályossággal rendelkező hordozót, ezáltal befolyásolhatjuk az aktív fém részecskéinek méretét, eloszlását, a fém-hordozó kölcsönhatás erősségét, illetve a termékszelektivitást is. A szén tulajdonságainak befolyásolására az egyik legígéretesebb lehetőség a dópolás. Dópolás során különböző heteroatomokat (nitrogén, bór, foszfor, kén stb.) építhetünk be a szén szerkezetébe, ezáltal befolyásolhatjuk a hordozó mikroszerkezetét, illetve a fizikai és kémiai tulajdonságait is. A dópolás legegyszerűbb módja az in-situ dópolás, ebben az esetben olyan szénforrást bontunk el termikusan a hordozó előállításához, amely tartalmazza a kívánt heteroatomot. A dópolás különösen hasznos lehet katalitikus folyamatokban is, ugyanis a heteroatomok lehetővé teszik a katalitikusan aktív fémrészecskék erős, stabil megkötését, továbbá elektrondonorként is részt vehetnek a katalitikus reakcióban, amely bizonyítottan fokozza a katalizátor hatékonyságát. A szénalapú hordozók legnagyobb hátránya az elválasztás, amelyet az esetek döntő többségében szűrővel valósítanak meg, ami egy drága és körülményes folyamat az ipari megvalósításban.

Célkitűzés

Kutatómunkám során nitrobenzol katalitikus hidrogénezésére alkalmas új és hatékonyabb katalizátorok fejlesztését tűztem ki célul. Az elsődleges céloom olyan alternatív katalizátorhordozók előállítása, amelyek a legelterjedtebb aktív szén hordozóktól előnyösebb tulajdonságokkal

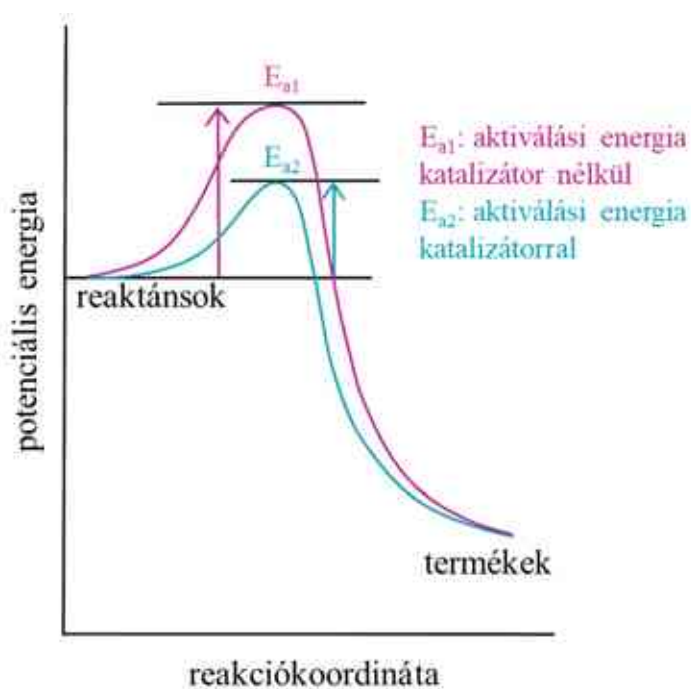
rendelkeznek. Ennek eléréséhez speciális szerkezetű szeneket állítok elő, anyagvizsgálati módszerekkel jellemeztem őket, majd palládiumrészecskékkel a felületükön vizsgáltam nitrobenzol hidrogénezésében. Referenciamintaként egy a kereskedelemben kapható „Norit” márkanevű hordozóból 5 m/m%-os elméleti Pd tartalmú katalizátort készítettem és teszteltem. A fejlesztés során előállított katalizátorok esetében azonos módszerrel szintén 5 m/m%-os elméleti Pd tartalmat alakítottam ki. A leghatékonyabb katalizátoron kísérleteket tervezek végezni az egyszerű visszanyerés megvalósítására, mivel a szénhordozós katalizátorok jellemzően nehezen elválaszthatók a folyadékközegtől, ugyanis stabil szuszpenziót képeznek a folyadékközeggel, így a termékkel is. Ennek érdekében olyan szénalapú katalizátort tervezek előállítani, amelynek felületén mágneses nanorészecskéket alakítok ki, ezáltal mágneses tér alkalmazásával gyorsan és hatékonyan elválaszthatók lesznek.

Munkám során a PhD képzés alatt előállított több mint 20 szén alapú katalizátorból összesen ötöt mutatok be, amelyeken egy-egy problémának a megoldásán dolgoztam. Kitűzött céljaim között szerepelt az anyagtranszport javítása a katalizátor és a reaktánsok között, a fajlagos felület növelése, fém-hordozó kölcsönhatás vizsgálata (fémleomosódás mértéke mechanikai igénybevétel hatására), illetve a katalizátor visszanyerésének a javítása.

2. Irodalomkutatás

2.1. A katalizátorok és jelentőségük

Napjainkban számos olyan kémiai reakció ismert, amely önmagától nem, csak nagy energiabefektetés hatására játszódik le. Mivel ez gyakran nem kivitelezhető vagy nem gazdaságos, ezért a reakciókban katalizátorokat alkalmaznak. A katalizátorok segítségével alacsonyabb aktiválási energiájú (E_a) reakcióutat nyithatunk meg, így lényegesen alacsonyabb energia befektetése is elégségesé válik (1. ábra).



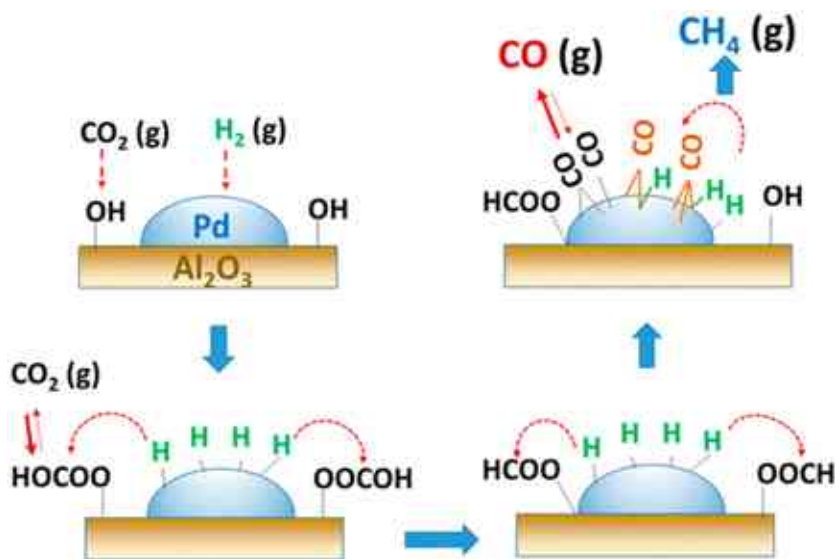
1. ábra: A katalitikus reakciók sematikus ábrája [1]

Megkülönböztetünk homogén és heterogén katalízist: homogén katalízis esetében a katalizátor és a reaktánsok azonos fázisban, míg heterogén esetében különböző fázisban vannak. Katalitikus reakcióban a reakciósebesség meghatározó paramétere, hogy a reaktánsok mekkora gyakorisággal érintkeznek egymással, ezért a homogén katalízis jellemzően lényegesen hatékonyabb, hiszen molekuláris szinten képesek reakcióban lépni. Ennek ellenére a heterogén katalízis az elterjedtebb, mivel a legtöbb esetben a katalizátor eltávolítása homogén esetben nem, vagy csak körülményesen valósítható meg.

Heterogén katalitikus folyamatokban a katalizátor jellemzően szilárd, a reaktánsok pedig gáz, vagy folyadék fázisúak. A folyamat első lépéseként a reaktánsok a katalizátor felületéhez diffundálnak, majd felületi adszorpció következik be. Heterogén katalízisnél jellemzően kétféle modellel írjuk le a szorpciós lépéseket:

- A leggyakoribb mechanizmus a Langmuir–Hinshelwood féle modell, miszerint a két reagens molekulái kemisorpciót szenvednek a katalizátor felületén, majd egymással aktivált komplexet képeznek. A következő lépésben kiindulási reagensek komplexe a termékek aktivált komplexévé alakul, majd a komplex kemisorbeált termékekké esik szét. A termékek ezután deszorbeálódnak a felületről (2. ábra) [2].

- A másik széleskörben elfogadott modell az Eley–Rideal mechanizmus, amely során csak az egyik reaktáns kötődik a katalitikusan aktív felülethez, a másik reaktáns molekulája pedig adszorpció nélkül alakít ki terméket vele, majd a késztermék elhagyja a felületet [3].

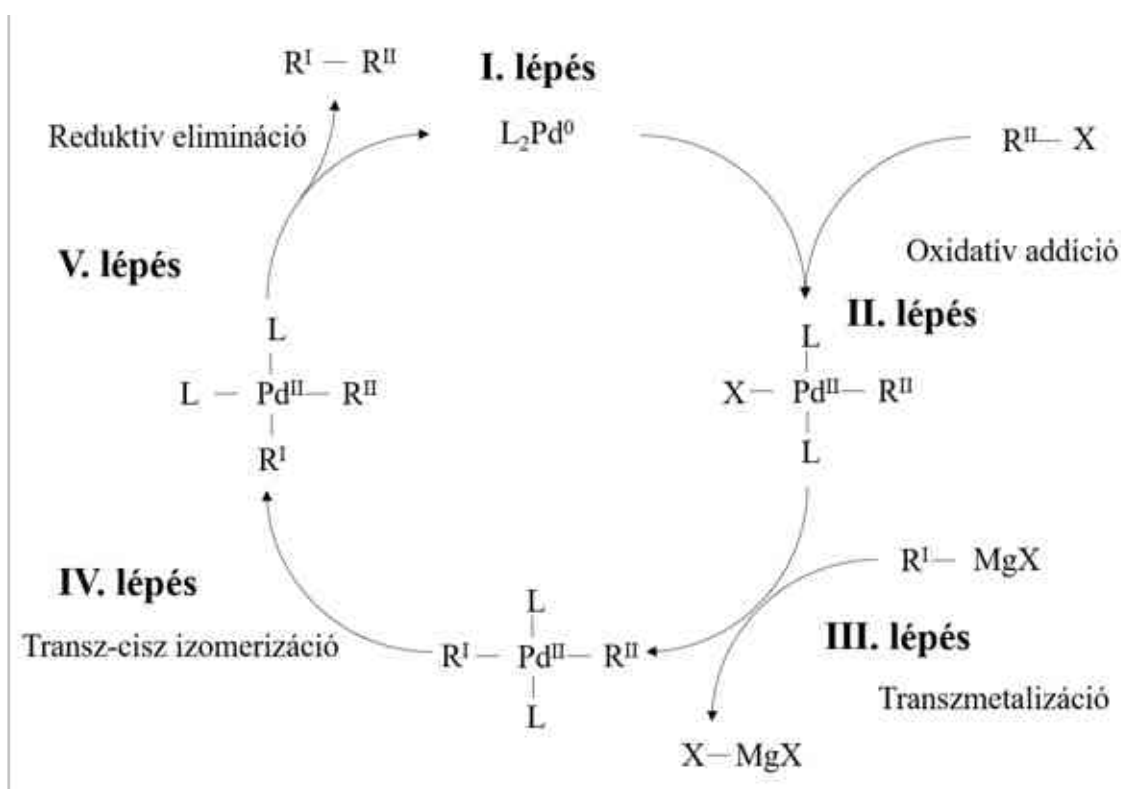


2. ábra: A hidrogénezési reakciók sematikus ábrája szén-dioxid hidrogénezése esetén [4]

Gyakorlati szempontból a heterogén katalízis legnagyobb előnye, hogy a katalizátor jellemzően szilárd fázisú, ezért mechanikai elválasztással (szűrés, ülepítés, mágneses tér stb.) elválasztható. A szilárd fázisú katalizátorok alap esetben egy hordozóból és a felületén lévő katalitikusan aktív fémből állnak. Rendelkezniük kell számos, a katalízis szempontjából fontos tulajdonsággal, mint a nagy fajlagos felület, a mechanikai stabilitás, a jó hővezetés, illetve a jó adszorpciós képesség és a termékszelektivitás. Ezek a tulajdonságok szoros összefüggésben és szinergikus hatást gyakorolnak a katalitikusan aktív fémre.

A katalizátorfémek leggyakrabban elemi állapotú átmenetifémek (esetenként fém-oxidok), azok közül is általában különböző nemes- (Pd, Pt, Rh, Ir, Au, Ru stb.) vagy egyéb- (Ni, Co, Cu,

Zn, Mn stb.) fémek. Ezek közül hidrogénezési reakciókban kiemelkedő szerepe van a palládiumnak, amely Pd^0 és Pd^{2+} oxidációs számokkal vesz részt elsősorban a folyamatokban. Ennek elsődleges oka, hogy a két oxidációs állapota között alacsony energiagáttal rendelkezik, ezért könnyen képes komplexet képezni a reaktánsokkal, majd visszaalakul elemi formába. A Pd továbbá kivételt képez a Madelung szabály alól, ezért eltérő elektronhéj felépülési sorrenddel rendelkezik, ugyanis nem a szabálynak megfelelő $4d^8; 5s^2$ elektronkonfigurációt alakítja ki, hanem az 5s pályáról alacsonyabb energiaállapot elérése érdekében a két elektront a 4d pályára küldi át és megszünteti az s pályát ($5s^0; 4d^{10}$) [5]. Katalitikus reakciók során a Pd gyakran Pd^{2+} ion formájában vesz részt a reakcióban, ekkor azonban az $4d^7; 5s^1$ szerkezetet veszi fel. Az említett elektronkonfiguráció lehetővé teszi a Pd számára 4 koordinációs kötés kialakítását, ezért gyakran alkalmazzák elsősorban szerverskémiail kapcsolási reakciókban, ahol a reaktánsok komplexet képeznek a palládiummal koordinációs kötések keresztül, a felületen reagálnak egymással, majd a termék távozik a Pd felületéről (3. ábra).



3. ábra: A Kumada féle keresztkapcsolási reakció [6]

Bár a katalizátorfém felelős elsősorban a katalizátor nagy hatékonyságáért, kulcsfontosságú a megfelelő hordozó megválasztása is. A hordozó nagymértékben fokozhatja az aktív fém hatékonyságát, illetve stabilizálja a részecskéket [7]. Legfontosabb jellemzője a fajlagos felület, amely nagysága meghatározza a reakciópartnerek számára elérhető felület nagyságát. Mivel a

nagyobb fajlagos felület rendszerint nagyobb katalizátorhatékonyságot eredményez, fontos a hordozó anyagának a megfelelő megválasztása.

Hordozók szempontjából a két leggyakrabban alkalmazott anyagcsoport a fém-oxidok [8,9], illetve a szén különböző formái [10–12]. A fém-oxidok jellemzően a felhasználás szempontjából olyan praktikus tulajdonságokkal rendelkeznek, mint a könnyű kezelhetőség, elválaszthatóság, magas hőstabilitás, ugyanakkor számos esetben számoltak be az aktív fémre gyakorolt szinergikus hatásukról is [13–15]. Az esetek döntő többségében azonban, kiváltképp a redukációs folyamatokban a szén hordozós, azon belül jellemzően a speciálisabb szerkezetű szénformák, mint a szén nanocső, vagy szénhab hordozós katalizátorok mutatják a legjobb eredményeket a kiindulási anyag konverzióját tekintve [16].

2.2. A szén alapú hordozók ismertetése

A szén alapú katalizátorokat már évtizedek óta számos területen alkalmazzák, amelynek oka, hogy jellemzően nagy (több száz m^2/g) fajlagos felülettel [17] és kémiai inertséggel [18] rendelkeznek, illetve erős fém-hordozó kölcsönhatás kialakítására képesek a felületi funkciók csoportoknak köszönhetően, amely a katalizátor stabilitását és a fémrészecskék diszperzitását segíti elő [19]. Előnyös tulajdonságuk továbbá, hogy oxidálószerekkel a felületük módosítható, további, funkciók csoportok alakíthatók ki, amelyek növelik a fém-hordozó kölcsönhatás erősségét, amely elsősorban a katalitikusan aktív fém homogén eloszlásában és kis részecskeméretében nyilvánul meg [20]. Az egyenletes fémeloszlás és a kis átlagos részecskeméret pedig nagymértékben megnöveli a kiindulási anyag konverzióját, a reakciósebességet, és a termékszelektivitást. További előnyös tulajdonságai a nagy fajlagos felület mellett a kémiai inertség, mechanikai stabilitás és hogy költséghatékony előállítással rendelkezik [21]. Előállítása számos anyagból történhet, mivel szinte bármilyen szénforrás alkalmas lehet rá az inert atmoszférában történő karbonizálását követően, aktivátorok jelenlétében, amelyekkel eltávolíthatók a különböző szennyezők (pl.: alkoholok, savak, aldehidek stb.), ezáltal nagy fajlagos felület biztosítható [22–26]. Pórusméretei és fajlagos felülete jól szabályozható. Yalçın és kutatócsoportja rizshéj karbonizálásával és aktiválásával állított elő különböző porozitású aktív szeneket [27]. A kísérleteik során a karbonizálás előtt a szénforrást különböző koncentrációjú cink-klorid oldatokkal impregnálták, amely az aktivátor szerepét látta el, majd a karbonizálást követően megvizsgálták az aktív szenek porozitását és fajlagos felületét. Méréseik alapján 10 $\text{m}/\text{m}\%$ ZnCl_2 hozzáadásával 200 m^2/g fajlagos felületű aktív szén helyett 480 m^2/g felületű állítható elő. Megállapították továbbá, hogy a 0-5 $\text{m}/\text{m}\%$ -os ZnCl_2 oldattal impregnált minták mikropórusos, a

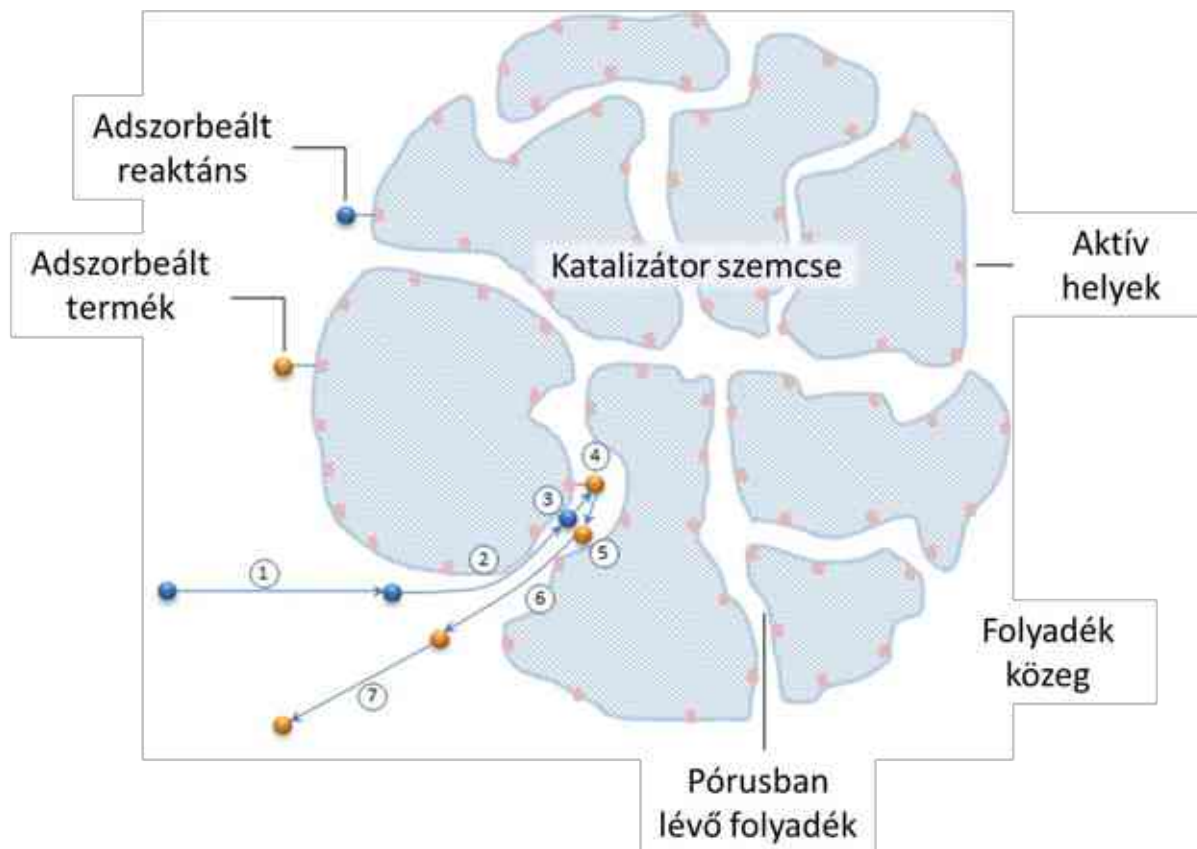
10 m/m%-os pedig mezopórusos szerkezettel rendelkeztek. A cink-klorid aktivátor hatását oly módon fejti ki, hogy vízelvonó hatása miatt reakcióba lép a vízzel és savas kémhatást alakít ki. A sav jelenléte hatékonyan távolítja el a szennyezőket, ezzel növelve a hordozó fajlagos felületét [28].

Az ipari folyamatok során gyakran alkalmazott aktív szén alapú katalizátoroknál azonban léteznek előnyösebb tulajdonságokkal rendelkező szén alapú hordozók is, mint például a szén nanocsövek vagy a különböző szénhab struktúrák. A hatékonyságbéli különbség elsősorban a hordozók porozitásával, illetve annak hiányával magyarázható. Az aktívszénre jellemző, hogy mikro-, mezo-, illetve makropórusokkal egyaránt rendelkezik, melyek együtt több 1000 m²/g fajlagos felületet is biztosíthatnak a katalizátor számára (1. táblázat).

1. táblázat: A pórusok csoportosítása méret szerint az IUPAC Gold Book alapján [29]

Pórus méretcsoportja	Pórus átmérője (nm)
mikropórus	$d < 2$
mezopórus	$2 < d < 50$
makropórus	$50 < d$

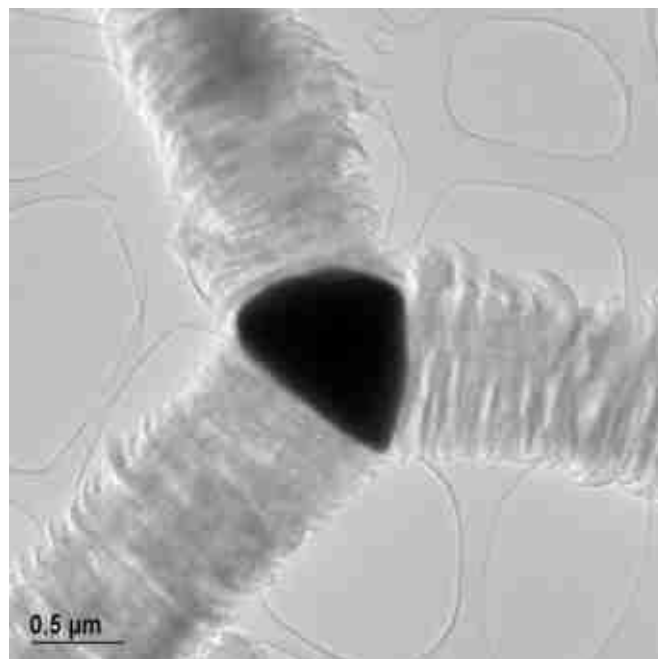
Egy átlagos aktív szén pórusainak akár több mint 95%-át mikropórusok (2 nm-nél kisebb) pórusok teszik ki, amelyek azonban egy katalitikus folyamat során az anyagtranszportra, és ezáltal a reakció sebességére is negatívan hatnak [27]. A mikropórusos helyett előnyösebb a mezopórusos rendszer, ahol a katalitikusan aktív fémrészecskék könnyen hozzáférhető helyen alakulnak ki a reaktánsok számára, ezzel gyorsítva a katalitikus reakció szorpciós lépéseit. Ennek a legfőbb oka, hogy az adszorpció először a pórusokban zajlik le, a külső felület csak ezután telítődik, így reaktánsok diffúziója a pórusokba hosszabbá teszi a folyamatot [30] (4. ábra). A szén nanocsövek, grafén vagy az egyéb elsősorban mezopórusos szénformák a fentiekben részletezett okok miatt, potenciális katalizátorhordozók.



4. ábra: A heterogén katalízis lépései: 1) A reaktánsok diffúziója a katalizátorhoz, 2) A reaktánsok diffúziója a pórusokba, 3) A reaktánsok adszorpciója az aktív helyeken, 4) A reaktánsok reakciója, 5) A termék deszorpciója az aktív helyekről, 6) A termék diffúziója a pórusokból, 7) A termék diffúziója a folyadék közegbe [31]

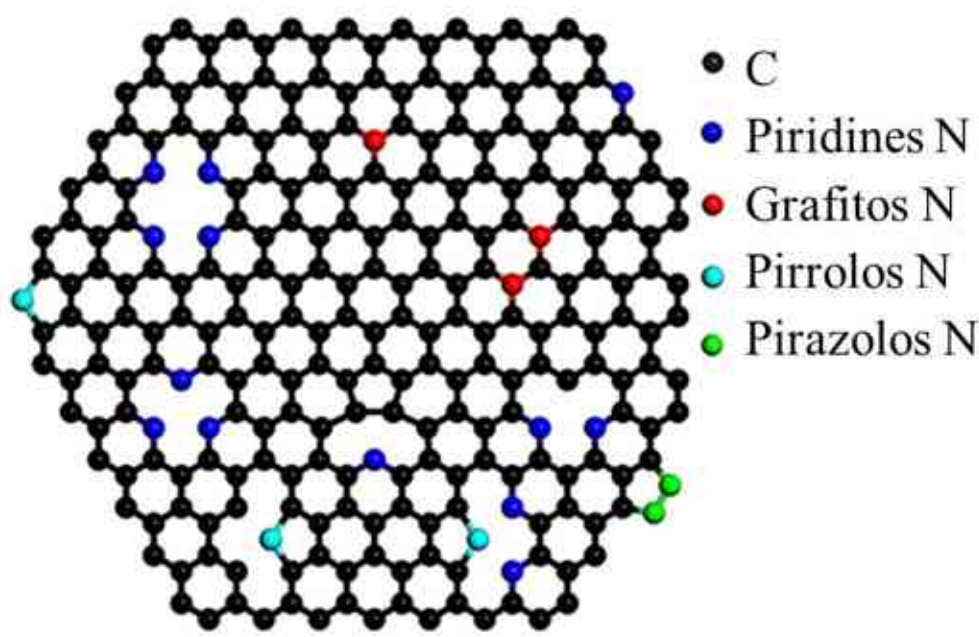
2.3. A szén nanocsövek ismertetése és a nitrogéndópolás jelentősége

A szén nanocsövek szén atomokból felépülő csőszerű szénformák, amelyek egy szabályos gráfén réteg feltekert formájához hasonlíthatók. Megkülönböztethetünk egyfalú és többfalú szén nanocsöveket, melyek csupán a szén rétegek számában térnek el egymástól, illetve különböző speciális szerkezetű nanocsöveket is, mint a bambusz, a halszálka, a polip, vagy éppen az Y alakú (5. ábra) [32].



5. ábra: „Polip” szerkezetű szén nanocső [33]

A különleges szerkezetű nanocsövek a szabályos szén struktúrák deformálásával érhetők el, melynek legegyszerűbb módja a szén atomtól eltérő méretű heteroatomok beépítése. A bambuszos szerkezet nitrogén atomok beépítésével érhető el, in-situ vagy ex-situ dópolás segítségével [34]. A nitrogénatom elhelyezkedése a szerkezetben lehet grafitos, pirrolos, piridines, illetve pirrazolos (6. ábra). Grafitos nitrogénről beszélünk, ha a nitrogén atom 3 szén atommal alakít ki kovalens kötést, ekkor a nitrogén átveszi egy szén atom helyét a hexagonális rácsban. Pirrolos és piridines esetében a nitrogén két szén atommal alakít ki kötést, előbbi esetben öt-, utóbbi esetben hatszögű szénrácsba épül be [35]. Ezekben az esetekben az eltérő atomrádiusz, illetve elektronegativitás miatt a nitrogén atom közelében vakanciák alakulnak ki, amelyek a szabályos szerkezet torzulását idézik elő (a torzult szerkezet a bambusz növény felépítéséhez hasonlít, innen az elnevezés). Ez a jelenség adszorpciós szempontból, és ezáltal katalitikus szempontból is előnyös, mivel a hibahelyek közelében egy, vagy akár több nitrogén atom képes kötést kialakítani az adszorbeálódó részecskével. Katalitikusan aktív részecskék megkötésekor így nagyobb katalizátorstabilitás, továbbá nagyobb reakciósebesség, konverzió, és termékszelektivitás érhető el [36–44]. Kutatók azt is bizonyították, hogy a nitrogén dópoltszén nanocsövek a kisebb fajlagos felület ellenére is nagyobb hatékonyságot mutatnak nitrovegyületek hidrogénezésében mind konverzió, mind szelektivitás terén, amelyet a különleges fém-hordozó kölcsönhatásnak tulajdonítottak [45–47].



6. ábra: A nitrogéndópolt szenek nitrogénatomjainak jellemző beépülési formái [48]

A nitrogéndópolás mellett, hogy erősebb kölcsönhatás kialakítását segíti elő a katalizátorfém és a hordozó között, további előnyös hatásokat is kifejt a katalitikus reakcióra. Az egyik ilyen hatás a kisebb katalitikusan aktív fémrészecskék kialakulása [49]. Az irodalomban olvasható publikációk alapján számos esetben tulajdonították a jelenséget a nitrogéndópolásnak [50–52], ugyanakkor több publikáció beszámol arról is, hogy a beépült nitrogén nem befolyásolta a részecskeméretet [53–56]. A kisebb részecskeméret esetén a katalizátor hatékonysága jelentősen nőtt. A nitrogénatomok másik fontos hatása, hogy képesek elektrondonor szerepet betölteni, miszerint elektronokat küldenek a hordozó felületére, ahol a feldúsult negatív töltések erős kötőhelyeket biztosítanak a katalizátorfémek pozitív töltésű ionjai (pl.: Pd^{2+}) számára [53].

Ombaka kutatócsoportja a piridines és pirrolos nitrogénbeépülés hatását vizsgálta nitro-vegyületek hidrogénezésében [36]. Eredményeik alapján nagyobb reakciósebesség, konverzió és szelektivitás érhető el, amennyiben a katalizátorhordozó szerkezetében a piridines beépülési forma található meg nagyobb mennyiségben. Ennek alátámasztására kiszámították a HOMO és LUMO pályák közti energiakülönbséget Pd^0 és Pd^{2+} ionnal alkotott komplexekben piridines és pirrolos N-donor ligandumokkal is és megállapították, hogy a piridines nitrogénnel kisebb energiakülönbség számítható, tehát ez a komplex reaktívabb és ezáltal hatékonyabb katalizátorteljesítményt segít elő.

Chesnokov kutatócsoportja kvantumkémiai számításokat végzett (sűrűségfüggő módszer – DFT) Pd atomok kötési energiájának számítására az atom és piridines nitrogén között [37]. Megállapították, hogy a palládium atom akkor lesz a legstabilabb, ha egyszerre több piridines nitrogénnel alakíthat ki kötést. A számításokhoz a Quantum-Espresso szoftvercsomagot használták.

2.3.1. A szén nanocsövek előállításai módjai

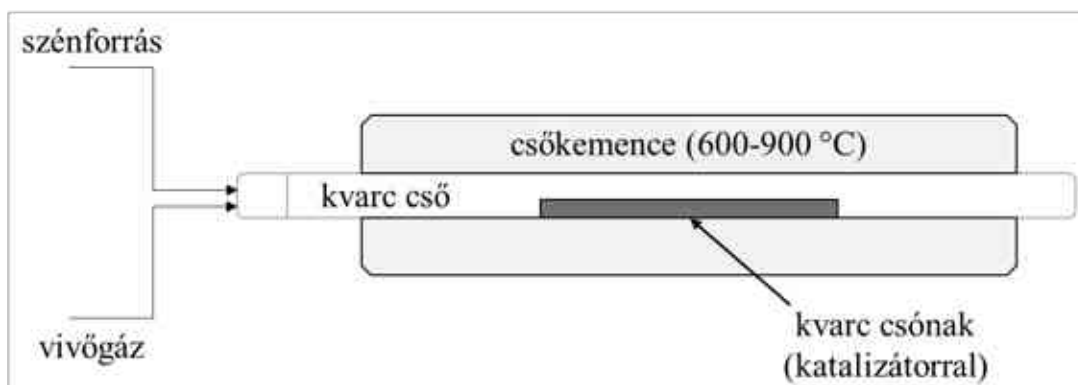
A Szén nanocsövek előállításának módjai közül jellemzően három módszert különböztetünk meg:

1. Elektromos kisüléses módszer: A berendezés egy grafit anóddal van ellátva, amelyet elpárologtatunk, a termék a katód felületén válik le. A termék minősége és mennyisége a grafit elektrod tisztaságával, illetve összetételével befolyásolható. A folyamat inert atmoszféra alatt történik, az elektródokat a szinterelődés elkerülése végett folyamatos hűtésnek vetik alá [57]. Kutatók szerint a módszer akár nagy mennyiségű szén nanocső előállítására is képes lehet, továbbá a megfelelő fémtartalmú target megválasztásával a keletkező szén nanocső típusuk aránya is befolyásolható. A módszer során többnyire csak többfalú szén nanocsövek és fullerének keletkeznek, egyfalú szén nanocsövek csak kis mennyiségben [58].

2. Lézer ablációs módszer: A módszer alkalmazása során egy nagy energiájú lézer segítségével, előmelegített grafit targetet párologtatnak el, majd egy hűtött kamrában kondenzáltatják le a terméket. A keletkező szén nanocsövek mellett korom és amorf szén is megtalálható. A keletkező termékek mennyiségének arányát a targetben található fém típusa és mennyisége befolyásolja [59]. Scott és kollégái Ni és Co tartalmú grafit targetet párologtattak el lézer segítségével. Eredményeik alapján egyfalú szén nanocsöveket sikerült előállítaniuk, ugyanakkor mellettük amorf szenet és fullerenet is. Az keletkező szén nanocsövek mennyisége fokozatosan csökken, mivel a lekondenzáló katalizátor részecskék egyre nagyobb klasztereket alkotnak, túl nagy részecskék esetében pedig szén nanocsövek már nem képződnek. Állításuk szerint argon gáz bevezetésével a szennyezettség csökkenthető lehet, így a szén nanocső hozam is növelhető [60].

3. Katalitikus kémiai gőzfázisú bontás (CCVD): A folyamat során széntartalmú anyagot (folyadék vagy gáz) bontanak el magas hőmérsékleten (600-900 °C) katalizátor jelenlétében. A reaktorteret kemence segítségével fűtik, a keletkező gőzöket inert vivőgáz segítségével keringetik (7. ábra). A szénforrás anyagától és az alkalmazott katalizátor minőségétől függően különböző szénformák jönnek létre a katalizátor felületén, köztük döntő többségében szén nanocsövek [61]. Abban az esetben, ha a szénforrás heteroatomot tartalmaz, torzult rácsszerkezetű

szén nanocsövek keletkeznek. A folyamat során a szénforrás adagolásának sebességével, a hőmérséklet változtatásával, illetve a megfelelő katalizátor megválasztásával a szén nanocső ki-termelés nagymértékben befolyásolható [62]. Nitrogéntartalmú szénforrás esetén bambusz szerkezetű szén nanocsöveket állíthatunk elő.



7. ábra: CCVD reaktor sematikus ábrája

Mindhárom előállítási módszert követően a termékek fém szennyezőket tartalmaznak, amelyeket el kell távolítani, mivel a fémek nem kívánt módon befolyásolhatják a szén nanocsövek viselkedését a felhasználásuk során. Előfordulhat továbbá, hogy bizonyos mennyiségű amorf szén is képződik, amely szintén eltávolításra kerül. A tisztítást általában savas mosással és szűréssel valósítják meg, a savban nem oldódó fémeket erős lúgokkal vagy oldadékokkal távolítják el [63]. Az amorf szén eltávolítására oxidatív gázokat (pl.: levegő vagy oxigén) vagy erős folyékony oxidálószereket (kénsav, salétromsav vagy hidrogén-peroxid) alkalmaznak. A leghatékonyabb szén nanocső tisztításra alkalmas oldószernek a hidrogén-peroxidot tartják, ugyanis a tapasztalatok szerint nem okoz kárt a nanocsövek szerkezetében [64].

2.3.2. A szén nanocsövek tulajdonságai és felhasználása

A szén nanocsövek több előnyös tulajdonsággal rendelkeznek, mint a kiváló elektromos vezetés [65], a nagy mechanikai szilárdság és jó hővezetés [66], illetve a jó adszorpciós képesség [67].

Előnyös és sokoldalú tulajdonságaik miatt, a szén nanocsövek felhasználása rendkívül széleskörű.

Harrison és kollégái a szén nanocsövek felhasználhatóságát vizsgálták biológiai alkalmazás esetében. A nanocsövek funkcionalizálhatóságának köszönhetően jól alkalmazhatók kontrasztanyagként gamma szintigráfias vizsgálatok esetében, illetve gyógyszerek célzott bejuttatása so-

rán a szervezetbe. [68] A toxikusságukról alkotott vélemények igencsak megoszlanak, a legújabb eredmények szerint a toxicitást az előállításuk módja, a csövek hossza, illetve a felhasználási koncentrációjuk határozza meg elsősorban, így megfelelő körülmények között alkalmazhatók biológiai felhasználásra [69].

Kiváló elektromos vezetőképességeiknek köszönhetően jól alkalmazhatók a kondenzátorok [70], az elektromosan vezető vékonyfilm rétegek [71], illetve a mikroelektronikai eszközök előállításához [72].

Katalizátorhordozóként számos reakciótípusban kiemelkedően teljesítenek, mint az oxidációs reakciók [73], az ammónia szintézis és bontás [74,75], a fotokatalitikus reakciók [76], illetve a hidrogénezési és a dehidrogénezési folyamatokban [77,78].

Kiváló mechanikai és termikus stabilitásuknak köszönhetően a kereskedelemben kapható fém-oxid hordozóknál is előnyösebbek lehetnek, ugyanis a fém-oxidok gyakran termikusan és mechanikailag instabilak, továbbá kevésbé ellenállók a savak és a lúgok ellen, illetve sok esetben kölcsönhatásba lépnek a kiindulási anyagokkal, ezzel lecsökkentve a katalitikus aktivitást [79].

Transzferhidrogénezés során a szén nanocsövek katalitikus hatással rendelkeznek, amelyet Wu és munkatársai bizonyították nitrobenzol hidrogénezésében hidrazin segítségével. A reakcióhoz oxidált szén nanocsöveket használtak, és megvizsgálták az oldószer, illetve a hőmérséklet hatását a reakcióra. A hőmérséklet kismértékű megváltoztatása (10 °C) erőteljes különbséget mutat a nitrobenzol konverziójában. A jó szelektivitás megerősíti a tényt, hogy a szén nanocsövek kiválóan alkalmazhatók anilin előállítására. Oldószerek szempontjából leggyengébben a vizes közegben teljesített a katalizátor, az alkoholokban azonban hatékonyabbnak bizonyultak (2. táblázat) [80].

2. táblázat: A nitrobenzolkonverzió és az anilin mennyiségének változása a hőmérséklet függvényében, hidrazinnal végzett redukció során [80]

Hőmérséklet	Nitrobenzol konverzió	Anilin mennyiség
100 °C	97,2%	95,2%
90 °C	63,0%	95,5%
80 °C	33,9%	98,8%

Sikeresen alkalmaztak Pt és Rh tartalmú szén nanocső hordozós katalizátort benzol hidrogénezésében Yoon és kollégái. A fém nanorészecskéket mikroemulziós módszerrel vitték fel a felületre, majd szobahőmérsékleten hidrogén gázt buborékolattak keresztül redukció céljából. A hordozó felületén jól diszpergált részecskéket sikerült létrehozni, az előállított katalizátort erős fém-hordozó kölcsönhatás jellemzi. A reakciót a kereskedelemben kapható szén és fém-oxid hordozókkal korábban nem sikerült véghez vinni, csak szén nanocső hordozó segítségével [81].

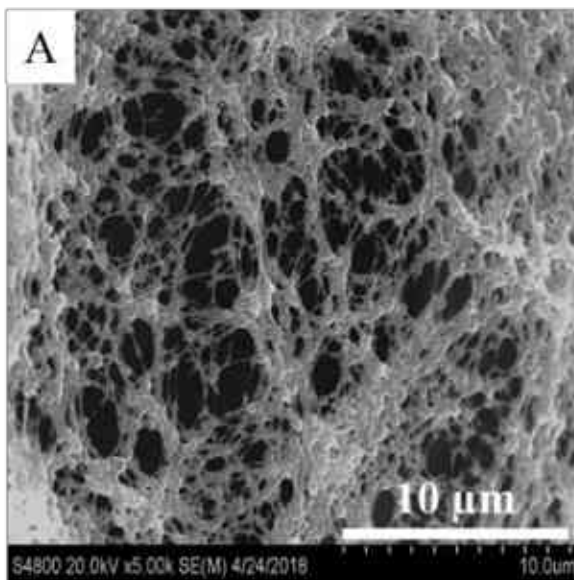
2.4. A szénhabok előállítása és jellemzői

A szénhab egy olyan porózus karbonizátum, amely szerkezete cellákra bontható fel. Makroszkopikus kiterjedését tekintve a cellák egy összefüggő szénvázat alkotnak, jellemzően nem grafitos állapotban [82]. A szénhabokat kis sűrűség, nagy hőstabilitás, kémiai inertség, illetve jó hő és elektromos vezetőképesség jellemzi [83]. Számos kedvező tulajdonságuknak köszönhetően széles körben alkalmazzák őket az adszorpció, az elektronika, vagy éppen a katalízis területén [84–88]. Előállításuk számos prekursor felhasználásával lehetséges, amelyek anyagi tulajdonságai jelentősen befolyásolják a szénhab kristályos (grafitos) hányadát. Szurok vagy kátrány felhasználásával például nagy grafitos hányadú habok állíthatók elő magas hőmérsékletű karbonizálással, míg poliuretán vagy melamin alkalmazásával nem-grafitos szerkezetet kaphatunk [89].

Izopropil-klorid előállítására alkalmazott szénhab hordozós cink-klorid katalizátort Bukhanko és kutatócsoportja [90]. A szénhabot melamin alapú hab pirolízisével állították elő, majd 800°C-on szén-dioxid atmoszférában aktiválták. A hordozó felületére impregnálás módszerével cink kloridot vittek fel 2, 5, és 10 m/m%-ban. A katalizátortesztek során reagensként izopropanolt és hidrogén-klorid gázt használtak. A kísérleti eredmények alapján az 5% ZnCl₂ tartalmú katalizátorral 74,6%-os izopropil-klorid hozamot és 91,2%-os szelektivitást sikerült elérniük.

Találhatunk példát az irodalomban üveges szénhab alapú katalizátorok előállítására és tesztelésére is nitrobenzol hidrogénezésében [91]. A hordozó előállítása olyan poliuretán elasztomer hulladék pirolízisével valósult meg, amely cukoroldattal volt impregnálva, az így előállított karbonizátum aktiválása szén-dioxid atmoszférában történt 900 °C hőmérsékleten. A kísérlet eredményeként nagy fajlagos felületű (2172 m²/g) hordozót sikerült előállítani, amely mikrostrukturát tekintve gömbszerű szén klaszterekből épült fel (8. ábra). Az üveges szénhabot az egyszerű amorf szénnél nagyobb rendezettség jellemzi, továbbá a kerámiákra és a grafitra jellemző tulajdonságokat mutat pl.: kis elektromos ellenállás nagy keménység és hőellenállás. A hordozó felületére kb. 8 nm átmérőjű homogén eloszlású palládium nanorészecskéket vittünk

fel. A katalizátortesztek során 98,6%-os anilinhozamat számítottunk 2 óra hidrogénezést követően, reakcióközegként nitrobenzol (c_n : 0,25 mol/dm³) metanolos oldatát használtuk. A reakciót nagy reakciósebesség jellemezte, a nitrobenzol teljes mennyisége mindössze 20 percet követően átalakult.



8. ábra: Üveges szénhab hordozó elektronmikroszkópos felvétele [91]

Előállíthatunk habszerű terméket 4-nitroanilin és kénsav reakciójával is. A sikeres szintézis szükséges feltétele a kellő mennyiségű kénsav alkalmazása a nitroanilin szublimációjának elkerülése érdekében, továbbá az intenzív hevítés. A reakció során nagymértékű gázfejlődés történik, amely pillanatszerű sebességgel hozza létre a szénhab struktúrát. Mivel a szénforrás nitrogén tartalmú vegyület, ezért megtörténik a keletkező szénhab in-situ nitrogéndópolása. A szén nanocsövekhez hasonlóan a beépülő nitrogén torzítja a szénrácsot és vakanciák létrejöttét okozza. A dópolás befolyásolja az aktív fémrészecskék növekedésének módját és sebességét, amellyel kisebb átlagos részecskeméret és szűkebb méreteloszlás érhető el. [44]. Az említett hatásokon túl, a dópoló atomok befolyásolják a fémrészecskék elektromos tulajdonságait (elektron donáció) és ezáltal a katalitikus viselkedésüket is.

2.5. A fém-oxid alapú hordozók

A fém-oxidok régóta elterjedt katalizátorhordozók számos ismert katalitikus folyamat során, mint a Fischer–Tropsch szintézis [92,93], olefingyártás [94,95], vagy különböző hidrogénezési eljárások [96,97]. Főbb jellemzőik közé tartozik az elektron vezetőképesség (elsőfajú vezető), hővezetőképesség, mechanikai ellenállás, továbbá szinergikus hatást fejtenek ki a felületükre

felvitt katalitikusan aktív fémekkel [98]. Gyakori képviselőjük a vas-oxid egyes típusai (pl.: magnetit, maghemit), amelyeket elsősorban mágneses tulajdonságaik miatt alkalmaznak.

Mágneses anyagoknak nevezzük azokat az anyagokat, amelyek saját impulzus-momentummal rendelkeznek. Ezt az impulzus-momentumot spinekkel jelölhetjük, amelyek olyan vektormennyiségek, amivel egy mágneses tér dipólusos tulajdonsága jellemezhető. Egy mágneses anyagot jellemzően doménekre bonthatunk fel, amelyeken belül a spinek azonos irányba mutatnak [99]. Jellemzően 50 nm-nél kisebb részecskék esetében akár egy teljes részecskét egyetlen doménnek tekinthetünk. Azokat a mágneses anyagokat, amelyeken belül a spinek azonos irányba rendeződnek ferromágneses anyagoknak nevezzük. Ezek az anyagok permanens mágnesként viselkednek, tehát mágneses tér nélkül is rendelkeznek mágneses tulajdonságokkal. Paramágneses anyagok esetében a spinek rendezetlen állapotban vannak jelen, amelyek csak külső mágneses tér hatására rendeződnek egy irányba, továbbá a tér megszűnése után visszaállnak eredeti állapotukba és elveszítik mágneses tulajdonságaikat. Amennyiben egy részecske egyetlen doménként viselkedik, szuperparamágneses anyagról beszélhetünk. A szuperparamágneses anyagokra jellemző, hogy a mágneses szuszeptibilitásuk nagy, ezért mágneses térbe helyezésük után a tér megszűnését követően még elnyújtott ideig ferromágneses tulajdonságokat mutatnak, majd a relaxációs időt követően paramágneses anyagként tekintendők. Példaként ide sorolhatók a különböző ferritek, amelyek a vasat leszámítva más fématomot is tartalmazó vas-oxidok.

Heterogén katalitikus folyamatok során gyakori problémát jelent a katalizátorok leválasztása a reakcióközegtől. Megvalósításuk általában mechanikus úton szűréssel vagy ülepítéssel történik, azonban kis részecskeméretű, stabil katalizátorszemcsék esetében ezek költségesek és időigényesek lehetnek, továbbá előfordulhat az is, hogy nem biztosítanak hatékony katalizátor elválasztást. Ezekben az esetekben kiváló lehetőséget biztosítanak a para- és szuperparamágneses részecskék, amelyeket katalizátorhordozóként alkalmazva egyszerűen és gyorsan elválasztható katalizátorokat állíthatunk elő (9. ábra). További lehetőségként fennál, hogy más nem-mágneses anyagok felületén paramágneses részecskéket alakíthatunk ki, amelyek ezáltal mágnesezhetőséget biztosíthatnak a katalizátorunk számára.



9. ábra: Mágnesezhető részecskék elválasztása mágnes segítségével

Mágnesezhető nikkelferritet, mint katalizátort alkalmazott transzferhidrogénezésben a Dániai Műszaki Egyetem kutatócsoportja furfuril alkohol előállítására céljából [100]. Eredményeiket összehasonlították kobalt-ferrit, és magnetit katalizátorok használata mellett tapasztaltakkal. Tapasztalataik szerint 180 °C-on Ni alkalmazásával 4 óra hidrogénezést követően 90%-os furfuril alkohol hozamot és 95%-os szelektivitást lehet elérni, míg CoFe_2O_4 esetén 71%-ot és 97%-ot mértek. A legkisebb hozamot a magnetit esetében kapták, mindössze 54%-ot. Kiemelkedő katalitikus teljesítményük mellett a jó mágnesezhetőségüknek köszönhetően könnyen eltávolíthatók és újra felhasználhatók voltak a reakció végeztével.

A ferritek második lehetséges felhasználási módja, ahol csak a mágneses tulajdonságaikat adják a katalizátornak, a reakcióban nem vesznek részt [101]. Dong és kutatócsoportja nikkelferritet mágneses magként alkalmazta, a ferrit felületét alumínium oxiddal borították be, amely a tényleges hordozóként funkcionált. A hordozót palládiummal dekorálták, majd acetilén hidrogénezésben tesztelték, ahol közel 100%-os acetilénkonverziót és 84%-os eténszelektivitást mértek. A katalizátor mágnesezhetőségét ebben az esetben nem elválasztásra alkalmazták, hanem egy átfolyó rendszerű reaktorban mágneses tér segítségével rögzítették a katalizátort a kihordás elkerülése érdekében.

Dinitro-toluol hidrogénezésére alkalmas maghemit katalizátorhordozót állítható elő vas-citrát monohidrát és etilén-glikol elegyének hevítésével [102]. A hordozó Pd, Pt, vagy a kettő kombinációjával a felületén kiválóan alkalmazható TDA előállítására. A kísérleti eredmények alapján metanolos közegben a Pd katalizátor teljesített a legjobban, 60 °C-on 82,6% TDA hozamot ért el. A hőmérséklet csökkentésével a hozam néhány százalékat csökkent, a legalacsonyabb

30 °C-on végzett mérés esetében 74,3% volt. A Pt ezzel ellentétben nagyobb hőmérsékletfüggést mutatott, 30 °C-on mindössze 13,3%, míg 60 °C-on 62% volt a hozam. A Pd-Pt/maghemit (4,5 m/m% Pd, 0,5 m/m% Pt) katalizátor tesztelésekor a Pd tartalmú katalizátornál is nagyobb reakciósebesség volt mérhető, a legmagasabb hőmérsékleten pedig 86,8%-os TDA hozam volt. DNT hidrogénezésében tehát a Pd előnyösebben viselkedett, mint a Pt, ugyanakkor kis mennyiségben a Pt hozzáadása tovább fokozhatja a Pd katalizátor hatékonyságát.

A maghemit hordozó továbbfejlesztése céljából különböző fématomok beépítésével réz, nikkelt, és kobalt tartalmú ferriteket kerültek előállításra [103]. A hordozók palládium nanorészecskéikkel a felületükön voltak tesztelve (Pd/CoFe₂O₄, Pd/CuFe₂O₄, Pd/NiFe₂O₄) DNT hidrogénezésében. A mérések alapján a kobalt-ferrit alapú katalizátor a korábban tesztelt Pd/maghemit esetében mért hozamhoz képest hasonló eredményt (84,2% hozam) mutatott, míg a réz jelenléte nagymértékben csökkentette a katalizátor hatékonyságát (54,2% TDA). Kimagaslóan hatékonynak bizonyult viszont a Pd/NiFe₂O₄ katalizátor, amely alkalmazásával 99,8%-os TDA hozam érhető el. A tapasztalatok szerint a nikkelt jelenléte előnyösnek bizonyult a DNT, mint nitrovegyület hidrogénezése során, továbbá mágnes segítségével a katalizátorok könnyen eltávolíthatók voltak.

Különböző ferritalapú Pd katalizátorok tesztelése történt nitrobenzol katalitikus hidrogénezésében is [104–106]. Az előállított cink, nikkelt, nikkelt-cink, és mangán tartalmú ferritalapú katalizátorok, továbbá az egyszerű maghemit hordozós katalizátor is tesztelésre került. A tapasztalatok szerint a könnyű elválaszthatóság mellett minden említett katalizátor magas anilinhozámot biztosított (>90%). A méréseket követően a termék mellett számottevő mellékterméket nem volt jelen egyetlen esetben sem.

2.6. Katalizátorok előállításának lehetőségei

A katalizátorok előállítása az irodalmi források alapján számos módon befolyásolhatja a katalizátor aktivitását, szelektivitását, illetve élettartamát. A fém részecskéikkel szemben támasztott követelmények, miszerint a monodiszperz részecskeméret eloszlás, illetve a nagy diszperzítás már a katalizátorkészítés során, a katalitikusan aktív részecskék leválasztásakor is biztosítható. Legegyszerűbb lehetőségek a kicsapásos, a redukzív, illetve az impregnációs módszerek [107].

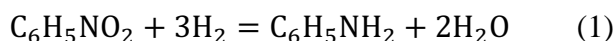
Kicsapásos (koprecipitációs) módszer során egy ismert koncentrációjú oldatból csapadékot választanak le egy szubsztrát felületére. A módszer akkor alkalmazható megfelelő hatékonysággal, ha a hordozó és a csapadék között erős a kölcsönhatás, különben a csapadék a folyadék közegben jön létre [108]. Az említett módszerek köszönhetően nagy diszperzitás és kis részecskeméret jellemzik a katalizátort, ugyanakkor a végrehajtása körülményesebb, illetve nem alkalmazható nagyobb, makroszkopikus hordozótesteken, ellentétben például a hagyományos impregnálás módszerével.

A reduktív módszer egy nagyon egyszerű, könnyen kivitelezhető technika elemi fémrészecskék előállítására. A katalitikusan aktív fém prekursorát feloldjuk a megfelelő oldószerben, hozzáadjuk a hordozót, majd redukálószer hozzáadásával (pl.: hidrazin) vagy hidrogénáramos kezeléssel elemi fém állapotba redukáljuk. A folyamatban a redukció nem a hordozó felületén, hanem annak közelében történik meg, majd a csapadék kölcsönhatást alakít ki a hordozóval. A módszer legnagyobb hátránya a nagy mennyiségű erősen toxikus redukálószer használata [107].

Az impregnációs módszer talán a legelterjedtebb eljárás a fém részecskék kialakítására katalizátorok előállítása során, mivel a folyamat egyszerűen kivitelezhető, a hordozó kiszűrését követően pedig az oldatban maradt fémsó még felhasználható, így a fémek vesztesége a minimumra csökkenthető. Az impregnálást követően a katalizátort aktiválni kell, amit jellemzően hidrogénáramos redukálással valósítanak meg [109–111]. Előnye az egyszerű kivitelezés mellett, hogy nagy mennyiségű és akár nagyméretű hordozó felületére is felvihetünk fémeket a segítségével.

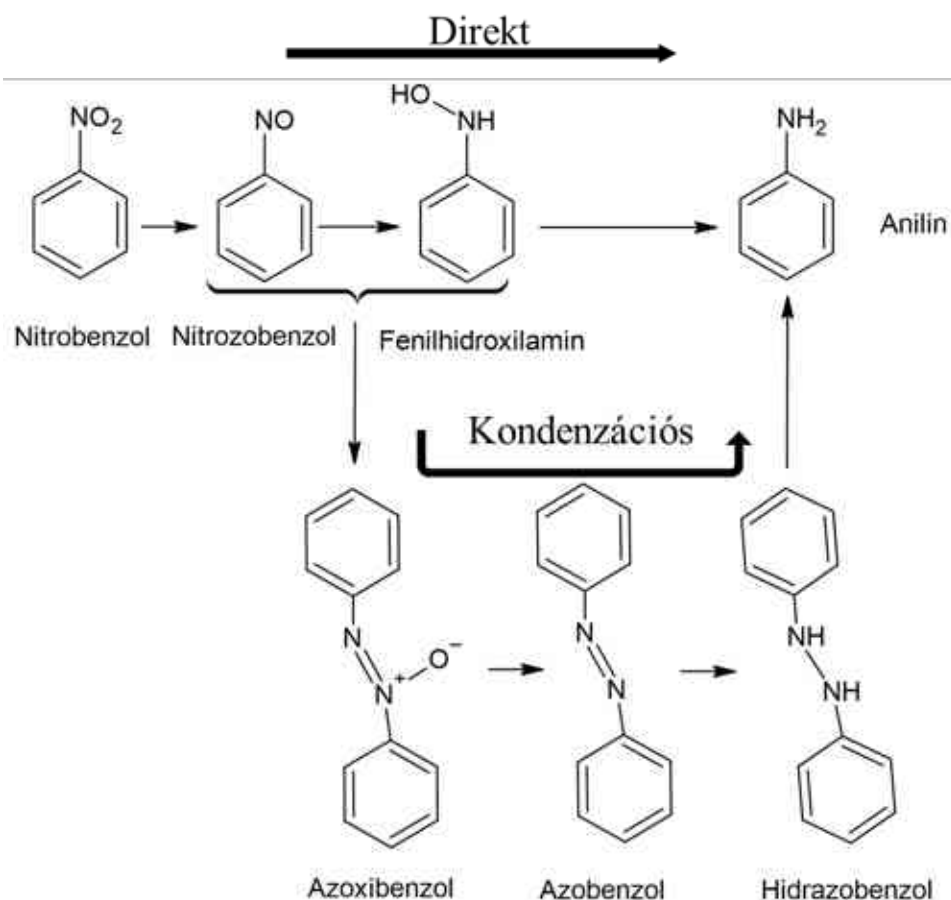
2.7. A nitrobenzol katalitikus hidrogénezésének mechanizmusa

Az anilin (benzamin) egy sárgás színű szerves aminvegyület, amely nagy jelentőséggel bír a festék-, illatszer-, gyógyszer-, polimer-, és gumiipar, továbbá a mezőgazdaságban alkalmazható vegyszerek előállításaterén is. Ipari mennyiségben kizárólag hidrogénezéssel állítják elő jellemzően nitrobenzoldból folyadékfázisú katalitikus reakcióban (az (1) reakcióegyenlet alapján). A megfelelő katalizátor alkalmazásával akár 99%-os szelektivitás is elérhető.



A katalitikus hidrogénezés a Haber mechanizmus alapján zajlik le, amely két lehetséges reakcióutat foglal magába: a direkt, illetve a kondenzációs (indirekt) reakcióút (10. ábra) [112]. Mahata és kutatócsoportja számításai és kísérleti munkája alapján energetikai szempontból a

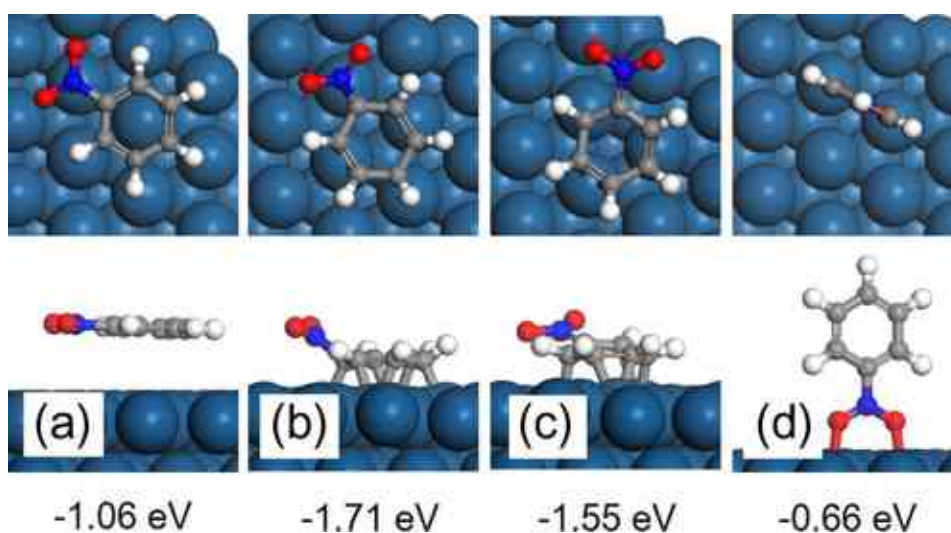
direkt reakcióút a kedvezőbb, ugyanis a kondenzációssal szemben nem tartalmaz endoterm lépéseket, illetve az egyes lépéseknek kisebb az energiaigénye [113]. Előfordulhat azonban, hogy a direkt reakcióúton képződő fenilamin a rendszerben lévő nitrozobenzollal azoxibenzolt képez, ezáltal a reakció további része az alternatív kondenzációs úton megy végig. A reakciómechanizmus katalizátorfüggő, tehát mind a fém, mind a hordozó anyagi minősége befolyásolhatja. Jelenleg nincs egyértelmű bizonyíték arra, hogy a katalizátor minősége hogyan befolyásolja a reakciómechanizmust.



10. ábra: A nitrobenzol hidrogénezésének két lehetséges reakcióútja (Haber mechanizmus)

Sheng és kutatócsoportja a reakció folyamán lezajló adszorpciós folyamatok vizsgálatán keresztül tanulmányozta a hidrogénezés mechanizmusát [114]. Sűrűségfunktional-elmélet segítségével meghatározták a nitrobenzol molekula adszorpciós energiáját Pt (111) felületen 4 különböző lehetséges optimalizált molekulageometria esetén (11. ábra). Az első lehetőség, hogy a molekula nem alakít ki elsőrendű kémiai kötést a felülettel, hanem fiziszorpció lép fel, ahol a kötés erejét a Van der Waals kölcsönhatások adják (-1,06 eV) (11. ábra a). A második és harmadik esetben a nitrobenzol molekula gyűrűje a felülettel párhuzamos elhelyezkedéssel Pt-C

kötéseket alakít ki (11. ábra b és c). Ebben a két esetben nagyobb kötési energiákat számítottak (-1,71 és 1,55 eV), amelyekből a legnagyobb adszorpciós energiát abban az esetben kapták, ahol a C-C és Pt-Pt kötések 30°-ot zárnak be egymással (11. ábra b). Az optimalizálás során egy negyedik lehetőséget is megállapítottak, amikor a molekula nitrocsoportján keresztül kötődik a felülethez (11. ábra d), ebben az esetben azonban az első fiziszorpciós eseténél is kisebb adszorpciós energiát számoltak (-0,66 eV). A kutatócsoport továbbá számításokat végzett a reakció szelektivitásának vizsgálatára is, ahol az eredményeik a kísérleti eredményeket alátámasztva kimutatták, hogy a nitrocsoport hidrogéneződéséhez jelentősen kisebb energia szükséges, mint az aromás gyűrű megbontásához. Ennek az a következménye, hogy a nitrocsoport hidrogéneződése közel százezerszer nagyobb sebességgel zajlik, mint a gyűrűé, így a reakcióban jelenlévő hidrogén gyökök gyorsan felhasználásra kerülnek és nem támadják a gyűrűt.



11. ábra: A nitrobenzol molekula adszorpciós lehetősége a Pt (111) síkra [114]

Tang és kutatócsoportja az oldószerhatást vizsgálta nitrobenzol hidrogénezésében [115]. Kísérleteikhez aktív szén hordozós nikkel katalizátort alkalmaztak hexán, diklórmetán, tetrahidrofurán, izopropanol, acetonitril, etanol, metanol, és víz oldószerekben emelt hőmérsékleten és nyomáson (40 °C, 10 bar H₂). Méréseik alapján megállapítható, hogy a közeg polaritása drasztikus mértékben befolyásolja a nitrobenzol konverzióját és az anilinszelektivitást. A legkevésbé poláris oldószerben a hexánban mindössze 29,2% konverziót és 71,2% szelektivitást értek el, míg vízben teljes konverziót és anilinszelektivitást tapasztaltak. Szerves oldószer közül a metanol bizonyult a legjobb választásnak, ahol az említett enyhe körülmények között 90,2 %-os nitrobenzolkonverziót és 82,4%-os anilinszelektivitást mértek. A Ni/C katalizátor esetében megállapították, hogy a reakció a direkt reakcióúton ment végbe fenilhidroxilamin, mint köztitermék képződése közben.

Couto és kollégái alumínium-oxid hordozós Pd és Ni katalizátorokat használtak nitrobenzol hidrogénezésében a hőmérsékletfüggés és a szelektivitás vizsgálata érdekében [116]. Méréseikkel megállapították, hogy bár a magasabb hőmérséklet elősegíti a nitrobenzol gyors átalakulását köztitermékekké, ugyanakkor a mechanizmus végén rontja a termékszelektivitást ugyanis az anilin túlhidrogéneződik és ciklohexil-amin, illetve diciklohexil-amin keletkezik. Ennek elkerülése érdekében alacsonyabb hőmérséklet alkalmazása célszerű. Katalizátorfejlesztés során a katalizátor hőmérsékletfüggésének vizsgálata tehát elkerülhetetlen, mivel az optimális érték fémenként és hordozónként eltérhet. Ugyancsak megvizsgálták a nyomás hatását a reakcióra, azonban tapasztalataik szerint lényegesen kisebb hatása mind a konverzió, mind a szelektivitás szempontjából, mint a hőmérsékletnek. A nyomás emelésével ugyan lehet fokozni a katalizátor hatékonyságát, azonban kutatócsoportunk korábbi tapasztalatai alapján a túl magas nyomás (kb. 20 bar felett) különböző melléktermékek keletkezését segítheti elő, mint a például ciklohexil-amin, ciklohexanol vagy ciklohexanon [117].

2.8. A nitrobenzol hidrogénezésére alkalmazott katalizátorok

Nitrobenzol hidrogénezéséhez mind fém-oxid alapú, mind szén alapú katalizátorokat széles körben alkalmaznak és fejlesztenek.

Jiang és kollégái bentonit hordozós nikkell katalizátort állítottak elő anilin szintézise céljából [118]. Az általuk előállított, nagyhatékonyságú katalizátor 20 m/m%-os elméleti nikkeltartalommal rendelkezett, amely alkalmazásával 95,7%-os nitrobenzolkonverziót és 98,8%-os anilinszelektivitást értek el. A kísérletet magas hőmérsékleten (300 °C), 10 órán keresztül végezték. A maximális konverzió és szelektivitás elérését követően a katalizátor hatékonysága nem csökkent, ennek megfelelően 10 órát követően is stabilnak tekinthető. Összehasonlításképpen elvégezték a kísérletet alumínium-oxid hordozós katalizátorral is, hasonló nikkeltartalommal, ebben az esetben azonban 2 órát követően megkezdődött a katalizátor deaktiválódása, amely az idő előrehaladtával fokozatosan gyorsult.

Az irodalomban található példát magnézium-oxid és titán-dioxid hordozós katalizátorok vizsgálatára is anilin előállítása céljából [119]. A hordozók felületére 0,5 m/m% palládiumot, és 0,5 m/m% aranyat vittek fel impregnációs módszer alkalmazásával. A kísérleteket egyéb oldószer nélkül, analitikai tisztaságú nitrobenzolban végezték el 30, 60, és 90 °C-on, 3 bar hidrogénnyomáson. Hatórányi hidrogénezést követően a TiO₂ hordozós katalizátor 54%-os, a MgO hordozós 36%-os nitrobenzolkonverziót ért el. A TiO₂ alapú katalizátort elkészítették külön Pd és Au nanorészecskékkel is, amelyek a tesztek követően a kétfémes katalizátornál

gyengébb teljesítményt mutattak (41% és 3% konverzió). Anilinszelektivitás szempontjából elmondható, hogy a felsorolt összes katalizátor esetében biztosítható volt a 98% feletti érték. A kutatócsoport megvizsgálta a katalizátorelőállítási módszerek hatásait is, az Au-Pd/ TiO₂ katalizátort előállították impregnálással (ioncserélt vízben, illetve sósav oldatban is), amelyet hidrogén-argon gázeleggyel redukáltak. Alkalmazták továbbá az aranykatalizátorok előállításakor népszerű szol immobilizációs módszert is, amely alkalmazásakor a hordozót a prekursor stabilizált szoljába teszik ahol a részecskék adszorbeálódnak a hordozó felületén. A mikroszkópiás felvételeik alapján a hagyományos, ioncserélt vizes közegű oldatból impregnálással nagyobb nanorészecskék keletkeztek, mint a sósavval savanyított vizes közegű előállítás esetén, ezért a katalizátorteszt alatt gyengébben is teljesített. Bár az immobilizációs módszer esetében még kisebb részecskéket sikerült kialakítani, az előállításakor alkalmazott polivinil-alkohol stabilizátor a katalizátor aktív helyeinek jelentős részét lefedte, és akadályozta a részvételüket a reakcióban, amelynek eredményeképpen alacsonyabb nitrobenzolkonverziót tapasztaltak.

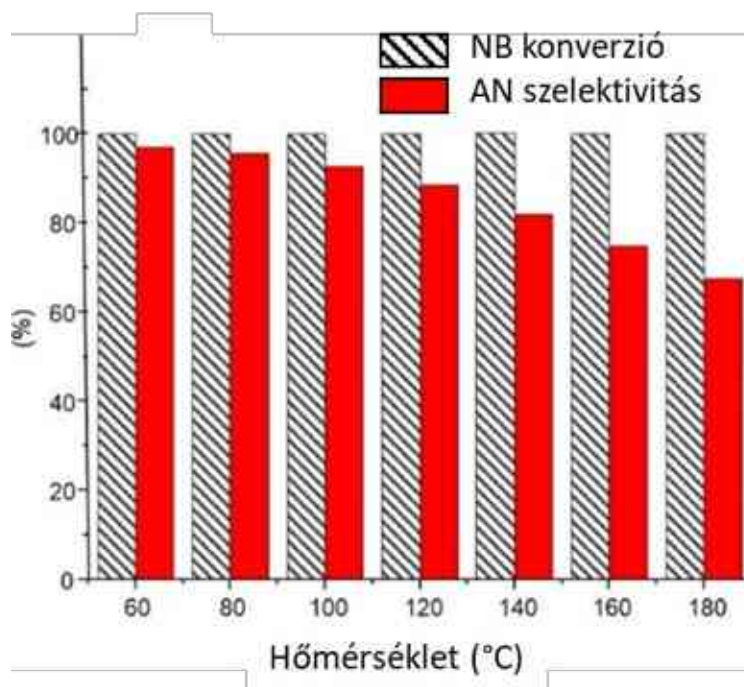
Turáková és kollégái formázott aktívszén (Norit) hordozós Pd katalizátort állított elő [120]. A 3 m/m%-os fémtartalmú katalizátort a hőmérséklet- és a nitrobenzol koncentráció reakcióra gyakorolt hatásának vizsgálatára, továbbá a reakciómechanizmus feltérképezésére használták. A hőmérsékletfüggés vizsgálatok megállapították, hogy nitrobenzol katalitikus hidrogénezésében a hőmérséklet jelentősen befolyásolja a reakciósebességet. A felületi katalitikus folyamatokra jellemzően a reakciósebesség meghatározza az egyes komponensek tartózkodási idejét a katalizátorfém felületén, ezáltal befolyásolva a komponensek koncentrációját a folyadékfázisban. Alacsonyabb hőmérséklet esetén, ahol a reakciósebesség alacsonyabb, a felületen megkötődő nitrobenzolnak nincs kellő mennyiségű ideje egészen terméké alakulni, ezért köztitermék formájában deszorbeálódik. Ennek az lesz a következménye, hogy a termék kialakulásának az ideje hosszabb, mivel a köztiterméknek később újra kötődnie kell a felülethez és tovább alakulnia a reakcióútnak megfelelően. A csoport mérései alapján a magasabb hőmérséklet a kondenzációs, az alacsonyabb pedig a direkt reakcióútnak kedvez a Haber mechanizmus alapján. A reakció kinetikáját meghatározza az is, hogy mennyire előrehaladott a reakció, vagyis esetünkben mekkora a nitrobenzol mennyisége az elegyben, ugyanis ez meghatározza az adszorpció folyamatát. Nagy nitrobenzol koncentráció mellett a nitrobenzolemolekulák telítik a katalizátorfém felületét, azonban a nagyméretű molekulák sztérikus gátlása következtében maradnak a felületen kötőhelyek a hidrogén számára is. Közepes vagy alacsony koncentráció mellett a nitrobenzol molekula és a hidrogén molekula adszorpciója egymással versengve történik

meg. Az eltérő viselkedés a reakció rendűségében is megmutatkozik, a reakció első szakaszában nulladrendű, a második szakaszában elsőrendű kinetikát követ. A kutatócsoport elmélete alapján a magasabb nitrobenzol koncentráció (0,15 mol/l felett) a direkt, alatta pedig a kondenzációs reakcióút a kedvezőbb a reakció számára.

Zhang és kutatócsoportja különleges szerkezetű cérium-oxid hordozós platínakatalizátorokat állított elő és tesztelt nitrobenzol katalitikus hidrogénezésében anilin előállítására céljából [121]. Morfológiájukat és kristályszerkezetüket tekintve 3 féle katalizátorhordozót állítottak elő: nanorúd, nanokocka, és nanorészecske. A hordozók felületére platina nanorészecskéket vittek fel, amelyekről megállapították, hogy az eltérő kristálysíkokból felépülő CeO_2 részecskék befolyásolják a felületükön kialakított Pt részecskék átmérőjét. BET módszer segítségével megállapították a hordozók fajlagos felületét is, amely szerint legnagyobb felülettel a nanorudak, legkisebbel pedig a nanokockák rendelkeznek. A hidrogénezési tesztek során legnagyobb fajlagos felületű katalizátor révén a Ce nanorúd hordozós katalizátort vizsgálták, amely alkalmazásával közel 100%-os nitrobenzolkonverzió és anilinszelektivitás érhető el minimum 6 cikluson keresztül stabilan, katalitikus aktivitásuk elvesztése nélkül.

Morisse és kollégái kereskedelmi forgalomban kapható katalizátorokat tesztelt hőmérsékletfüggés vizsgálata céljából [122]. Az első katalizátor 5% Pd tartalmú Al_2O_3 hordozós por katalizátor volt (Alfa Aesar), a második pedig tojáshej szerkezetű pellet, amely 0,3% Pd tartalmú Al_2O_3 katalizátor (Huntsman Polyurethanes). A tojáshej szerkezet jellemzője, hogy az Al_2O_3 pelletet egy héjszerű Pd réteg borítja. A katalizátorok hasonló fajlagos felülettel és átlagos Pd részecskemérettel rendelkeztek. A hidrogénezési tesztek elvégezték 60-180 °C hőmérséklettartományon belül 20 °C-os lépésközökkel. Tapasztalataik alapján mindkét katalizátor esetén, valamennyi hőmérsékleten maximális nitrobenzolkonverziót lehet elérni, azonban a hőmérséklet növelésével az anilinszelektivitás folyamatos csökkenésnek indul. A magas fémtartalmú por-katalizátor esetén a szelektivitás a közel 90%-ról kb. 30%-ra esett vissza 60, illetve 180 °C-on, míg a pellet alapú esetben 98%-ról kb. 70%-ra a lényegesen alacsonyabb Pd tartalom ellenére (12. ábra). Ennek elsődleges oka az anilin túlhidrogénezése volt, ugyanis a magasabb hőmérséklet elősegítette az aromás gyűrű hidrogénezését és különböző ciklikus melléktermékek kialakulását. Mivel a pelletkatalizátor kevesebb nemesfém tartalmazott, így a túlhidrogénezés mértéke is kisebb volt. Az eredményesebbnek bizonyult tojáshej szerkezetű katalizátort, ahol a Pd részecskék vékony héjszerű formában voltak jelen, ezután egy átfolyó üzemű reaktorban, állandó körülmények között, különböző tartózkodási idők mellett tesztelték. Az eredmények alapján a rövid tartózkodási idő mellett alacsony nitrobenzolkonverzió volt tapasztalható, a túl

hosszú mellett pedig nagymértékű volt a túlhidrogéneződés. A kutatócsoport mérései alátámasztják más kutatók eredményeit is, miszerint bár a hőmérséklet emelése növeli a reakciósebességet és a nitrobenzolkonverziót, a szelektivitást folyamatosan csökkenti, ezért célszerű a szobahőmérséklet közeli hőmérséklettartományban végezni a reakciót [116].



12. ábra: A 0,3% Pd tartalmú Al_2O_3 pellet hordozós katalizátor hőmérsékletfüggése [122]

Pikna és kutatócsoportja aktív szén alapú palládium katalizátor tesztelését végezte nitrobenzol katalitikus hidrogénezésében [123]. Előállítottak továbbá egy szén nanocső/aktív szén keverék katalizátort is, amely felületére az aktív szén hordozós mintához hasonlóan kb. 3 m/m% palládiumot vittek fel. A kísérlet célja az volt, hogy kombinálják az aktív szén nagy fajlagos felületét, illetve a többfalú szén nanocsövek anyagtranszport gyorsító hatását. A szén nanocsövek ugyanis az aktív szennel ellentétben elsősorban mezopórusokkal rendelkeznek, amelyek könnyebb és gyorsabb hozzáférhetőséget biztosítanak a reaktáns molekuláknak a felülethez. A két katalizátor tesztjét követően megállapították, hogy a szén nanocsövek jelenléte csökkentette az aktív szén felületét ($692 \text{ m}^2/\text{g}$ -ról $531 \text{ m}^2/\text{g}$ -ra), továbbá nagyobb átmérőjű Pd részecskék kialakulását eredményezte az eltérő porozitás következtében.

Formázott szén alapú katalizátort állított elő kutatócsoportunk cellulóz gyöngyök karbonizálásával [124]. A kísérlet célja egy könnyen kezelhető és elválasztható hordozó előállítása, amelyből megfelelő hatékonyságú hidrogénező katalizátort készíthetünk. A katalizátorkészítés során először a cellulózgyöngyöket $900 \text{ }^\circ\text{C}$ -on nitrogénatmoszférában karbonizáltuk, majd a hordozót

palládium-nitrát vizes oldatával impregnáltuk. Szárítást követően a katalizátort 400°C-on kalcináltuk majd hidrogénatmoszférában redukáltuk. A katalizátort nitrobenzol hidrogénezésében teszteltük, ahol 50 °C-on 20 bar nyomáson 240 perc alatt 100%-os nitrobenzolkonverziót, és 91,2%-os anilinszelektivitást értünk el. A stabilitásvizsgálatok alatt a katalizátort további 2 cikluson keresztül az aktivitás csökkenése nélkül lehetett alkalmazni, ezt követően regenerálás volt szükséges. Ennek elsődleges oka a nagymértékű fajlagos felület csökkenés volt, amely a 3. újrahazsnálási tesztet követően 289 m²/g-ról 22 m²/g-ra csökkent.

2.9. Szabadalmak nitrobenzol katalitikus hidrogénezésének ipari megvalósítására

Huber és Kirst szabadalmat nyújtott be egy nitrobenzol gázfázisú hidrogénezésére alkalmas folyamatról [125]. A folyamathoz 250-400 °C alkalmazása szükséges kromit vagy molibdenit hordozós nikkelt vagy réz katalizátor jelenlétében, redukálószerként pedig ammónia gázt alkalmaztak hidrogén helyett. Kontaktidőnek mindössze néhány másodperc szükséges (0,1-6 s), amely alatt 99,1%-os anilinhozam érhető el. Anilin mellett a gázelegyben maradék ammóniát, nitrobenzolt, és benzolt mértek. A szabadalom 1973-ban lejárt.

A Guangxi Egyetem kutatócsoportja bentonithordozós nikkelt katalizátort készített és tesztelt gázfázisú hidrogénezésben [126]. Az eljárás 250-400 °C-on 1-15 bar hidrogénnyomáson anilin előállítására alkalmas katalizátor jelenlétében. A katalizátort több különböző arányú nitrobenzol-hidrogén betáp mellett tesztelték, ahol a legnagyobb hatékonyságot 1:6 arány mellett mutatta, 1 óra elteltével 89,24%-os anilinhozamat. A szabadalom 2013-ban került elfogadásra, előreláthatólag 2033-ig.

A Wanhua Chemical Group folyadékfázisú nitrobenzol hidrogénezésre alkalmas katalizátor előállítása miatt nyújtott be szabadalmat 2018-ban [127]. Az előállításhoz alumínium-oxid és szilícium-oxid hordozókat használtak, amelyekre katalitikusan aktív fémként nikkelt választottak le ultrahangos kezelés segítségével. Segédanyagként vízoldható lantán és vas prekursorokat adtak, hogy a nikkelt részecskék aggregálódását megakadályozzák. A katalizátort kevertethető tankreaktorban tesztelték le, ahol méréseik alapján 5-40 bar nyomás és 80-180 °C hőmérséklet közötti tartományban állandó kevertetés mellett közel 100%-os anilinhozam érhető el. A mérések során oldószerként magát a terméket, az anilint alkalmazzák.

A Jiangxi University of Science and Technology kutatói szén hordozós platinakatalizátorokat állítottak elő nitrobenzol folyadékfázisú hidrogénezéséhez [128]. A katalizátorokon egységesen 3 m/m% Pt volt jelen, a hordozónak az aktív szenet, szén nanocsövet és kormot választottak. A nemesfém mellett további átmenetifémeket vittek fel a hordozó felületére, elsősorban nikkelt,

kobaltot, rezet, vagy vasat 1-12 m/m%-ban. Az előállított katalizátorok magas anilinszelektivitást mutattak 10-50 bar nyomáson, alacsony hőmérsékleten, akár 18 °C-on is. Az előállított katalizátorok közül a legnagyobb aktivitást a 3% PtNiCo/C katalizátor mutatta. A katalizátorok elválasztását centrifugálással valósították meg.

A Sinopec Research Institute of Petroleum Processing kollégái nitrobenzol redukciójára alkalmas fluidágy kialakításáról adott be szabadalmat [129]. A szabadalomban meghatározták az ágy ideális összetételét, amely 10-25%-ban tartalmaz rezet, a nedvesség tömegének aránya 0,5-5%, az ágy többi részét pedig szilikagél építi fel. A rezet impregnálással és szárítással vitték fel a szilikagél felületére, az előállítási módszer pedig biztosítja, hogy a katalizátorágyban jelen lévő réz teljes egésze katalitikusan aktív.

A Hebei University of Technology kutatócsoportja szilícium-dioxid és alumínium-oxid hordozóra választott le katalitikusan aktív fém nanorészecskéket 0,01-5 m/m%-ban nitrobenzol folyadékfázisú hidrogénezésére alkalmas katalizátorok előállítása céljából [130]. A szabadalom alapján platina-kloridból, palládium-kloridból, ródiium-kloridból, ruténium-kloridból, és nikkel-nitrátból olyan katalizátorok készíthetők, amelyek alkalmazásával 80-200 °C-on 1-20 bar hidrogénnyomáson 3-50 óra alatt több mint 99%-os anilinhozam érhető el. Az elválasztás szűréssel megvalósítható, a várható katalizátorvesztés 2-10% 50 ciklust követően.

3. Kísérleti rész

3.1. Felhasznált anyagok

A Norit hordozós katalizátorhoz:

- Norit RBAA-3 aktív szén, Merck

A szén nanocsövek előállításához:

- nikkelnitrát hexahidrát ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 98%), Reanal
- magnézium-oxid (MgO , 97%), Merck
- vas-nitrát nonahidrát ($(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, technikai), VWR
- kobalt-nitrát hexahidrát ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 99%), VWR
- alumínium-hidroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$ technikai), VWR
- butil-amin ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$, szintézis célra), Merck
- acetilén (C_2H_2 , 99,6%), Linde
- Patosolv (alkohol elegy, 85% etanol, 15% izopropanol, technikai), VWR
- nitrogén gáz (N_2 , 3.5-ös tisztaságú), Linde
- hidrogén (H_2 , 3.8-as tisztaságú), Linde

A szénhab előállításához:

- 4-nitroanilin ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$, 98%), Alfa Aesar
- kénsav (H_2SO_4 , 95%-os), VWR
- nitrogén (N_2 , 4.5 tisztaságú), Messer
- szén-dioxid (CO_2 , 4.5 tisztaságú), Messer

A nikkelnitrát előállításához:

- etilén-glikol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, technikai), Donau Chem
- nátrium-acetát ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$, vízmentes, technikai), VWR
- nikkelnitrát hexahidrát ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 98%), VWR
- vas-nitrát nonahidrát ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, technikai), VWR
- etanolamin ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$, analitikai tisztaságú), VWR
- patosolv (alkohol elegy, 90% etanol, 10% izopropanol, technikai), VWR

Az aktív fém felviteléhez:

- palládium-nitrát dihidrát ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 99,8%), Merck

- nitrogén (N₂, 4.5 tisztaságú), Messer
- hidrogén (H₂, 4.0 tisztaságú), Linde

A hidrogénezési teszthez:

- nitrobenzol (C₆H₅NO₂, 99%), Acro Organics
- metanol (CH₃OH, technikai), VWR
- hidrogén (H₂, 5.0 tisztaságú), Messer

3.2. Vizsgálati módszerek

3.2.1. Szorptometria

Szorptometriás mérések esetén a különböző gázok adszorpciója segítségével információt nyerhetünk a szilárd fázisú minta szerkezeti felépítéséről, mint például a fajlagos felület vagy a porozitás. A mérésekhez használt leggyakrabban nitrogén vagy szén-dioxid gázokat a vákuumtérbe helyezett mintához vezetjük, amelyek egy része a hordozó felületén adszorbeál. Az adszorbeált mennyiségről izoterma formájában kapunk információt, amelyből számos mennyiség számítható, mint a fajlagos felület, átlagos pórusméret, pórusméret eloszlás stb. Az izotermák alakjának elemzésével továbbá következtethetünk a pórusok alakjára, vagy éppen a mezopórusosság meglétére vagy hiányára. A katalizátorhordozók vizsgálatára szén-dioxid adszorpció méréseket végeztem 0 °C hőmérsékleten egy Micromeritics ASAP 2020 típusú készülék segítségével. A fajlagos felület kiszámításához a Dubinin-Radushkevich izotermát illesztettem ((2. egyenlet). Az illesztésből a berendezés szoftvere egyenes úton számítja a fajlagos felületet.

$$\ln V_{adsz} = \ln V_t - \left(\frac{RT}{\varepsilon}\right)^2 \ln^2 \left(\frac{p_0}{p}\right) \quad (2)$$

ahol V_{adsz} (cm³·g⁻¹) a korrigált adszorbeált térfogat, V_t (cm³·g⁻¹) a teljes adszorbeált térfogat, ε (kJ·mol⁻¹) az adszorpció karakterisztikus energiája, R (J·mol⁻¹·K⁻¹) az egyetemes gázállandó, T (K) a hőmérséklet, p_0 (Hgmm) az adszorbátum telítési nyomása p (Hgmm) pedig az adszorbátum nyomása.

3.2.2. Röntgendiffrakció (X-ray Diffraction - XRD)

A röntgendiffrakció egy roncsolásmentes vizsgálati módszer, amellyel információt nyerhetünk egy szilárd fázisú minta számos tulajdonságáról, mint a kvalitatív és kvantitatív összetételéről, szerkezetéről, textúrájáról, rácsparamétereiről és orientációjáról. A mérések alapját a Bragg egyenlet képezi, amely a konstruktív interferencia jelenségén alapszik ((3) egyenlet). A mérés

folyamán egy röntgenforrás alkalmazásával röntgensugarakat bocsájtunk a mintára, amelyek egy része a minta felületén, egy másik része pedig az anyag kristálysíkjain diffraktálódik. Konstruktív interferencia akkor alakul ki, ha a röntgensugár úthosszkülönbsége az említett két elhajlás esete között a sugár hullámhosszának egész számú többszöröse, ekkor a hullámok intenzitása összeadódik (erősödik). Mivel a mérések során a hullámhossz ismert, a szögeket pedig folyamatosan mérjük, a (3) egyenlet segítségével meghatározhatjuk egy szilárd anyagban a rácstávolságot és ezzel jellemezhetjük a kristályrács szerkezetének felépítését és elvégezhetjük a különböző fázisok azonosítását.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \Theta \quad (3)$$

ahol a λ (Å) a hullámhossz, a d (Å) a rácstávolság, a Θ (°) pedig a sugárnyaláb és a mintasík által bezárt szög. A fémek fázisainak azonosításához egy Bruker D8 Advance röntgendiffraktométert használtunk Cu-K α forrással (40 kV, 40 mA, 1,5406 Å hullámhossz). A berendezés párhuzamos sugárgeometriájú, illetve Vantec-1 detektorral volt felszerelve. A vizsgálatot követően kapott diffraktogram a vizsgált anyag saját újlennyomataként tekinthető, ezért minden minta adatbázisokkal összehasonlítva azonosítható volt. A mágneses kompozitok esetében a fázisösszetételt Rietveld analízis segítségével határoztuk meg. A Rietveld illesztést a TOPAS4 nevű szoftverrel végeztük. Az illesztett és a mért görbe közti eltéréseket a krisztallitméret és a fázisarányok változtatásával szüntettük meg.

3.2.3. Transzmissziós elektronmikroszkópia (Transmission electron microscopy - TEM)

Elektronmikroszkóp alkalmazásakor nagy gyorsítófeszültség alatt lévő elektronagyúból elektronsugárral sugározzuk a mintát vákuumtérben elektromágneses lencséken keresztül. A lencsék lehetővé teszik számunkra a sugár fókuszálását és különböző nagyítások beállítását. A vizsgálatok előtt a mintából jellemzően alkoholos szuszpenziót készítünk, amelyből néhány cseppet felcseppentünk egy grid (lemez) felületére, majd a gridet a mintatartóra helyezük. Transzmissziós elektronmikroszkóp esetén a mintát keresztülvilágítjuk, ezért az elektronforrás és a detektor a minta ellentétes oldalán helyezkedik el. A módszer lehetővé teszi rendkívül kisméretű részecskék (akár néhány nm) vizsgálatát is, amelyekről felvételt készíthetünk. A vizsgálatokat követően a felvételekről képelemző szoftverek (pl.: ImageJ) segítségével jellemezhetjük a minta részecskéinek méreteloszlását, alakját, homogenitását. Összetétel vizsgálathoz az elektronmikroszkópokhoz lehetőség van energiadiszipatív röntgenspektroszkópot (EDS) kapcsolni, amely végigpásztazza a mintát és spektrumot készít a gerjesztett elemekről, illetve elemtérképet az eloszlásukról. A módszer alapja, hogy elektronsugárzás segítségével gerjesztjük a mintát,

majd a gerjesztés hatására kilépő karakterisztikus röntgensugárzást detektáljuk, ami elemspecifikus. A mintáim vizsgálata egy FEI Technai G2 típusú készülékkel történt, amelyekhez az elemterképeket egy Ametek EDAX Octane Elect Plus típusú berendezés segítségével készítettük 30 mm²-es detektor területtel. A mérésekhez a maximális gyorsítófeszültség 200 kV volt, a minták vizsgálatát pedig 300 Mesh réz grideken (Ted Pella) végeztük.

3.2.4. Röntgen-fotoelektron spektroszkópia (X-ray photoelectron spectroscopy - XPS)

Az XPS egy felületi rétegek vizsgálatára alkalmas módszer, amellyel a különböző elemek kvalitatív és kvantitatív módon meghatározhatók az anyag felső néhány atomrétegében (kb. max. 100 Å), továbbá információt kapunk az egyes komponensek közötti kötésekről is. A mérések során röntgensugárzással bombázzuk a minta felületét, amely hatására elektronok emittálódnak az anyagból, amelyek kinetikus energiáját mérjük majd energiájuk alapján szétválasztjuk őket. A mért kinetikus energiából és a sugárforrás ismert energiájából kiszámíthatók a kötési energiák, amelyekből következtethetünk az elemek különböző oxidációs számú állapotaira és így az összetételre. A módszer jól alkalmazható nitrogén-dópolt szénformák vizsgálatára is, ahol a nitrogén atomok beépülésének formái és azok mennyiségét is meghatározhatjuk a segítségével. A katalizátorhordozók vizsgálatához egy Kratos XSAM-800 XPS készüléket alkalmaztunk 120 W-on (12 kV, 10 mA) MgK α röntgenforrással. A nagy felbontású C 1s és N 1s spektrumok gyűjtése 0,1 eV lépésközzel történt (40 eV).

3.2.5. Gázkromatográfia (Gas chromatography – GC)

Gáz vagy folyadék fázisú minták komponenseinek elválasztására alkalmas módszer, amellyel az egyes komponensek anyagi minősége és mennyisége is meghatározható. A mérés kezdetén a mintát elpárologtatjuk, a keletkező gőz pedig keresztülhalad a termosztált kolonnán inert vívgáz kíséretében. A gőzben lévő komponensek egymástól eltérő mértékben lépnek kölcsönhatásba a kolonna belső felületével, ezért különböző mértékben lassulnak le és eltérő idő alatt (retenciós idő) érnek végig a kolonna teljes hosszán a detektorig. A módszert összekapcsolható más berendezésekkel is, mint például a tömegspektroszkóp (MS), amely segítségével rendkívül kis mennyiségű mintából is azonosíthatjuk a komponenseket spektrumkönyvtárak segítségével. A mérések eredményéül egy kromatogramot kapunk, ahol ideális esetben a komponensek eltérő retenciós időnél csúcsok formájában jelentkeznek, csúcs alatti területük meghatározásával pedig a mennyiségük is meghatározható. A hidrogénezési tesztjeim alatt vett mintákat egy Agilent 7890A típusú gázkromatográfjal elemeztem, amely során egy Agilent 5975C tömegspektro-

szkóp segítségével azonosítottam a közti- és melléktermékeket. A mennyiségi meghatározáshoz sztenderd oldatokból kalibrációt végeztem és a csúcs alatti területeket szoftveresen integráltam. Az elválasztáshoz RTX-624-es (60 m × 0,25 mm × 1,4 µm) kolonnát használtam. Mivel viszonylag tömény oldattal dolgoztam, 200:1 arányú splitet (hígítást) használtam, továbbá nem használtunk belsejstenderdet, ezért a módszer hibája nagyjából ±5%. Vivőgázként héliumot alkalmaztam, amely 2,28 cm³/perc sebességgel áramlott keresztül a 200 °C-ra fűtött kolonnán.

3.2.6. Induktív-csatolású plazma optikai emissziós spektrometria (Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy - ICP-OES)

Az ICP-OES az elemek kvantitatív meghatározására alkalmas módszer. A berendezés argon plazma segítségével a minta atomjait gerjeszti, amelyek alapállapotba visszatérésükkor elemre specifikus hullámhosszú fényt bocsátanak ki, ezek mennyiségéből pedig a Lambert-Beer törvény segítségével az elem koncentrációja meghatározható. Szilárd fázisú minták vizsgálatához az anyagot savakkal, lúgokkal, vagy mikrohullámú kezeléssel elroncsoljuk és oldatba vesszük, majd a mérni kívánt elemekhez kalibráló oldatsorozatot készítünk. A kalibráláshoz Sigma-Aldrich „Transition metal mix 3” sztenderdet használtam. A katalizátorok aktív fémtartalmának meghatározásához a kb. 0,1 g katalizátor széntartalmát kemencében 900 °C-on elégettem, majd a visszamaradt fémtartalmat királyvízben (sósav és salétromsav 3:1 arányú elegye) feloldom hevítés közben. Az oldatokat szükség esetén szűröm (10 mikronos szűrőpapír), majd egységes térfogatra (általában 100 ml) hígítom. A vizsgálatokhoz egy Varian 720 ES típusú plazmaspektroszkópot használtunk. A mérések 3 különböző hullámhosszon történtek a megfelelő zajszűrés érdekében.

3.2.7. Termogravimetriai analízis (Thermogravimetric analysis - TGA)

A termogravimetria egy tömegmérésen alapuló technika, amely segítségével meghatározhatjuk a minta hevítésének hatására távozó komponensek mennyiségét. A mérésekhez állandó felfűtési sebességet használunk, ezáltal a komponensek tömegvesztésének hőmérséklete jól látható a mérésből kapott termogravimetriai görbén. Az így meghatározható hőmérséklettartományok alapján következtethetünk a távozó komponens anyagi minőségére, a tömegvesztése mértékéből pedig a mennyiségére. A méréseket elvégezhetjük különböző atmoszférában is: nitrogénatmoszférás mérésekkel jól jellemezhető a karbonizálás folyamata, levegőt vagy oxigént használva pedig az izzítási maradék (pl.: fémtartalom) határozható meg. A módszert a szénalapú katalizátorhordozók tisztaságának meghatározására használtam. A méréseimhez egy Tarsus TG

209 típusú készülék állt rendelkezésemre, amellyel egységes módon 30-900 °C-os hőmérséklettartományban 10 °C/perc fűtési sebességgel végeztem a vizsgálatokat 6 ml/perc oxigén- és 14 ml/perc nitrogéngáz elegyében (a 20 ml/perc nitrogén védőgáz mellett).

3.2.8. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (Fourier-transformation infrared spectroscopy – FTIR)

Az FTIR egy abszorpciós spektroszkópai módszer, amely segítségével infravörös fényel sugározzuk be a mintát, ezzel gerjesztve az atomok közötti kötések. A gerjesztés célja, hogy a kötések rezgéseit jól detektálható tartományba hozzuk és a rezgések összességéből nyerhető spektrummal jellemezzük az anyagok szerkezetét és felületi funkcionáliságát. Az elsődleges különbség a hagyományos IR-hez képest, hogy amíg az IR esetén prizma vagy rács segítségével egyetlen felbontjuk a fényforrást és monokromátorral egyszerre egy hullámhosszú infravörös fényel világítjuk be a mintát, addig az FTIR készülékek már interferométert használnak és egy teljes hullámhossz tartománnyal dolgoznak. A mérésből nyerhető nyers adatokat a berendezés Fourier transzformáció segítségével (matematikai módszer) alakítja át könnyebben értelmezhető spektrummá, ahol az abszorbanciát a hullámhossz helyett a hullámszám függvényében ábrázolja. A méréseimet egy BrukerVertex 70 típusú készülékkel végeztem, amelyhez transzmissziós feltétet alkalmaztam. A feltéthez pasztilla formájában készítettem elő a mintákat, amelyekhez a mintából kb. 1 mg-ot összedörzsöltem 200 mg KBr-dal egy dörzsmozsárban, majd 10 tonna terheléssel (1,25 GPa) összepréseltem polírozott, 1 cm átmérőjű bélyegek között. Mérési paraméterként 4 cm⁻¹-es felbontást és 16 1/s-os szkennelési sebességet használtam 400-4000 cm⁻¹ hullámszám tartományban.

3.2.9. Zéta potenciál analízis (Zeta potential Analysis)

Az elektrokinetikai potenciál vagy zéta potenciál a szilárd anyagok felületi töltését jellemző mennyiség, amelyet egy szilárd és egy folyadék fázisú anyag határfelületén értelmezzünk. A mérés a részecskék elektroforetikus mobilitásának mérésén alapszik, ami a részecskék felületének töltöttségétől függ, ugyanis elektromos térben a nagyobb töltöttséggel bíró részecskék gyorsabban mozognak, mint a kevésbé töltöttek. Ennek a felületi töltöttségnek a mértéke a szilárd részecskék felületi funkciós csoportjaitól, a folyadékban található ionoktól és a közeg pH-jától függ. A funkciós csoportok a folyadékkal való érintkezés hatására ionokat képeznek, amelyek a folyadékból ellentétes töltésű ionokat vonzanak magukhoz, ezzel egy elektromos kettősréteget kialakítva. A felület zéta potenciálja tehát a felületi funkciós csoportoktól, a folyadék-közegtől, illetve a közeg pH-jától függ. A mérésekhez egy Malvern Zeta Sizer Nano Zs típusú

készüléket alkalmaztam, a mintát desztillált víz semleges közeli pH-ján mértem (6,2). A műszer fényforrása egy He-Ne lézer, amely 633 nm-es hullámhosszon sugároz, a készülék érzékenysége

10 mg/ml. A mintákat DTS 1070-es típusú eldobható küvettában mértem. A zéta potenciál megadásához a szoftver a készülék által mért elektroforetikus mobilitásból a Smoluchowski egyenletet segítségével számolt.

3.3. A katalizátorhordozók előállítása

3.3.1. A szén nanocsöves hordozók előállítása

A szén nanocsöveket CCVD módszerrel állítottam elő. A többfalú szén nanocsövek (MWCNT) előállításához 2 g 2,5 m/m% Co és 2,5 m/m% Fe tartalmú $\text{Al}(\text{OH})_3$ hordozós katalizátort használtam, szénforrásként pedig acetilén gázt áramoltattam keresztül 30 percen át a 750 °C-os csökemencén.

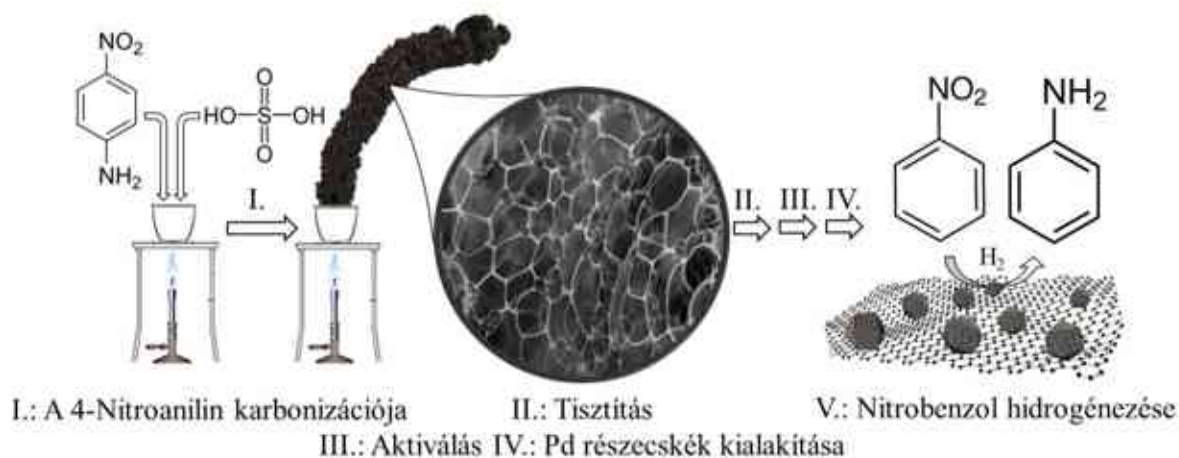
A bambusz szerkezetű nitrogén-dópolt szén nanocsövek (BCNT) esetén 1,5 g 5 m/m%-os Ni/MgO katalizátort alkalmaztam, a szénforrás pedig butilamin volt, amelyet 16,2 ml/h sebességgel adagoltam a reaktortérbe perisztaltikus pumpa segítségével. Mindkét hordozó előállításakor nitrogén vivőgázt használtam, amelynek az áramlási sebessége 150 ml/perc volt. Az előállítás 750 °C-os csökemencében történt, a szintézisidő 20 perc volt.

Az előállítást követően a katalizátorok eltávolítását a BCNT esetében sósavas mosással, az MWCNT esetében nátrium-hidroxidos mosással valósítottam meg 250 °C-on 12 órán keresztül. A kezelést desztilláltvízes mosás követte, amellyel visszaállítottam a pH-t közel semlegesre.

3.3.2. A szénhab hordozó előállítása

A szénhab hordozót 4-nitroanilin és kénsav elegyének hevítésével állítottam elő (13. ábra). Kimertem 1,5 g 4-nitroanilint, majd dörzsmozsárba finomra porítottam. A porhoz 1 ml kénsavat adtam, majd az elegyet Bunsen-égő felett kis lángon hevítettem. Amikor az elegy forrásnak indult, a reakció felgyorsult, és egy kis sűrűségű, fekete, habszerkezetű szénforma keletkezett. A habot vízbe áztattam, majd desztillált vízzel többször átmostam a kénsav és egyéb szennyezők eltávolítása érdekében. Szárítást követően a habot dörzsmozsárban porítottam, majd csökemencében 400 °C-on nitrogénatmoszférában kalcináltam, végül 900 °C-on szén-dioxid atmoszférában aktiváltam. A kalcinálás hatására a kénsav, mint égést aktiváló komponenst eltávolítottam, így magasabb hőmérsékleten nagyobb volt a kitermelés. A szén-dioxidos kezelést

10 percig végeztem. Az aktivált szénhab hordozó a továbbiakban a „CSA” nevet viseli, amely az „aktivált kígyószerű szén” (Carbon Snake Activated) elnevezésből ered.



13. ábra: A szénhab hordozó előállítási folyamata

3.3.3. Mágnesezhető szén alapú hordozók előállítása

A könnyű elválaszthatóság érdekében a szénhabot mágnesezhető nanorészecskékkel kombináltam. Az aktivált szénhabból, illetve a másik esetben a bambusz szerkezetű szén nanocsőből 10 g-ot 2 liter etilén-glikolba kevertem 49,22 g nátrium-acetát kíséretében (a pH beállítás érdekében), majd ultrahangos homogenizátor segítségével 8 percen át homogenizáltam. A keverékhez 400 ml etilén-glikolos oldatot adtam, amelyben előzőleg 11,63 g nikkel(II)-nitrátot és 32,32 g vas(III)-nitrátot oldottam fel. Az aminfunkcionalizálást 140 ml etanol-amin hozzáadásával valósítottam meg. A keveréket ezt követően emelt hőmérsékleten (200 °C) 12 órán keresztül kevertetem, majd desztillált vízzel többször átmostam, centrifugáltam és végül szárítószekrényben tömegállandóságig 105 °C-on szárítottam. A mágneses szénhab (NiFe₂O₄-CSA) és szén nanocső (NiFe₂O₄-BCNT) mágnes segítségével gyorsan és hatékonyan elválasztható volt a folyadékközegtől.

3.3.4. A katalizátorok előállítása

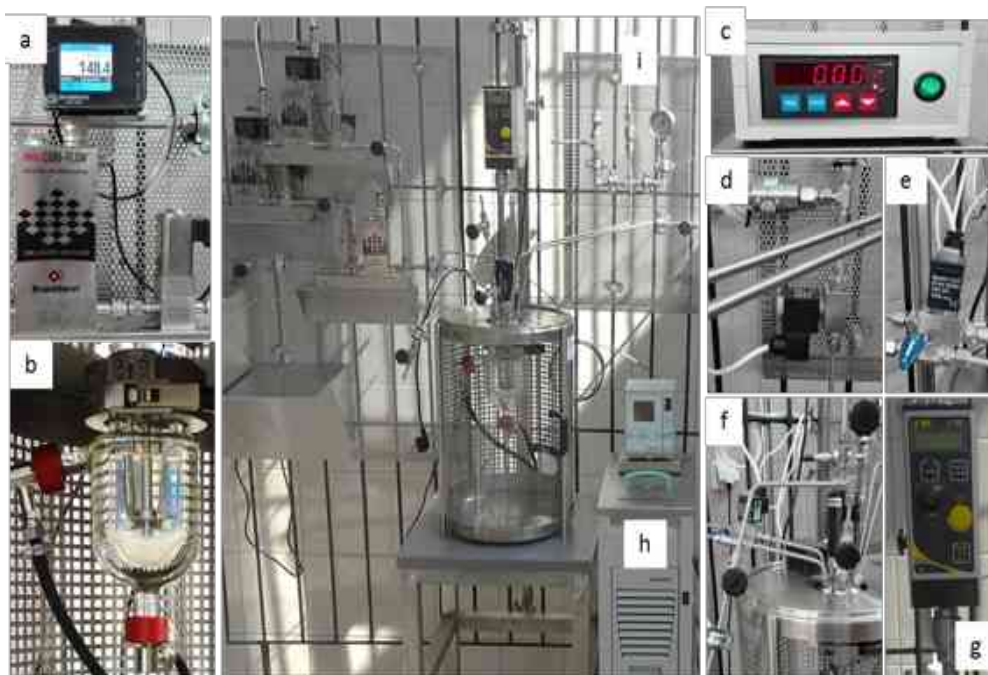
A katalizátorokra egységesen elméleti 5 m/m% palládiumot vittem fel a katalizátor teljes tömegére vonatkozóan, mivel jellemzően a kereskedelemben kapható katalizátorok is 5-10 m/m% katalizátorfémeket tartalmaznak, és szerettem volna ezekkel összehasonlítható katalizátorokat előállítani. Az aktív szén, az MWCNT, a BCNT, és a CSA hordozós katalizátorok esetén egységesen 1,5 g katalizátort készítettem. A hordozókból 1,425 g-ot desztillált vízben ultrahangos homogenizátorral felfuszpendáltam, majd hozzáadtam a 0,075 g Pd-nak megfelelő palládium-

nitrát dihidrát tartalmú desztilláltvizes oldatot (0,1878 g). A szuszpenzióból ezután vákuumbepárlással a vizet eltávolítottam, majd a katalizátort szárítószekrényben tömegállandóságig szárítottam 105 °C-on. Az előállítást követően 400 °C-on nitrogénatmoszférás kalcinálást (30 perc), majd hidrogénatmoszférás aktiválást (30 perc) végeztem.

A mágneses hordozók esetében az aktiválást ultrahangos kezeléssel valósítottam meg. A katalizátort Patosolvban (etanol-izopropanol elegy) felszuszpendáltam, majd 5 percen keresztül ultrarangos homogenizátorral kezeltem. Az ultrahang biztosította a redukcióhoz szükséges energiát, az alkohol pedig redukálószerként funkcionált. A redukciót követően a katalizátort mágnes segítségével elválasztottam az alkoholtól, majd tömegállandóságig szárítottam 105 °C-on szárítószekrényben.

3.3.5. A katalizátorok tesztelése nitrobenzol katalitikus hidrogénezésében

A hidrogénezési tesztet egy Büchi Uster Picoclave típusú reaktorban végeztem (14. ábra). A kísérletek előtt a reaktorba (14. ábra b) 150 ml 0,25 mol/dm³ koncentrációjú nitrobenzol metanolos oldatát mértem be, majd hozzáadtam 0,1 g katalizátort. A reaktor segítségével megvizsgáltam a katalizátor hőmérsékletfüggését, amelyet a reaktorrendszer termosztátja (14. ábra h) tett lehetővé. Minden kísérletet 20 bar hidrogénnyomáson végeztem, amelyet egy nyomásszabályzó biztosított. A nyomásszabályzó összeköttetésben van két mágneses szeleppel (14. ábra d, e), amelyek közül az egyik alacsony nyomás esetén nyit ki (14. ábra d), a másik pedig túlnyomás esetén (14. ábra e). Az egyenletes hidrogénellátást a rendszer áramlásszabályzóival tudom nyomonkövetni (14. ábra a). Az optimális nyomás értékét kutatócsoportunk egy korábbi publikációban határozta meg [117]. A kutatásban 5-től 40 bar-ig végeztük a kísérleteket, és megállapítottuk, hogy hatékonyság tekintetében 20 bar felett nem volt számottevő változás, ezért a biztonságosabb mintavételezés érdekében ezt az értéket állapítottuk meg optimálisnak. A reaktor egy speciális, gázbeszívó csatornával ellátott keverővel rendelkezik (14. ábra g), amely elősegíti a gázok beoldását a folyadékba, és nagy kevertetési sebesség mellett (1000 l/perc) közel tökéletes kevertetést tesz lehetővé a gáz, a folyadék, és a szilárd fázis között, ezáltal hatékonyan diszpergálható a folyadéktér felett levő hidrogén a folyadékfázisban. Az újrahasználati tesztek esetében a használt katalizátorokat regenerálás nélkül szárítószekrényben 105 °C-on kiszárítottam, majd újra elvégeztem rajtuk a mérést, annak érdekében, hogy megvizsgáljam a katalizátor stabilitását. Az erős fém és hordozó közötti kölcsönhatás elengedhetetlen követelmény a katalizátorok esetében.



14. ábra: a) áramlásszabályzó, b) reaktor c) nyomásszabályzó, d) e) mágnes-szelepek f) minta-adagoló rendszer, g) keverő, h) hőmérséklet szabályzó

Katalizátoronként 4 hőmérsékleten végeztem tesztek, minden esetben 50, 30, 20, és 10 °C-on, minden reakciót 240 percen keresztül vizsgáltam. A 4 óra folyamán mintákat vettem 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80, 120, 180, és 240 percnél, illetve egyet a kiindulási oldatból, amely nem érintkezett a katalizátorral. A mintavételhez a reaktorrendszer mintaadagoló rendszerét (14. ábra f) használtam. Az első lépésben a reaktorhoz legközelebbi csapot kinyitva nyomás hatására a folyadék feltölti a csapok közti csőszakaszt, majd a csap visszazárását követően kinyitom a kiengedő csapot, amellyel egyenesen a gázkromatográfiás vizsgálatok során használt fiolákba veszem a mintát. A mintákat gázkromatográfiás méréssel vizsgáltam.

A mérési eredményekből nitrobenzolkonverziót a (4) anilinhozamat pedig a (5) egyenlettel számoltam.

$$X_{NB} (\%) = \frac{n_{elreagált NB}}{n_{kezdeti NB}} \cdot 100 \quad (4)$$

$$Y_{AN} (\%) = \frac{n_{képződött AN}}{n_{elméleti AN}} \cdot 100 \quad (5)$$

ahol a X_{NB} a nitrobenzolkonverzió (%), n az anyagmennyiség (mol), Y_{AN} az anilinhozam (%).

4. Eredmények

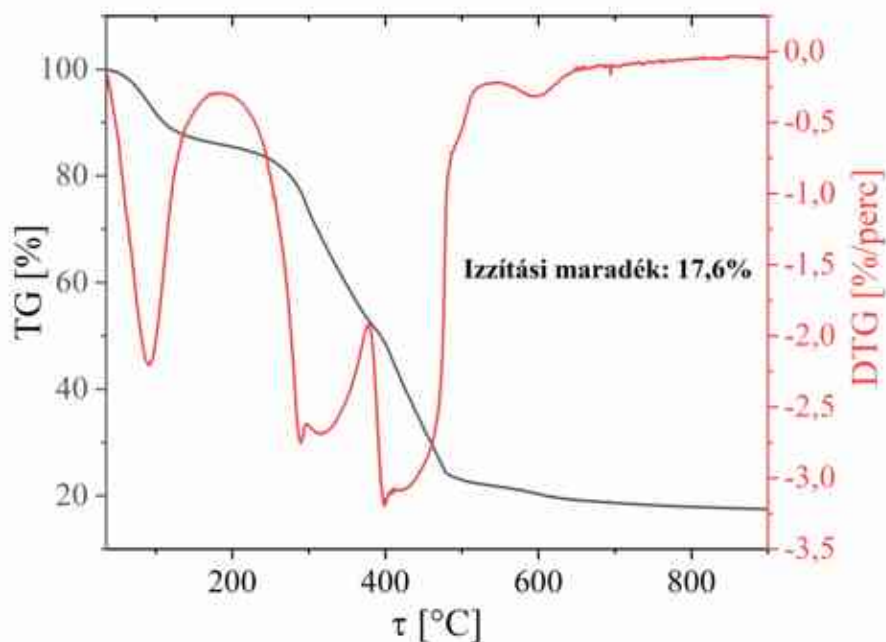
Kutatómunkám során olyan szénhordozós katalizátorok jellemzését és tesztelését végeztem el, amelyek mind morfológiai, mind szerkezeti (pórusosság, fajlagos felület stb.) szempontból eltérőek egymástól. Ezek figyelembevételével kiválasztottam egy gyakran alkalmazott aktív szenes hordozót, a többfalú szén nanocsöveket (MWCNT), a nitrogén-dópolt szén nanocsöveket (BCNT), illetve egy hártyszerű morfológiával rendelkező, szén rétegekből felépülő szénformát (CSA).

4.1. A Pd/Norit katalizátor jellemzése

A Norit kereskedelemben kapható aktív szenek márkaneve, amelyek a további jelölésüktől függően egyedi specifikációkkal rendelkeznek (esetünkben a Norit RBAA-3 típusú aktív szén porított formája került alkalmazásra. Ezeket az aktív szeneket széles körben alkalmazzák az adszorpciós és a katalízis területén is, katalizátorfejlesztés során gyakran referenciaként hivatkoznak rájuk az irodalomban.

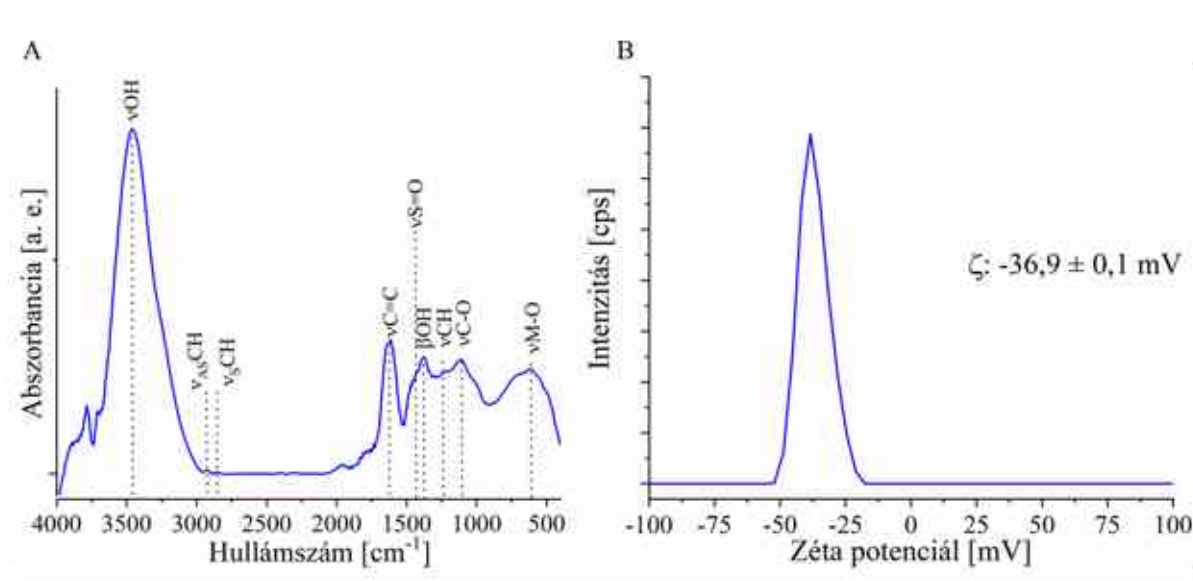
4.1.1. A Norit katalizátorhordozó jellemzése

A Norit RBAA-3 hordozó (a továbbiakban csak „Norit”) egy nagyrészt amorf szerkezetű szénforma, amely az aktív szenekre jellemzően mikro-, mezo-, és makropórusokkal egyaránt rendelkezik. A Norit 900 °C-os izzítást követően 17,6 m/m% izzítási maradékot tartalmazott (az anyag specifikációinak megfelelően), amely az ICP-s mérések alapján az aktív szén növényi eredetéből adódhat (15. ábra). A mintában nagyrészt kálium, kalcium, nátrium, szilícium, foszfor, és kén tartalmat mértünk, amelyek közül a kálium, kalcium, és nátrium egy része valószínűleg foszfátok és szulfátok formájában voltak jelen a mintában. Hasonló összetételt állapítottak meg más kutatók is XPS mérés segítségével is [131]. A TG görbén látható további tömegvesztések közül az első a víztartalom és az esetleges illóanyagtartalomnak felel meg, 400 °C-nál pedig a szén égése látható. A további két tömegvesztés eredete jelenleg ismeretlen, mivel nem ismert a hordozó előállítási módja, sem az összetétele. A tömegvesztést feltehetően az előállításnál alkalmazott aktivátorok átalakulása vagy bomlása idézhette elő.



15. ábra: A Norit hordozó termogravimetriás mérésének eredménye

FTIR módszer segítségével azonosítottam a hordozóban található kötések rezgéseit (16. ábra A). A spektrumon láthatók a szén szerkezetekre jellemző CH kötések rezgései (2928 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} , 1238 cm^{-1}), illetve a C=C kettős kötés rezgése (1620 cm^{-1}). Jól láthatók továbbá a minta kéntartalmának köszönhető S=O kötés (1431 cm^{-1}), amely tovább erősíti a feltételezést a szulfátok jelenlétére, illetve a OH funkciós csoport, amely részben a felületi funkciós csoportok, részben a nedvességtartalomnak köszönhető [132]. A OH csoportok vizes közegben a megfelelő pH tartományban deprotonálódnak, ezáltal negatív felületi töltést idéznek elő. A negatív töltés előnyös egyrészt a nagy kolloidstabilitás elérése érdekében, amely elősegíti a katalizátor-készítés során a fémionok számára a könnyű hozzáférhetőséget a kötőhelyekhez, másrészt pedig a nagy negatív töltés erősebb vonzó kölcsönhatást biztosít a pozitív fémionok számára. A felületi töltést zéta potenciál méréssel vizsgáltam, amelyre rendkívül negatív $-36,9\text{ mV}$ -ot mértem (16. ábra B). Ez az érték nagy részecskestabilitást enged feltételezni.

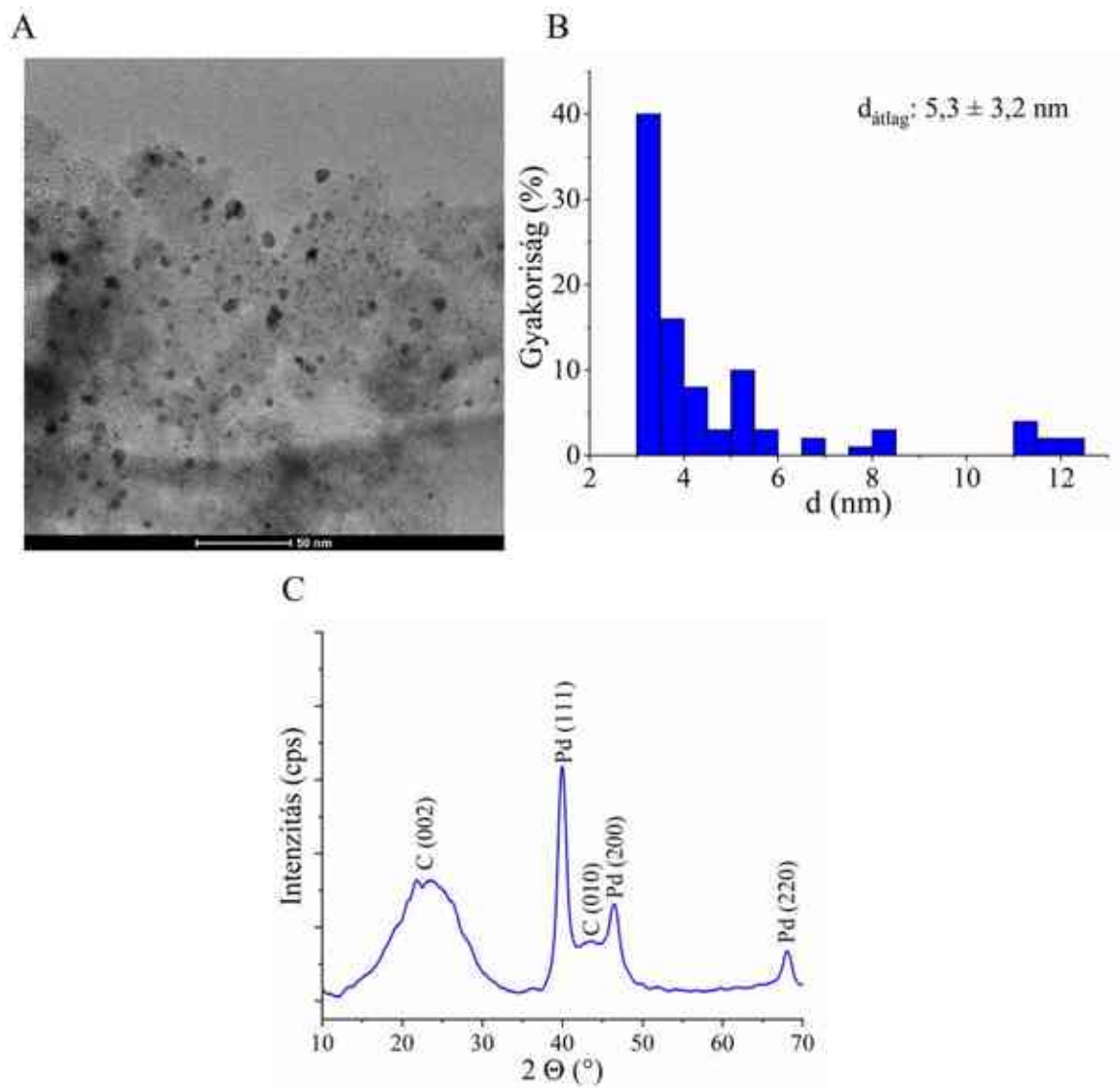


16. ábra: A Norit aktívszén hordozó FTIR (A) és zéta potenciál (B) mérésének eredményei

A hordozó vizsgálatát követően a hordozó felületére Pd nanorészecskéket választottam le, a katalizátort pedig elektronmikroszkóp és röntgendiffraktométer segítségével vizsgáltam.

4.1.2. A Pd nanorészecskékkel borított Norit katalizátor jellemzése

A hordozó felületén a képelemzés alapján a Pd nanorészecskék átlagosan $5,3 \pm 3,2$ nm-es átmérővel vannak jelen, a legnagyobb részecskék 15 nm-esek, a legkisebbek pedig 3 nm-esek (17. ábra B). A részecskék 90%-a (P90) 11 nm alatti átmérővel rendelkezik (3. táblázat). A katalizátorhordozó fajlagos felülete $487 \text{ m}^2/\text{g}$, amelyen az ICP-s eredmények szerint az elméleti 5 m/m% ellenére mindössze 3,67 m/m% Pd oszlik el egyenletesen. A fémtartalom hatásaival kapcsolatos vizsgálatokat Turáková és kollégái végeztek, akik nitrobenzol hidrogénezésében különböző fémtartalmú katalizátorokat vizsgáltak aktivitás és fémstabilitás szempontjából [133]. Munkájuk során több különböző Pd tartalmú katalizátort készítettek, majd tesztelték nitrobenzol hidrogénezésében. Kísérleteikből azonban megállapítható, hogy kb. 4 m/m% fémtartalom felett a katalizátor hatékonysága csökken, ezért nem célszerű ennél magasabb fémtartalom kialakítása. Eredményeik alapján az általunk elért 3,67 m/m% Pd elegendő a nitrobenzol hatékony anilinné történő átalakításához. Az elemi palládium jelenlétét röntgendiffrakcióval ellenőriztem, amely eredményéből látható, hogy a Pd részecskék elemi formában vannak jelen, mivel a diffraktogramon láthatók a fém Pd-ra jellemző (111), (220) és (220) reflexiók, $40,0$, $46,4$, $68,1$ 2Θ szögeknél, tehát a palládium elemi állapotban található meg a hordozó felületén (PDF 46-1043) (17. ábra C). A szénre jellemző (002) és (010) Miller-indexű reflexiókat a $21,7$ és $43,5$ 2Θ szögeknél azonosítottuk (PDF 00-41-1487).



17. ábra: A Pd/Norit katalizátor TEM felvétele (A), a Pd részecskék méreteloszlása (B), és a katalizátor XRD felvétele (C)

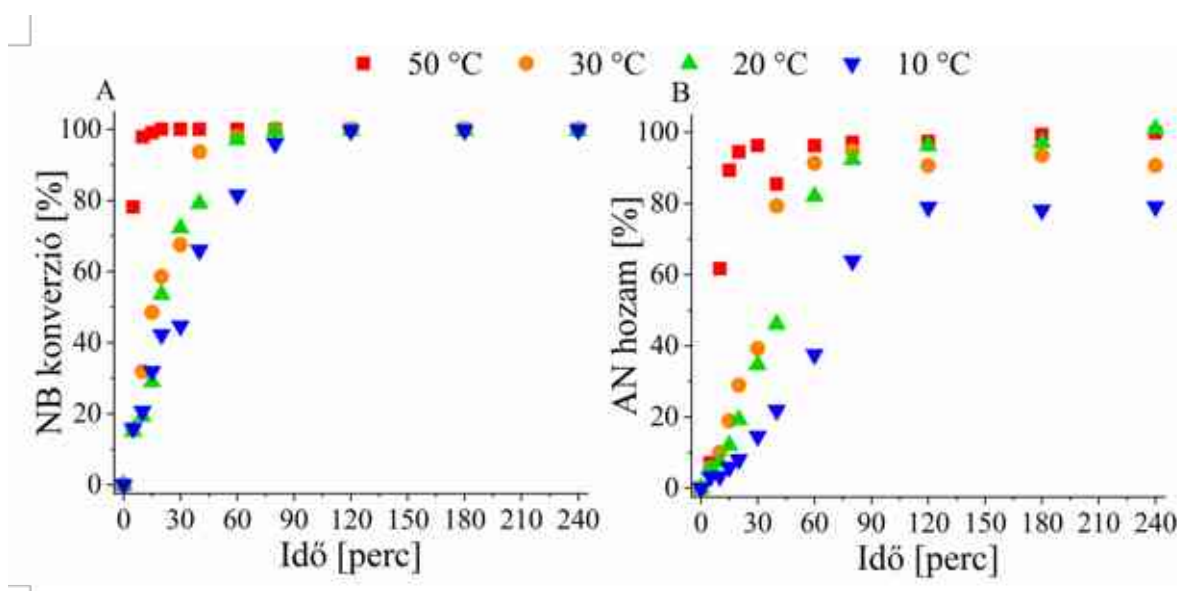
3. táblázat: A Pd/Norit katalizátor Pd részecskeátmérőinek jellemzői

átlag (nm)	szórás (nm)	minimum (nm)	maximum (nm)	P90 (nm)
5,3	3,2	3	13	11,5

4.1.3. A Pd/Norit katalizátor katalitikus eredményei

A Pd/Norit katalitikus tesztjeit követően a konverziós eredményekből látható, hogy bár a hőmérséklet csökkenésével a reakció lassul, ez a lassulás nem számottevő, a 80 percnél vett min-

tában minden hőmérsékleten a nitrobenzol teljes mennyisége átalakult (18. ábra A). Az anilinhozam esetében azonban jelentős különbséget tapasztalhatunk a 10 °C-on végzett mérésnél, ugyanis a maximálisan elért anilinhozam kb. 80 n/n% volt (18. ábra B). A katalizátor 50 °C-on mutatkozott a leghatékonyabbnak, 20 perc elteltével a nitrobenzol teljes mennyisége átalakult, 40 perc elteltével pedig közel maximális anilinhozamot ért el (99,8 n/n%). A 30 és 20 °C-on történő mérések eredményei (nitrobenzol konverzió és anilin hozam értékek) között nem látható számottevő különbség, az eltérések hibahatáron belül vannak. A kromatogramok elemzését követően azonban kijelenthető, hogy a hőmérséklet emelésével nő a melléktermékek száma és mennyisége, túlhidrogénezett termékek (pl.: ciklohexil-amin) és a metanolos közeg hatására metileződött termék (N-metilanilin) alakultak ki. A 10 °C-os mérés esetében az nem alakult át az átmeneti termékek egésze, ezért nagyobb mennyiségben nitrozobenzol és azoxibenzolt mértem a mintákban, így még a 240 perc elteltével is kevesebb, mint 80 n/n% anilin keletkezett.

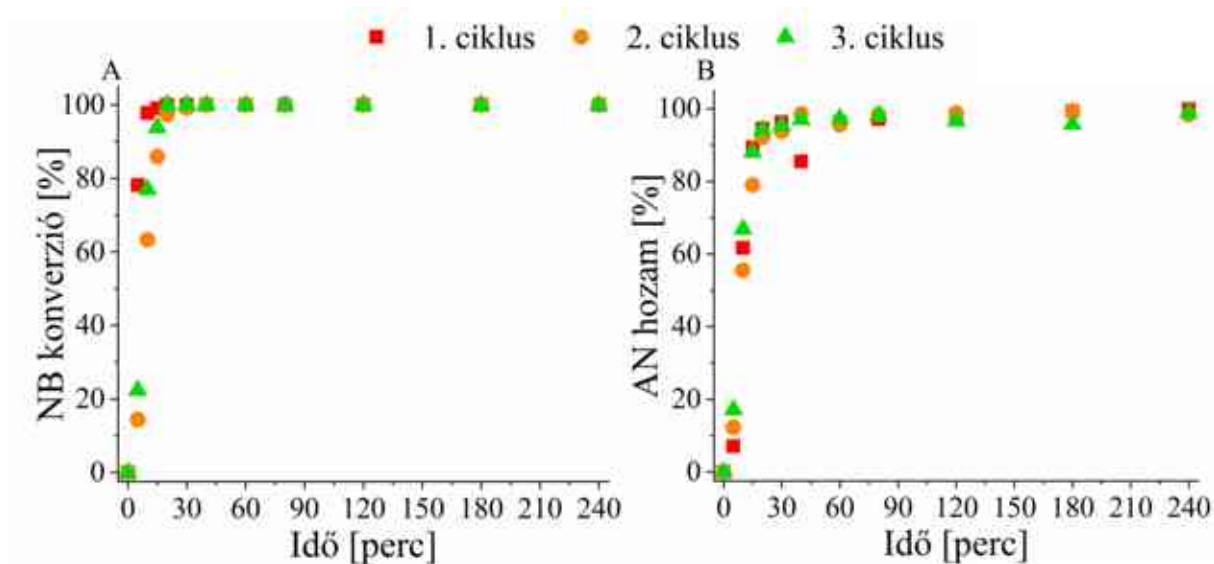


18. ábra: A Pd/Norit katalizátor hatékonysága a NB konverzió (A) és az AN hozam (B) tekintetében

A hőmérsékletfüggés vizsgálatát követően a katalizátorstabilitással kapcsolatos tesztekot végeztem. A használt katalizátort további két alkalommal újra felhasználtam, a méréseket 50 °C hőmérsékleten, 20 bar hidrogénnyomáson végeztem el, majd megvizsgáltam a NB konverzió és az AN hozam változását.

A stabilitástesztek eredményeiből az látható, hogy a katalizátor a hidrogénezés során, mindvégig fenntartotta az aktivitását (19. ábra). A NB teljes mennyisége minden esetben 20 perc alatt átalakult, az anilinhozamot tekintve szintén közel azonos értékeket mértem, már 40 perc alatt elérhető volt a maximális anilin hozam (99,5 n/n%) (19. ábra B). A katalizátoron ICP mérést

végeztem a hidrogénezés előtt, illetve 3 ciklust követően a fémvesztés vizsgálata érdekében. A mérések előtt az aktív szén felületén a katalizátor teljes tömegére nézve 3,67 m/m% Pd-ot mértem, a 3 ciklus után pedig 3,23 m/m%-ot. Nagymennyiségű katalizátor alkalmazása esetén ez a Pd veszteség jelentősnek tekinthető, a fémstabilitás fejlesztése további kutatást igényel.



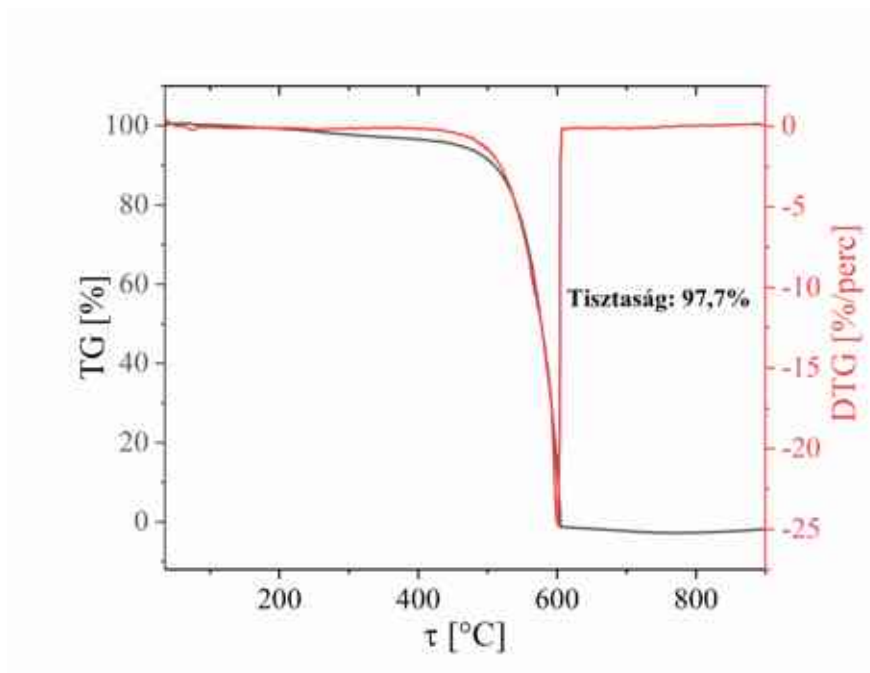
19. ábra: A Pd/Norit katalizátor stabilitástesztje a NB konverzió (A) és az AN hozam (B) tekintetében

4.2. A Pd/MWCNT katalizátor jellemzése

A szén nanocsövek alkalmazásának számos előnye van az aktív szenekkel szemben a katalízis területén, például a mikropórusosság hiánya, amelynek köszönhetően az aktív fém nanorészecskék könnyen hozzáférhető helyen alakulnak ki, illetve gyorsabb anyagtranszferet biztosítanak; alakjukkal és összetételükkel nagymértékben befolyásolhatók a fizikai és kémiai tulajdonságaik, mint például az elektronszerkezetük; továbbá lehetőséget adnak a fém-hordozó kölcsönhatás befolyásolására is, amely jelentős hatással van a katalitikus aktivitásra, szelektivitásra, illetve a katalizátorstabilitásra is.

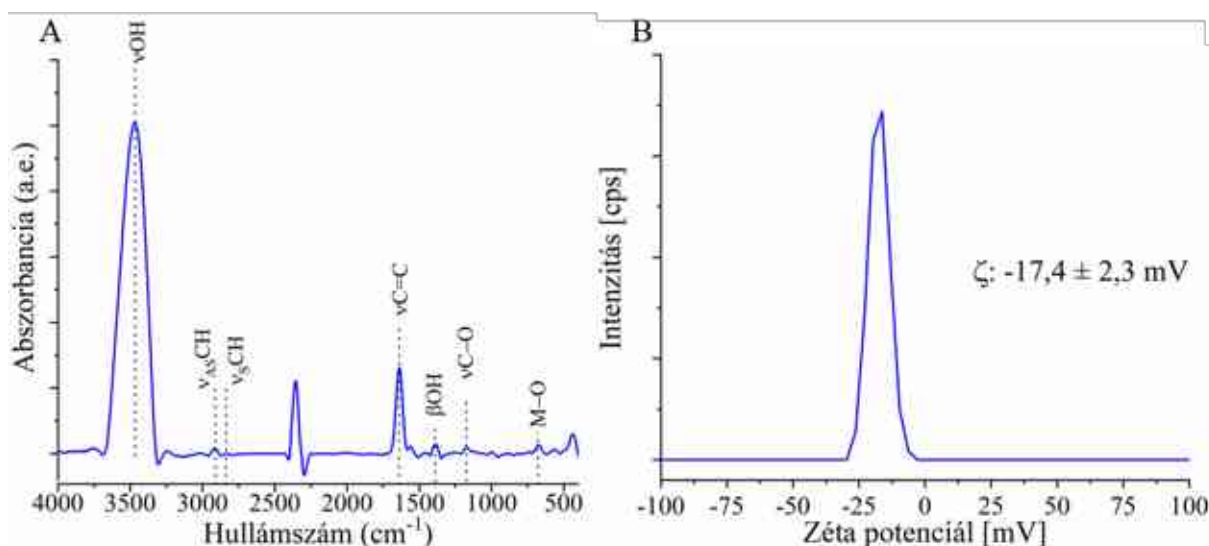
4.2.1. Az MWCNT katalizátorhordozó jellemzése

A többfalú szén nanocsövek előállítása során vas és kobalt tartalmú magnézium-oxid hordozós katalizátort használtam, amelynek a teljes egészét a nanocsövek tisztításakor nem lehet eltávolítani savas mosással. A hordozó tisztaságát termogravimetriás méréssel vizsgáltam, amelyre 97,7%-ot mértem (20. ábra). A szén égését leszámítva más tömegvesztést nem tapasztaltam. A fennmaradó 2,3 m/m% izzítási maradék a nanocsövek előállításához használt Co-Fe/Al(OH)₃ katalizátorból származik. Az MWCNT gyulladási hőmérséklete 440 °C volt.



20. ábra: Az MWCNT hordozó termogravimetriás mérésének eredménye

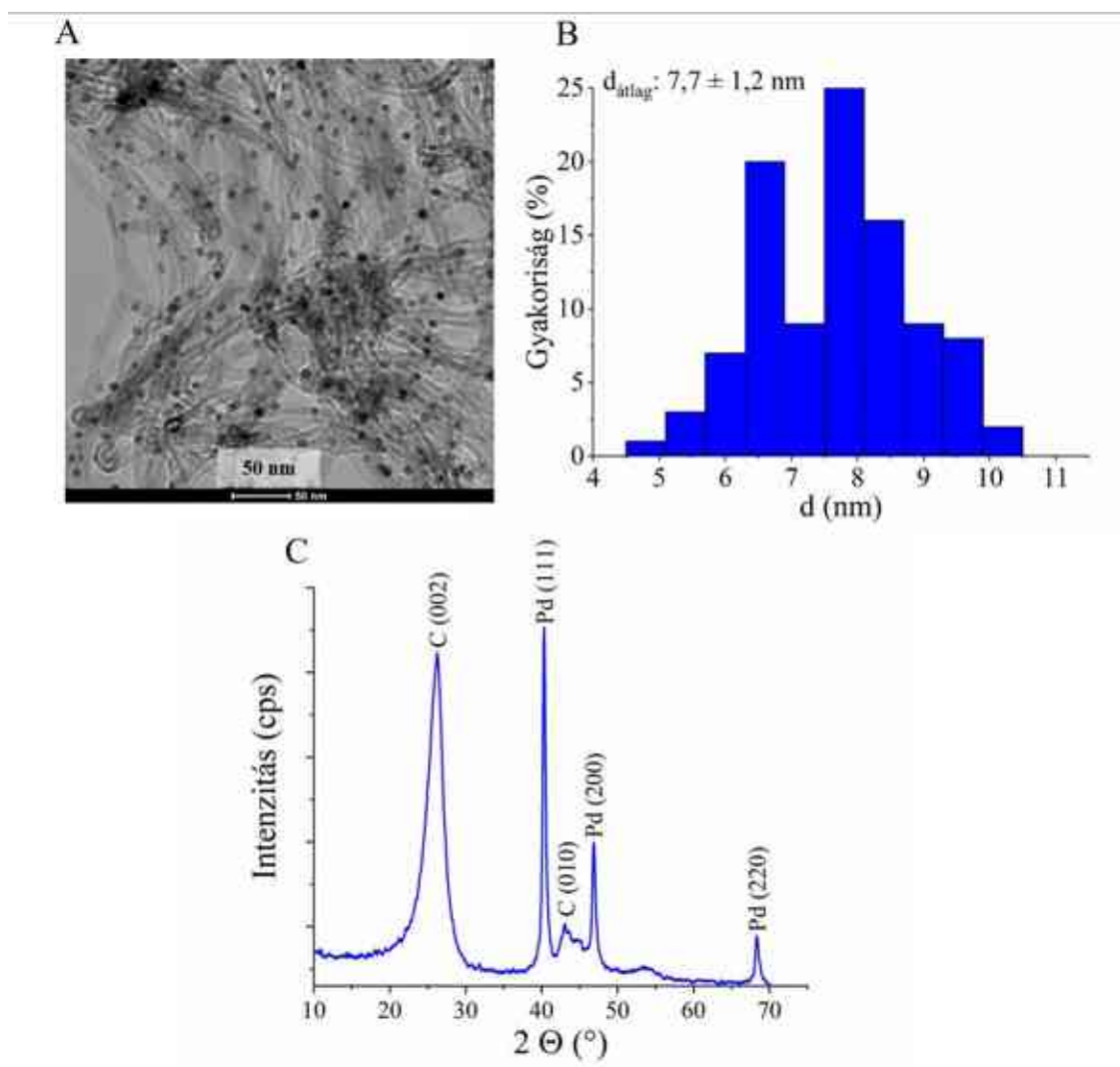
Az MWCNT FTIR a szén jellemző kötésein túl a Norit-hoz hasonlóan magas abszorbananciát mértem az O-H kötésnek jellemző hullámszámán (3405 cm^{-1}) (21. ábra A). A spektrumon láthatók továbbá a szimmetrikus és aszimmetrikus CH vegyértékrezgések (2843 és 2909 cm^{-1}), illetve a C=C kötés rezgései is, amelyek esetünkben a többfalú szén nanocső falai közti kapcsolatot jelenti (1639 cm^{-1}) [132]. Az O-H kötések deformációs rezgései 1389 cm^{-1} -nél találhatóak, míg a C-O vegyértékrezgése 1171 cm^{-1} -es hullámszámnál. Az MWCNT tartalmaz bizonyos mennyiségű visszamaradt katalizátorfémet, amelyet a 680 cm^{-1} -nél látható M-O csúcs jelez. A Norit esetében hosszú idejű diszperzióállandóságot tapasztaltam (zéta potenciál: $-36,9 \pm 0,1\text{ mV}$), addig az MWCNT esetében már fél óra elteltével ülepedést tapasztaltam, de ebben az esetben a desztillált vizes közegben mért zéta potenciál abszolútértékét tekintve jóval kisebb volt ($-17,4 \pm 2,3\text{ mV}$) (21. ábra B). Felületét tekintve a szén-dioxid szorpciós mérés alapján a hordozónak $85\text{ m}^2/\text{g}$ a fajlagos felülete.



21. ábra: Az MWCNT hordozó FTIR (A) és zéta potenciál (B) mérésének eredményei

4.2.2. A Pd nanorészecskékkel borított MWCNT katalizátor jellemzése

A többfalú szén nanocsövek esetében a Pd nanorészecskék a nanocsövek külső falain alakultak ki, elszórtan, véletlenszerűen helyezkednek el. Előnye, hogy mivel nanomérettartományban mozog a csövek átmérője, ezért nem mikropórusos a szerkezete, így a fémrészecskék könnyen hozzáférhetők helyeken helyezkednek el. A Pd részecskék átlagosan $7,7 \pm 1,2$ nm-es átmérővel rendelkeztek (22. ábra B). A legkisebb megtalálható részecskék átmérője 4,6 nm, a legnagyobbaké pedig 10,4 nm. A lemerített részecskék 90%-a 9,3 nm-nél kisebb átmérőjű volt (4. táblázat). Az ICP mérések alapján a hordozó fémtartalma 3,83 m/m%, amely a röntgendiffraktometriás vizsgálat alapján elemi fém formájában van jelen a hordozó felületén (22. ábra C) A szénre jellemző reflexiók ebben az esetben élesek, amely azt mutatja, hogy a nanocsövek nagyobb kristályossággal rendelkeznek, mint az aktív szén.



22. ábra: A Pd/MWCNT katalizátor TEM felvétele (A), a Pd részecskék méreteloszlása (B) és a katalizátor XRD felvétele (C)

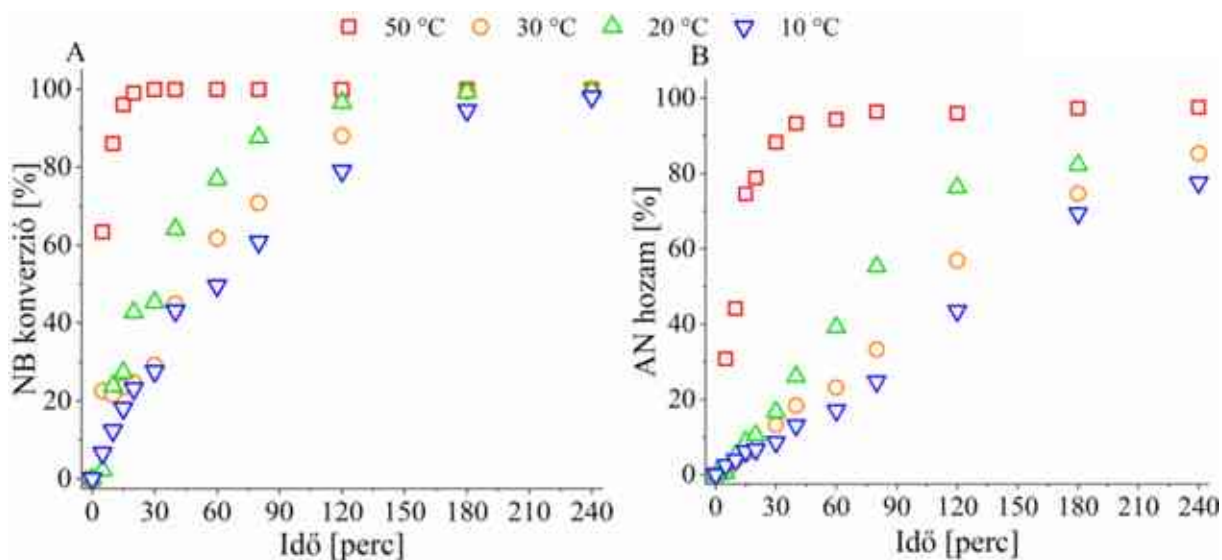
4. táblázat: A Pd/MWCNT katalizátor Pd részecskeátmérőinek jellemzői

átlag (nm)	szórás (nm)	minimum (nm)	maximum (nm)	P90 (nm)
7,7	1,2	4,6	10,4	9,3

4.2.3. A Pd/MWCNT katalizátor katalitikus eredményei

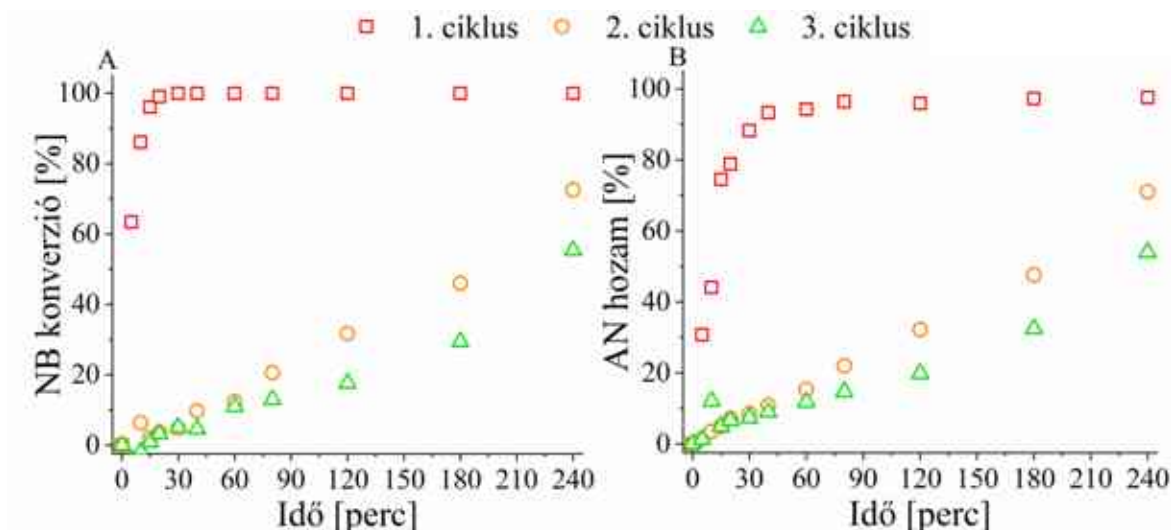
A katalizátorral elvégeztem a hidrogénezési tesztek a négy különböző hőmérsékleten, illetve a használt katalizátort további két alkalommal újramérem 50 °C-on. A hőmérsékletfüggés vizsgálata során megállapítottam, hogy a hőmérséklet csökkentésével jelentősen csökkent a katalizátor aktivitása, ugyanis míg 50 °C-on 60 perc elteltével maximális NB konverziót és kb.

95 n/n%-os anilinhozamot mértem, addig 30 °C-on csak 4 óra elteltével érte el a teljes konverziót 83 n/n% termékhozam mellett (23. ábra A és B). Melléktermékként kis mennyiségben N-metilanilint mértem (<1 n/n%).



23. ábra: A Pd/MWCNT katalizátor hatékonysága a NB konverzió (A) és az AN hozam (B) tekintetében

A hidrogénezési tesztek követően megismételtem további két alkalommal a kísérletet a katalizátor stabilitásának vizsgálata érdekében, ahol már a második mérés során jelentős teljesítménycsökkenést tapasztaltam (24. ábra). A második ciklus végén a 240. percben vett mintában mindössze 72 n/n%-os nitrobenzolkonverziót mértem, az ehhez tartozó anilinhozam pedig 71 n/n% volt. A harmadik ciklusban a katalizátor teljesítménye tovább romlott, a NB konverzió 55 n/n%-ot, az AN hozam 53 n/n%-ot mutatott. Ennek a jelenségnek az okát a katalizátorfém és a hordozó esetleges gyenge kölcsönhatásában kerestem (fémleemosódás), ezért ICP vizsgálatot hajtottam végre a használt katalizátor fémtartalmának ellenőrzése érdekében. A 3. használatot követően a fémtartalom 2,55 m/m% volt, tehát jelentős mennyiségű (kb. 1,3 m/m%) Pd lemosódott a felületről, amely megmagyarázza a teljesítménycsökkenést.



24. ábra: A Pd/MWCNT katalizátor stabilitástesztje a NB konverzió (A) és az AN hozam (B) tekintetében

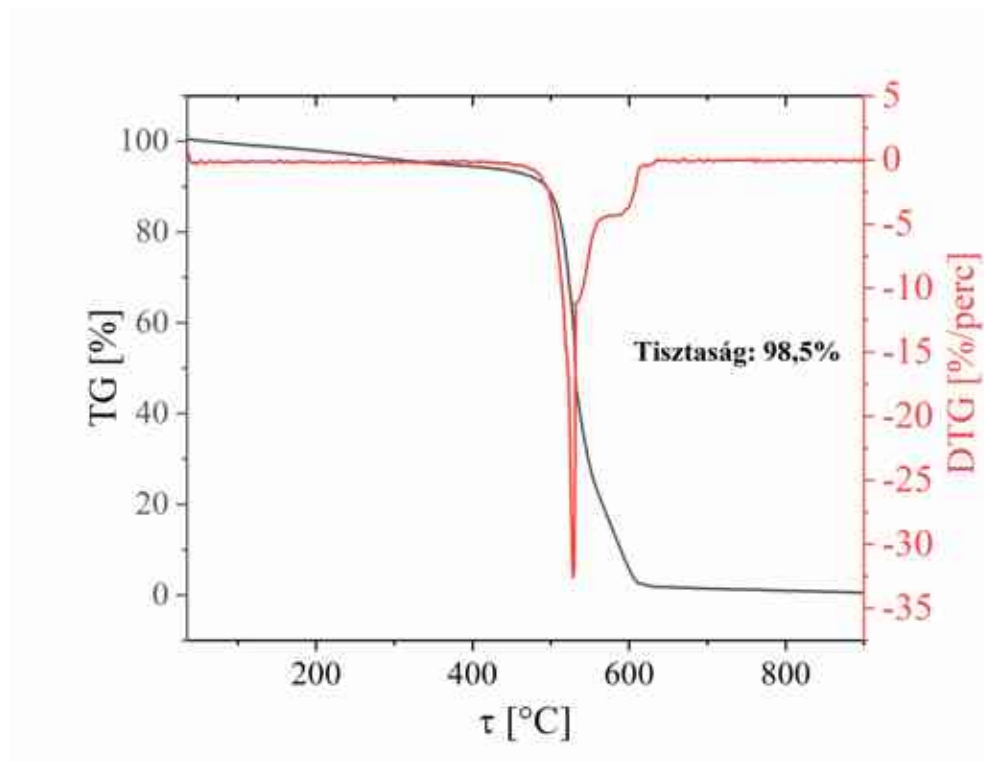
A katalizátor stabilitási problémájának megoldása, azaz az erős nemesfém és hordozója közötti kölcsönhatás javítása érdekében módosított szerkezetű szén nanocsöveket állítottam elő (BCNT).

4.3. A Pd/BCNT katalizátor jellemzése

Az Pd/MWCNT katalizátor nagy fémvesztése miatt az elsődleges cél az volt, hogy elérjem a Pd erősebb kötődését a felülethez. Ez megvalósítható in-situ N-dópolás segítségével, ahol N atomokat építhetünk be a nanocsövek szerkezetébe a képződésük közben, amellyel a N atom eltérő méretének és elektronegativitásának köszönhetően torzult rácsot alakíthatunk ki, amelynek a felépítése a bambusz növényéhez hasonló. A torzult szerkezet számos potenciális kötőhelyet hoz létre, amely erősebb fém-hordozó kölcsönhatást eredményezhet (2.3. fejezet).

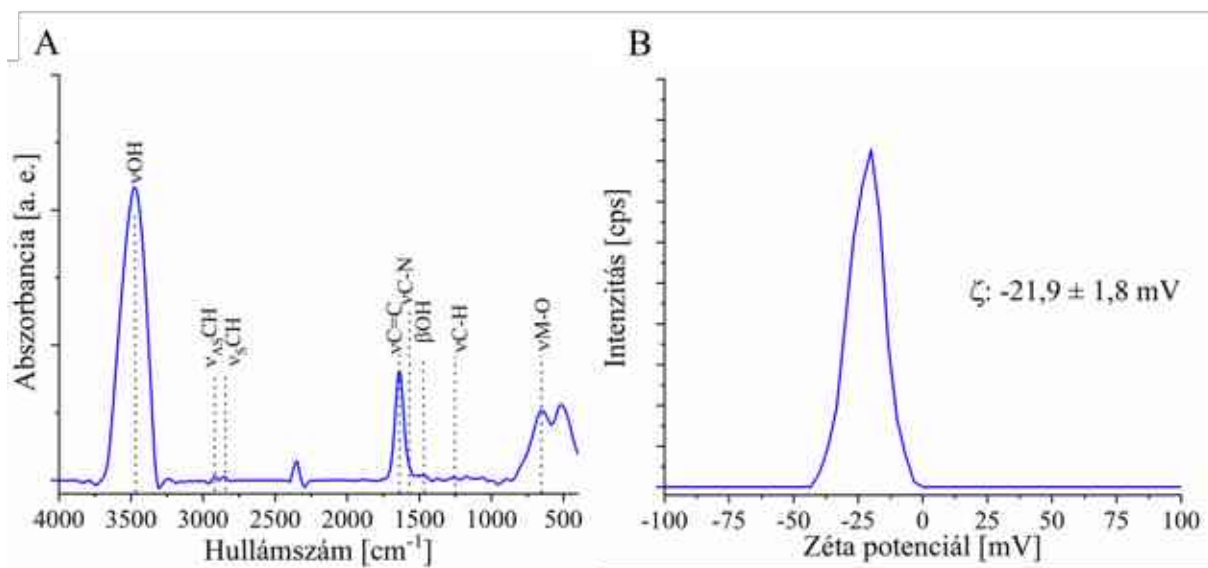
4.3.1. A BCNT hordozó jellemzése

Az MWCNT hordozóhoz hasonlóan a BCNT hordozó előállításához is katalizátort alkalmaztam (Ni/MgO), amely nikkeltartalmának egy része ebben az esetben is a mintában marad a tisztítás ellenére (25. ábra). A termogravimetriás mérés alapján a nanocsövek 98,5 m/m%-os tisztaságúak, a fennmaradó katalizátor a csövekben zárt formában vannak jelen, amelyhez a sósav a mosás során nem férhetett hozzá. A BCNT esetében az égés 460 °C-on kezdődött meg, amely magasabb az amorf szénformák gyulladási hőmérsékletéhez képest (300-400 °C) a nagyobb rendezettségnek köszönhetően [134]. 500 °C körül egy további kisebb tömegvesztés is tapasztalható, ez feltehetően a nagyobb grafitozottságú szénformák égéséből eredhet.



25. ábra: A BCNT hordozó termogravimetriás vizsgálatának eredménye

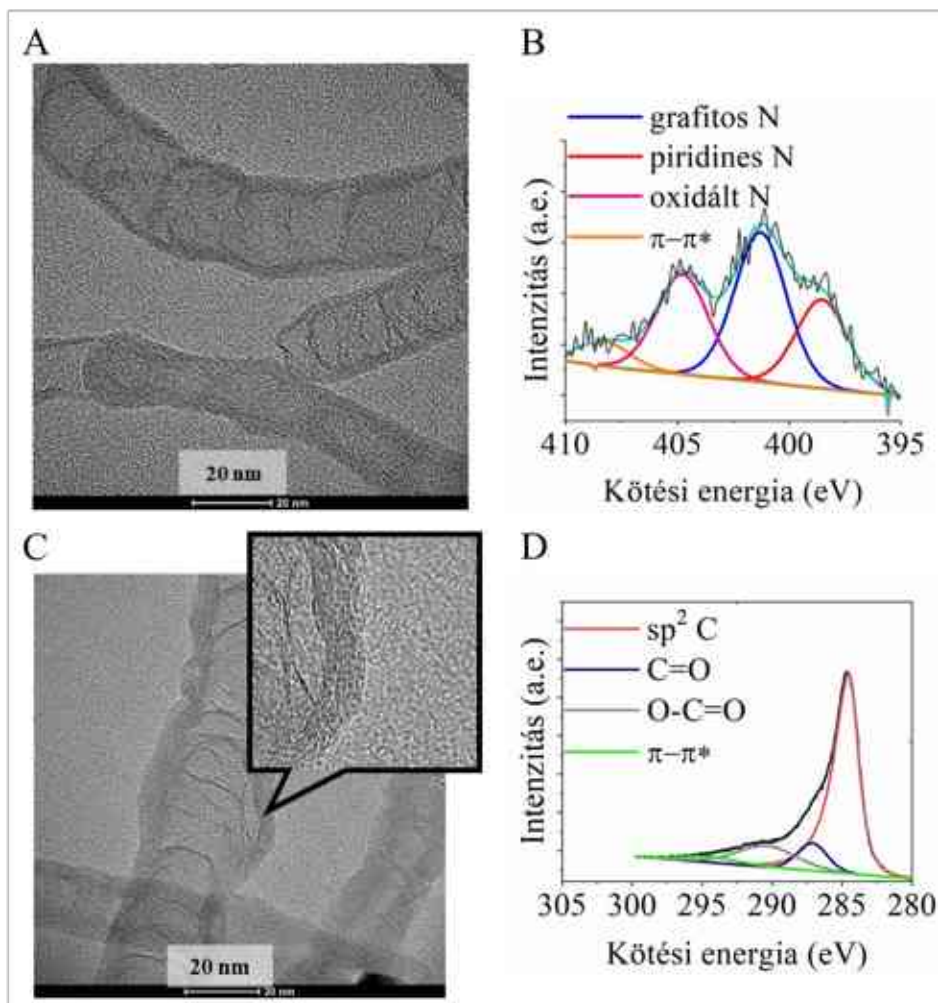
Az IR spektrokópiás mérésen az MWCNT-hez hasonló rezgéseket láthatunk, azonosíthatók az OH ($3431, 1473 \text{ cm}^{-1}$), a C=C (1634 cm^{-1}), CH ($2923, 2843, 1251 \text{ cm}^{-1}$), és az N-H (1573 cm^{-1}) kötések egyaránt (26. ábra A). Az N-H kötés a nanocsövekben megtalálható dópolt nitrogén jelenlétére utal, míg az M-O rezgés (652 cm^{-1}) a nanocsövekben maradt Ni katalizátort jelzi. Az OH csoport deprotonálódása növeli a diszperzióstabilitást, amelyet a zéta potenciál mérések alapján $-21,9 \pm 1,8 \text{ mV}$ értékkel lehet jellemezni. Ez az érték negatívabb, mint az MWCNT esetében mért $-17,4 \text{ mV}$, amely alátámasztja a tapasztalatokat is, miszerint lényegesen hosszabb ülepedési időre volt szükség a visszanyeréskor.



26. ábra: A BCNT hordozó FTIR (A) és zéta potenciál (B) mérésének eredményei

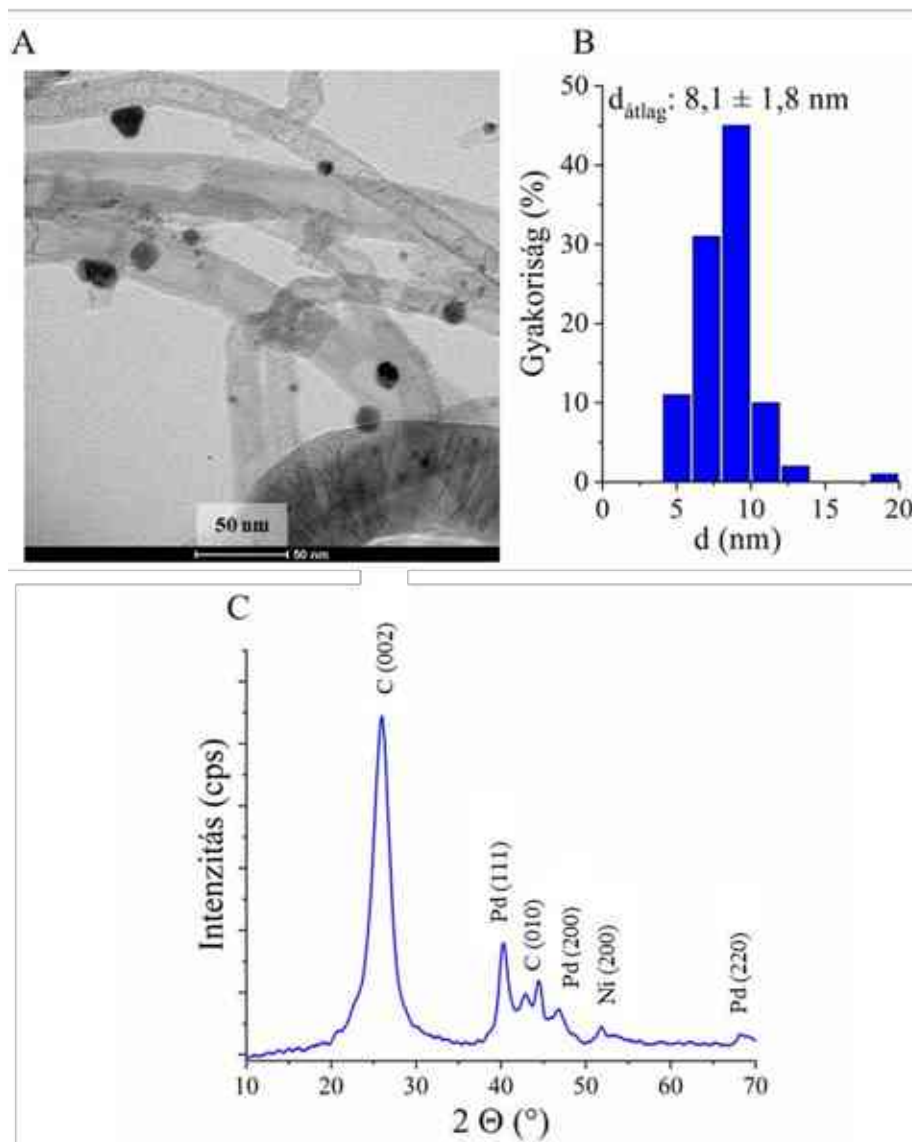
4.3.2. A Pd nanorészecskékkel borított BCNT katalizátor jellemzése

A nitrogén-dópolt szén nanocsövek torzult szerkezete a bambusz növényéhez hasonló, amely jól látható a 27. A és C ábrán. Az ábrákon megfigyelhető továbbá hogy a nanocső több fallal rendelkezik, amelyek szorosan illeszkednek egymásra. A N beépülését XPS segítségével vizsgáltam meg, ahol a teljes nitrogéntartalom 3,2 at% amely piridines (31,2 %), grafitos (35,7 %), és oxidált (33,1 %) beépülési formákban van jelen a hordozóban, Ezek közül a piridines beépülési mód az irodalmi adatok alapján előnyösen hat a katalitikus hidrogénezési folyamatokra [36,37] (27. ábra B). A torzult szerkezet hatására számos hibahely alakul ki, amelyek potenciális kötőhelyként funkcionálnak a katalitikusan aktív fémrészecskék számára, ezáltal erősebb kölcsönhatással kötődhetnek meg (2.3. fejezet). Funkciócsoportok tekintetében az XPS eredmények alapján karboxil és karbonil csoportokat azonosítottunk (27. ábra D). Fajlagos felületét tekintve 146 m²/g felülettel rendelkezik.



27. ábra: A BCNT hordozó TEM felvételei (A, C) és az N1 s, illetve C1 s XPS spektrumai (B, D)

A hordozón található Pd nanorészecskékről méreteloszlás-diagramot készítettem, amelyből látható, hogy az átlagos részecskeátmérő $8,1 \pm 1,8$ nm volt (28. ábra B). A legkisebb részecskék 4,2 nm, a legnagyobbak 18,1 nm átmérőjűek. A nanorészecskék 90%-ának átmérője 10,2 nm-nél kisebb volt (5. táblázat). A részecskék legnagyobb mennyiségben bambuszos szerkezetnek köszönhetően az egyes szegmensek találkozásánál kötődnek meg, mivel itt található a legnagyobb mennyiségben a hibahelyek. Az XRD vizsgálat a korábbi katalizátorokhoz hasonlóan itt is alátámasztotta a Pd részecskék fémes állapotát (28. ábra C).



28. ábra: A Pd/BCNT katalizátor TEM felvétele (A), a Pd részecskék méreteloszlása (B) és a katalizátor XRD felvétele (C)

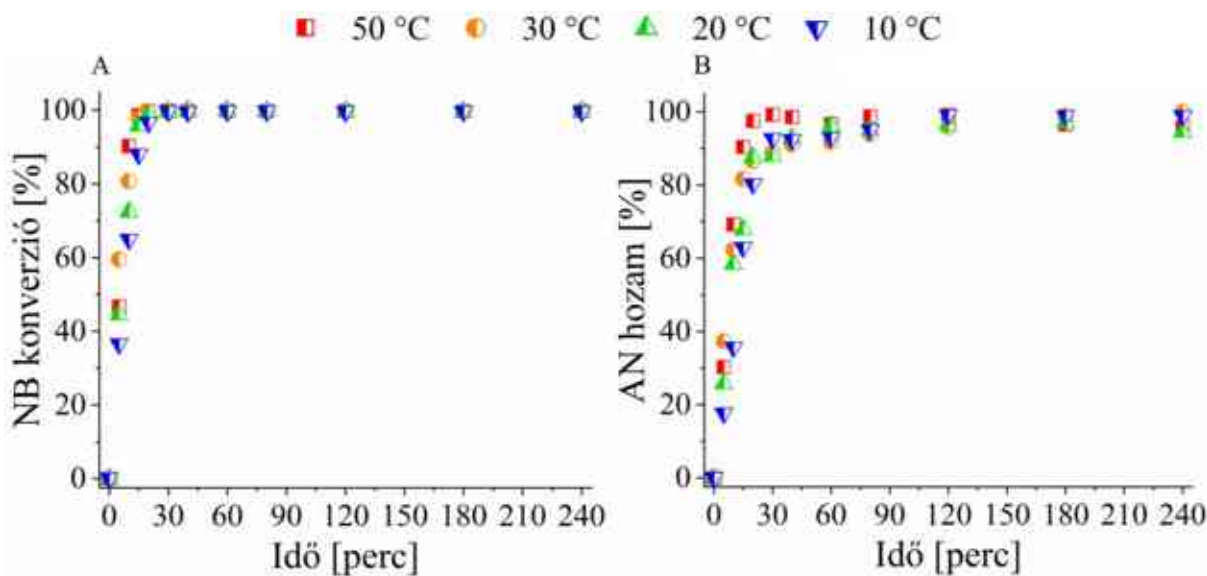
5. táblázat: A Pd/BCNT katalizátor Pd részecskeátmérőinek jellemzői

átlag (nm)	szórás (nm)	minimum (nm)	maximum (nm)	P90 (nm)
8,1	1,8	4,2	18,1	10,2

4.3.3. A Pd/BCNT katalizátor katalitikus eredményei

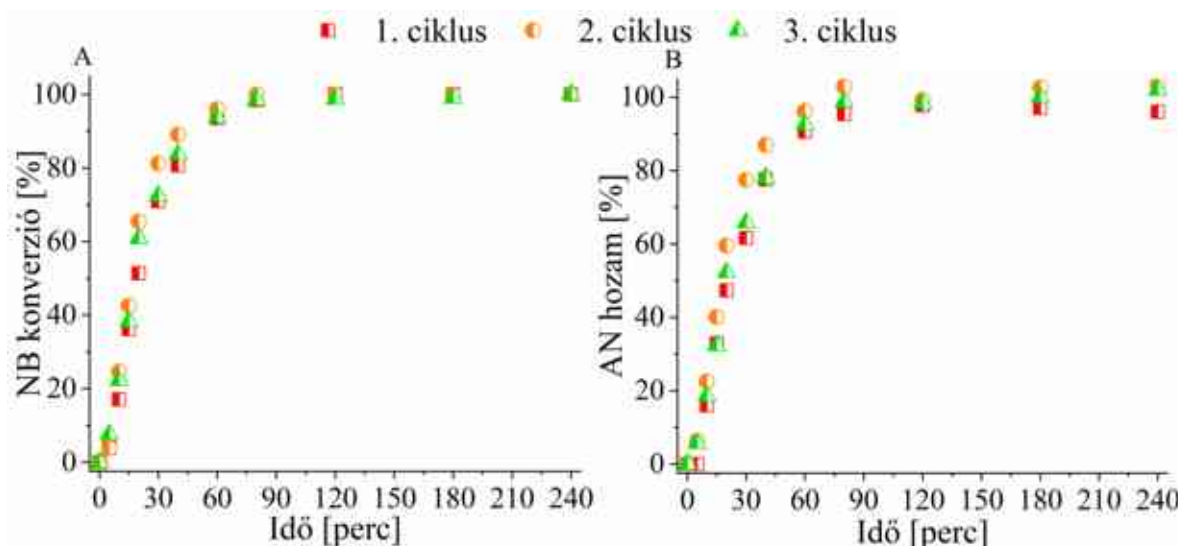
A Pd/BCNT katalizátor alkalmazásával nagy reakciósebességet sikerült elérni, a NB konverzió mind a négy vizsgált hőmérsékleten kb. 20 percet követően elérte a maximális értéket (29. ábra). Az AN hozamot vizsgálva megállapítható, hogy a 30. percnél vett mintában a termék elérte a közel 100 n/n%-os mennyiséget. Melléktermékként N-metilanilint mértem, amelynek a mennyisége az idő előrehaladtával, illetve a hőmérséklet emelésével fokozatosan növekedett,

azonban a mennyisége elhanyagolhatóan kicsi (<1 n/n%). Az eredmények alapján kijelenthető, hogy a Pd/BCNT katalizátor teljesítménye a vizsgált hőmérséklettartományban gyakorlatilag független a hőmérséklettől, sőt az alacsonyabb hőmérséklet alkalmazása előnyösebb termékszelektivitás szempontjából (az általam alkalmazott kísérleti körülmények mellett) is a költség-hatékonyság mellett.



29. ábra: A Pd/BCNT katalizátor hatékonysága a NB konverzió (A) és az AN hozam (B) tekintetében

Megvizsgáltam a katalizátor stabilitását, többször felhasználtam ugyanazt a katalizátort hidrogénezésre, anélkül, hogy regenerálást végeztem volna rajta, csupán metanollal öblítettem át egy-egy ciklus előtt. A használt katalizátort további két alkalommal teszteltem a 4 órás reakcióban, a hatékonyságában azonban nem tapasztaltam számottevő különbséget a harmadik felhasználás során sem. A NB konverziós és az AN hozam mindhárom mérés esetében gyakorlatilag azonos (30. ábra A és B).



30. ábra: A Pd/BCNT katalizátor stabilitástesztje a NB konverzió (A) és az AN hozam (B) tekintetében

Megmértem a fémtartalmat a kísérletek előtt és az ismételt mérések után, kiinduláskor a katalizátor 4,4 m/m% Pd-ot tartalmazott, míg a stabilitásteszteket követően 3,72 m/m%-ot (6. táblázat). A fémvesztés mértékéből (amely alacsonyabb volt, mint amit a Pd/MWCNT minta esetében mértem) láthatjuk, hogy a nitrogén-dópolás nagymértékben elősegítette a Pd részecskék erősebb kötődését a felülethez, tehát lehetőség szerint célszerű dópolt szénformákat használni hordozóként.

6. táblázat: A Pd/MWCNT és Pd/BCNT tartalma mérés előtt és 3 ciklus után

	Pd tartalom mérés előtt	Pd tartalom 3 ciklust követően
Pd/MWCNT	3,83 m/m%	2,55 m/m%
Pd/BCNT	4,40 m/m%	3,72 m/m%

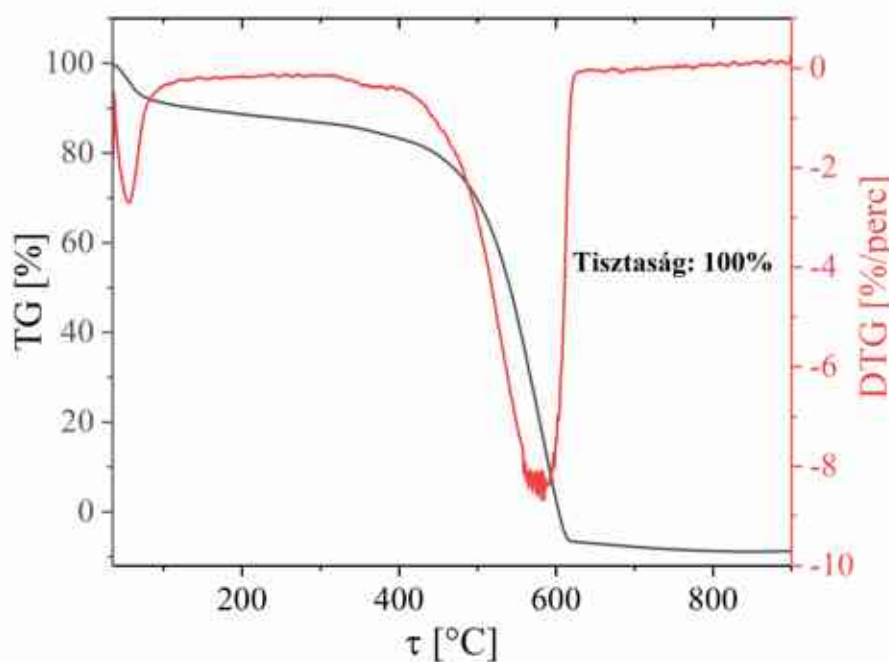
4.4. Pd/CSA katalizátor jellemzése

A nitrogén dópolt szén hordozó esetében tapasztalt stabilizáló hatást figyelembe véve, olyan szén hordozó előállítását tűztem ki célul, amely esetében nagyobb fajlagos felület érhető el. Nitrogén-dópolt szénhab (CSA) előállításával lehetőségem nyílt arra, hogy a nanocsövektől jelentősen eltérő morfológiával rendelkező katalizátorhordozót teszteljek.

4.4.1. A CSA hordozó jellemzése

A nitrogén-dópolt szénhabot, tisztított, porított formában vizsgáltam és teszteltem hidrogénezési kísérletekben. A porítás következtében elveszítette a habszerkezetét, helyette szénrétegekről vagy hártványokról beszélhetünk.

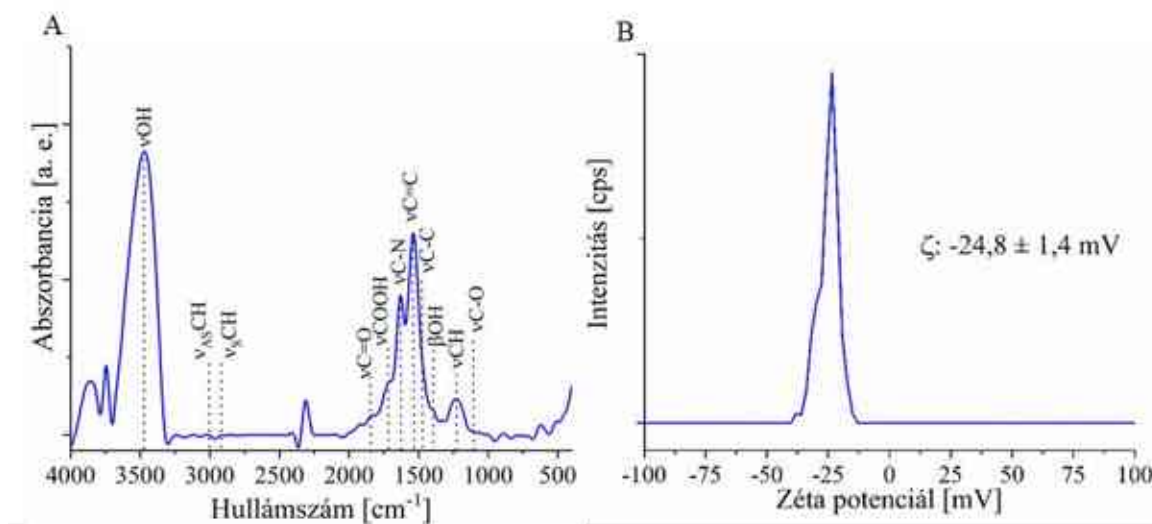
Annak érdekében, hogy megvizsgáljuk azt, hogy tartalmaz-e a CSA minta egyéb szerves szennyezőket termogravimetriás analízist végeztem. A minta égése kb. 400°C-on indult meg, ez alacsonyabb az MWCNT, illetve a BCNT gyulladási hőmérsékleténél (440 °C és 460 °C). A gyulladási hőmérsékletet nagymértékben befolyásolja a szén kristályossága, illetve az oxidáltságának mértéke. A CSA esetében a nanocsövekhez képest eltérő (feltehetően kisebb) grafitozottságú szénformáról beszélünk, amelyek jellemzően alacsonyabb hőmérsékleten kezdenek égni, mivel a kristályosság mértékével a gyulladási hőmérséklet nő [134]. További oka az alacsonyabb értéknek a CSA oxidáltsága, mivel ez a minta egy szén-dioxidos kezelésen esett át. A termogravimetriás méréséből megállapítható, hogy a minta 10 m/m% vizet és 90 m/m% szenet tartalmazott (31. ábra). Mivel a szénhab előállításához nem szükséges fémtartalmú katalizátor, így izzítási maradékról ebben az esetben nem beszélünk, a hordozó tömegének egésze távozik az izzítás hatására.



31. ábra: A CSA hordozó termogravimetriás vizsgálatának eredménye

A katalizátorok előállítása és felhasználása során jelentősége van a felület polaritásának, amelyet a különböző felületi funkciós csoportok jelenléte nagymértékben befolyásol. Az említett funkciós csoportok azonosítására FTIR méréseket végeztem. A CSA hordozó FTIR spektrumán azonosíthatók az OH vegyértékrezgés (3466 cm^{-1}) és a β deformációs rezgés (1398 cm^{-1}). Láthatjuk a szénre jellemző CH aszimmetrikus, szimmetrikus, illetve C=C rezgéseket

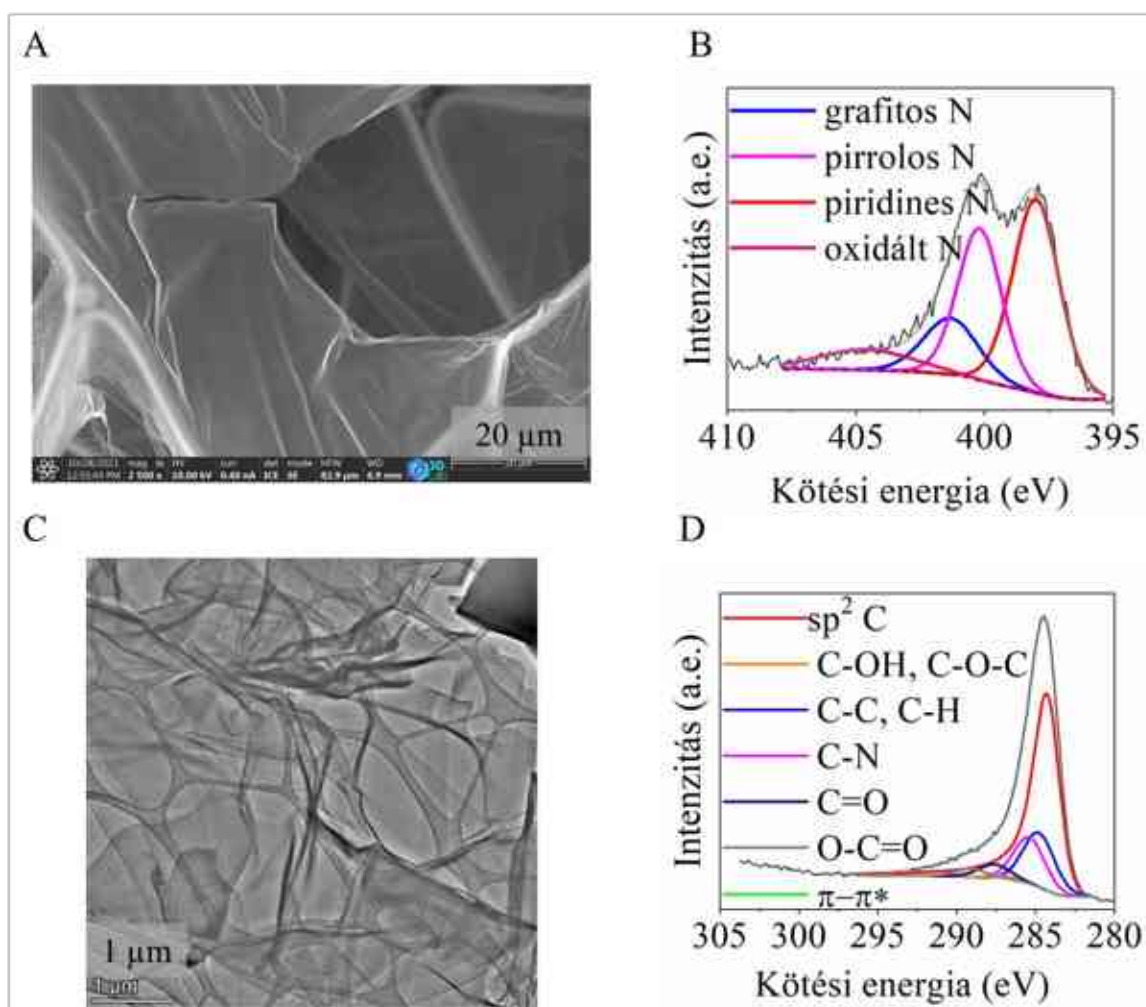
(3008 cm^{-1} , 2923 cm^{-1} , 1535 cm^{-1}). A COOH rezgés szén-dioxidos kezelés okozta felületi funkcionizáltságra utal (1714 cm^{-1}), míg a C-N a nitrogéndópltságra (1625 cm^{-1}) [135]. A CSA minta esetében a zéta potenciál -24,8 mV volt, amely jól mutatja a minta jó stabilitását (32. ábra B).



32. ábra: Az CSA hordozó FTIR (A) és zéta potenciál (B) mérésének eredményei

A CSA hordozó szerkezetét „ablakszerűnek” lehet leírni, ahol a hab celláinak falai között egy hártyszerű, néhány szénatom vastagságú szénforma van jelen (33. ábra A, C). A hárták egy fóliához hasonlóan kifeszített, gyűrődött, vagy felcsavarodott formát vesznek fel. A hártyszerű szerkezet annak ellenére, hogy mikropórusos, rendkívül előnyös az anyagtranszport szempontjából, mivel a geometriájának köszönhetően a felületen kialakítható katalitikusan aktív fémrészecskék könnyen hozzáférhető helyen jönnek létre a reaktánsok számára. Fajlagos felületét tekintve az eredeti, aktiválás nélküli hab 182 m^2/g fajlagos felülettel rendelkezett, amely a szén-dioxidos aktiválást követően 511 m^2/g -ra emelkedett. A szénhab a BCNT-hez hasonlóan nitrogéntartalmú szerves vegyület bomlásával alakult ki, ezért szintén nitrogéndóplott szénforma. Ennek igazolására röntgenfotoelektron spektroszkópiás módszert használtam (33. ábra B, D). A spektrumon látható, hogy a nitrogén több különböző módon, a szén szerkezetbe beépülve van jelen a hordozóban (33. ábra B). Legnagyobb mennyiségben a piridines nitrogén található meg (43,6 at%, 398,4 eV), amely az irodalom alapján előnyös lehet a katalitikus folyamatok során (2.3. fejezet) [36,37]. A hordozó tartalmaz továbbá 13,4 at% nitrogént, amelynek 15,0 %-a grafitos, 32,2 %-a pirrolos, 43,6 % piridines, illetve 9,2 %-a oxidált nitrogén. A hordozóban számos kötés került azonosításra: a 284,9, 285,5, 287,2, 287,8, és 289,2 eV kötési energiák a C-C

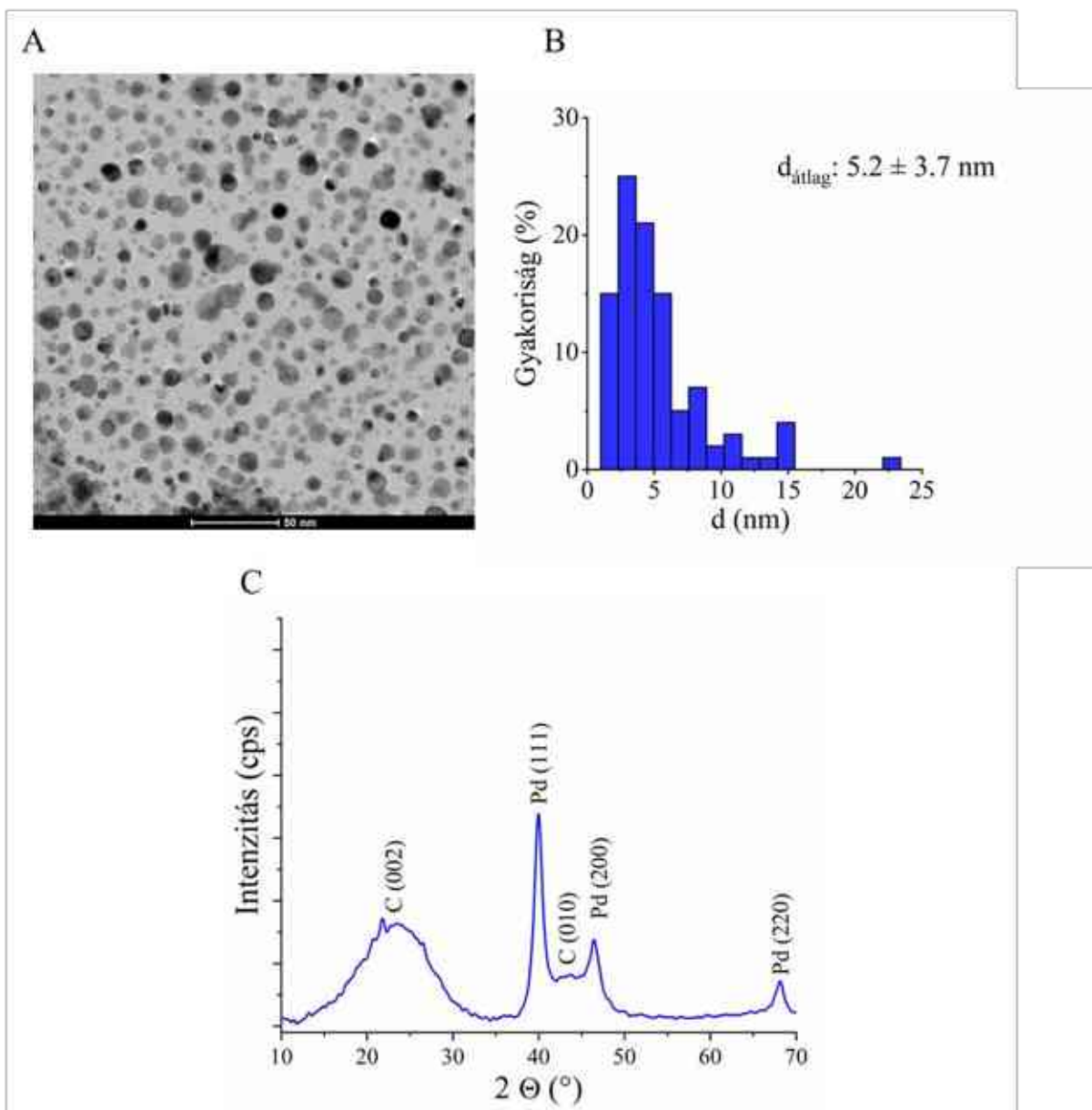
vagy C-H, C-N, C-OH, és C-O-C, C=O, C-N vagy C-O, C=O, és O=C-O csoportokhoz tartoznak, amelyek a szén-dioxidos oxidációt követően alakulhattak ki (33. ábra D). Az XPS mérések eredményei jól alátámasztják az FTIR mérések során tapasztaltakat.



33. ábra: A CSA hordozó SEM (A) és TEM (C) felvétele, illetve az N1 s, illetve C1 s XPS spektrumai (B, D)

4.4.2. A Pd nanorészecskékkel borított katalizátor jellemzése

A hordozó felületén kialakított Pd nanorészecskék (mennyiségét tekintve 3,79 m/m%) egyenletes eloszlással és mérettel rendelkeztek (34. ábra A). A méreteloszlásból láthatjuk, hogy az átlagos Pd részecskeméret $5,2 \pm 3,7$ nm volt, amely a legalacsonyabb az eddig előállított katalizátorok közül (34. ábra B). A legnagyobb részecskék maximum 20 nm-es átmérővel rendelkeztek, míg a legkisebbek 1,5 nm-essel (7. táblázat). Az egyenletes eloszlás és a kis részecskeméret, továbbá a könnyű hozzáférhetőség, illetve a nagy fajlagos felület nagy katalitikus hatékonyságot enged feltételezni. Az XRD mérés eredményei alapján ebben az esetben is a Pd elemi állapotban található a hordozó felületén (34. ábra C).



34. ábra: A Pd/CSA katalizátor TEM felvétele (A), a Pd részecskék méreteloszlása (B) és a katalizátor XRD felvétele (C)

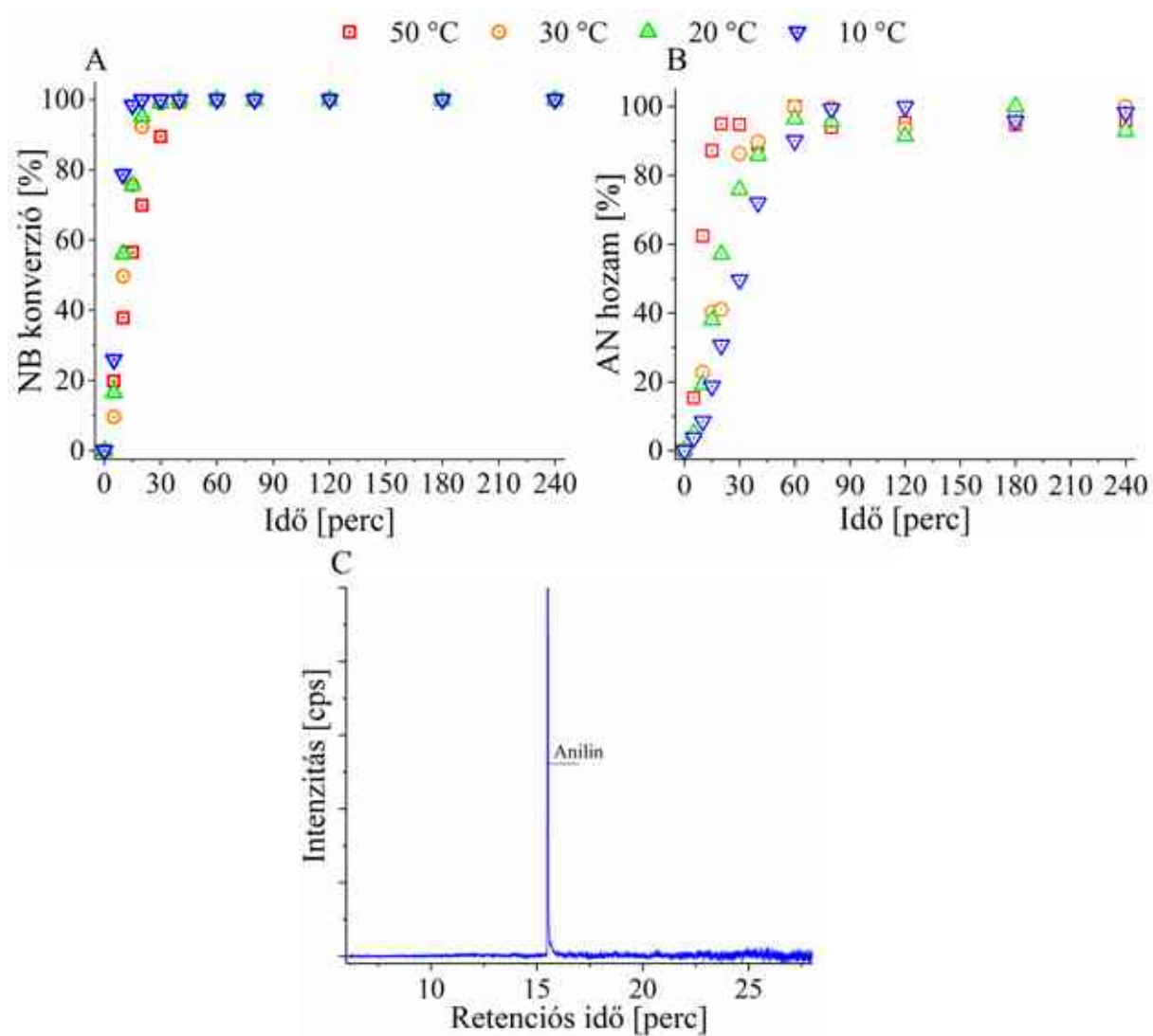
7. táblázat: A Pd/CSA katalizátor Pd részecskeátmérőinek jellemzői

átlag (nm)	szórás (nm)	minimum (nm)	maximum (nm)	P90 (nm)
5,2	3,7	1,5	22,6	10

4.4.3. A Pd/CSA katalizátor katalitikus eredményei

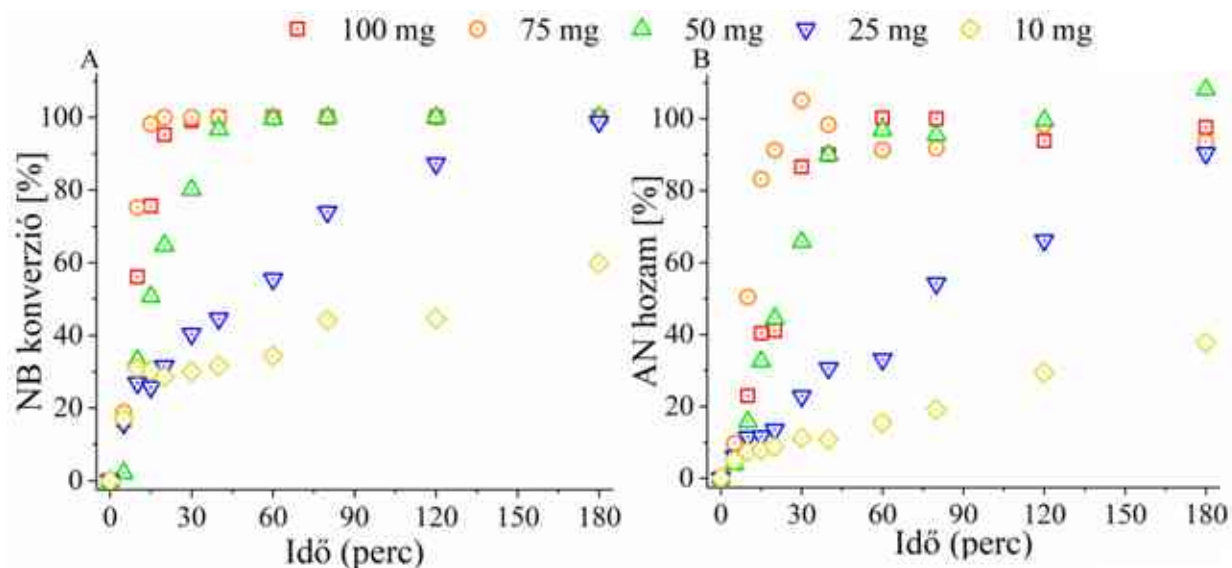
A Pd/CSA katalizátor tesztelése során nagy reakciósebességet tapasztaltam, a NB teljes mennyisége nagyjából 20 perc alatt átalakult (35. ábra A). Termékhozam szempontjából a legjobb

eredményt a 30 °C-on végzett mérés mutatta, ugyanis a korábbi mérésektől eltérően nem tapasztaltam melléktermékképződést, a kromatogramon csak az anilin csúcsa látható (35. ábra C).



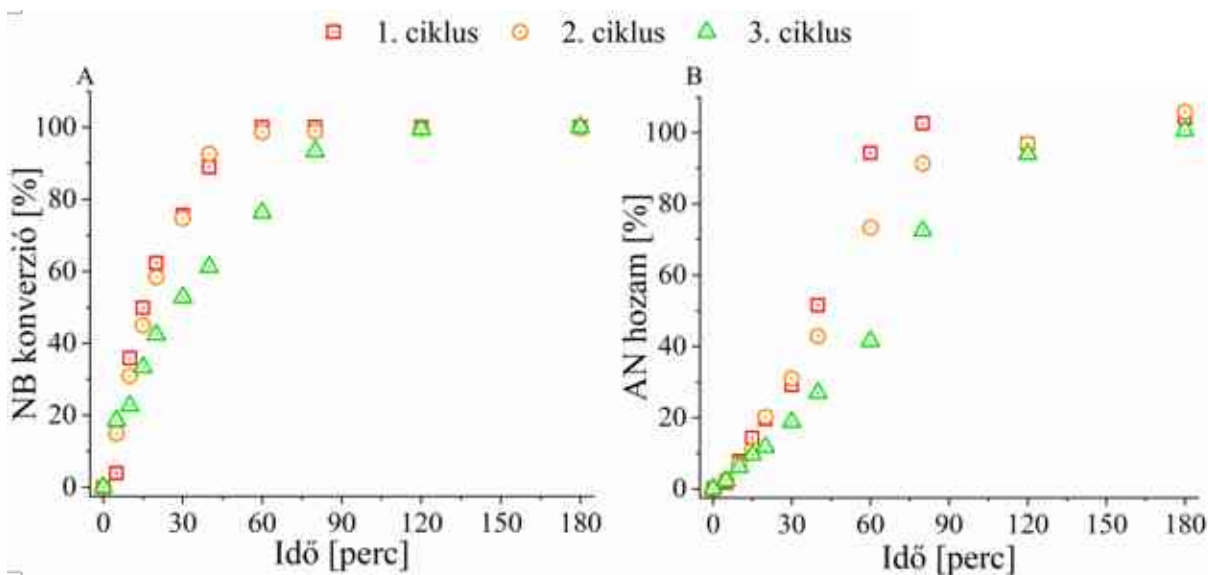
35. ábra: A Pd/CSA katalizátor hatékonysága a NB konverzió (A) és az AN hozam (B) tekintetében, illetve a 240. percben vett minta kromatogramja (C)

Kitermelés szempontjából a Pd/CSA a leghatékonyabb, ezért ezen a katalizátoron mennyiség optimalizálást végeztem (36. ábra). Az ideális hőmérsékleten (30 °C) megismételtem a reakciót 75, 50, 25, és 10 mg katalizátorral is. A mérések alapján jelentős lassulás nélkül 50 mg katalizátor alkalmazása elégséges a maximális hozam eléréséhez. Mivel 50 mg katalizátor használatával 30 °C-on hatékonyan elérhető teljes termékszelektivitás, a katalizátort az említett paraméterek mellett használtam újra.



36. ábra: A Pd/CSA katalizátor mennyiségének hatása a NB konverzióra (A) és az AN hozamra (B)

A katalizátort az első felhasználást követően metanollal mostam, majd 105 °C-on szárítószekrényben szárítottam. A második ciklus eredményeit tekintve a katalizátor hatékonysága változatlan volt, a teljes konverziót 40 perc alatt érte el (37. ábra). A harmadik ciklusban kismértékű lassulást tapasztaltam, de a NB konverzió a 120. percben szintén elérte a maximumot. Az anilinhozam kb. 60 perc elteltével elérte a közel 100 n/n%-ot. A 3 ciklust követően megmértem a Pd tartalmat a használt katalizátoron, amely 3,07 m/m% volt, tehát 0,72 m/m% Pd mosódott le.



37. ábra: A Pd/CSA katalizátor stabilitástesztje a NB konverzió (A) és az AN hozam (B) tekintetében

A katalizátort nagy diszperzió stabilitás jellemezte a folyadékközegben, az üleítésnek több órára volt szükség. Ennek a megoldására a katalizátort továbbfejlesztettem, a CSA hordozó felületére mágneses nanorészecskéket vittem fel, majd csak ezután alakítottam ki a felületen a Pd nanorészecskéket. A mágneses nanorészecskéknél köszönhetően a CSA hordozós palládiumkatalizátor mágneses tér segítségével gyorsan elválasztható a folyadékfázistól, így nincs szükség órákon át tartó üleítésre, szűrésre vagy centrifugálással történő elválasztásra.

A Pd/CSA katalizátor eredményeiről publikációt készítettünk, amely az International Journal of Molecular Sciences című folyóiratban jelent meg [136].

4.5. Mágnesezhető szén alapú hidrogénező katalizátorok

A por formájú katalizátorok alkalmazása folyamatos áramlású reaktorok esetén körülményes és költséges elválasztási folyamatokat igényel. Ennek a megoldására alkalmasak lehetnek a különböző mágnesezhető katalizátorok, amelyeket mágneses tér segítségével gyorsan és hatékonyan elválaszthatunk. A szén alapú katalizátorokat mágnesessé tehetjük ha a felületükön mágneses nanorészecskéket alakítunk ki, például ferriteket.

A ferritek anilin szintézis során ideális katalizátorhordozónak mutatkoztak korábbi tapasztalataink alapján [137]. Korábbi munkánkban nikkelferrit nanorészecskéket állítottunk elő, ahol nikkelferrit(II)-nitrát és vas(III)-nitrát polietilén-glikolos oldatának szonokémiai kezelését követően a PEG eltávolítása égetéssel történt, amely során a jelenlevő hidroxidok és oxihidroxidok dehidratálódása után kialakult a nikkelferrit spinel. A spinel részecskék felületére palládium nanorészecskéket választottunk le.

A nikkelferrit mágneses nanorészecskék további előnye, hogy jól funkcionálíthatók amin funkcionális csoportokkal, amelyek jelenléte növeli a palládium és ferrit részecskék közötti kölcsönhatások erősségét, ezáltal stabil katalizátorok állíthatók elő, amelyek esetében elkerülhető a palládiumvesztés többszöri felhasználás esetén is.

Az említett ferrit nanorészecskéket a két legjobb szén alapú hordozón a bambusz szerkezetű szén nanocsövek (NiFe₂O₄/BCNT) és a szénhab (NiFe₂O₄/CSA) felületén alakítottam ki.

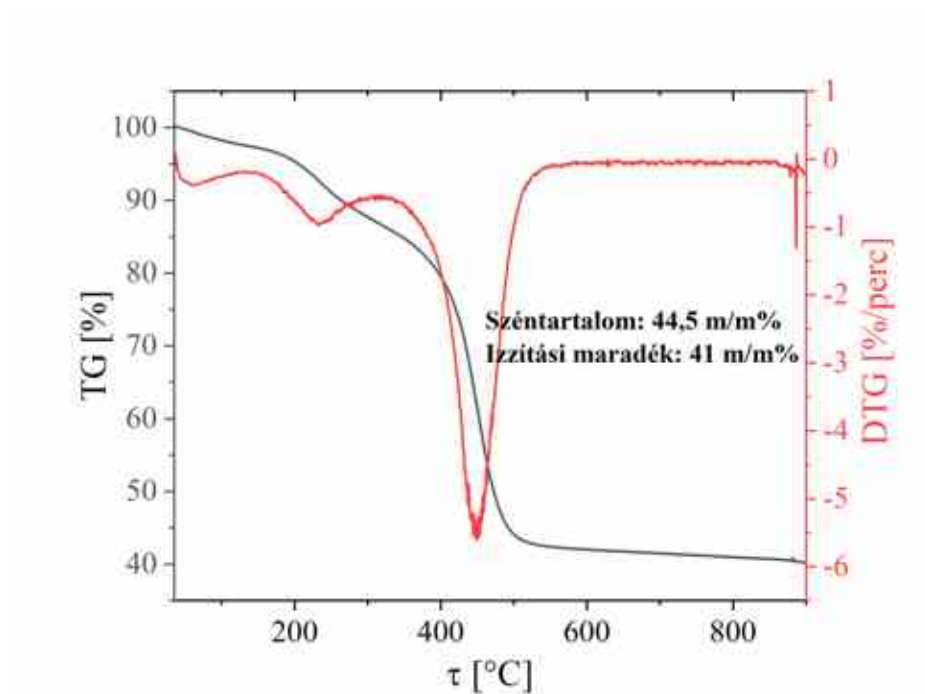
4.5.1. A Pd/NiFe₂O₄/BCNT katalizátor jellemzése

A nikkelferrit alapú katalizátor esetében tapasztalt kiemelkedő katalitikus aktivitás, nitrobenzol konverzió, anilinszelektivitás, mágnesezhetőség és nem utolsósorban a katalizátor kiváló stabilitása, valamint az a tény, hogy ez a mágneses anyag önmagában is mutat bizonyos mértékű katalitikus aktivitást felveti annak lehetőséget, hogy jól kombinálható szén alapú katalizátor

hordozókkal. Nikkel-ferrit nanorészecskék szén hordozóra történő leválasztásával eljuthatunk olyan szén hordozós katalizátorokhoz, amely elválaszthatók mágneses tér segítségével. A mágneses szeparáció kiválthatja a szűrésen, valamint centrifugális eljárásokon alapuló elválasztási műveleteket.

4.5.1.1. A NiFe₂O₄/BCNT hordozó jellemzése

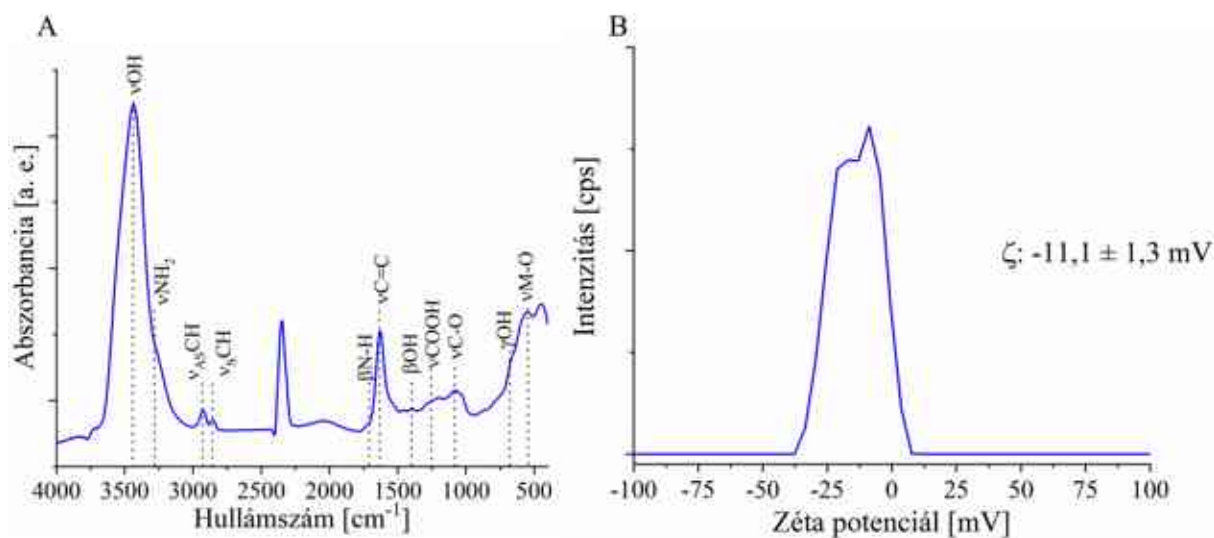
A NiFe₂O₄/BCNT minta összetételét termogravimetria segítségével vizsgáltam (38. ábra). A mérés alapján a minta tömegének 44,5 m/m%-a szén, 41 m/m%-a pedig izzítási maradék, ami esetünkben a NiFe₂O₄ (vagy annak tovább oxidálódott állapotának) tömegét és a BCNT szennyezőinek tömegét takarja. A szén égése a fémtartalom katalizáló hatása miatt alacsonyabb hőmérsékleten kezdődött meg, mint például a CSA esetén (400 °C helyett 324 °C) [138].



38. ábra: A NiFe₂O₄/BCNT hordozó termogravimetriás vizsgálatának eredménye

Az FTIR spektrum szerint a szénszerkezetekre jellemző kötések mellett (CH 2928 és 2862 cm⁻¹, C=C 1630 cm⁻¹) nagy abszorpciós csúcsot mutat az OH csoport is (3438 cm⁻¹) (39. ábra A). Ez a sáv magába foglalja az OH funkcióscsoportokat és a minta víztartalmát is. Azonosíthatók az OH kötés deformációs rezgései is (βOH 1403 cm⁻¹, γOH 676 cm⁻¹). Az OH funkcióscsoportok mellett további deprotonálódásra képes funkcióscsoportként COOH csoport azonosítható (1252 cm⁻¹) Az amin csoportok rezgése 3277 cm⁻¹-nél található, amelyek a ferrit aminfunkcionalizálásának következményeként alakultak ki. A zéta potenciál értéke

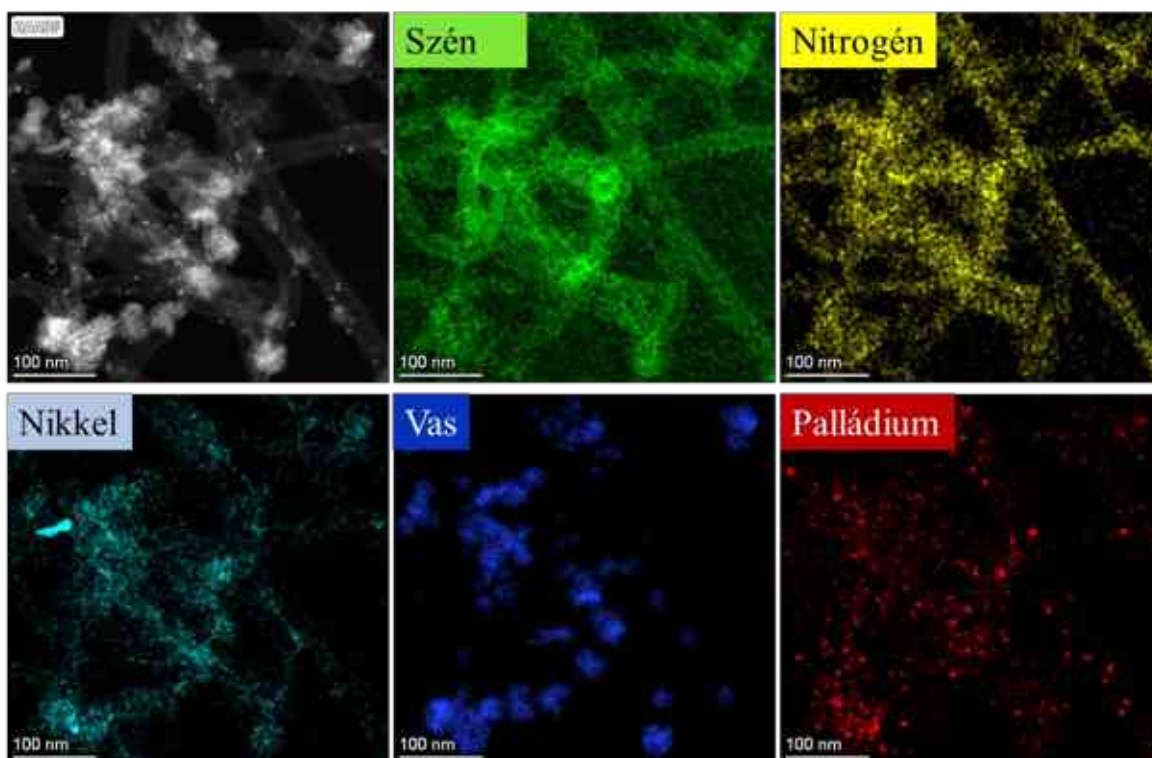
-11,1 ± 1,3 mV, amely pozitívabb a BCNT hordozónál, amely a ferrit amin funkcióscsoportjainak tudható be, ugyanis protonálódásuk során pozitív felületi töltést alakítanak ki (39. ábra B).



39. ábra: A NiFe₂O₄/BCNT hordozó FTIR (A) és zéta potenciál (B) mérésének eredményei

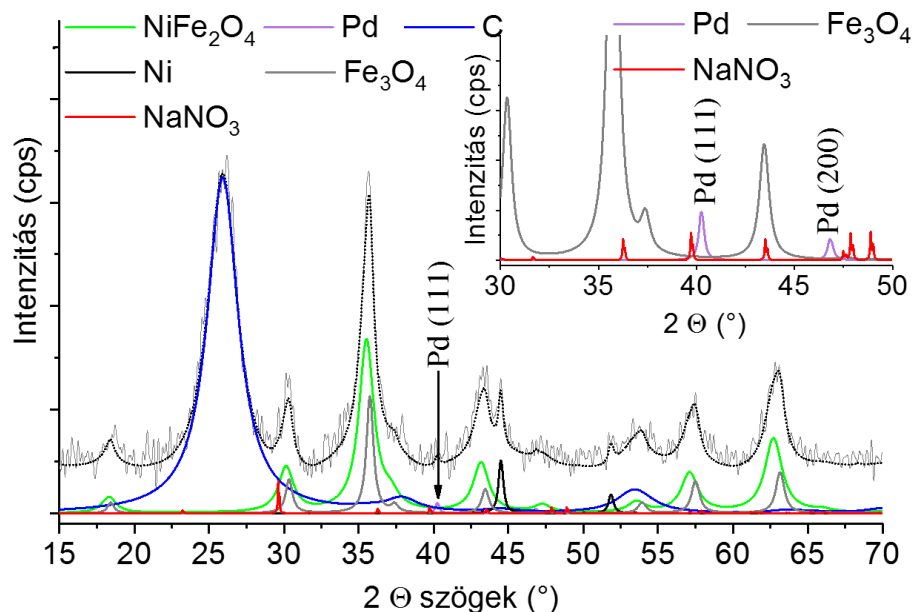
4.5.1.2. A Pd nanorészecskékkel borított NiFe₂O₄/BCNT katalizátor jellemzése

A Pd részecskék kialakítását követően a katalizátorról mikroszkópos felvételek és elem térképek készültek (40. ábra). A felvételeket tekintve a ferrit nanorészecskék és a Pd részecskék vegyesen találhatóak meg a nanocsövek felületén. Ugyancsak megfigyelhetjük, hogy a vasban gazdag területeken a Pd részecskék mennyisége is nagyobb. A nikkeltartalmát megfigyelve látható, hogy a minta teljes egészében megtalálható, amelyet részben a BCNT, másrészt pedig a NiFe₂O₄ nikkeltartalmával magyarázhatunk.



40. ábra: A Pd-NiFe₂O₄/BCNT katalizátor elemtérképei

XRD méréseket végeztünk az előállított mágneses részecskék fázisazonosítása céljából (41. ábra). A diffraktogramon a 18,1°, 30,1°, 35,5°, 37,2°, 43,2°, 53,8°, 57,2° és 62,8° 2θ foknál lévő (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) és (440) reflexiókat azonosítottuk, amelyek a NiFe₂O₄ spinellhez tartoznak (PDF 10-0325). A magnetithez tartozó jellegzetes reflexiókat 18,3° (111), 30,1° (220), 35,3° (311), 42,8° (400), 53,5° (422), 57,1° (511) és 62,3° (440) 2θ foknál találjuk (PDF 19-629). A (002) és (100) reflexiók a CSA szén hordozó esetében is megfigyelhetők voltak. Ezen kívül elemi nikkelt is kimutattunk a katalizátorban, amelynek (111) és (200) reflexiói 44,3° és 51,7° 2θ fokoknál jelentek meg (PDF 04-0850). A nikkelt nanorészecskék jelenlétét az elemtérképek által is igazoltuk (40. ábra). A nátrium-nitrát reflexióit is megtaláltuk a katalizátor minta diffraktogramján, 23,0° (012), 29,4° (104), 31,4° (006), 35,7° (110), 39,5° (113), 43,3° (202), 47,5° (018) és 48,6° (116) fokoknál (PDF: 00-036-1474). A nátrium-nitrát jelenléte megmagyarázható a nátrium-acetátból származó nátrium-ionok, valamint a vas- és nikkelt prekursorokból származó nitrát-ionok közötti reakcióval, amely a nikkelt-ferrit nanorészecskék szintézise során mellékreakcióként lejátszódott. A diffraktogramon a fent részletezett fázisok mellett, az elvárásoknak megfelelően az elemi palládium is azonosítható volt, amelynek (111), (200) és (220) reflexiói minden katalizátor esetében 39,6°, 46,1° és 67,2° 2θ fokoknál helyezkednek el (PDF 46-1043). Az BCNT hordozós katalizátor esetében is a fentebb részletezett fázisok voltak azonosíthatók

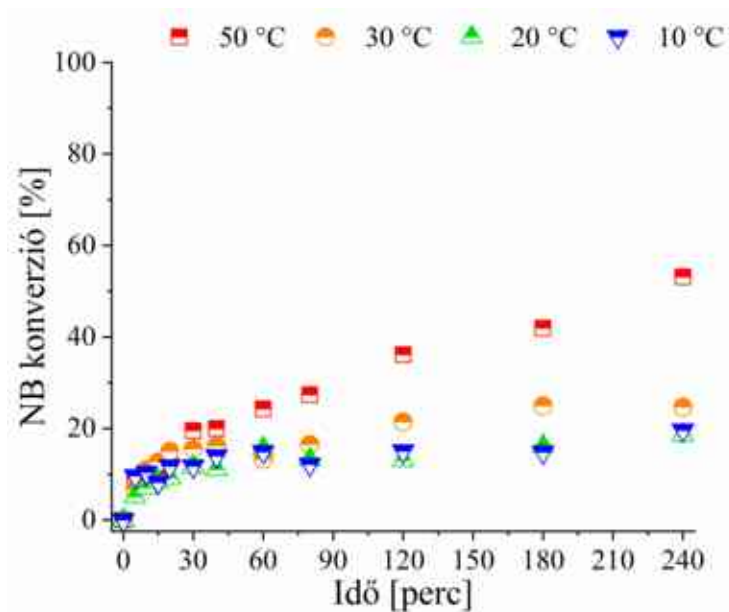


41. ábra: A Pd- NiFe₂O₄/BCNT katalizátor XRD felvétele

A katalizátor összetétele alapján a 4,26 m/m% Pd mellett 19,6 m/m% NiFe₂O₄, 5,3 m/m% magnetit, továbbá 1,0 m/m% nikkelt volt jelen a szén hordozón a katalizátor teljes tömegére nézve.

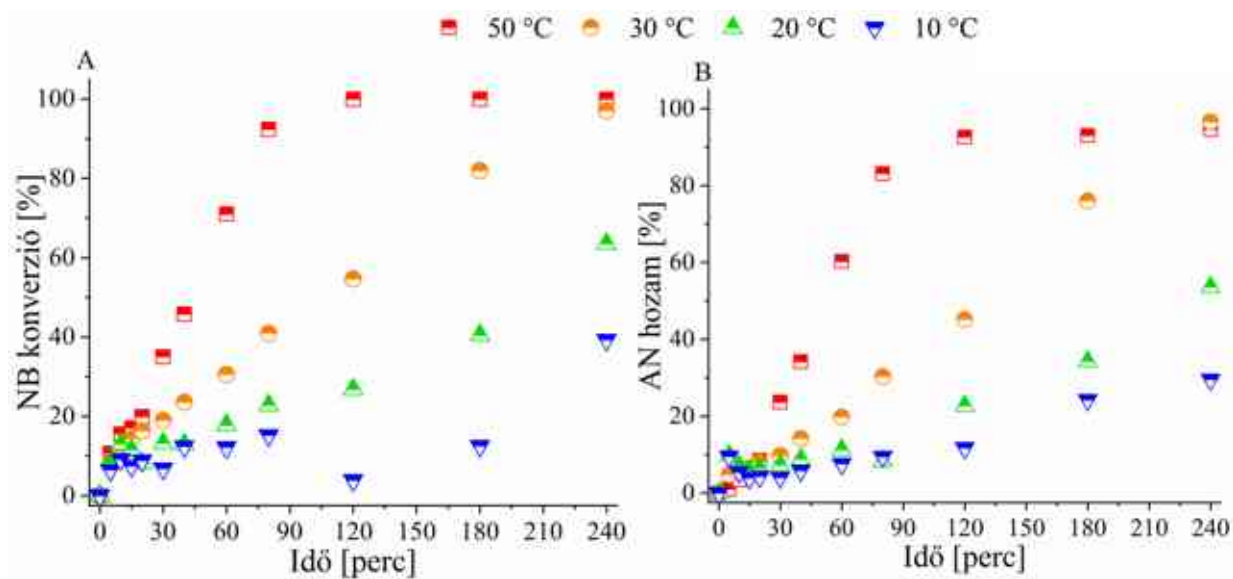
4.5.1.3. A Pd/NiFe₂O₄-BCNT katalizátor katalitikus eredményei

A hidrogénezési tesztek először a hordozó Pd nélküli tesztelésével kezdtem a fémtartalom katalitikus aktivitásának vizsgálata érdekében (42. ábra). NB konverzió tekintetében 30 °C vagy alatti mérésekben kevesebb, mint 25%-ot mértem, 50 °C-on azonban már jelentős, 50% feletti konverziót tapasztaltam, tehát a hordozó önmagában is mutat katalitikus aktivitást, amely tovább növeli a belőle készített katalizátor hatékonyságát. A katalizátorhordozó felületére az ICP mérések szerint 4,26 m/m% Pd-ot sikerült felvinni.



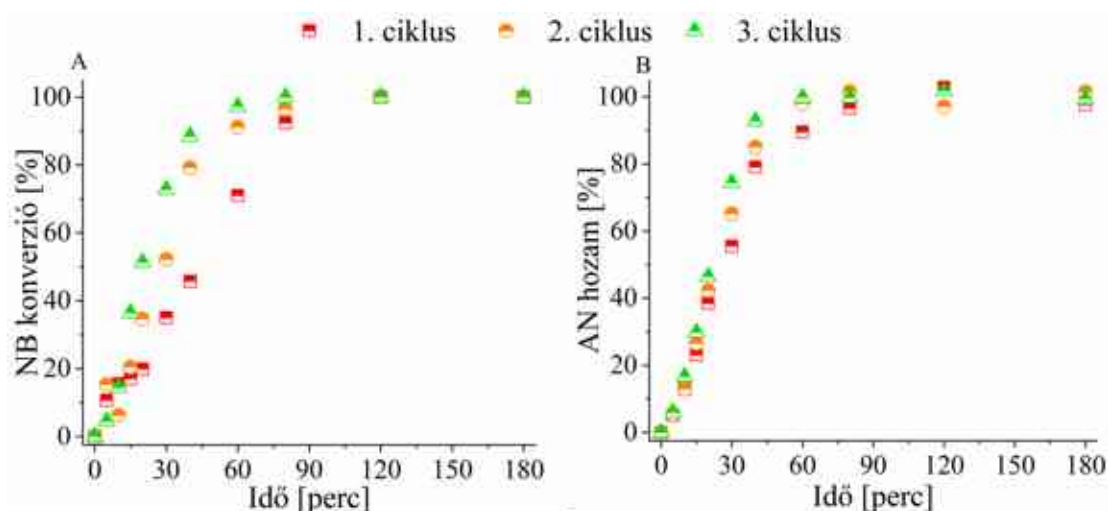
42. ábra: A $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2/\text{BCNT}$ hordozó hatékonysága a NB konverzió tekintetében

A palládiumtartalmú katalizátor tesztelését követően láthatjuk, hogy a 50 és 30 °C-on a nitrobenzol teljes mennyisége átalakult a vizsgált időtartam alatt, 50 °C-on már a reakció teljes hosszának fele (120 perc) is elég volt hozzá (43. ábra). Az anilinhozamat tekintve az eredmények hasonlóak, 50 °C-on 120 perc alatt maximális hozam tapasztalható. Mellékterméket csak az 50°C-on elvégzett teszt során vett mintákban mértem, elhanyagolható mennyiségben ciklohexil-amint. Ez annak köszönhető, hogy az anilin aromás gyűrűje elkezd telítődni hidrogénnel, azaz túlhidrogénezés történik.



43. ábra: A $\text{Pd/NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2/\text{BCNT}$ katalizátor hatékonysága a NB konverzió (A) és az AN hozam (B) tekintetében

A stabilitásteszteket 180 percen keresztül végeztem, összesen 3 cikluson át, ahol sem NB konverzió, sem anilinhozam szempontjából nem tapasztaltam aktivitáscsökkenést (44. ábra A és B). A tesztek után megmértem a használt katalizátor fémtartalmát is, amely 3,60 m/m% volt, tehát 0,66 m/m% Pd mosódott le.



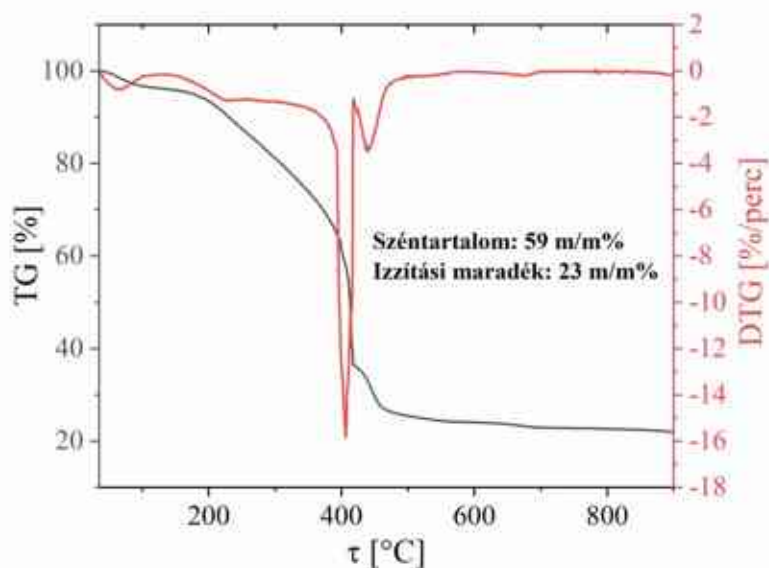
44. ábra: A Pd/NiFe₂O₄-NH₂ BCNT katalizátor hatékonysága a NB konverzió (A) és az AN hozam (B) tekintetében

4.5.2. A Pd/NiFe₂O₄-CSA katalizátor jellemzése

Hatékonyság szempontjából a Pd/CSA magasan megfelel az elvárásoknak, elválasztás szempontjából azonban nem volt ideális, mivel nagy stabilitást mutatott az oldatban és ezáltal nehezen ülepíthető. A probléma megoldására ideális módszer lehet, ha a szén alapú hordozót mágneses tulajdonsággal ruházzuk fel, oly módon, hogy mágneses nanorészecskéket választunk le a szén hordozók felületére. Az említett célra jól alkalmazhatók a magnetit és maghemit, de a különböző ferritek (NiFe₂O₄, CoFe₂O₄, MnFe₂O₄ stb.) szintén megfelelőek lehetnek.

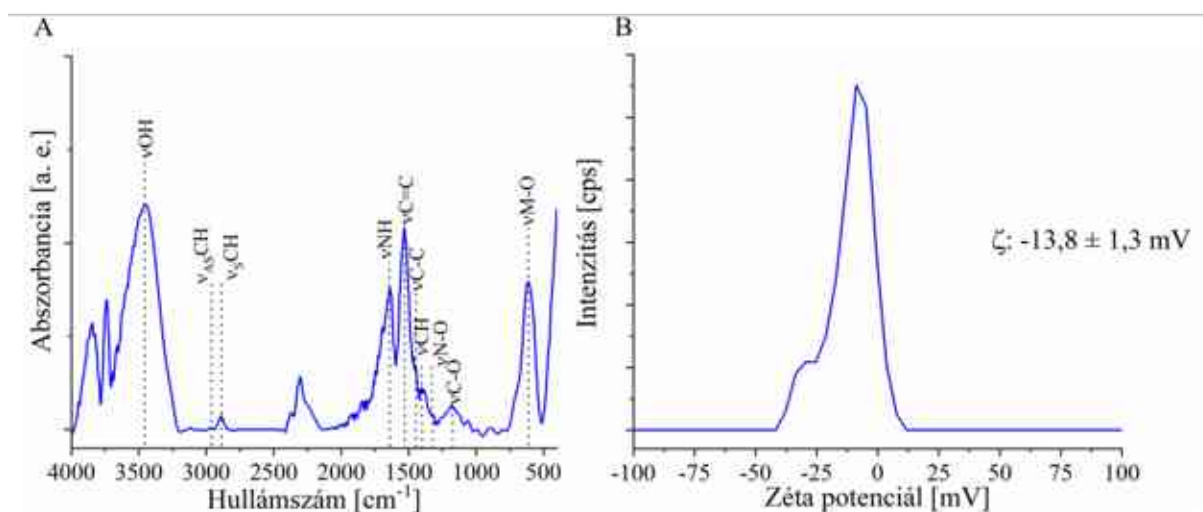
4.5.2.1. A NiFe₂O₄-CSA hordozó jellemzése

A mágneses szénhab hordozó széntartalmát termogravimetriás méréssel vizsgáltam (45. ábra). Az oxigén-nitrogén elegyben végzett mérés alapján a szén égésének hőmérsékleténél 58,7 m/m%-os tömegvesztést mértem. A minta emellett 4 m/m% vizet tartalmazott, a tömeg többi részét a nikkelferrit adta ki. A 200-300°C közötti hőmérséklettartományban a NiFe₂O₄ endoterm és exoterm bomlási folyamatai játszódtak le [139]. A szén égésével kapcsolatban megfigyelhető, hogy az égés hamarabb indult meg, mint a CSA esetében, amely a fémek katalitikus hatásának tudható be. Az izzítási maradék 22,8 m/m% volt.



45. ábra: A NiFe_2O_4 -CSA katalizátorhordozó termogravimetriás vizsgálatának eredménye

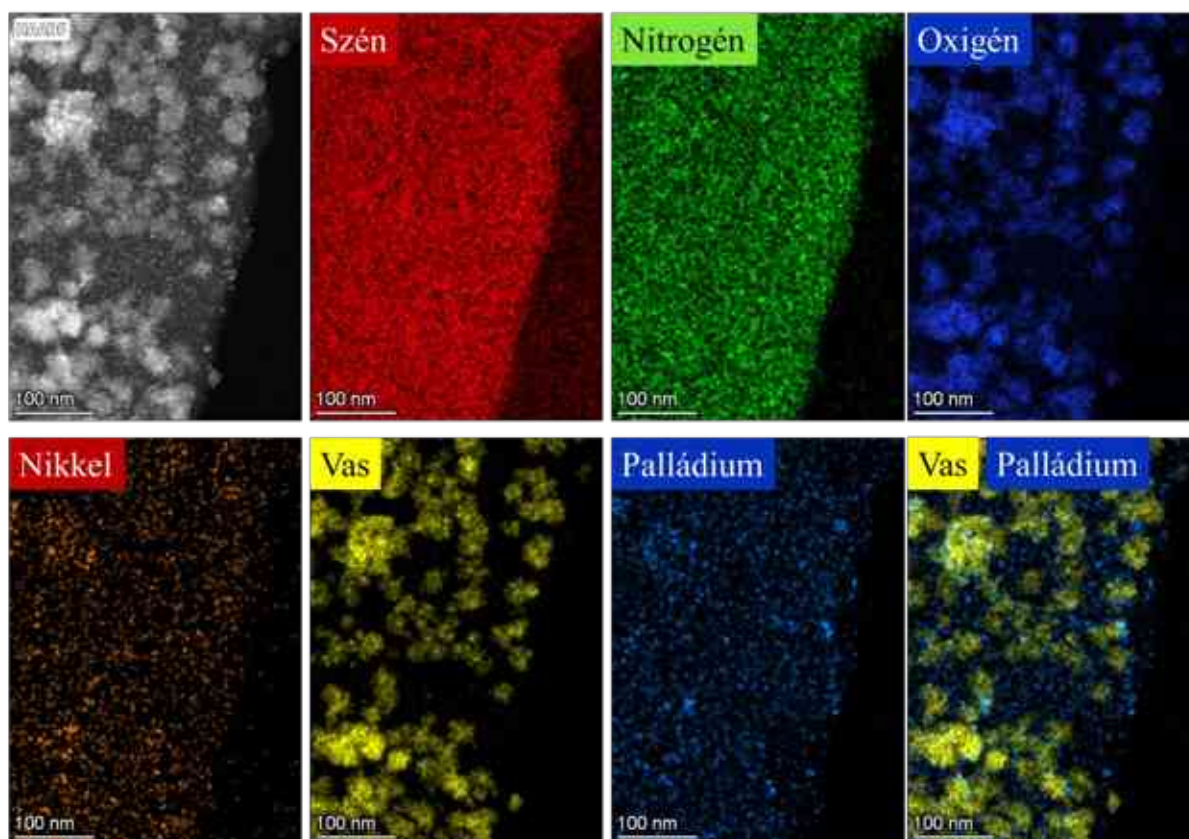
A hordozó felületi funkcionálisát FTIR módszerrel jellemeztem (46. ábra A). A spektrumon látható a hidroxil funkcióscsoportokra (illetve a víztartalomra) jellemző OH sáv (3457 cm^{-1}), a CH kötés szimmetrikus és aszimmetrikus rezgései (2961 és 2890 cm^{-1}), a C=C vázrezgés (1535 cm^{-1}), továbbá a nitrogéntartalmú csoportok rezgései is igazolhatók (N-H 1639 cm^{-1} , N-O 1322 cm^{-1}). A spektrumon láthatjuk továbbá a fém-oxigén kötések rezgéseit is a ferrit jelenlétének köszönhetően (610 cm^{-1}). A NiFe_2O_4 -CSA hordozó zéta potenciálja $-13,8 \pm 1,3\text{ mV}$, amely a BCNT esetéhez hasonlóan a ferrit jelenlétének köszönhetően pozitívabb felületi töltést jelent, mint önmagában a szén hordozónak (46. ábra B).



46. ábra: A NiFe_2O_4 -CSA hordozó FTIR (A) és zéta potenciál (B) mérésének eredményei

4.5.2.2. A Pd részecskékkel borított NiFe₂O₄-CSA katalizátor jellemzése

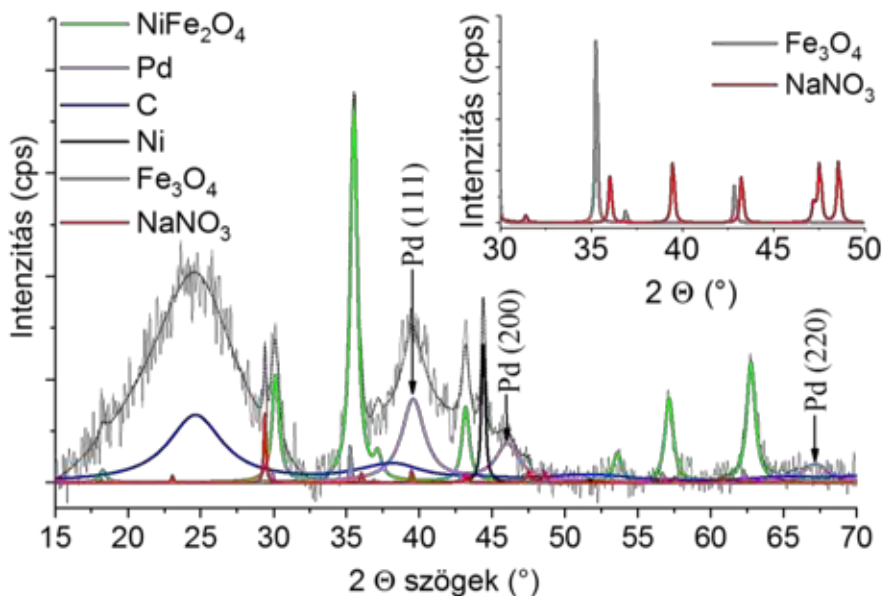
Az egyszerű és hatékony visszanyerés megvalósításához mágnesezhető nanorészecskéket (NiFe₂O₄) vittem fel a CSA felületére, majd a kombinált katalizátorhordozón alakítottam ki a Pd nanorészecskéket. A ferrit nanorészecskék lehetővé teszik számunkra, hogy mágneses tér alkalmazásával a szénelapú hordozót egyszerűen elválaszthassuk a folyadéktól, ezáltal megkönnyítve és felgyorsítva a visszanyerést. A hordozó felületén az ICP-s mérések alapján az eddigi legmagasabb (3,98 m/m%) fémtartalmat sikerült kialakítani. Ez a fémtartalom rendkívül ideális, ugyanis kutatások alapján a 4 m/m%-os fémtartalom alkalmazása a legcélszerűbb, mivel magasabb fémtartalom esetén nitrobenzol hidrogénezésében a katalizátor hatékonysága jellemzően csökken [133]. A Pd részecskék egy része a nikkelferrit nanorészecskék felületén, másik része a CSA hordozó felületén alakult ki. A röntgendiffraktometriás vizsgálatból láthatjuk, hogy megjelentek a NiFe₂O₄-re jellemző reflexiók, illetve látható a fém Pd reflexiója is (48. ábra).



47. ábra: A Pd/NiFe₂O₄-CSA katalizátor elem térképei

XRD méréseket végeztünk az előállított mágneses részecskék fázisazonosítása céljából (48. ábra). A diffraktogramon a 18,1°, 30,1°, 35,5°, 37,2°, 43,2°, 53,8°, 57,2° és 62,8° 2 Θ foknál lévő (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) és (440) reflexiókat azonosítottuk, amelyek

a NiFe_2O_4 spinellhez tartoznak (PDF 10-0325). A magnetithez tartozó jellegzetes reflexiókat $18,3^\circ$ (111), $30,1^\circ$ (220), $35,3^\circ$ (311), $42,8^\circ$ (400), $53,5^\circ$ (422), $57,1^\circ$ (511) és $62,3^\circ$ (440) 2Θ foknál találjuk (PDF 19-629). A (002) és (100) reflexiók a CSA szén hordozó esetében is megfigyelhetők voltak (33. ábra). Ezen kívül elemi nikkelt is kimutattunk a katalizátorban, amelynek (111) és (200) reflexiói $44,3^\circ$ és $51,7^\circ$ 2Θ fokoknál jelentek meg (PDF 04-0850).

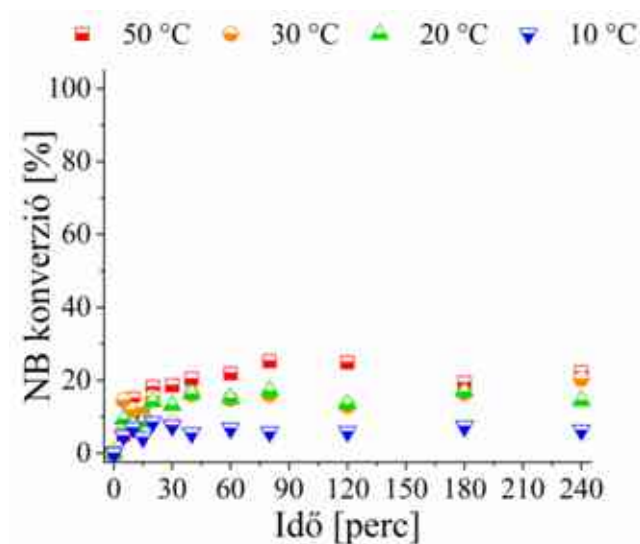


48. ábra: A Pd/ NiFe_2O_4 -CSA katalizátor röntgendiffrakciós felvétele

Összetételét tekintve a katalizátor a 3,98 m/m% Pd mellett 13,9 m/m%-ban NiFe_2O_4 -et, 0,3 m/m% -ban magnetitet, illetve 0,3 m/m%-ban nikkelt tartalmazott a katalizátor teljes tömegére nézve.

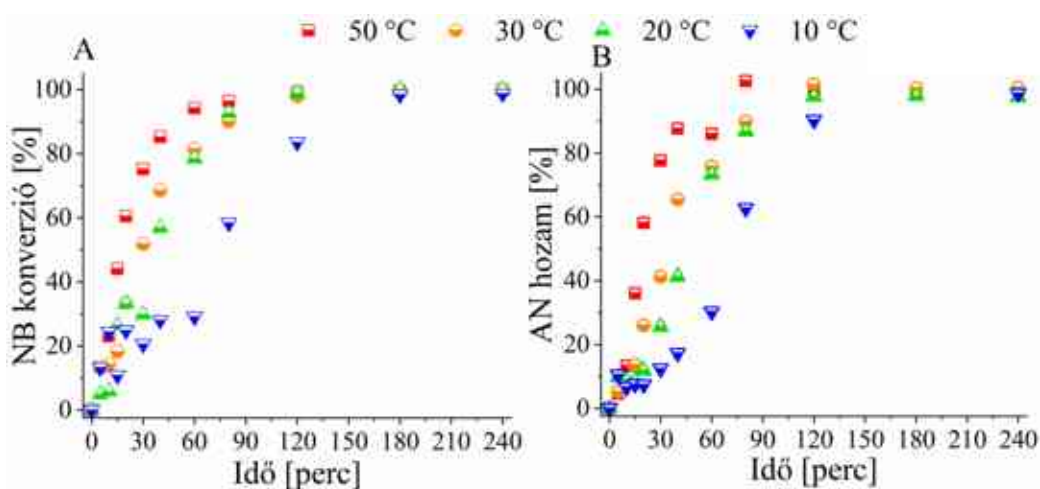
4.5.2.3. A Pd/ NiFe_2O_4 -CSA katalizátor katalitikus eredményei

Hidrogénezési reakciókban gyakran alkalmaznak a nemesfémek helyett más átmeneti fémeket is, mint például, nikkelt, vasat, kobaltot stb. Ebből kifolyólag indokolt a kompozit hordozó tesztelése palládium jelenléte nélkül is (49. ábra). A mintákban azonban mindössze alacsony NB átalakulást tapasztaltam, amely a legmagasabb hőmérsékleten is 30 n/n% alatt maradt.



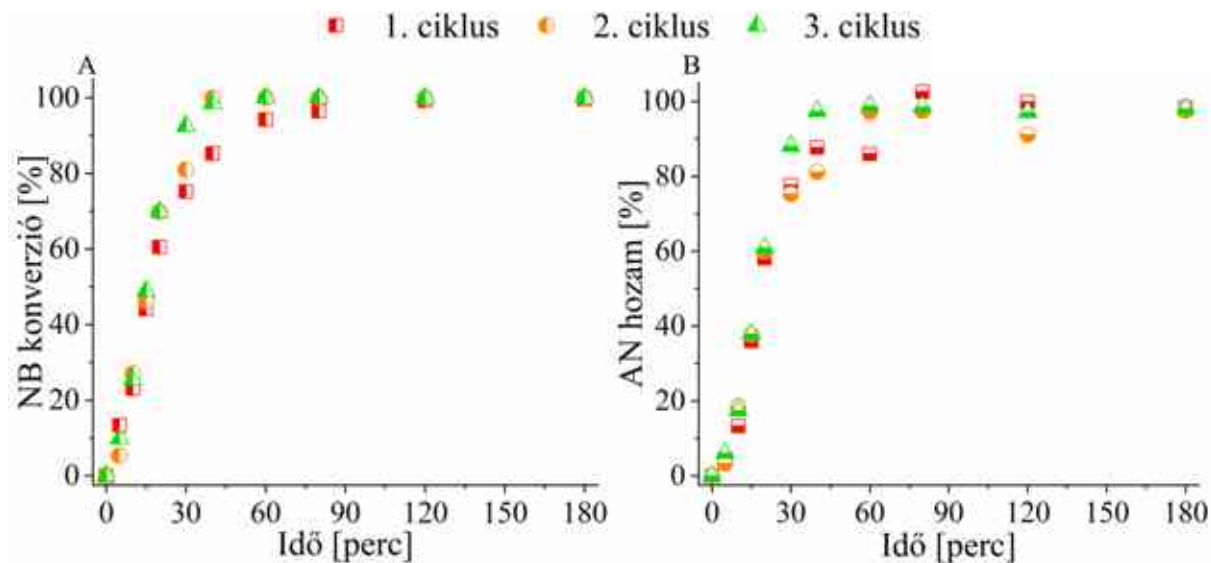
49. ábra: A $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ CSA hordozó hatékonysága a NB konverzió tekintetében

Miután megbizonyosodtam a hordozó kismértékű aktivitásáról, 5 m/m%-os Pd tartalmú katalizátort készítettem belőle. A hidrogénezési tesztekől látható, hogy a ferrit nanorészecskék hozzáadásának hatására a reakciósebesség csökkent, mivel a katalizátor fajlagos felülete lecsökkent (50. ábra A és B). A Pd/CSA esetén már a 15. perc körül közel maximális NB konverziót tapasztaltam, míg a mágneses hordozóval közel 120 percre volt szükség (50. ábra A). Az AN hozamot tekintve viszont elmondható, hogy bár több időre volt szükség, a 99 n/n% körüli hozam itt is kimutatható volt (50. ábra B), a melléktermékek mennyisége 1 n/n% alatt maradt. Összességében tehát egy kisebb aktivitású, de egyszerűen visszanyerhető katalizátort sikerült előállítani, amely a Pd/CSA-hoz hasonlóan közel teljes szelektivitással rendelkezik, így a magas hozam mellett a könnyű elválaszthatóságát is biztosítja az ipari felhasználáshoz.



50. ábra: A Pd/ $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ CSA katalizátor hatékonysága a NB konverzió (A) és az AN hozam (B) tekintetében

Megvizsgáltam továbbá a katalizátor stabilitását is, a használt katalizátorral további két alkalommal megismételtem a reakciót, és megállapítottam, hogy nincs számottevő aktivitásbeli különbség, az eltérések hibahatáron belül vannak (51. ábra).



51. ábra: A Pd/NiFe₂O₄-NH₂ CSA hordozós katalizátor hatékonysága a NB konverzió (A) és az AN hozam (B) tekintetében

A tesztek követően a használt katalizátor fémtartalmát is ellenőriztem ICP mérés segítségével, a fémtartalom csupán kis mértékben változott, a kezdeti 3,98 m/m%-ról 3,9 m/m%-ra csökkent, tehát a katalizátor stabilnak tekinthető (8. táblázat). A Pd részecskék erős fém-hordozó kölcsönhatását feltételezhetően a NiFe₂O₄-NH₂ nanorészecskék jelenléte segíthette elő, hiszem a mágneses részecskék nélkül lényegesen magasabb Pd veszteséget mértem. Összehasonlítva a nikkelferrit tartalmú katalizátort a Pd/CSA mintával megállapítható, hogy kisebb katalitikus aktivitással rendelkeznek, azonban a Pd tartalma 3 ciklust követően is közel állandó maradt, továbbá mágneses tulajdonságának köszönhetően rövid idő alatt, nagy hatékonysággal visszanyerhető a Pd/CSA-val ellentétben.

8. táblázat: A Pd/CSA és Pd-NiFe₂O₄-NH₂/CSA Pd tartalma mérés előtt és 3 ciklus után

	Pd tartalom használat előtt	Pd tartalom 3 ciklust követően
Pd/CSA	3,79 m/m%	3,07 m/m%
Pd/NiFe ₂ O ₄ -NH ₂ -CSA	3,98 m/m%	3,9 m/m%

A Pd-NiFe₂O₄/CSA és Pd-NiFe₂O₄/BCNT katalizátorok eredményeiből publikáció jelent meg az International Journal of Molecular Sciences című D1-es minősítésű folyóiratban [132].

Összefoglalás

PhD munkám során szénelapú katalizátorhordozók fejlesztésével foglalkoztam, amelyek hatékonyan alkalmazhatók lehetnek alternatívaként nitrobenzol katalitikus hidrogénezésében. A katalizátorok mindegyikét a katalizátor össztömegére nézve 5 m/m%-nak megfelelő Pd tartalmú oldattal impregnáltam, jellemeztem, majd teszteltem nitrobenzol hidrogénezésében. A 4 általam készített katalizátor előállításával egy-egy problémának a megoldásán dolgoztam:

1) Az aktív szén alapú hordozók hátránya a mikroporozitás, ugyanis bár nagy fajlagos felülettel rendelkeznek, többségüket általában a mikropórusok teszik ki, amelyek jellemzően túl kicsi méretűek, így mind a katalitikusan aktív fém kialakulásának, mind a reaktánsok diffúziójának kedvezőtlen. Az anyagtranszport javítása érdekében többfalú szén nanocsöveket (MWCNT) állítottam elő CCVD módszerrel, amelyek felületén megköthetők katalitikusan aktív fém nanorészecskék amelyek könnyen hozzáférhetők a reaktáns molekulák számára. A mikropórusok hiánya miatt a hordozó felületén kialakított fémrészecskék és a reaktánsok között gyorsabb anyagtranszport érhető el.

2) Az MWCNT alkalmazásának a hátránya a gyenge fém-hordozó kölcsönhatás volt, ugyanis használatukkor nagymennyiségű fémvesztés tapasztalható. Ennek a fő oka, hogy a nanocsövek felülete szabályos, ezért kevesebb és gyengébb kötőhellyel rendelkeznek, amelyek stabil katalizátor kialakítására alkalmasak lennének. A probléma megoldására nitrogén-dópolt szén nanocsöveket (BCNT) hoztam létre. A nitrogén-dópolás hatására a többfalú nanocsövek szerkezetébe N atomok épülnek be, amelyek eltérő méretük és elektronegativitásuk következtében eltorzítják a szabályos csövek szerkezetét és hibahelyek kialakulását eredményezik. A hibahelyek a katalizátorfémek megkötésekor potenciális kötőhelyeknek számítanak, a fémek erősebb kölcsönhatással alakulnak ki. Tovább javítja a stabilitást a N jelenléte is, mivel a szerkezetben lévő N vonzó kölcsönhatást alakít ki a fém kationokkal szemben, sőt egy idejűleg akár egy részecskét több N atom is stabilizálhat. A stabilitáson felül ezen kívül a dópolás javítja a katalitikus teljesítményt is.

3) A BCNT hátránya elsősorban a fajlagos felület (jellemzően 100-200 m²/g), mivel az aktív szének ennek többszörösével (akár 3000 m²/g) is rendelkezhetnek. A CSA hordozó előállításakor az volt a célom, hogy egy olyan dópolt szénformát állítsak elő, amely rendelkezik az eddigi fejlesztésekben elért előnyökkel, tehát a gyors anyagtranszporttal, és a N dópolás előnyeivel, de nagyobb fajlagos felülettel rendelkezik. A CSA szénhab hártyszerű szerkezete elő-

segíti a molekulák könnyű transzportját a folyadék és a katalizátor között, szerkezete jellemzően piridines elrendezésű N atomokat tartalmaz, ezen kívül az előállításakor alkalmazott széndioxidos kezelés hatására a Norit aktív szénnél is nagyobb fajlagos felülettel ($511 \text{ m}^2/\text{g}$) rendelkezik. Katalitikus szempontból ráadásul kiemelkedően magas anilinszelektivitást biztosított, a kromatogramon a termék csúcsát leszámítva más komponenst nem láthatunk.

4) A BCNT és CSA hordozók nagy hatékonyságot mutattak a katalitikus tesztekben, a visszanyerésük azonban a többi szén alapú katalizátorhoz hasonlóan nem hatékony. A probléma megoldására mágnesezhető nanorészecskéket alakítottam ki a hordozók felületén ($\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$), amelyek segítségével és mágneses tér alkalmazásával a kombinált hordozók egyszerűen elválaszthatóvá váltak. A ferrit nanorészecskék jelenléte továbbá elősegítette a Pd részecskék stabilabb megkötődését is, ugyanis elhanyagolhatóan kicsi, fémvesztéseget mértem a 2 alkalommal megismételt mérést követően.

Végeredményképpen előállítottam 6 különböző szénalapú katalizátort, amelyeket széleskörűen jellemeztem és teszteltem nitrobenzol hidrogénezésében. A katalizátorok mindegyike működött, a hatékonyságukat azonban a fejlesztés során fokozatosan növeltem. A leghatékonyabb katalizátor a $\text{Pd/NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-CSA}$ volt, amely nem csak kiemelkedően magas termékhozamot, de nagy fémstabilitást, és könnyű elválaszthatóságot is biztosított.

Summary

During my PhD work, I have been working on the development of carbon-based catalyst supports that can be effectively used as alternatives for the catalytic hydrogenation of nitrobenzene. Each of the catalysts was impregnated with a Pd solution containing 5 m/m% of Pd per total catalyst mass, characterized and tested in the hydrogenation of nitrobenzene. I worked on solving one problem at a time with the preparation of the 4 catalysts I prepared:

1) The disadvantage of activated carbon-based substrates is their microporosity, because although they have a high specific surface area, the majority of them are usually made up of micropores, which are typically too small, thus being unfavorable for both the formation of catalytically active metal and the diffusion of reactants. In order to improve mass transport, multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were prepared by CCVD, which can be surface-bound with catalytically active metal nanoparticles that are readily accessible to reactant molecules. Due to the absence of micropores, a faster mass transfer between the metal particles formed on the substrate surface and the reactants can be achieved.

2) The disadvantage of using MWCNTs was the poor metal-carrier interaction, as there is a large amount of metal loss when they are used. The main reason for this is that the nanotubes have a regular surface area and therefore have fewer and weaker binding sites that could be used to form a stable catalyst. To solve this problem, I have created nitrogen-doped carbon nanotubes (BCNTs). Nitrogen doping induces the incorporation of N atoms into the structure of multi-walled nanotubes, which, due to their different size and electronegativity, distort the structure of regular tubes and lead to the formation of defect sites. The defect sites are considered as potential binding sites for the binding of catalyst metals, and the metals are formed by stronger interaction. Stability is further enhanced by the presence of N, as the N in the structure forms an attractive interaction with the metal cations, and even several N atoms can stabilize a particle at a time. In addition to stability, doping also improves catalytic performance.

3) The main disadvantage of BCNTs is their specific surface area (typically 100-200 m²/g), whereas activated carbons can have several times this (up to 3000 m²/g). My aim in producing the CSA substrate was to produce a doped carbon form that has the advantages of the previous developments, i.e. fast mass transport and the advantages of N doping, but with a higher specific surface area. The membranous structure of the CSA carbon foam facilitates easy transport of molecules between the liquid and the catalyst, its structure typically contains N atoms in a pyridine arrangement, and it also has a higher specific surface area (511 m²/g) than Norit activated

carbon due to the carbon dioxide treatment used in its preparation. Moreover, from a catalytic point of view, it has a very high aniline selectivity, with no other component visible in the chromatogram except the product peak.

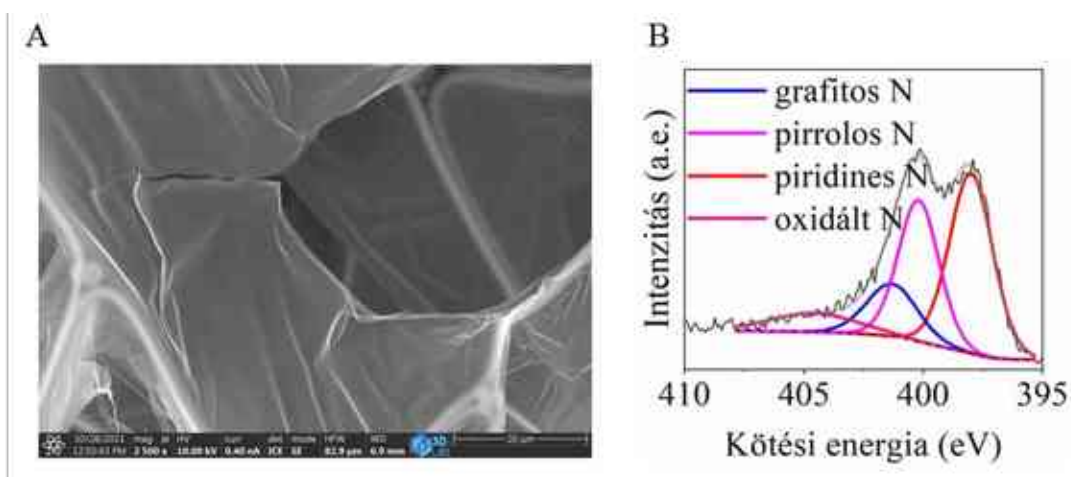
4) The BCNT and CSA supports showed high efficiency in catalytic tests, but their recovery is inefficient, as for other carbon-based catalysts. To solve this problem, I developed magnetizable nanoparticles on the surface of the supports ($\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$), which, with the help of a magnetic field, made the combined supports easily separable. Furthermore, the presence of ferrite nanoparticles facilitated a more stable binding of Pd particles, as a negligible metal loss was measured after 2 repetitions of the measurement.

As a result, I have prepared 6 different carbon-based catalysts, which have been extensively characterized and tested in the hydrogenation of nitrobenzene. The catalysts all worked, but their efficiency was gradually increased during development. The most efficient catalyst was Pd/ $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-CSA}$, which not only provided an outstandingly high product yield, but also high metal stability and easy separability.

Új tudományos eredmények

1. tézis

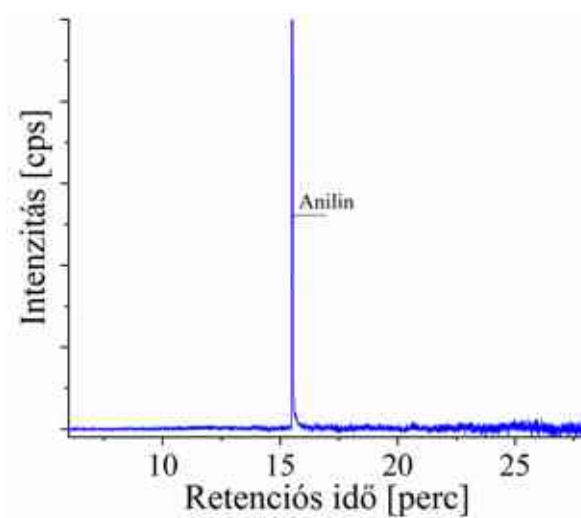
Megállapítom, hogy a 4-nitroanilin és tömény kénsav 1:2 molarányú elegyből hevítéssel előállított nitrogén-dópolt szénhab fajlagos felülete 20 percen át tartó, szén-dioxidos kezeléssel 900°C-on a többszörösére növelhető (182 m²/g-ról 511 m²/g-ra). Az így előállított és aktivált szénforma egyedi szerkezete, amely szén és nitrogén atomokat tartalmazó hártyszerű struktúrával rendelkezik (13,4 at% nitrogénből 43,6 % piridines, 15 % grafitos, 32,2 % pirrolos, 9,2 % oxidált nitrogén) nagy fajlagos felületű katalizátorhordozóként alkalmazható (T1 A és B ábra).



T1 ábra: A CSA hordozó SEM felvétele (A) és N 1s XPS spektruma (B)

2. tézis

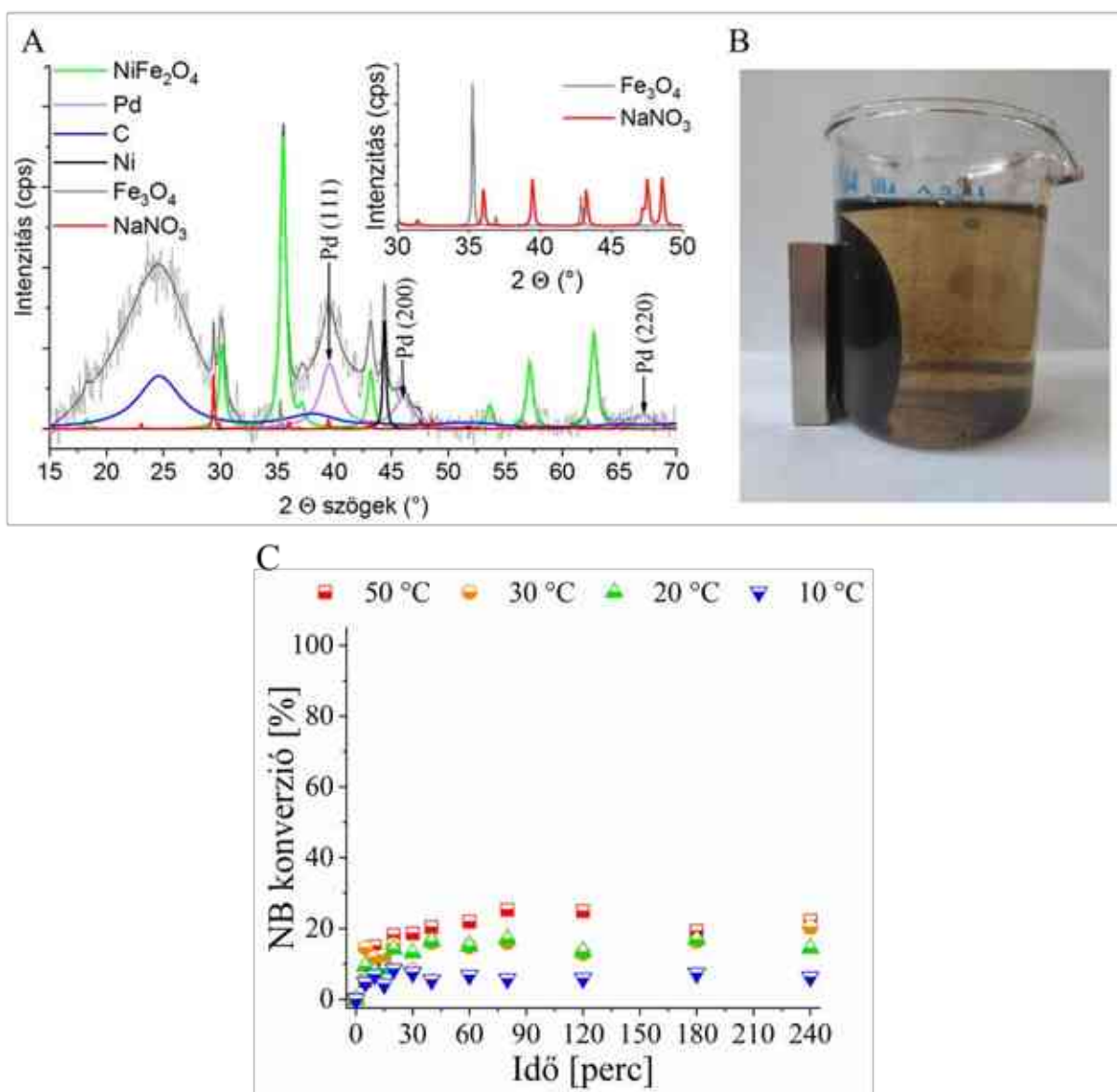
Megállapítom, hogy a 4-nitroanilin tömény kénsav jelenlétében történő elszenesítésével előállított szén 900 °C hőmérsékleten, szén-dioxiddal végzett aktiválását követően 3,6 m/m% Pd tartalom biztosítása mellett 20-30 °C hőmérséklettartományban és 20 bar hidrogénnyomáson kiemelkedően magas anilinszelektivitást (>99,9%) eredményez nitrobenzol metanolos oldatában ($c: 0,25 \text{ mol/dm}^3$) történő hidrogénezése során. A gázkromatogramon az anilin csúcson kívül semmilyen egyéb komponens nem volt megtalálható (T2 ábra).



T2 ábra: A 240. percben vett minta kromatogramja a Pd/CSA katalizátor esetén (30 °C, 20 bar)

3. tézis

Megállapítom, hogy szolvotermális szintézis alkalmazásával, nikkel(II)-nitrát és vas(III)-nitrát etilén glikolos oldatából, etanol-amin jelenlétében amin funkcionizált NiFe_2O_4 nanorészecskék, in situ módon szén hordozó felületére történő leválasztásával olyan mágneses nanorészecskékkel borított szénforma állítható elő (T3 A), amely mágneses tér alkalmazásával gyorsan és hatékonyan elválasztható a folyadékközegtől és már önmagában (Pd nélkül is mutat katalitikus aktivitást (>20 n/n% NB konverzió) (T3 B).



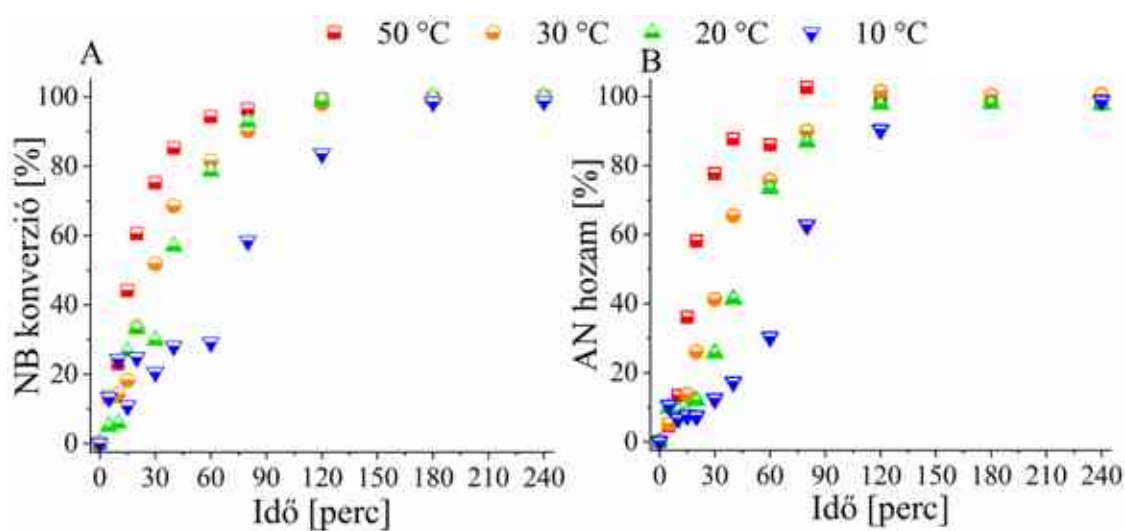
T3 ábra: A Pd/NiFe₂O₄-NH₂ CSA hordozó XRD felvétele (A) az elválaszthatósága mágnes segítségével (B) és a NB konverziójára gyakorolt hatása (C)

4. tézis

Megállapítom, hogy az aminfunkcionalizált NiFe_2O_4 tartalmú CSA alapú katalizátorhordozóból olyan Pd tartalmú katalizátort állítottam elő, amely megőrizte a nemesfém tartalmát az újrahasználati tesztek követően (T1 táblázat), miközben kiemelkedő termékhozamot mutat. (3,90 m/m% Pd tartalom mellett 99 n/n% anilinhozam 10-50 °C hőmérséklettartományban 240 percen belül 0,25 mol/dm³ NB-metanol oldat esetén) (T4 ábra).

T1 táblázat: A Pd/CSA és Pd- $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ /CSA Pd tartalma mérés előtt és 3 ciklus után

	Pd tartalom mérés előtt	Pd tartalom 3 ciklust követően
Pd/CSA	3,79 m/m%	3,07 m/m%
Pd- $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ /CSA	3,98 m/m%	3,90 m/m%



T4 ábra: A Pd/ $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ CSA hordozós katalizátor hatékonysága a NB konverzió (A) és az AN hozam (B) tekintetében

Köszönetnyilvánítás

A KDP-7-3/PALY-2021. számú projekt a Kulturális és Innovációs Minisztérium Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a KDP-2020 pályázati program finanszírozásában valósult meg.

Köszönettel tartozom Dr. Kristály Ferencnek az XRD mérésekért, és Karacs Gábornak a TEM felvételekért. Szeretném megköszönni Dr. Muránszky Gábornak a GC mérésekben nyújtott segítségét. Köszönettel tartozom Dr. Lakatos Jánosnak a fajlagos felület mérésekben nyújtott segítségért. Köszönet illeti Dr. Halasi Gyulát és Szamosvölgyi Ákost az XPS mérésekben nyújtott segítségért. Köszönöm a támogatást a páromnak, családomnak, és a barátaimnak.

Publikációs tevékenység

A) Magyar nyelven megjelent cikk

1. **Prekob Ádám**, Sikora Emőke, Vanyorek László: Mag-héj szerkezetű szén nanocső alapú katalizátorok fejlesztése, Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2017., 427-434, Debreceni Akadémiai Bizottság, Debrecen, 2017. ISBN 978-963-7064-35-7
2. Sikora Emőke, **Prekob Ádám**, Vanyorek László: Formázott nanoszerkezetű katalizátorok fejlesztése, Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2017., 476-486, Debreceni Akadémiai Bizottság, Debrecen, 2017. ISBN 978-963-7064-35-7
3. Sikora Emőke, **Prekob Ádám**, Vanyorek László, Muránszky Gábor, Bánhidi Olivér, Hutkainé Göndör Zsuzsanna, Pekker Péter: Klorátmentesítésre alkalmas hidrogénező katalizátorok fejlesztése, Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2018., 308-315, Debreceni Akadémiai Bizottság, Debrecen, 2018. ISBN: 9789637064371
4. **Prekob Ádám**, Sándor Csaba, Sikora Emőke, Pekker Péter, Kristály Ferenc, Vanyorek László: Ipari korom kolloidkémiai és morfológiai jellemzése, Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2018., 252-258, Debreceni Akadémiai Bizottság, Debrecen, 2018. ISBN: 9789637064371
5. **Prekob Ádám**, Kristály Ferenc, Vanyorek László: Palládiumtartalmú nanoszerkezetű katalizátorok fejlesztése, jellemzése, Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2019., 305-308. ISBN: 9789637064388
6. Prekob Ádám, Vanyorek László: Ioncserélő gyanta alkalmazása katalizátorhordozó céljából, Anyagok Világa, 2021, 2, 2, 14-19. ISSN: 1586-0140

B) Idegennyelvű posztterek

1. **Ádám Prekob**, Emőke Sikora, László Vanyorek: Development of carbon nanotube coated core-shell structured nanocomposite catalysts, Csehország, Nove Hrad, VSSSB 2017, 2017. 06. 21-24.
2. **Ádám Prekob**, Emőke Sikora, Csaba Sándor, Péter Pekker, Ferenc Kristály, László Vanyorek: Colloid chemical characterization of carbon nano spheres, VSSSB 2018, Lučenec, Slovak Republic, 2018. június 20-23.

3. Emőke Sikora, **Ádám Prekob**, Lilla Varga, Tamás Varga, Zoltán Németh, Béla Viskolcz, Emma Szóri - Dorogházi, László Vanyorek: Development of bactericidal polyurethane additives VSSSB 2018, Lučenec, Slovak Republic, 2018. június 20-23.
4. Emőke Sikora, **Ádám Prekob**, Gábor Muránszky, Olivér Bánhidi, Béla Viskolcz, László Vanyorek: Chlorate elimination from industrial water, catalyst development and characterization, VSSSB 2018, Lučenec, Slovak Republic, 2018. június 20-23.
5. **Ádám Prekob**, Viktória Hajdu, Béla Viskolcz, László Vanyorek: Development and characterization of biologically active selenium nanoparticles, VSSSB 2019, Szilvásvárad, 2019. június 18-21.

C) Magyar nyelvű poszterek

1. Prekob Ádám, Muránszky Gábor, Pekker Péter, Kristály Ferenc, Fiser Béla, Viskolcz Béla, László Vanyorek: Szén nanocső hordozós katalizátorok fejlesztése, 2019, Veszprém, XVI. Jedlik Ányos Szakmai Napok
2. Prekob Ádám, Hajdu Viktória, Vanyorek László: Szelén nanorészecskék előállítása és karakterizálása, 2020, Miskolc, 6. MÉB Égéstudományi Konferencia

D) Angol nyelvű publikációk

1. **Ádám Prekob**, Gábor Muránszky, Zsuzsa G. Hutkai, Péter Pekker, Ferenc Kristály, Béla Fiser, Béla Viskolcz & László Vanyorek: Hydrogenation of nitrobenzene over a composite catalyst based on zeolite supported N-doped carbon nanotubes decorated with palladium React. Kinet. Mech. Catal. 2018, 125:583-593. **Impact factor: 1,428 Q3 Doi: 10.1007/s11144-018-1481-2**
2. Sikora, E.; **Prekob, Á.**; Halasi, G.; Vanyorek, L.; Pekker, P.; Kristály, F.; Varga, T.; Kiss, J.; Kónya, Z.; Viskolcz, B.: Development and Application of Carbon-Layer-Stabilized, Nitrogen-Doped, Bamboo-Like Carbon Nanotube Catalysts in CO₂ Hydrogenation. ChemistryOpen 2018, 7 (10), 789–796. **Impact factor: 2,801 Q1 Doi: 10.1002/open.201800162**
3. Vanyorek, L.; Muránszky, G.; Sikora, E.; Pénezeli, X.; **Prekob, Á.**; Kiss, A.; Fiser, B.; Viskolcz, B.: Synthesis Optimization and Characterization of Nitrogen-Doped Bamboo-Shaped Carbon Nanotubes. J. Nanosci. Nanotechnol. 2019, 19 (1), 429–435. **Impact factor: 1,354 Q3 Doi: 10.1166/jnn.2019.15776**

4. Vanyorek, L.; Bánhidi, O.; Muránszky, G.; Sikora, E.; **Prekob, Á.**; Boros, Z.; Farkas, L.; Viskolcz, B.: Chlorate Elimination by Catalytically Hydrogenation, Catalyst Development and Characterization. *Catal. Letters* 2019, 149 (1), 196–202. **Impact factor: 2,482 Q2 Doi: 10.1007/s10562-018-2602-2**
5. László Vanyorek, **Ádám Prekob**, Máté Baráth, Zoltán Németh, Béla Fiser, Béla Viskolcz: Development of nitrogen-doped bamboo-like carbon nanotubes coated zeolite beads as “support on support” catalyst for the catalytic hydrogenation of olefins, *React. Kinet. Mech. Catal.* 2019. 127 (2), 705-714. **Impact factor: 1,515 Q3 Doi: 10.1007/s11144-019-01592-y**
6. Vanyorek, L.; **Prekob, Á.**; Sikora, E.; Reizer, E.; Muránszky, G. Kristály, F.; Viskolcz, B.; Fiser, B.: Application of carbon nanotube coated aluminosilicate beads as “support on support” catalyst for hydrogenation of nitrobenzene. *J. Ind. Eng. Chem.* 2019, 79, 307-313. **Impact factor: 4,978 Q1 Doi: 10.1016/j.jiec.2019.07.006**
7. **Ádám Prekob**, Viktória Hajdu, Gábor Muránszky, István Kocserha, Béla Fiser, Béla Viskolcz, László Vanyorek: Application of carbonized ion exchange resin beads as catalyst support for gas phase hydrogenation processes. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2019. 129 (1), 85-94. **Impact factor: 1,515 Q3 Doi: 10.1007/s11144-019-01694-7**
8. László Vanyorek, Dávid Kiss, **Ádám Prekob**, Béla Fiser, Attila Potyka, Géza Németh, László Kuzsela, Dirk Drees, Attila Trohák, Béla Viskolcz: Application of nitrogen doped bamboo-like carbon nanotube for development of electrically conductive lubricants, *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8, 3, 3244-3250., **Impact factor: 5,289 Q1 Doi: 10.1016/j.jmrt.2019.05.012**
9. László Vanyorek, Ágnes Maria Ilosvai, Emma Szőri-Dorogházi, Csaba Váradi, Ferenc Kristály, **Ádám Prekob**, Béla Fiser, Tamás Varga, Zoltán Kónya, Béla Viskolcz: Synthesis of iron oxide nanoparticles for DNA purification, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2019, 1-8., **Impact factor: 1,701 Q2 Doi: 10.1080/01932691.2019.1708380**
10. Viktória Hajdu, **Ádám Prekob**, Gábor Muránszky, István Kocserha, Zoltán Kónya, Béla Fiser, Béla Viskolcz, László Vanyorek: Catalytic activity of maghemite supported palladium catalyst in nitrobenzene hydrogenation. *React. Kinet. Mech. Catal.* 2019, 129 (1), 107-116. **Impact factor: 1,515 Q3 Doi: 10.1007/s11144-019-01719-1**

11. László Vanyorek, **Ádám Prekob**, Emőke Sikora, Gábor Muránszky, Bilal El Mrabate, Mahitha Udayakumar, Péter Pekker, Béla Viskolcz, Zoltán Németh: Development of N-doped bamboo-shaped carbon nanotube/magnesium oxide nanocomposites, Journal of Composite Materials, 2020, 54, 6, 857-863. *Impact factor: 2,591 Q2*
Doi: 10.1177/0021998319870
12. **Ádám Prekob**, Viktória Hajdu, Béla Fiser, Ferenc Kristály, Béla Viskolcz, László Vanyorek: Carbon nanotube-zeolite composite catalyst-characterization and application, Journal of Dispersion Science and Technology, 2020, 42, 5, 701-706., *Impact factor: 2,02 Q2*, **Doi: 10.1080/01932691.2019.1708381**
13. **Ádám Prekob**, Gábor Muránszky, István Kocserha, Béla Fiser, Ferenc Kristály, Gyula Halasi, Zoltán Kónya, Béla Viskolcz, László Vanyorek: Sonochemical Deposition of Palladium Nanoparticles Onto the Surface of N-Doped Carbon Nanotubes: A Simplified One-Step Catalyst Production Method, Catalysis Letters, 2020, 150 (2), 505-513. *Impact factor: 3,186 Q2* **Doi: 10.1007/s10562-019-03074-1**
14. **Ádám Prekob**, Viktória Hajdu, László Vanyorek: Preparation and Characterization of Selenium Nanoparticles, Materials Science and Engineering, 2020, 45, (1) 233.
15. Ágnes Mária Ilosvai, Emma Szőri-Dorogházi, **Ádám Prekob**, László Vanyorek: Synthesis and Characterization of Magnetic Nanoparticles for Biological Separation Methods, Materials Science and Engineering, 2020, 45, (1) 163.
16. László Vanyorek, **Ádám Prekob**, Viktória Hajdu, Gábor Muránszky, Béla Fiser, Emőke Sikora, Ferenc Kristály, Béla Viskolcz: Ultrasonic Cavitation Assisted Deposition of Catalytically Active Metals on Nitrogen-doped and Non-doped Carbon Nanotubes-A Comparative Study, Journal of Materials Research and Technology, 9 (3), 2020, 4283-4291. *Impact factor: 5,039 Q1* **Doi: 10.1016/j.jmrt.2020.02.054**
17. **Ádám Prekob**, Viktória Hajdu, László Vanyorek, Gábor Muránszky, Zsolt Fejes: Activity and selectivity of noble metal decorated nitrogen-doped carbon nanotubes supported on zeolite spheres in catalytic hydrogenation of benzophenone, Journal of Dispersion Science and Technology, 2020, 1-6. *Impact factor: 2,02 Q2*
Doi: 10.1080/01932691.2020.1775639
18. **Ádám Prekob**, Viktória Hajdu, Gábor Muránszky, Béla Fiser, Anna Sycheva, Tibor Ferenczi, Béla Viskolcz, László Vanyorek: Application of Carbonized Cellulose-based Catalyst in Nitrobenzene Hydrogenation, Materials Today Chemistry, 2020, 17, 100337. *Impact factor: 8,301 Q1 (D1)* **Doi: 10.1016/j.mtchem.2020.100337**

19. Bilal El Mrabate, **Ádám Prekob**, László Vanyorek, Emília Csiszár, Ferenc Kristály, Máté Leskó, Zoltán Németh: Catalytic hydrogenation of n-butene with nanosized Pt/NBCNT hybrid membranes reinforced with bacterial cellulose, *Journal of Materials Science*, 2020, 56 (1), 927-935. **Impact factor: 4,22 Q1**
Doi: 10.1007/s10853-020-05310-1
20. **Ádám Prekob**, László Vanyorek, Zsolt Fejes: Hydrogenation of Benzophenone by Carbon Supported Pd Catalysts, *Materials Today Chemistry*, 2021, 19, 100409. **Impact factor: 8,301 Q1 (D1)** **Doi: 10.1016/j.mtchem.2020.100409**
21. **Ádám Prekob**, Gábor Muránszky, Gábor Karacs, Ferenc Kristály, Béla Fiser, Béla Viskolcz, László Vanyorek: Preparation of Highly Effective Carbon Black Supported Pd-Pt Bimetallic Catalysts for Nitrobenzene Hydrogenation, *Nanotechnology*, 2021, 32, 42, **Q1, Impact factor: 3,874** **Doi: 10.1088/1361-6528/ac137d**
22. **Ádám Prekob**, Mahitha Udayakumar, Gábor Karacs, Ferenc Kristály, Gábor Muránszky, Katalin Anett Leskó, Zoltán Németh, Béla Viskolcz, László Vanyorek: Development of Highly Efficient, Glassy Carbon Foam Supported Palladium Catalysts for Hydrogenation of Nitrobenzene, *Nanomaterials*, 2021, 11, (5) 1172 **Q1, Impact factor: 5,719** **Doi: 10.3390/nano11051172**
23. Medet Junussov, Má dai Ferenc, Kristály Ferenc, Tóth Tivadar, Fintor Krisztián, Muránszky Gábor, **Prekob Ádám**, Hámor-Vidó Mária: Preliminary analysis on roles of metal–organic compounds in the formation of invisible gold, *Acta Geochimica*, 2021, 1-23. **Q3, Impact factor: 2,08** **Doi: 10.1007/s11631-021-00494-y**
24. Alexandra Jakab-Nácsa, Emőke Sikora, **Ádám Prekob**, László Vanyorek, Milán Szőri, Renáta Zsanett Boros, Károly Nehéz, Martin Szabó, László Farkas, Béla Viskolcz: Comparison of Catalysts with MIRA21 Model in Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Aromatic Nitro Compounds, *Catalysts*, 2022, 12, (5) 467 **Q2, Impact factor: 4,146** **Doi: 10.3390/catal12050467**
25. **Ádám Prekob**, Ákos Szamosvölgyi, Gábor Muránszky, János Lakatos, Zoltán Kónya, Béla Fiser, Béla Viskolcz, László Vanyorek: Palladium Decorated N-doped Carbon Foam as Highly Active and Selective Catalyst for Nitrobenzene Hydrogenation, *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23 (3) 1281, **Q1 (D1)** **Impact factor: 6,208** **Doi: 10.3390/ijms23126423**

26. Viktória Hajdu, Gábor Muránszky, **Ádám Prekob**, Ferenc Kristály, Béla Fiser, János Lakatos, Béla Viskolcz, László Vanyorek: Palladium decorated nickel and zinc ferrite spinel nanoparticles applied in aniline synthesis – Development of magnetic catalysts, Journal of Materials Research and Technology, 2022, 19, 3624-3633 Q1 **Impact factor: 5,039 Doi: 10.1016/j.jmrt.2022.06.113**
27. **Ádám Prekob**, Viktória Hajdu, Zsolt Fejes, Ferenc Kristály, Béla Viskolcz, László Vanyorek: Preparation and testing of a palladium decorated nitrogen-doped carbon foam catalyst for the hydrogenation of benzophenone, International Journal of Molecular Sciences, 2023, 24 (15), 12211 Q1 (D1), **Impact factor: 5,6 Doi: 10.3390/ijms241512211**
28. Viktória Hajdu, **Ádám Prekob**, Gábor Muránszky, Ferenc Kristály, Lajos Daróczi, Lajos Harasztosi, Zoltán Kaleta, Béla Viskolcz, Miklós Nagy, László Vanyorek: Amine Functionalization Leads to Enhanced Performance for Nickel- and Cobalt-Ferrite-Supported Palladium Catalysts in Nitrobenzene Hydrogenation, Int. J. Mol. Sci. 2023, 24(17), 13347; Q1 (D1), **Impact factor: 5,6 Doi: 10.3390/ijms241713347**
29. **Ádám Prekob**, Máté Péter Szegedi, Gábor Muránszky, Ferenc Kristály, Miklós Nagy, Gyula Halasi, Ákos Szamosvölgyi, Béla Fiser, Béla Viskolcz, László Vanyorek: Development of Magnetizable, Nickel–Ferrite-Decorated Carbon Nanocomposites as Hydrogenation Catalyst for Aniline Synthesis, Int. J. Mol. Sci. 2023, 24(24), 17547; <https://doi.org/10.3390/ijms242417547>; Q1 (D1), **Impact factor: 5,6 Doi: 10.3390/ijms242417547**

Összesített IF: 104,12

H-index (MTMT): 9

Független hivatkozások száma (MTMT): 108

Felhasznált irodalom

- [1] Peter Atkins; Julio de Paula; James Keeier *Atkins' Physical Chemistry*; Oxford University Press, 2017;
- [2] Petukhov, A. V. Effect of Molecular Mobility on Kinetics of an Electrochemical Langmuir-Hinshelwood Reaction. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *277*, 539–544, doi:10.1016/S0009-2614(97)00916-0.
- [3] Weinberg, W.H. Eley-Rideal Surface Chemistry: Direct Reactivity of Gas Phase Atomic Hydrogen with Adsorbed Species. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 479–487, doi:10.1021/AR9500980/ASSET/AR9500980.FP.PNG_V03.
- [4] Wang, X.; Shi, H.; Kwak, J.H.; Szanyi, J. Mechanism of CO₂ Hydrogenation on Pd/Al₂O₃ Catalysts: Kinetics and Transient DRIFTS-MS Studies. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6337–6349, doi:10.1021/ACSCATAL.5B01464/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CS-2015-01464A_0012.GIF.
- [5] Meek, T.L.; Allen, L.C. Configuration Irregularities: Deviations from the Madelung Rule and Inversion of Orbital Energy Levels. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 362–364, doi:10.1016/S0009-2614(02)00919-3.
- [6] Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. Selective Carbon-Carbon Bond Formation by Cross-Coupling of Grignard Reagents with Organic Halides. Catalysis by Nickel-Phosphine Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374–4376, doi:10.1021/JA00767A075/ASSET/JA00767A075.FP.PNG_V03.
- [7] Modekwe, H.U.; Mamo, M.A.; Moothi, K.; Daramola, M.O. Effect of Different Catalyst Supports on the Quality, Yield and Morphology of Carbon Nanotubes Produced from Waste Polypropylene Plastics. *Catalysts* **2021**, *11*, 692, doi:10.3390/CATAL11060692/S1.
- [8] Lan, L.; Liu, Y.; Liu, S.; Ma, X.; Li, X.; Dong, Z.; Xia, C. Effect of the Supports on Catalytic Activity of Pd Catalysts for Liquid-Phase Hydrodechlorination/Hydrogenation Reaction. *Environ. Technol.* **2018**, *0*, 1–9, doi:10.1080/09593330.2018.1426645.
- [9] Bahruji, H.; Bowker, M.; Hutchings, G.; Dimitratos, N.; Wells, P.; Gibson, E.; Jones, W.; Brookes, C.; Morgan, D.; Lalev, G. Pd/ZnO Catalysts for Direct CO₂ Hydrogenation to Methanol. *J. Catal.* **2016**, *343*, 133–146, doi:10.1016/J.JCAT.2016.03.017.
- [10] T.C., P.; Mathew, L.; Chandrasekaran, N.; M., A.; Mukherjee, A. Biomimetic Synthesis of Nanoparticles: Science, Technology Applicability. In *Biomimetics Learning from Nature*; InTech, 2010.
- [11] Hashemi, M.; Khodaei, M.M.; Teymouri, M.; Rashidi, A.; Mohammadi, H. Preparation of NiO Nanocatalyst Supported on MWCNTs and Its Application in Reduction of Nitrobenzene to Aniline in Liquid Phase. *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.* **2016**, *46*, 959–967, doi:10.1080/15533174.2013.862646.

- [12] Luo, J.Z.; Gao, L.Z.; Leung, Y.L.; Au, C.T. The Decomposition of NO on CNTs and 1 Wt% Rh/CNTs. *Catal. Letters* **2000**, *66*, 91–97, doi:10.1023/A:1019035220233/METRICS.
- [13] Lokteva, E.S.; Golubina, E. V. Metal-Support Interactions in the Design of Heterogeneous Catalysts for Redox Processes. *Pure Appl. Chem.* **2019**, *91*, 609–631, doi:10.1515/PAC-2018-0715/ASSET/GRAPHIC/J_PAC-2018-0715_FIG_006.JPG.
- [14] Sun, K.; Zhang, Z.; Shen, C.; Rui, N.; Liu, C. jun The Feasibility Study of the Indium Oxide Supported Silver Catalyst for Selective Hydrogenation of CO₂ to Methanol. *Green Energy Environ.* **2022**, *7*, 807–817, doi:10.1016/J.GEE.2021.05.004.
- [15] Jia, X.; Sun, K.; Wang, J.; Shen, C.; Liu, C. jun Selective Hydrogenation of CO₂ to Methanol over Ni/In₂O₃ Catalyst. *J. Energy Chem.* **2020**, *50*, 409–415, doi:10.1016/J.JECHEM.2020.03.083.
- [16] Anthonysamy, S.B.I.; Afandi, S.B.; Khavarian, M.; Mohamed, A.R. Bin A Review of Carbon-Based and Non-Carbon-Based Catalyst Supports for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9*, 740–761, doi:10.3762/bjnano.9.68.
- [17] Cao, Q.; Xie, K.-C.; Lv, Y.-K.; Bao, W.-R. Process Effects on Activated Carbon with Large Specific Surface Area from Corn Cob. *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 110–115, doi:10.1016/J.BIORTECH.2005.02.026.
- [18] Lam, E.; Luong, J.H.T. Carbon Materials as Catalyst Supports and Catalysts in the Transformation of Biomass to Fuels and Chemicals. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3393–3410, doi:10.1021/cs5008393.
- [19] Hall, S.C.; Subramanian, V.; Teeter, G.; Rambabu, B. Influence of Metal-Support Interaction in Pt/C on CO and Methanol Oxidation Reactions. In Proceedings of the Solid State Ionics; November 30 2004; Vol. 175, pp. 809–813.
- [20] Xiao, F.; Jiao, G.; Shen, H.; Li, K.; Ouyang, Y.; Zhang, W.; Chen, G.; Peng, Y. Influences of Pretreatment of Carbon on Performance of Carbon Supported Pd Nanocatalyst for Nitrobenzene Hydrogenation. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2019**, *20*, 629–635, doi:10.1166/jnn.2020.16882.
- [21] W.M.T.M. Reimerink *The Use of Activated Carbon as Catalyst and Catalyst Carrier in Industrial Applications*; Adsorption and its applications in industry and environmental protection, 1999; Vol. 1;.
- [22] Hu, Z.; Srinivasan, M.P.; Ni, Y. Preparation of Mesoporous High-Surface-Area Activated Carbon. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 62–65, doi:10.1002/(SICI)1521-4095(200001)12:1<62::AID-ADMA62>3.0.CO;2-B.
- [23] Ariyadejwanich, P.; Tanthapanichakoon, W.; Nakagawa, K.; Mukai, S.R.; Tamon, H. Preparation and Characterization of Mesoporous Activated Carbon from Waste Tires. *Carbon N. Y.* **2003**, *41*, 157–164, doi:10.1016/S0008-6223(02)00267-1.
- [24] Hayashi, J.; Kazehaya, A.; Muroyama, K.; Watkinson, A.P. Preparation of Activated Carbon from Lignin by Chemical Activation. *Carbon N. Y.* **2000**, *38*, 1873–1878, doi:10.1016/S0008-6223(00)00027-0.

- [25] Yang, K.; Peng, J.; Srinivasakannan, C.; Zhang, L.; Xia, H.; Duan, X. Preparation of High Surface Area Activated Carbon from Coconut Shells Using Microwave Heating. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 6163–6169, doi:10.1016/j.biortech.2010.03.001.
- [26] Mendez, J.; Akolkar, R.; Landau, U.; Safitri, Z.F.; Pangestika, A.W.; Fauziah, F.; Wahyuningrum, V.N.; Astuti, Y. The Influence of Activating Agents on the Performance of Rice Husk-Based Carbon for Sodium Lauryl Sulfate and Chrome (Cr) Metal Adsorptions You May Also like Polyether Suppressors Enabling Copper Metallization of High Aspect Ratio Interconnects The Influence of Activating Agents on the Performance of Rice Husk-Based Carbon for Sodium Lauryl Sulfate and Chrome (Cr) Metal Adsorptions., doi:10.1088/1757-899X/172/1/012007.
- [27] Yalçın, N.; Sevinç, V. Studies of the Surface Area and Porosity of Activated Carbons Prepared from Rice Husks. *Carbon N. Y.* **2000**, *38*, 1943–1945, doi:10.1016/S0008-6223(00)00029-4.
- [28] Li, B.; Hu, J.; Xiong, H.; Xiao, Y. Application and Properties of Microporous Carbons Activated by ZnCl₂: Adsorption Behavior and Activation Mechanism. *ACS Omega* **2020**, *5*, 9398–9407, doi:10.1021/ACSOMEGA.0C00461/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AOOC00461_M003.GIF.
- [29] IUPAC Micropore in Catalysis. *IUPAC Compend. Chem. Terminol.* **2008**, doi:10.1351/GOLDBOOK.M03906.
- [30] Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. Surface Area and Pore Texture of Catalysts. *Catal. Today* **1998**, *41*, 207–219, doi:10.1016/S0920-5861(98)00050-9.
- [31] Fontes, E. Modeling Approaches in Heterogeneous Catalysis | COMSOL Blog. Elérés: <https://www.comsol.com/blogs/modeling-approaches-in-heterogeneous-catalysis/> (elérve: 2023. 5. 5.).
- [32] Ewels, C.P.; Glerup, M. Nitrogen Doping in Carbon Nanotubes. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, *5*, 1345–1363, doi:10.1166/JNN.2005.304.
- [33] Helveg, S.; Sehested, J.; Rostrup-Nielsen, J.R. Whisker Carbon in Perspective. *Catal. Today* **2011**, *178*, 42–46, doi:10.1016/J.CATTOD.2011.06.023.
- [34] Zhao, Z.W.; Lei, W.; Zhang, X.B.; Tay, B.K.; Chen, J.S. Growth and Characterization of Bamboo-Shaped Carbon Nanotubes Using Nanocluster-Assembled ZnO:Co Thin Films as Catalyst. *Proc. - 2010 8th Int. Vac. Electron Sources Conf. Nanocarbon, IVESC 2010 NANOCarbon 2010* **2010**, 409–410, doi:10.1109/IVESC.2010.5644117.
- [35] Villalpando-Páez, F.; Romero, A.H.; Muñoz-Sandoval, E.; Martínez, L.M.; Terrones, H.; Terrones, M. Fabrication of Vapor and Gas Sensors Using Films of Aligned CN_x Nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *386*, 137–143, doi:10.1016/j.cplett.2004.01.052.
- [36] Ombaka, L.M.; Ndungu, P.G.; Kibet, J.; Nyamori, V.O. The Effect of Pyridinic- and Pyrrolic-Nitrogen in Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes Used as Support for Pd-Catalyzed Nitroarene Reduction: An Experimental and Theoretical Study. *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 10751–10765, doi:10.1007/S10853-017-1241-0/FIGURES/11.

- [37] Chesnokov, V. V.; Kriventsov, V. V.; Malykhin, S.E.; Svintsitskiy, D.A.; Podyacheva, O.Y.; Lisitsyn, A.S.; Richards, R.M. Nature of Active Palladium Sites on Nitrogen Doped Carbon Nanofibers in Selective Hydrogenation of Acetylene. *Diam. Relat. Mater.* **2018**, *89*, 67–73, doi:10.1016/J.DIAMOND.2018.08.007.
- [38] Bulushev, D.A.; Zacharska, M.; Shlyakhova, E. V.; Chuvilin, A.L.; Guo, Y.; Beloshapkin, S.; Okotrub, A. V.; Bulusheva, L.G. Single Isolated Pd²⁺ Cations Supported on N-Doped Carbon as Active Sites for Hydrogen Production from Formic Acid Decomposition. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 681–691, doi:10.1021/ACSCATAL.5B02381/SUPPL_FILE/CS5B02381_SI_001.PDF.
- [39] Arrigo, R.; Wrabetz, S.; Schuster, M.E.; Wang, D.; Villa, A.; Rosenthal, D.; Girsgdies, F.; Weinberg, G.; Prati, L.; Schlögl, R.; et al. Tailoring the Morphology of Pd Nanoparticles on CNTs by Nitrogen and Oxygen Functionalization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 10523–10532, doi:10.1039/C2CP40861A.
- [40] Zacharska, M.; Chuvilin, A.L.; Kriventsov, V. V.; Beloshapkin, S.; Estrada, M.; Simakov, A.; Bulushev, D.A. Support Effect for Nanosized Au Catalysts in Hydrogen Production from Formic Acid Decomposition. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 6853–6860, doi:10.1039/C6CY00552G.
- [41] Bulushev, D.A.; Chuvilin, A.L.; Sobolev, V.I.; Stolyarova, S.G.; Shubin, Y. V.; Asanov, I.P.; Ishchenko, A. V.; Magnani, G.; Riccò, M.; Okotrub, A. V.; et al. Copper on Carbon Materials: Stabilization by Nitrogen Doping. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 10574–10583, doi:10.1039/C7TA02282D.
- [42] Yang, Z.; Xu, S.; Xie, J.; Liu, J.; Tian, J.; Wang, P.; Zou, Z. Effect of Nitrogen-Doped PtRu/Graphene Catalyst on Its Activity and Durability for Methanol Oxidation. *J. Appl. Electrochem.* **2016**, *46*, 895–900, doi:10.1007/S10800-016-0963-Z/FIGURES/4.
- [43] Jia, Z.; Huang, F.; Diao, J.; Zhang, J.; Wang, J.; Su, D.S.; Liu, H. Pt NPs Immobilized on a N-Doped Graphene@Al₂O₃ Hybrid Support as Robust Catalysts for Low Temperature CO Oxidation. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11168–11171, doi:10.1039/C8CC06259E.
- [44] Matus, E. V.; Suboch, A.N.; Lisitsyn, A.S.; Svintsitskiy, D.A.; Modin, E.; Chuvilin, A.; Ismagilov, Z.R.; Podyacheva, O.Y. Beneficial Role of the Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes in the Synthesis of the Active Palladium Supported Catalyst. *Diam. Relat. Mater.* **2019**, *98*, doi:10.1016/j.diamond.2019.107484.
- [45] Staykov, A.; Ooishi, Y.; Ishihara, T. Immobilizing Metal Nanoparticles on Single Wall Nanotubes. Effect of Surface Curvature. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 8907–8916, doi:10.1021/JP410775N.
- [46] Chen, P.; Yang, F.; Kostka, A.; Xia, W. Interaction of Cobalt Nanoparticles with Oxygen- and Nitrogen-Functionalized Carbon Nanotubes and Impact on Nitrobenzene Catalysis. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1478–1486, doi:10.1021/CS500173T.
- [47] Chen, P.; Chew, L.M.; Kostka, A.; Muhler, M.; Xia, W. The Structural and Electronic Promoting Effect of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes on Supported Pd Nanoparticles for Selective Olefin Hydrogenation. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 1964–1971, doi:10.1039/C3CY00097D.

- [48] Li, X.F.; Lian, K.Y.; Liu, L.; Wu, Y.; Qiu, Q.; Jiang, J.; Deng, M.; Luo, Y. Unraveling the Formation Mechanism of Graphitic Nitrogen-Doping in Thermally Treated Graphene with Ammonia. *Sci. Reports 2016 61* **2016**, *6*, 1–10, doi:10.1038/srep23495.
- [49] Podyacheva, O.Y.; Ismagilov, Z.R. Nitrogen-Doped Carbon Nanomaterials: To the Mechanism of Growth, Electrical Conductivity and Application in Catalysis. *Catal. Today* **2015**, *249*, 12–22, doi:10.1016/J.CATTOD.2014.10.033.
- [50] Chen, J.; Zhu, Z.H.; Wang, S.; Ma, Q.; Rudolph, V.; Lu, G.Q. Effects of Nitrogen Doping on the Structure of Carbon Nanotubes (CNTs) and Activity of Ru/CNTs in Ammonia Decomposition. *Chem. Eng. J.* **2010**, *156*, 404–410, doi:10.1016/J.CEJ.2009.10.062.
- [51] Benyounes, A.; Kacimi, M.; Ziyad, M.; Serp, P. Conversion of Isopropyl Alcohol over Ru and Pd Loaded N-Doped Carbon Nanotubes. *Chinese J. Catal.* **2014**, *35*, 970–978, doi:10.1016/S1872-2067(14)60121-2.
- [52] Abate, S.; Perathoner, S.; Centi, G. Performances of Pd Nanoparticles on Different Supports in the Direct Synthesis of H₂O₂ in CO₂-Expanded Methanol. *Top. Catal.* **2011**, *54*, 718–728, doi:10.1007/S11244-011-9692-Z/FIGURES/8.
- [53] Li, Z.; Li, J.; Liu, J.; Zhao, Z.; Xia, C.; Li, F. Palladium Nanoparticles Supported on Nitrogen-Functionalized Active Carbon: A Stable and Highly Efficient Catalyst for the Selective Hydrogenation of Nitroarenes. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1333–1339, doi:10.1002/CCTC.201301037.
- [54] Lee, Y.; Motoyama, Y.; Tsuji, K.; Yoon, S.H.; Mochida, I.; Nagashima, H. (Z)-Selective Partial Hydrogenation of Internal Alkynes by Using Palladium Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Carbon Nanofiber. *ChemCatChem* **2012**, *4*, 778–781, doi:10.1002/CCTC.201200058.
- [55] Motoyama, Y.; Lee, Y.; Tsuji, K.; Yoon, S.H.; Mochida, I.; Nagashima, H. Platinum Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Carbon Nanofibers as Efficient Poisoning Catalysts for the Hydrogenation of Nitroarenes. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1578–1581, doi:10.1002/CCTC.201100135.
- [56] García-García, F.R.; Álvarez-Rodríguez, J.; Rodríguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A. The Use of Carbon Nanotubes with and without Nitrogen Doping as Support for Ruthenium Catalysts in the Ammonia Decomposition Reaction. *Carbon N. Y.* **2010**, *48*, 267–276, doi:10.1016/J.CARBON.2009.09.015.
- [57] Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* **1991**, *354*, 56–58, doi:10.1038/354056a0.
- [58] Journet, C.; Maser, W.K.; Bernier, P.; Loiseau, A.; de la Chapelle, M.L.; Lefrant, S.; Deniard, P.; Lee, R.; Fischer, J.E. Large-Scale Production of Single-Walled Carbon Nanotubes by the Electric-Arc Technique. *Nature* **1997**, *388*, 756–758, doi:10.1038/41972.
- [59] Arepalli, S. Laser Ablation Process for Single-Walled Carbon Nanotube Production. In Proceedings of the Journal of Nanoscience and Nanotechnology; April 2004; Vol. 4, pp. 317–325.

- [60] Scott, C.D.; Arepalli, S.; Nikolaev, P.; Smalley, R.E. Growth Mechanisms for Single-Wall Carbon Nanotubes in a Laser-Ablation Process. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2001**, *72*, 573–580, doi:10.1007/s003390100761.
- [61] Awadallah, A.E.; Abdel-Hamid, S.M.; El-Desouki, D.S.; Aboul-Enein, A.A.; Aboul-Gheit, A.K. Synthesis of Carbon Nanotubes by CCVD of Natural Gas Using Hydrotreating Catalysts. *Egypt. J. Pet.* **2012**, *21*, 101–107, doi:10.1016/j.ejpe.2012.11.005.
- [62] Vanyorek, L.; Muranszky, G.; Sikora, E.; Pénezeli, X.; Prekob, Á.; Kiss, A.; Fiser, B.; Viskolcz, B. Synthesis Optimization and Characterization of Nitrogen-Doped Bamboo-Shaped Carbon Nanotubes. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2019**, *19*, 429–435, doi:10.1166/jnn.2019.15776.
- [63] Hou, P.X.; Liu, C.; Cheng, H.M. Purification of Carbon Nanotubes. *Carbon N. Y.* **2008**, *46*, 2003–2025.
- [64] Feng, Y.; Zhang, H.; Hou, Y.; McNicholas, T.P.; Yuan, D.; Yang, S.; Ding, L.; Feng, W.; Liu, J. Room Temperature Purification of Few-Walled Carbon Nanotubes with High Yield. *ACS Nano* **2008**, *2*, 1634–1638, doi:10.1021/NN800388G.
- [65] Bandaru, P.R. Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *7*, 1–29, doi:10.1166/jnn.2007.307.
- [66] Popov, V.N. Carbon Nanotubes: Properties and Application. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2004**, *43*, 61–102, doi:10.1016/J.MSER.2003.10.001.
- [67] Chen, C.; Hu, J.; Shao, D.; Li, J.; Wang, X. Adsorption Behavior of Multiwall Carbon Nanotube/Iron Oxide Magnetic Composites for Ni(II) and Sr(II). *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164*, 923–928, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.08.089.
- [68] Harrison, B.S.; Atala, A. Carbon Nanotube Applications for Tissue Engineering. *Biomaterials* **2007**, *28*, 344–353.
- [69] Francis, A.P.; Devasena, T. Toxicity of Carbon Nanotubes: A Review. *Toxicol. Ind. Health* **2018**, *34*, 200–210.
- [70] Fan, Z.; Yan, J.; Zhi, L.; Zhang, Q.; Wei, T.; Feng, J.; Zhang, M.; Qian, W.; Wei, F. A Three-Dimensional Carbon Nanotube/Graphene Sandwich and Its Application as Electrode in Supercapacitors. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3723–3728, doi:10.1002/adma.201001029.
- [71] Hu, L.; Hecht, D.S.; Grüner, G. Carbon Nanotube Thin Films: Fabrication, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5790–5844, doi:10.1021/cr9002962.
- [72] Li, J.; Papadopoulos, C.; Xu, J.M.; Moskovits, M. Highly-Ordered Carbon Nanotube Arrays for Electronics Applications. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 367–369, doi:10.1063/1.124377.
- [73] Yu, H.; Peng, F.; Tan, J.; Hu, X.; Wang, H.; Yang, J.; Zheng, W. Selective Catalysis of the Aerobic Oxidation of Cyclohexane in the Liquid Phase by Carbon Nanotubes. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50*, 3978–3982, doi:10.1002/anie.201007932.

- [74] Guo, S.; Pan, X.; Gao, H.; Yang, Z.; Zhao, J.; Bao, X. Probing the Electronic Effect of Carbon Nanotubes in Catalysis: NH₃ Synthesis with Ru Nanoparticles. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 5379–5384, doi:10.1002/chem.200902371.
- [75] Yin, S.F.; Xu, B.Q.; Zhu, W.X.; Ng, C.F.; Zhou, X.P.; Au, C.T. Carbon Nanotubes-Supported Ru Catalyst for the Generation of CO_x-Free Hydrogen from Ammonia. In *Proceedings of the Catalysis Today*; September 1 2004; Vol. 93–95, pp. 27–38.
- [76] Chong, M.N.; Jin, B.; Chow, C.W.K.; Saint, C. Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review. *Water Res.* **2010**, *44*, 2997–3027.
- [77] Pereira, M.F.R.; Figueiredo, J.L.; Órfão, J.J.M.; Serp, P.; Kalck, P.; Kihn, Y. Catalytic Activity of Carbon Nanotubes in the Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene. *Carbon N. Y.* **2004**, *42*, 2807–2813, doi:10.1016/J.CARBON.2004.06.025.
- [78] Hao, L.; Jiao, Q.; Hu, Y.; Li, H.; Zhao, Y. Carbon Nanotube-Supported Bimetallic Pt-Fe Catalysts for Nitrobenzene Hydrogenation. *Micro Nano Lett.* **2014**, *9*, 97–99, doi:10.1049/mnl.2013.0624.
- [79] Oosthuizen, R.S.; Nyamori, V.O. Carbon Nanotubes as Supports for Palladium and Bimetallic Catalysts for Use in Hydrogenation Reactions. *Platin. Met. Rev.* **2011**, *55*, 154–169, doi:10.1595/147106711X577274.
- [80] Wu, S.; Wen, G.; Zhong, B.; Zhang, B.; Gu, X.; Wang, N.; Su, D. Reduction of Nitrobenzene Catalyzed by Carbon Materials. *Chinese J. Catal.* **2014**, *35*, 914–921, doi:10.1016/S1872-2067(14)60102-9.
- [81] Yoon, B.; Pan, H. Bin; Wai, C.M. Relative Catalytic Activities of Carbon Nanotube-Supported Metallic Nanoparticles for Room-Temperature Hydrogenation of Benzene. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1520–1525, doi:10.1021/jp809366w.
- [82] *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*; Scheffler, M., Colombo, P., Eds.; Wiley-VCH, 2005; ISBN 978-3-527-31320-4.
- [83] Nagel, B.; Pusz, S.; Trzebicka, B. Review: Tailoring the Properties of Macroporous Carbon Foams. *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*, 1–17, doi:10.1007/S10853-013-7678-X.
- [84] Udayakumar, M.; El Mrabate, B.; Koós, T.; Szemmelveisz, K.; Kristály, F.; Leskó, M.; Filep, Á.; Géber, R.; Schabikowski, M.; Baumli, P.; et al. Synthesis of Activated Carbon Foams with High Specific Surface Area Using Polyurethane Elastomer Templates for Effective Removal of Methylene Blue. *Arab. J. Chem.* **2021**, *14*, 103214, doi:10.1016/J.ARABJC.2021.103214.
- [85] Wang, C.; Shi, Z. hai; Peng, L.; He, W. min; Li, B. liang; Li, K. zhi Preparation of Carbon Foam-Loaded Nano-TiO₂ Photocatalyst and Its Degradation on Methyl Orange. *Surfaces and Interfaces* **2017**, *7*, 116–124, doi:10.1016/J.SURFIN.2017.03.007.
- [86] Qian, X.; Ren, M.; Yue, D.; Zhu, Y.; Han, Y.; Bian, Z.; Zhao, Y. Mesoporous TiO₂ Films Coated on Carbon Foam Based on Waste Polyurethane for Enhanced Photocatalytic Oxidation of VOCs. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *212*, 1–6, doi:10.1016/J.APCATB.2017.04.059.

- [87] Lee, K.T.; Lytle, J.C.; Ergang, N.S.; Oh, S.M.; Stein, A. Synthesis and Rate Performance of Monolithic Macroporous Carbon Electrodes for Lithium-Ion Secondary Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 547–556, doi:10.1002/ADFM.200400186.
- [88] Zhou, Z.; Zhang, H.; Zhou, Y.; Qiao, H.; Gurung, A.; Naderi, R.; Elbohy, H.; Smirnova, A.L.; Lu, H.; Chen, S.; et al. Binder Free Hierarchical Mesoporous Carbon Foam for High Performance Lithium Ion Battery. *Sci. Reports 2017 71* **2017**, *7*, 1–9, doi:10.1038/s41598-017-01638-y.
- [89] Ngoc Pham, T. Three-Dimensional Structured Carbon Foam: Synthesis and Applications.
- [90] Bukhanko, N.; Schwarz, C.; Samikannu, A.; Pham, T.N.; Siljebo, W.; Wärnå, J.; Shchukarev, A.; Rautio, A.R.; Kordás, K.; Mikkola, J.P. Gas Phase Synthesis of Isopropyl Chloride from Isopropanol and HCl over Alumina and Flexible 3-D Carbon Foam Supported Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, *542*, 212–225, doi:10.1016/J.APCATA.2017.05.013.
- [91] Prekob, Á.; Udayakumar, M.; Karacs, G.; Kristály, F.; Muránszky, G.; Leskó, A.K.; Németh, Z.; Viskolcz, B.; Vanyorek, L. Development of Highly Efficient, Glassy Carbon Foam Supported, Palladium Catalysts for Hydrogenation of Nitrobenzene. *Nanomater.* **2021**, *Vol. 11*, Page 1172 **2021**, *11*, 1172, doi:10.3390/NANO11051172.
- [92] Fakeeha, A.H.; Naeem, M.A.; Khan, W.U.; Al-Fatesh, A.S. Syngas Production via CO₂ Reforming of Methane Using Co-Sr-Al Catalyst. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 549–557, doi:10.1016/J.JIEC.2013.05.013.
- [93] Arsalanfar, M.; Mirzaei, A.A.; Bozorgzadeh, H.R. Effect of Preparation Method on Catalytic Performance, Structure and Surface Reaction Rates of MgO Supported Fe–Co–Mn Catalyst for CO Hydrogenation. *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, *19*, 478–487, doi:10.1016/J.JIEC.2012.08.030.
- [94] Phongsawat, W.; Netiworaruksa, B.; Suriye, K.; Praserttham, P.; Panpranot, J. Influence of Preparation Method on the Catalytic Performances of Re₂O₇/SiO₂-Al₂O₃ Catalysts in the Metathesis of Ethylene and 2-Pentene. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 145–152, doi:10.1016/J.JIEC.2013.04.014.
- [95] Roohollahi, G.; Kazemeini, M.; Mohammadrezaee, A.; Golhosseini, R. The Joint Reaction of Methanol and I-Butane over the HZSM-5 Zeolite. *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, *19*, 915–919, doi:10.1016/J.JIEC.2012.10.032.
- [96] Liao, W.; Tang, C.; Zheng, H.; Ding, J.; Zhang, K.; Wang, H.; Lu, J.; Huang, W.; Zhang, Z. Tuning Activity and Selectivity of CO₂ Hydrogenation via Metal-Oxide Interfaces over ZnO-Supported Metal Catalysts. *J. Catal.* **2022**, *407*, 126–140, doi:10.1016/J.JCAT.2022.01.037.
- [97] Byun, M.Y.; Park, D.W.; Lee, M.S. Effect of Oxide Supports on the Activity of Pd Based Catalysts for Furfural Hydrogenation. *Catal.* **2020**, *Vol. 10*, Page 837 **2020**, *10*, 837, doi:10.3390/CATAL10080837.
- [98] Védrine, J.C. Importance, Features and Uses of Metal Oxide Catalysts in Heterogeneous Catalysis. *Chinese J. Catal.* **2019**, *40*, 1627–1636, doi:10.1016/S1872-2067(18)63162-6.

- [99] Bassani Wyder, L.; G. Franco, B.; Peter, W.; Gerald, L. *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*; Elsevier Science & Technology Books: San Diego, 2005;
- [100] He, J.; Yang, S.; Riisager, A. Magnetic Nickel Ferrite Nanoparticles as Highly Durable Catalysts for Catalytic Transfer Hydrogenation of Bio-Based Aldehydes. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 790–797, doi:10.1039/C7CY02197F.
- [101] Dong, M.; Pan, Z.; Peng, Y.; Meng, X.; Mu, X.; Zong, B.; Zhang, J. Selective Acetylene Hydrogenation over Core–Shell Magnetic Pd-Supported Catalysts in a Magnetically Stabilized Bed. *AIChE J.* **2008**, *54*, 1358–1364, doi:10.1002/AIC.11447.
- [102] Hajdu, V.; Muránszky, G.; Hashimoto, M.; Kristály, F.; Szőri, M.; Fiser, B.; Kónya, Z.; Viskolcz, B.; Vanyorek, L. Combustion Method Combined with Sonochemical Step for Synthesis of Maghemite-Supported Catalysts for the Hydrogenation of 2,4-Dinitrotoluene. *Catal. Commun.* **2021**, *159*, 106342, doi:10.1016/J.CATCOM.2021.106342.
- [103] Hajdu, V.; Varga, M.; Muránszky, G.; Karacs, G.; Kristály, F.; Fiser, B.; Viskolcz, B.; Vanyorek, L. Development of Magnetic, Ferrite Supported Palladium Catalysts for 2,4-Dinitrotoluene Hydrogenation. *Mater. Today Chem.* **2021**, *20*, 100470, doi:10.1016/J.MTCHEM.2021.100470.
- [104] Hajdu, V.; Muránszky, G.; Nagy, M.; Kopcsik, E.; Kristály, F.; Fiser, B.; Viskolcz, B.; Vanyorek, L. Development of High-Efficiency, Magnetically Separable Palladium-Decorated Manganese-Ferrite Catalyst for Nitrobenzene Hydrogenation. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *Vol. 23, Page 6535* **2022**, *23*, 6535, doi:10.3390/IJMS23126535.
- [105] Hajdu, V.; Muránszky, G.; Prekob, Á.; Kristály, F.; Fiser, B.; Lakatos, J.; Viskolcz, B.; Vanyorek, L. Palladium Decorated Nickel and Zinc Ferrite Spinel Nanoparticles Applied in Aniline Synthesis – Development of Magnetic Catalysts. *J. Mater. Res. Technol.* **2022**, *19*, 3624–3633, doi:10.1016/J.JMRT.2022.06.113.
- [106] Hajdu, V.; Prekob, Á.; Muránszky, G.; Kocserha, I.; Kónya, Z.; Fiser, B.; Viskolcz, B.; Vanyorek, L. Catalytic Activity of Maghemite Supported Palladium Catalyst in Nitrobenzene Hydrogenation. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2020**, *129*, 107–116, doi:10.1007/S11144-019-01719-1/TABLES/1.
- [107] Mehrabadi, B.A.T.; Eskandari, S.; Khan, U.; White, R.D.; Regalbuto, J.R. A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts. In *Advances in Catalysis*; Academic Press Inc., 2017; Vol. 61, pp. 1–35.
- [108] Geus, J.W.; van Dillen, A.J. Preparation of Supported Catalysts by Deposition-Precipitation. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [109] Vilella, I.M.J.; De Miguel, S.R.; Scelza, O.A. Study of the Performance of Pt Catalysts Supported on Activated Carbon Felt and Granular Carbon for Nitrobenzene Hydrogenation. *Chem. Eng. J.* **2005**, *114*, 33–38, doi:10.1016/j.cej.2005.08.011.
- [110] Li, B.; Xu, Z. A Nonmetal Catalyst for Molecular Hydrogen Activation with Comparable Catalytic Hydrogenation Capability to Noble Metal Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16380–16382, doi:10.1021/ja9061097.

- [111] Yang, J.H.; Henao, J.D.; Raphulu, M.C.; Wang, Y.; Caputo, T.; Groszek, A.J.; Kung, M.C.; Scurrill, M.S.; Miller, J.T.; Kung, H.H. Activation of Au/TiO₂ Catalyst for CO Oxidation. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10319–10326, doi:10.1021/jp050818c.
- [112] Haber, F. Gradual Electrolytic Reduction of Nitrobenzene with Limited Cathode Potential. *Z. Electrochem* **1898**, *4*, 506.
- [113] Mahata, A.; Rai, R.K.; Choudhuri, I.; Singh, S.K.; Pathak, B. Direct vs. Indirect Pathway for Nitrobenzene Reduction Reaction on a Ni Catalyst Surface: A Density Functional Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 26365–26374, doi:10.1039/C4CP04355C.
- [114] Sheng, T.; Qi, Y.J.; Lin, X.; Hu, P.; Sun, S.G.; Lin, W.F. Insights into the Mechanism of Nitrobenzene Reduction to Aniline over Pt Catalyst and the Significance of the Adsorption of Phenyl Group on Kinetics. *Chem. Eng. J.* **2016**, *293*, 337–344, doi:10.1016/J.CEJ.2016.02.066.
- [115] Tang, Q.; Yuan, Z.; Jin, S.; Yao, K.; Yang, H.; Chi, Q.; Liu, B. Biomass-Derived Carbon-Supported Ni Catalyst: An Effective Heterogeneous Non-Noble Metal Catalyst for the Hydrogenation of Nitro Compounds. *React. Chem. Eng.* **2020**, *5*, 58–65, doi:10.1039/C9RE00366E.
- [116] Couto, C.S.; Madeira, L.M.; Nunes, C.P.; Araújo, P. Commercial Catalysts Screening for Liquid Phase Nitrobenzene Hydrogenation. *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, *522*, 152–164, doi:10.1016/j.apcata.2016.04.032.
- [117] Prekob, Á.; Muránszky, G.; Hutkai, Z.G.; Pekker, P.; Kristály, F.; Fiser, B.; Viskolcz, B.; Vanyorek, L. Hydrogenation of Nitrobenzene over a Composite Catalyst Based on Zeolite Supported N-Doped Carbon Nanotubes Decorated with Palladium. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2018**, doi:10.1007/s11144-018-1481-2.
- [118] Jiang, Y.; Li, X.; Qin, Z.; Ji, H. Preparation of Ni/Bentonite Catalyst and Its Applications in the Catalytic Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline. *Chinese J. Chem. Eng.* **2016**, *24*, 1195–1200, doi:10.1016/J.CJCHE.2016.04.030.
- [119] Qu, R.; Macino, M.; Iqbal, S.; Gao, X.; He, Q.; Hutchings, G.J.; Sankar, M. Supported Bimetallic AuPd Nanoparticles as a Catalyst for the Selective Hydrogenation of Nitroarenes. *Nanomaterials* **2018**, *8*, 690, doi:10.3390/nano8090690.
- [120] Turáková, M.; Salmi, T.; Eränen, K.; Wärnå, J.; Murzin, D.Y.; Králik, M. Liquid Phase Hydrogenation of Nitrobenzene. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *499*, 66–76, doi:10.1016/j.apcata.2015.04.002.
- [121] Zhang, Q.; Bu, J.; Wang, J.; Sun, C.; Zhao, D.; Sheng, G.; Xie, X.; Sun, M.; Yu, L. Highly Efficient Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline over Pt/CeO₂ Catalysts: The Shape Effect of the Support and Key Role of Additional Ce³⁺ Sites. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 10350–10363, doi:10.1021/ACSCATAL.0C02730/SUPPL_FILE/CS0C02730_SI_001.PDF.
- [122] Morisse, C.G.A.; McCullagh, A.M.; Campbell, J.W.; How, C.; Maclaren, D.A.; Carr, R.H.; Mitchell, C.J.; Lennon, D. Toward High Selectivity Aniline Synthesis Catalysis at Elevated Temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60*, 17917–17927, doi:10.1021/ACS.IECR.1C03695/SUPPL_FILE/IE1C03695_SI_001.PDF.

- [123] Pikna, L.; Heželová, M.; Demčáková, S.; Smrčová, M.; Plešingerová, B.; Štefanko, M.; Turáková, M.; Králik, M.; Puliš, P.; Lehocký, P. Effect of Support on Activity of Palladium Catalysts in Nitrobenzene Hydrogenation. *Chem. Pap.* **2014**, *68*, 591–598, doi:10.2478/S11696-013-0497-3/METRICS.
- [124] Prekob; Hajdu, V.; Muránszky, G.; Fiser, B.; Sycheva, A.; Ferenczi, T.; Viskolcz, B.; Vanyorek, L. Application of Carbonized Cellulose-Based Catalyst in Nitrobenzene Hydrogenation. *Mater. Today Chem.* **2020**, *17*, 100337, doi:10.1016/J.MTCHEM.2020.100337.
- [125] AMMONA Melvin Huber, B.L.; Kirst, W.E. Catalytic Reduction of Nitrobenzene by Ammonia 1952, US2739985A.
- [126] Preparation Method for Catalytic Hydrogenation of Nitrobenzene to Synthesize Aniline 2013, CN103272601A.
- [127] Preparation Method and Application of Nitrobenzene Liquid-Phase Hydrogenation Aniline Preparation Catalyst 2018, CN113600201A.
- [128] Nitrobenzene Selective Hydrogenation Prepares the Catalyst and Preparation Method, Application of Aniline 2018, CN109126823A.
- [129] Nitrobenzene Hydrogenation Aniline Preparation Catalyst for Fluidized Bed 2012.
- [130] Process for Synthesizing Aniline by Nitrobenzene Hydrogenation 2014.
- [131] Kamedulski, P.; Gauden, P.A.; Lukaszewicz, J.P.; Ilnicka, A. Effective Synthesis of Carbon Hybrid Materials Containing Oligothiophene Dyes. *Materials (Basel)*. **2019**, *12*, doi:10.3390/MA12203354.
- [132] Prekob, Á.; Szegedi, M.P.; Muránszky, G.; Kristály, F.; Nagy, M.; Halasi, G.; Szamosvölgyi, Á.; Fiser, B.; Viskolcz, B.; Vanyorek, L. Development of Magnetizable, Nickel–Ferrite-Decorated Carbon Nanocomposites as Hydrogenation Catalyst for Aniline Synthesis. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24*, 17547, doi:10.3390/IJMS242417547/S1.
- [133] Turáková, M.; Králik, M.; Lehocký, P.; Pikna, L.; Smrčová, M.; Remeteiová, D.; Hudák, A. Influence of Preparation Method and Palladium Content on Pd/C Catalysts Activity in the Liquid Phase Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *476*, 103–112, doi:10.1016/j.apcata.2014.02.025.
- [134] Jiang, W.; Nadeau, G.; Zaghbi, K.; Kinoshita, K. Thermal Analysis of the Oxidation of Natural Graphite — Effect of Particle Size. *Thermochim. Acta* **2000**, *351*, 85–93, doi:10.1016/S0040-6031(00)00416-0.
- [135] Kumar Trivedi, M.; Branton, A. Impact of Biofield Treatment on Spectroscopic and Physicochemical Properties of P-Nitroaniline. *Insights Anal. Electrochem.* **2015**, *1*, doi:10.21767/2470-9867.100002.
- [136] Prekob, Á.; Szamosvölgyi, Á.; Muránszky, G.; Lakatos, J.; Kónya, Z.; Fiser, B.; Viskolcz, B.; Vanyorek, L. Palladium Decorated N-Doped Carbon Foam as a Highly Active and Selective Catalyst for Nitrobenzene Hydrogenation. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *Vol. 23, Page 6423* **2022**, *23*, 6423, doi:10.3390/IJMS23126423.

- [137] Hajdu, V.; Prekob, Á.; Muránszky, G.; Kristály, F.; Daróczi, L.; Harasztosi, L.; Kaleta, Z.; Viskolcz, B.; Nagy, M.; Vanyorek, L. Amine Functionalization Leads to Enhanced Performance for Nickel- and Cobalt-Ferrite-Supported Palladium Catalysts in Nitrobenzene Hydrogenation. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24*, 13347, doi:10.3390/IJMS241713347/S1.
- [138] Yin, K.; Zhou, Y.M.; Yao, Q.Z.; Fang, C.; Zhang, Z.W. Thermogravimetric Analysis of the Catalytic Effect of Metallic Compounds on the Combustion Behaviors of Coals. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2012**, *106*, 369–377, doi:10.1007/S11144-012-0444-2.
- [139] Dippong, T.; Levei, E.A.; Cadar, O. Investigation of Structural, Morphological and Magnetic Properties of MFe₂O₄ (M = Co, Ni, Zn, Cu, Mn) Obtained by Thermal Decomposition. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, doi:10.3390/IJMS23158483.