



MISKOLCI EGYETEM

**Kerpely Antal Anyagtudományok és
Technológiák Doktori Iskola**



A Doktori Iskola vezetője: Prof. Dr. Mertinger Valéria

**MÁGNESESEN SZEPARÁLHATÓ KATALIZÁTOROK
FEJLESZTÉSE DINITRO-TOLUOL HIDROGÉNEZÉSE
CÉLJÁBÓL**

PhD értekezés

Készítette:

Hajdu Viktória

okleveles anyagmérnök

Tudományos témavezető:

Dr. Vanyorek László

Miskolc

2026

Témavezetői ajánlás

Hajdu Viktória 2018-ban kapcsolódott be a Miskolci Egyetemen folyó kutatási és fejlesztési feladatokba. MSc tanulmányait 2019-ben fejezte be anyagmérnök szakon, vegyipari-technológiai szakirányon, majd 2020-ban kezdte meg doktori tanulmányait. Viktória több kutatás-fejlesztési projektben is aktívan közreműködött, többek között a FIEK-hez kapcsolódó kutatási feladatokban, valamint innovatív diagnosztikai fejlesztésekhez kötődő mágneses nanorészecskék előállításában és vizsgálatában. Doktori témájához közvetlenül kapcsolódott az ARIZO projektben végzett munkája, amely az aromás izocianátok alapanyaggyártásának komplex technológiai fejlesztését célozta. Ennek keretében aromás nitrovegyületek, köztük nitrobenzol és dinitro-toluol katalitikus hidrogénezésére alkalmas katalizátorok fejlesztésében vett részt.

Kutatói munkája mellett több magyar és nemzetközi konferencián is részt vett. Eredményességét jól mutatja, hogy eddigi munkájából 19 nemzetközileg referált folyóiratcikk született, ezek közül 9 közleményben első szerzőként szerepel. Közleményei között számos Q1, illetve D1 besorolású publikáció található, ami jól mutatja kutatási eredményeinek nemzetközi láthatóságát és szakmai értékét. Kutatói teljesítményét ösztöndíjak is elismerték. 2020-ban elnyerte a Nemzet Fiatal Tehetségeiért Ösztöndíját, 2021-ben pedig a Kooperatív Doktori Program Doktori Hallgatói Ösztöndíját. A KDP ösztöndíjas időszakot mindvégig kiváló minősítéssel zárta. Ez a támogatás lehetővé tette számára, hogy kutatómunkáját ipari relevanciával rendelkező tématerületen, magas szakmai színvonalon folytassa.

Hajdu Viktória munkáját önállóság, precizitás és következetes szakmai fejlődés jellemzi. Kutatási feladatait nagyfokú alapossággal végzi, a felmerülő szakmai problémákat önállóan és átgondoltan kezeli. Doktori munkája során olyan katalizátorrendszerek fejlesztésében ért el eredményeket, amelyek nemcsak tudományos, hanem ipari szempontból is jelentősek. Az eddig elért eredményei, publikációs teljesítménye, kutatói hozzáállása és szakmai fejlődése alapján Hajdu Viktóriát alkalmasnak tartom a PhD fokozat megszerzésére.

Dr. Vanyorek László

Tartalomjegyzék

Rövidítések jegyzéke	4
1. Bevezetés	1
2. Irodalomkutatás	2
2.1. A poliuretánok általános áttekintése.....	2
2.2. A TDA szintézise	3
2.3. A TDA reakciómechanizmusa.....	5
2.4. A TDA szintézisére alkalmazott katalizátorok.....	8
2.5. Mágneses nanorészecskék, mint katalizátorhordozók.....	11
2.6. Mágneses tulajdonságok.....	17
2.7. Mágneses nanorészecskék előállítási módjai	20
2.8. Irodalmi összefoglaló.....	25
3. Célkitűzés	26
4. Alkalmazott kísérleti és vizsgálati módszerek.....	28
4.1. A kutatás során felhasznált anyagok	28
4.2. Előállítási módszerek.....	28
4.2.1. Palládiummal dekorált króm-dioxid nanoszálak előállítása	29
4.2.2. Maghemit hordozós palládium katalizátor előállítása	30
4.2.3. Átmenetifém-ferrit hordozós palládium katalizátorok előállítása	32
4.2.4. Amin-funkcionalizált átmenetifém-ferrit hordozós katalizátorok szintézise.....	33
4.3. Vizsgálati módszerek.....	34
4.4. Katalitikus hidrogénezés.....	36
5. Eredmények és értékelésük	39
5.1. A Pd/CrO ₂ katalizátor jellemzése	39
5.1.1. A CrO ₂ hordozó jellemzése	39

5.1.2. A CrO ₂ hordozós palládium katalizátor jellemzése	40
5.1.3. A Pd/CrO ₂ katalizátor katalitikus eredményei	41
5.1.4. A Pd/CrO ₂ katalizátor eredményeinek összefoglalása	46
5.2. A Pd/maghemit katalizátor jellemzése	47
5.2.1. A maghemit hordozó jellemzése	47
5.2.2. A maghemit hordozós palládium katalizátor jellemzése	51
5.2.3. A Pd/maghemit katalizátor katalitikus eredményei	51
5.2.4. A Pd/maghemit katalizátor eredményeinek összefoglalása	53
5.3. A Pd/ferrit katalizátorok jellemzése	54
5.3.1. A ferrit hordozók jellemzése	54
5.3.2. A ferrit hordozós palládium katalizátorok jellemzése	59
5.3.3. A Pd/ferrit katalizátorok katalitikus eredményei	60
5.3.4. A Pd/ferrit katalizátorok eredményeinek összefoglalása	63
5.4. Nemesfémekkel dekorált amin-funkcionalizált ferritek jellemzése	64
5.4.1. Az amin-funkcionalizált átmenetifém-ferritek jellemzése	65
5.4.2. Az amin-funkcionalizált átmenetifém-ferrit hordozós katalizátorok jellemzése	68
5.4.3. Az amin-funkcionalizált átmenetifém-ferrit hordozós katalizátorok katalitikus eredményei	74
5.4.4. Nemesfémekkel dekorált amin-funkcionalizált ferrit katalizátorok eredményeinek összefoglalása	82
6. Összefoglalás	84
Summary	86
7. Új tudományos eredmények	88
Köszönetnyilvánítás	90
Értekezés alapjául szolgáló közlemények	91
Irodalomjegyzék	95

Rövidítések jegyzéke

Mozaikszó	Angol megfelelője	Jelentés
2,4- DNT	2,4-dinitrotoluene	2,4-dinitro-toluol
2,4-TDA	2,4-diaminotoluene	2,4- toluilén-diamin
2,4-TDI	2,4-toluene diisocyanate	2,4-toluol-diizocianát
4HA2NT	4-(hydroxyamino)-2-nitrotoluene	4-hidroxiamino-2-nitrotoluol
2HA4NT	2-(hydroxyamino)-4-nitrotoluene	2-hidroxiamino-4-nitrotoluol
4A2NT	4-amino-2-nitrotoluene	4-amino-2-nitrotoluol
2A4NT	2-amino-4-nitrotoluene	2-amino-4-nitrotoluol
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia
GC	Gas Chromatography	Gázkromatográfia
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy	Induktív-csatolású plazma optikai emissziós spektrometria
TEM	Transmission Electron Microscopy	Transzmissziós elektronmikroszkópia
VSM	Vibrating sample magnetometer	Rezgőmintás magnetométer
XRD	X-ray Diffraction	Röntgendiffrakció

1. Bevezetés

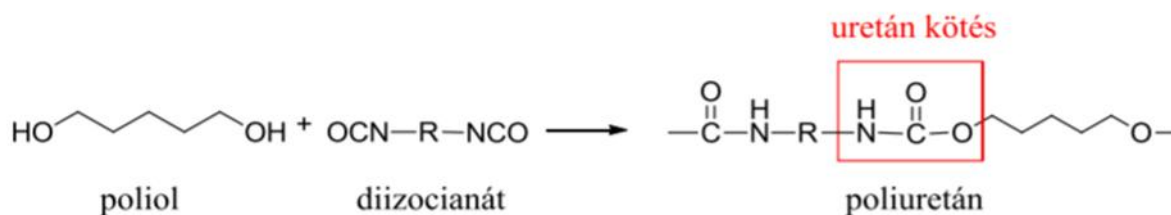
A 2,4-dinitro-toloul (DNT) hidrogénezése a vegyipar egyik fontos kémiai reakciója. A folyamat során 2,4-toluilén-diamin (TDA) képződik, melyből évente több mint 1 millió tonnát termelnek világszerte. A TDA nagy jelentőségű ipari alapanyag, toluol-diizocianát (TDI) előállításának közbenső terméke, amely vegyület főleg a rugalmas poliuretánhabokban és elasztomerekben használatos. A DNT katalitikus hidrogénezése során katalizátorként leggyakrabban szén, szilícium-dioxid és alumínium-oxid hordozóra felvitt átmenetifémeket (Pd, Pt, Ni, stb.) vagy átmenetifém-oxidokat alkalmaznak.

A katalizátorfejlesztés területén belül, a heterogén katalitikus hidrogénezési folyamatok során különböző nanoszerkezetű anyagokat alkalmaznak. A nagy fajlagos felületük, kiváló adszorpciós tulajdonságuk, továbbá a diszpergálhatóságuk alkalmassá teszi őket katalizátorhordozóként történő felhasználásra. A különböző oxidok (szilikátok, alumínium-oxid) és szén nanoszerkezetek (szén nanocsövek, grafén, korom) jól adszorbeálják a különböző szerves anyagokat és kötik meg a katalitikusan aktív fém részecskéket (Pd, Pt). További előnyük, hogy jól diszpergálhatók folyadék közegben, aminek köszönhetően a reaktáns molekulák számára könnyen hozzáférhetők a katalitikusan aktív fémek a hordozó szemcsék felületén. A kiváló diszpergálhatóság ebben az értelemben előnyös, azonban a reakció végeztével a katalizátort szükséges visszanyerni a reakcióközeggől, ami egy stabil diszperzió esetében nem egyszerű. Különböző szeparációs technikákat, ipari technológiákat kell alkalmazni, mint a szűrés és a centrifugálás. A katalizátorokat lehetséges formázni, belőlük pelleteket és egyéb geometriai formákat préselni, pasztillázni, amelyek könnyen ülepíthetők, ezáltal visszanyerhetők. Az említett megoldás hátránya, hogy a katalizátor fajlagos felülete csökken. Ennek következtében mérséklődik a katalitikus folyamatok során végbemenő felületi adszorpciós és kemisorpciós lépések száma, ami kedvezőtlenül befolyásolhatja a reakció hatékonyságát, például a konverzió és a hozam csökkenése révén. A nanoméret és az általa nyújtott előnyök megtartása kulcsfontosságú a katalitikus aktivitás fokozása érdekében. A kis méret és nagymértékű diszpergálhatóság okozta szeparációs nehézségek elkerülhetők mágneses nanorészecskék katalizátorhordozóként történő alkalmazásával. A mágneses nanorészecskék jól diszpergálhatók a reakcióelegyben, illetve meglehetősen nagy fajlagos felülettel rendelkeznek, ezáltal hatékony katalizátorhordozók lehetnek. A reakció befejezése után a mágneses nanokatalizátorok könnyen izolálhatók az oldatból egyszerű mágneses elválasztással, elkerülve így a hagyományos szűrési és centrifugálási módszerekkel járó katalizátor veszteséget.

2. Irodalomkutatás

2.1. A poliuretánok általános áttekintése

A poliuretánok (PU-k) a polimerek egyik legsokoldalúbb osztályát alkotják, amelyek sajátos mechanikai, fizikai, biológiai és kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek. Sokszínűségüket tükrözi, hogy széles körben alkalmazzák az autóiparban, bútoriparban, textiliparban, építőiparban és az orvostudományban [1][2]. A termékek között találunk lágy, kemény és félkemény habokat, integrálhabokat, elasztomereket, ragasztókat és festékeket [3][4]. Az első poliuretánt Otto Bayer és munkatársai fedezték fel 1937-ben [5], azonban az első alifás alkohol és izocianát reakciót 1849-ben Charles Adolph Wurtz valósította meg [6]. A poliuretánokat (–HN–COO–) uretán kötés jellemzi, amely legkönnyebben két vagy több poliál OH (hidroxil) csoportja és két vagy több izocianát NCO (izocianát funkcionális csoport) reakciójával jön létre (1. ábra).



1. ábra Poliol és diizocianát reakciója

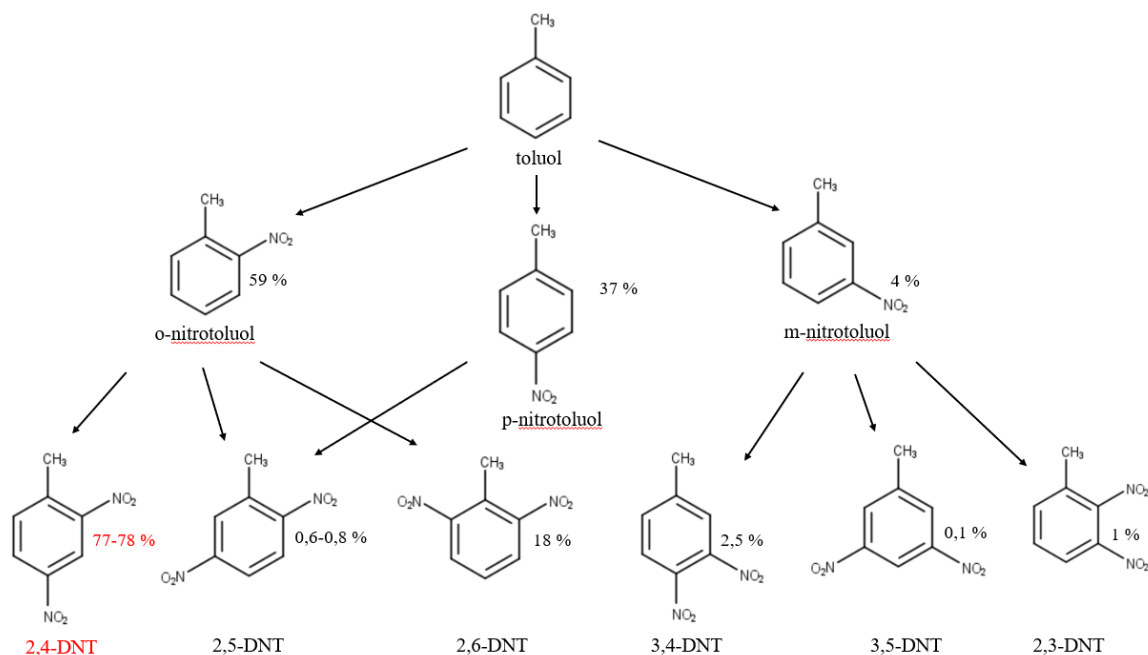
A toluol-diizocianát (TDI) az egyik legfontosabb nyersanyag a PU gyártás során, 2022-ben a globális TDI termelési kapacitás mértéke körülbelül 2,35 millió tonna volt [7]. Azonban a bővülő fogyasztói piacok felerősítik e termékek iránti keresletet, ezáltal növelve a TDI iránti fokozott igényt.

A TDI előállítása egy háromlépéses folyamatban történik. Első lépésben a dinitrotoluolt a toluol kevertsavas nitrálásával állítják elő. A második, kulcsfontosságú lépés a dinitrotoluol katalitikus hidrogénezése toluilén-diaminná (TDA). Az utolsó lépés a TDA foszgzénezése toluilén-diizocianáttá [8]. A TDA szintézis általános ipari folyamata a dinitrotoluol katalitikus hidrogénezése folyékony fázisban katalizátor jelenlétében. A TDA hat izomerje állítható elő, de a TDI termelés fő közterméke a 2,4-toluilén-diamin (2,4-TDA).

2.2. A TDA szintézise

A TDA gyártás ipari jelentőségét a gyártási volumen és alkalmazásának sokoldalúsága mellett szabadalmi története is mutatja. A Google Patents weboldalán a „dinitrotoluene”, „hydrogenation” és „toluolendiamin” kulcsszavak használatával végzett keresés körülbelül 400 szabadalmat eredményez, melyeket 1953 óta tettek közzé [9]. Míg az első szabadalmak az 1950-es években leírtak néhány általános reakciókörülményt, a legújabb szabadalmak sokkal részletesebb leírást adnak a katalizátorokról, összetételükről és előállításukról [10][11][12][13][14][15][16]. A rendelkezésre álló tudományos közlemények alapján megfelelően megválasztott katalizátorrendszerek alkalmazásával magas konverzió és szelektivitás érhető el; ez utóbbi egyes esetekben a közel 100%-os értéket is megközelítheti nikkell-, platina- vagy palládiumtartalmú katalizátorokon, különböző szén-, oxid- és zeolit hordozók esetében [17][18][19][20][21]. A katalitikus teljesítmény mellett azonban a fenntarthatósági paraméterek is egyre fontosabb szerepet játszanak a vegyiparban, mint például a újrafelhasználhatóság és a stabilitás [22][23]. A katalizátorok alapkutatása és ipari alkalmazásuk között sok lépés van. Mindazonáltal az új tudományos eredmények elengedhetetlenek az alkalmazott technológiai innovációk fejlesztéséhez.

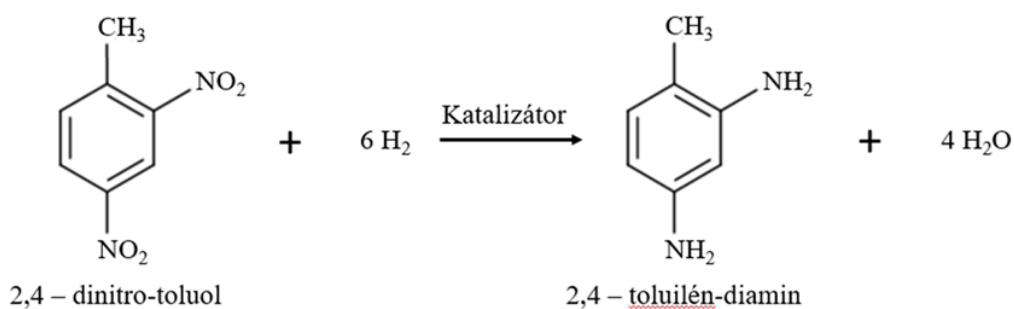
A TDA kiindulási anyagát a dinitro-toluolt a toluol kevertsavas nitrálásával állítják elő, majd ezt hidrogénezik aminná. A nitrálás egy folyamatos, kétfokozatú eljárásban nitrálásav eleggyel történik atmoszférikus nyomáson. A folyamat első nitrálási lépésében mononitro-toluol (MNT) (reaktor hőmérséklet maximum 45 °C), második nitrálási lépésében pedig dinitro-toluol (reaktor hőmérséklet maximum 60 °C) képződik [24].



2. ábra A keletkező DNT izomerek részaránya [25]

Az eljárás fő terméke a 2,4- és 2,6-dinitro-toluol izomer keveréke [25]. Ezek a hidrogénezés kiinduló reagensei. A reakció melléktermékei a 2,3- és 3,4-DNT izomerek, míg a 2,5- és 3,5-izomerek és egyéb melléktermékek kisebb mennyiségben találhatók meg (2. ábra).

Az ipari folyamat második lépése a dinitro-toluol katalitikus hidrogénezése toluilén-diaminná, amely egy erősen exoterm reakció (3. ábra). Általában a reakció 333–523 K hőmérsékleten és 0,1–20 MPa nyomáson történik [26][27]. A 2,4-DNT hidrogénezését általában folyadékfázisban hajtják végre szakaszos vagy folyamatos üzemmódban, hordozós Pd vagy Ni katalizátorok jelenlétében [28].



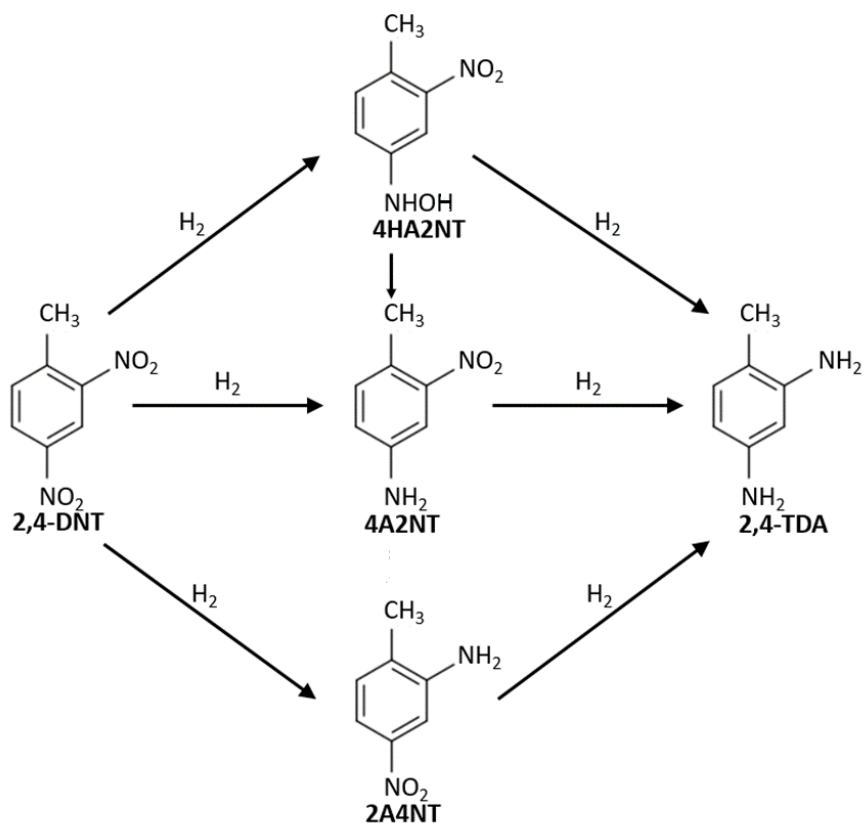
3. ábra A dinitro-toluol katalitikus hidrogénezése

A DNT nitrocsoportjainak teljes hidrogénezése egy módfelett hatékony katalízises folyamatot igényel, amit a rendszerbe bevitt nemesfém-katalizátor biztosít. A magas konverzió elérése érdekében a megfelelő katalizátor összetétel és reakciókörülmények (hőmérséklet, nyomás stb.) döntő fontosságúak[29]. Az elhasznált katalizátort egy katalizátorszűrőn keresztül távolítják el a rendszerből és adják hozzá az új katalizátort. Fontos, hogy a katalizátor könnyen eltávolítható és regenerálható legyen. Westerterp és munkatársai félüzemi körülmények között vizsgálták egy 2,4-DNT szintézisüzem megvalósítását, különös tekintettel a reaktor kialakítására és üzemeltetésére [30][31][32]. A hidrogénezési kísérleteket folyamatosan kevert, háromfázisú szuszpenziós reaktorban végezték, elpárologtatható oldószer alkalmazása mellett. Eredményeik alapján a hatékony DNT-hidrogénezés nemcsak a katalizátor tulajdonságaitól, hanem a reaktoregység megfelelő tervezésétől, az optimális reakcióparaméterek megválasztásától, valamint a katalizátor deaktivációjának kezelésétől is alapvetően függ.

2.3. A TDA reakciómechanizmusa

A 2,4-dinitro-toluol 2,4-toluilén-diaminná történő katalitikus hidrogénezésének kinetikáját és reakciómechanizmusát több kutatócsoport vizsgálta. Az 1990-es években Janssen és munkatársai tanulmányozták a reakciósémát, és modellezték a reakciósebességet és a katalizátor aktivitását [33]. A reakciósebességeket a Langmuir-Hinshelwood modell írta le. Megállapították, hogy a 2,4-dinitro-toluol 2,4-toluilén-diaminná alakítható két párhuzamos úton, egymást követő reakciólépésekkel. Megállapították azt is, hogy a 4-hidroxiamino-2-nitrotoluol (4HANT), a 4-amino-2-nitrotoluol (4A2NT) és a 2-amino-4-nitrotoluol (2A4NT) a legstabilabb közttermékek, de a 2-amino-4-hidroxiaminotoluol és egy másik azoxivegyület jelenléte is megfigyelhető. Az egyik reakcióút az o-nitrocsoport közvetlen átalakítása aminocsoporttá. A másik a p-nitrocsoport átalakítása aminocsoporttá egy kétlépéses reakcióban [34]. Míg Janssen és munkatársai elsőként írta le a két reakcióutat, Neri és kutatócsoportja bonyolultabb reakciómechanizmust írt le (4. ábra) [35][36]. Neri és munkatársai megvizsgálták a DNT hidrogénezési reakciót hordozós Pd/C katalizátoron, és megállapították, hogy 4-hidroxiamino-2-nitrotoluol, 2-amino-4-nitrotoluol és 4-amino-2-nitrotoluol közvetlenül képződhet 2,4-dinitro-toluolból. A hidroxil-amin intermedier hidrogénezése több egymással összefüggő reakciólépések mentén valósul meg. További vizsgálataik középpontjában a 2-hidroxiamino-4-nitrotoluol, mint közttermék termék állt

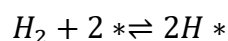
[36][37][38]. Kimutatták, hogy a nitrocsoport kialakulása az elektrondonor szubsztituensek jelenlététől és a szterikus hatásoktól függ [39].



4. ábra Reakcióvázlat

A fenti kinetikai modellek mélyebb megértéséhez szükséges a katalizátor felületén lejátszódó elemi lépések vizsgálata. A reakció a katalizátor felületén végbemenő adszorpció, felületi reakció- és deszorpció lépések sorozataként írható le, összhangban a Langmuir–Hinshelwood mechanizmus alapfeltevéseivel [40].

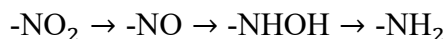
A folyamat első lépése a molekuláris hidrogén disszociatív adszorpciója a Pd vagy Pt aktív helyein (*):



Ezzel párhuzamosan a 2,4-DNT molekula is adszorbeálódik a felületre, jellemzően a nitrocsoportok oxigénatomjainak nemkötő elektronpárjai és a Pd vagy Pt felületi d-pályái közötti kölcsönhatás révén [41]. Pd/C katalizátorok esetében a hordozó felületi funkció

csoportjai szintén hozzájárulhatnak a szubsztrát megfelelő orientációjához és az aktív helyekhez való hozzáféréshez.

A nitrocsoport redukciója a felületen lépésenként megy végbe. Az aromás nitrovegyületek hidrogénezésének általánosan elfogadott sémája szerint a nitrocsoport először nitrozo-, majd hidroxilamin-köztitermékke alakul, végül aminocsoport képződik:



A 2,4-DNT esetében ez a folyamat két nitrocsoport egymást követő vagy részben párhuzamos átalakulását jelenti. Ennek megfelelően a reakció során aminonitro-toluol intermedierek, például 4A2NT és 2A4NT képződhetnek, amelyek további hidrogénezéssel alakulnak át 2,4-TDA-vá. A nitrozo- és hidroxilamin-jellegű köztitermékek jelenléte azért fontos, mert ezek felhalmozódása csökkentheti a céltermék hozamát, illetve mellékreakciók kialakulásához is vezethet[35][39].

A két nitrocsoport eltérő reakcióképessége a felületi folyamatok szintjén is értelmezhető. A metilcsoport elektrondonor hatása, valamint az orto-helyzetű nitrocsoport szterikus gátlása miatt a para-helyzetű nitrocsoport redukciója kedvezőbb, ami hozzájárul a párhuzamos reakcióutak kialakulásához és a különböző intermedierek stabilitásához [37].

A nitrocsoport felületi aktiválása elektronikus kölcsönhatásokkal is értelmezhető. Az adszorbeált DNT nitrocsoportjai és a Pd-, illetve Pt-részecskék felületi d-elektronjai között kölcsönhatás alakulhat ki. Ennek során részleges elektronsűrűség-átrendeződés jöhet létre, amely érintheti az N–O kötésekhez kapcsolódó π^* -jellegű lazító pályákat is. Ez az N–O kötések polarizációját és gyengülését eredményezheti, elősegítve a nitrocsoport nitrozo-, hidroxilamin- és aminocsoporttá történő lépcsőzetes redukcióját.

A katalizátor aktivitását és szelektivitását ezért nemcsak az aktív fém típusa határozza meg, hanem a fémrészecskék mérete, diszperzitása, a hordozóval kialakított kölcsönhatása, valamint az is, hogy a DNT, a hidrogén és az intermedierek milyen módon adszorbeálódnak a katalizátor felületén. A felületi lefedettség, az intermedierek továbbalakulása és a termék deszorpciója együttesen befolyásolja, hogy a reakció a kívánt 2,4-TDA képződése felé halad-e, vagy részlegesen hidrogénzett köztitermékek, illetve melléktermékek halmozódnak fel. Az oxid- és ferrithordozók a nemesfém-részecskék rögzítése és diszpergálása mellett módosíthatják azok lokális elektronszerkezetét is. Ezt a szakirodalomban gyakran a d-sáv-központ helyzetének változásával értelmezik, mivel a d-sáv Fermi-szinthez viszonyított

elhelyezkedése befolyásolja az adszorbátumok kötési erősségét és a felületi aktiválási lépéseket. Ennek megfelelően a hordozó által módosított Pd- vagy Pt-felület hatással lehet a DNT adszorpciójára, a nitrocsoport elektronikus aktiválására és az N–O kötések gyengítésére.

Jelen munkában azonban a konkrét elektronátmenetek iránya és mértéke, valamint a d-sáv-központ esetleges eltolódása közvetlenül nem került meghatározásra. Ezért ezek a folyamatok nem közvetlenül bizonyított mechanizmusként, hanem a szakirodalomban ismert fém–adszorbátum és fém–hordozó kölcsönhatások alapján értelmezett felületkémiai hozzájárulásként kezelhetők. Mindezek alapján a DNT hidrogénezésében az aktív nemesfém típusa, a fémrészecskék mérete és diszperzitása, a hordozóval kialakított kölcsönhatás, valamint az aktív helyek hozzáférhetősége együttesen határozza meg a katalizátor aktivitását és szelektivitását. A mágneses oxid- és ferrithordozók ezért nemcsak a katalizátor visszanyerhetőségét segíthetik, hanem a nemesfém-részecskék stabilizálásán keresztül a felületi hidrogénezési lépésekre is hatással lehetnek.

2.4. A TDA szintézisére alkalmazott katalizátorok

A katalizátorok kulcsfontosságú szerepet játszanak a vegyiparban, hiszen általuk költséghatékonyabb gyártás érhető el. A katalizátorok működését három fő tulajdonság határozza meg: az aktivitás, a stabilitás és a szelektivitás. Az aktivitás a reakció előrehaladásának mértékét jellemzi, amelyet a konverzióval számszerűsítene, megadva a kiindulási anyag termékké való átalakulásának százalékos arányát. A katalizátor fajlagos felülete szintén nagyon fontos jellemző, mivel az egységnyi felületre jutó átalakított anyag mennyisége közvetlenül befolyásolja a katalitikus hatékonyságot. A stabilitás a katalizátor élettartamának jellemzésére szolgál, melyet a kopás, a mérgeződés és a kimerülés egyaránt csökkent. A szelektivitás a katalizátor azon képességét írja le, hogy a reakció során mely termékek képződését segíti elő, minimalizálva a nem kívánt melléktermékek keletkezését[42]. A könnyű regenerálhatóság, a szennyeződésekkel szembeni ellenálló-képesség és a nagy termelékenység szintén fontos követelmények a katalizátor megválasztása során [24].

A dolgozatban tárgyalt eljárás alapvetően szilárd fázisú, heterogén katalitikus folyamatra épül, ahol a kémiai átalakulás a fázishatáron megy végbe. A katalizátorok felépítésük alapján két fő részből állnak, a hordozóból és egy katalitikusan aktív fémből. Az

aktív fém olyan anyagot jelent, amely a hordozón fémes állapotban van jelen és katalitikus aktivitást mutat az adott reakcióban. Létrehozásukra elterjedt módszer a prekursorokból (fémeket tartalmazó vegyületekből) történő redukálás [43]. A hordozó nagy fajlagos felülettel rendelkező anyag, ellenáll a kémiai reakció során fellépő körülményeknek, melyek lehetnek: nagy hőstabilitás, mechanikai igénybevétellel szembeni ellenállás, hővezetés stb. Alapvető elvárás, hogy a kémiai reakcióban ne képezzenek nem kívánatos melléktermékeket, más szóval legyenek inertek, majd a folyamat lejátsszódását követően minél egyszerűbben visszanyerhetők legyenek. A technológiai gyakorlatban önhordó katalizátorokat is alkalmaznak, amelyek esetében nincs szükség külön hordozóanyagra, mivel maga az aktív fém alkotja a stabil katalizátorvázat. Ilyen rendszer például a Raney-nikkel. Jelen értekezés azonban heterogén, hordozóra felvitt katalitikus rendszerekre fókuszál, mivel a nemesfém-alapú aktív fázisok esetében a hordozó jelenléte kulcsszerepet játszik a nagyfokú diszperzitás elérésében, ami a nemesfémek hatékony kihasználásának alapfeltétele.

A leghatékonyabb heterogén, hidrogénező katalizátorok a periódusos rendszer VIII. csoportjába található átmeneti fémek, mint például a vas, nikkel, kobalt, és platina fémek. Katalizátorként leggyakrabban hordozóra felvitt vagy hordozó nélküli átmeneti fémeket (Ni, Pd, Pt, stb.) vagy átmenetifém-oxidokat használnak. A TDA előállítására leggyakrabban alumínium-oxid, szilícium-dioxid, illetve szénhordozós katalizátorokat alkalmaznak, többnyire nikkel, platina, irídium, palládium vagy palládium/vas fémekkel [44].

Malyala és Chaudhari a 2,4-DNT hidrogénezésének kinetikáját vizsgálták 10 % Ni / zeolit katalizátor felhasználásával 333-363 K hőmérséklet tartományban. A katalizátor szelektivitása és konverziója hasonló volt a Pd-tartalmú katalizátorokéhoz. A katalizátor nagy aktivitása annak köszönhető, hogy kisméretű Ni fém katalizátorok képződtek [28].

Pinna és kutatócsoportja Fe / Pd tartalmú SiO₂ katalizátort készítettek nedves impregnálással. A katalizátor aktivitását 2,4-DNT hidrogénezésében tesztelték atmoszférikus nyomáson 25 °C-on. Megállapították, hogy a Fe jelenléte fokozza a Pd katalitikus aktivitását [45]

Auer és kollégái egy új módosított irídium-katalizátor előállításával, jellemzésével és tesztelésével foglalkoztak dinitrotoluol toluilén-diaminná történő szelektív hidrogénezése során. A többfémű katalitikus rendszer irídiumot és különböző promotorokat – többek között mangánt, vasat és kobaltot – tartalmaz, hordozóként aktív szenet használtak. A promotorokat a hexaklór-irídium(IV)-sav jelenlétében, egyidejű vagy egymást követő

kicsapással rögzítették a hordozó felületén. Az irídium mennyisége a katalizátoron 1 és 5 tömeg% közé esik, míg a promotorok összes mennyisége 0,1–1 tömeg% tartományban mozog. A katalitikus rendszert jellemzően 5 nm-nél kisebb méretű nemesfém részecskék jelenléte jellemzi.

A TDA szintéziséhez a hordozott irídium-katalizátorok lehetővé tették a DNT szelektív hidrogénezését, miközben a kátrány képződése 1 tömeg% alatt maradt. A nagy molekulatömegű oligomer melléktermékek („kátrány”) csökkentik a TDA hozamát, továbbá nehezen választhatók el a termékáramtól, ami indokolttá teszi a szelektív katalizátorok alkalmazását. A promotorok jelenlétében a hidroxil-amin intermedier diszproporcionálódása megakadályozza a fenil-hidroxil-amin felhalmozódását, miközben a kívánt amin képződése egyidejűleg felgyorsul a lépésenkénti hidrogénezés során, ezáltal növelve az irídium-katalizátor aktivitását és szelektivitását. Az adatok összehasonlítása érdekében aktív szénhordozós Pd és Pd-Fe katalizátorokat is előállítottak. A DNT katalitikus hidrogénezését 50 bar nyomáson, 120 °C-on hajtották végre [46].

1. Táblázat A DNT hidrogénezése 50 bar nyomáson, 120 ° C-on különböző katalizátorokkal [46]

Katalizátor (hordozó: aktívszén)	Reakcióidő (min)	TDA hozam (%)	1. melléktermék (%)	2. melléktermék (%)	3. melléktermék (%)
5% Ir, 0,15% Mn, 0,15% Fe	50	99,4	-	-	0,6
5% Ir, 0,15% Fe, 0,15% Co	45	99,5	-	0,1	0,4
5% Pd	30	98	0,8	0,2	1
2% Pd, 4% Fe	60	98,4	0,2	0,4	1

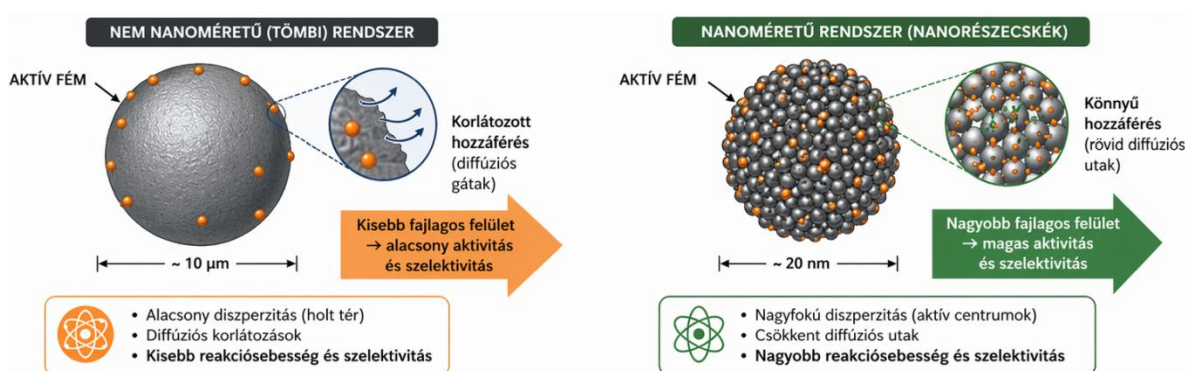
1. melléktermék: Gyűrűs, hidrogénezett DNT és TDA monomerek
2. melléktermék: Részlegesen hidrogénezett DNT és TDA monomerek
3. melléktermék: Dimerek, oligomerek (kátrány prekursorok)

Amint azt a 1. táblázat egyértelműen mutatja a vas, mangán vagy kobalt jelenléte a hordozó felületén növeli a szelektivitást a TDA-val szemben, és megakadályozza a nem kívánt

melléktermékek képződését. Illetve a különböző palládium-tartalmú katalizátorokhoz képest az irídium-katalizátorok hasonló aktivitást mutatnak.

2.5. Mágneses nanorészecskék, mint katalizátorhordozók

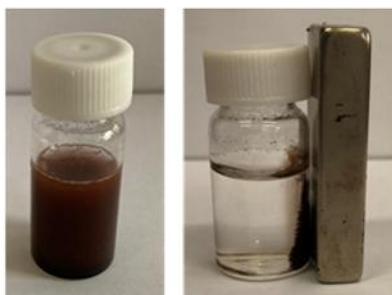
A katalizátorok nagyon fontos szerepet játszanak a modern tudományban és technológiában, mivel javítják a reakció hozamát, csökkentik a kémiai folyamatok hőmérsékletét és elősegítik a termék szelektivitást [47]. A nanoméretű anyagok közös tulajdonsága, hogy meglehetősen nagy fajlagos felülettel rendelkeznek, ezáltal hatékony katalizátorhordozók lehetnek [48], amit az 5. ábra is szemléltet. A részecskeméret csökkenésével nő a fajlagos felület, ami katalitikus szempontból kedvező, mivel nagyobb számú hozzáférhető aktív helyet és adszorpciós centrumot biztosít. Ez elősegítheti a reaktánsmolekulák hatékonyabb felületi megkötődését és átalakulását. Hordozós katalizátorok esetében a nanoméret kedvezhet a katalitikusan aktív fémrészecskék finomabb eloszlásának, valamint javíthatja a reaktánsmolekulák hozzáférését az aktív helyekhez. Folyadékfázisú hidrogénezési reakciókban a jól diszpergált nanoméretű hordozók elősegíthetik a reaktánsok és a katalizátor közötti hatékony érintkezést, ami kedvezően befolyásolhatja a konverziót és a termékhozamot. Ezzel szemben a nagyobb méretű vagy formázott katalizátorrendszerek esetében a kisebb fajlagos felület és a lassabb anyagtranszport korlátozhatja az aktív helyek kihasználását.



5. ábra A nanoméret előnyei a katalitikus folyamatokban

Ugyanakkor a nanoméretből és a jó diszpergálhatóságból adódó előnyök a katalizátor visszanyerése szempontjából hátrányt is jelenthetnek. A nanorészecskéket kis méretüknek köszönhetően nehezen lehet elválasztani a reakcióelegytől, hiszen ülepítésük és szűrésük sokszor komoly technológiai kihívást jelent. Erre a problémára lehet megoldás a mágneses nanorészecskék alkalmazása, mivel a kisméretű, mozgékony részecskék mágneses erőter

hatására könnyen mozgathatók és izolálhatók (6. ábra). Ez jelentősen megkönnyíti a katalizátor visszanyerését [49] és újra felhasználását, elkerülve így a hagyományos szűrési és centrifugálási módszerekkel járó katalizátor veszteséget [50]. A katalizátorvesztés gazdasági értelemben véve is problémát jelent, tekintettel a nemesfémek magas piaci árára. A mágneses nanorészecskék többször is felhasználhatók a katalitikus aktivitásuk elvesztése nélkül [51][52][53].



6. ábra A katalizátor elválasztása mágnes segítségével

A vas a Föld egyik leggyakoribb eleme, a természetben elemi állapotban nem fordul elő, de II-es és III-as oxidációs formája vas-oxidot, vas-hidroxidot és vas-oxid-hidroxidot képez [54][55]. Ezek közül néhányat a 2. táblázatban mutatok be.

2. Táblázat: Néhány vas-oxid, vas-hidroxid, illetve vas-oxid-hidroxid és jellemző tulajdonságaik [55]

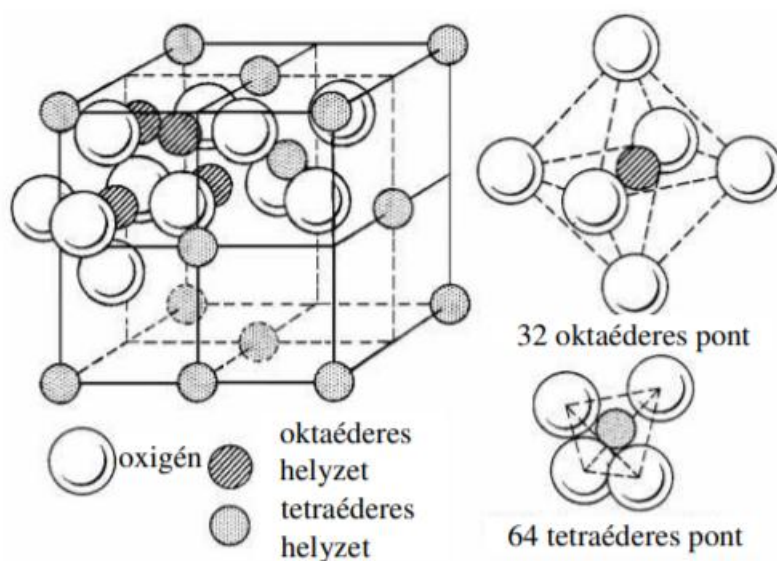
Vegyület	Képlet	Mágneses tulajdonság	Szín
magnetit	Fe_3O_4	ferrimágneses	fekete
hematit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	antiferromágneses	vörös
maghemit	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	ferrimágneses	barna
goethit	$\alpha\text{-FeOOH}$	antiferromágneses	sárga
vas(II)-hidroxid	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	antiferromágneses	zöld

A mágneses nanorészecskék közül a magnetitre, valamint a maghemitre irányul a legtöbb figyelem, továbbá ezek a legelterjedtebb mágneses vas-oxidok. A magnetit fekete színű, ferrimágneses vegyes oxid, ami azt jelenti, hogy II-es és III-as oxidációs állapotú vasionokat is tartalmaz. Ennek megfelelően a képlete $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Inverz spinell szerkezettel rendelkezik, rácsát az oxigénre vonatkoztatva tetraéderes (Fe^{2+}) és oktaéderes (Fe^{3+})

szimmetriájú vasionok alkotják. Oxidáció hatására a magnetit maghemitté alakul át [54][56]. A maghemit barna színű, ferrimágneses vas-oxid, amely csak III-as oxidációs állapotú vasionokat tartalmaz. A legstabilabb a hematit, ami vörös színű, antiferromágneses vasoxid, benne a vasionok csak III-as oxidációs formában vannak jelen [55][56]. A maghemit az egyik legszélesebb körben használt mágneses anyag. Felhasználják mágneses adattárolás területén, elektronikus eszközökben, orvosbiológiában és katalízisben egyaránt [57][58][59].

A mágneses nanorészecskék egyik legfontosabb csoportját alkotják a ferritek, amelyek spinell szerkezetű átmenetifém-oxidok. A ferriteket kristályszerkezetük és mágneses tulajdonságaik alapján osztályozzák: spinell (MFe_2O_4 , ahol $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$ stb.), gránát ($\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, ahol $\text{M} =$ ritkaföldfém kationok), hexaferrit ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ és $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) és ortoferrit (MFeO_3 , $\text{M} =$ ritkaföldfémek kationjai). E csoportok között különös figyelmet szenteltek a spinell ferrit nanorészecskéknek [60][61]. A spinell ferritek érdekes mágneses és elektromos tulajdonságaik miatt, mint például a magas telítettségű mágnesezettség, nagy magnetokristályos anizotrópia, alacsony koercivitás[62], nagy elektromos ellenállás[63], nagy permeabilitás[64], magas Curie-hőmérséklet és mechanikai keménység[65] a kutatásban hatalmas figyelmet keltett. Három lehetséges spinel-ferrit szerkezetet ismerünk, melyeket normál, inverz és vegyes szerkezetnek nevezünk.

A spinell-szerkezet általános képlete AB_2O_4 , az A (M(II)-ionok) helyeket 4 oxigénion által meghatározott tetraéder, a B Fe(III-ionok) helyeket 6 oxigénion által meghatározott oktaéder veszi körül. Ezek a szerkezetek gyakran köbös kristályrendszerek. A normál spinell szerkezetnél az Me^{2+} -ionok foglalják el az A helyeket, a B helyeket pedig Fe^{3+} -ionok, szerkezeti képlete $\text{Me}^{2+}[\text{Fe}_2^{3+}]\text{O}_4^{2-}$. Inverz spinell szerkezetnél, az összes Me^{2+} B helyzetben van és a Fe^{3+} -ionok egyenlően oszlanak meg az A és a B helyek között, ezeknek a ferriteknek a szerkezeti képlete $\text{Fe}^{3+}[\text{Me}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$. Vegyes spinell szerkezetnél, a Me^{2+} és Fe^{3+} kationok mind az A, mind a B pozíciót elfoglalják, a szerkezeti képlete $\text{Me}_{1-\delta}^{2+}\text{Fe}_{\delta}^{3+}[\text{Me}_{\delta}^{2+}\text{Fe}_{2-\delta}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$, ahol δ az inverzió mértéke [66].



7. ábra A spinellek szerkezete[67]

Számos oka lehet, hogy egy adott spinell normál vagy inverz szerkezetben kristályosodik. Ilyen okok lehetnek többek között a fémionok átmérői, az elektron eloszlások, az elektrosztatikus energia, az elektrosztatikus rendeződési energia, a kristálytér felhasadás [68]. Mint ahogy az a 7. ábrán is látható, a spinellek teljes elemi cellája nyolc kisebb hexaéderből álló kocka. A spinell típusú szerkezetek elektromos és mágneses tulajdonságai érzékenyen függenek a kationok elrendeződésétől és a kémiai összetételtől.

Jelen kutatásban a CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 és a CuFe_2O_4 ferritek kaptak kiemelt szerepet, mivel ezek mágnesesen szeparálható spinell hordozóként alkalmasak nemesfémrészecskék felületi rögzítésére. Az inverz spinell szerkezetű kobalt-ferrit az egyik legfontosabb és leggyakoribb mágneses anyag, amelyben ideális állapotban az összes Co^{2+} -ion B-helyekben (oktaéderez) van, és a Fe^{3+} -ionok egyenlően oszlanak el az A (tetraéderez) és B (oktaéderez) helyek között [69]. Tömbi fázisban a CoFe_2O_4 a ferritekhez viszonyítva közepes–magas telítettségi mágnesezettséggel rendelkezik, amelynek jellemző értéke szobahőmérsékleten $\sim 60\text{--}80 \text{ Am}^2/\text{kg}$, továbbá nagy mágneses anizotrópiával, figyelemre méltó kémiai stabilitással és mechanikai keménységgel rendelkezik [66]. A nikkel-ferrit szintén inverz spinell szerkezettel rendelkezik. A Fe^{3+} -ionok fele tetraéderez (A), a megmaradt Fe^{3+} -ionok a Ni^{2+} -ionokkal együtt az oktaéderez (B) helyeket foglalják el [70]. Tömbi állapotban a NiFe_2O_4 a spinell ferritekre jellemző mérsékelt telítettségi mágnesezettséggel rendelkezik, amely szobahőmérsékleten jellemzően $\sim 45\text{--}55 \text{ Am}^2/\text{kg}$ tartományba esik. Magas elektromos ellenállása, alacsony koercivitása és kis hiszterézis vesztesége miatt a nikkel-ferrit a lágy ferritek csoportjába sorolható [71]. A réz ferrit inverz ferromágneses spinell, ahol a Cu^{2+} és

Fe^{3+} kationok tetraéderes és oktaéderes koordinációban helyezkednek el [72]. Tömbi fázisra vonatkoztatva a CuFe_2O_4 más spinell ferritekhez viszonyítva mérsékelt telítettségi mágnesezettséggel rendelkezik, amelynek értéke szobahőmérsékleten $\sim 30\text{--}50 \text{ Am}^2/\text{kg}$. A CuFe_2O_4 alapvetően lágymágneses ferrit, amely alacsony koercivitással, valamint kedvező elektromos és félvezető tulajdonságokkal rendelkezik [73].

A ferriteket stabil kristályszerkezetük és jó mágneses tulajdonságai miatt széles körben alkalmazzák ferrofluidokban [74], katalízisben [75][76], szennyvíz tisztításban [61], orvosi biológiában [77], mágneses rezonancia képalkotásban (MRI) [78], és a gyógyszeradagoló technológiában [79].

A mágneses tulajdonságú szilárd fázisú rendszerek alkalmazása a heterogén katalízisben lehetővé teszi olyan katalitikus rendszerek kialakítását, amelyek aktív felülettel és egyben könnyű mágneses visszanyerhetőséggel rendelkeznek. Ezen megközelítés alapján alkalmazható a CrO_2 , Magtrieve™ néven ismert mágneses anyag, amely, amely ferromágneses tulajdonságai miatt a reakció befejezését követően könnyen eltávolítható a reakcióközegekből [80]. A Magtrieve™ a CrO_2 szelektív, heterogén formája, amelyben a króm redukciója kizárólag a kristály felületén megy végbe. Az anyag tömbszerkezete miközben megőrzi mágneses tulajdonságait, lehetővé teszi az egyszerű mágneses visszanyerést a reakciók befejezését követően, mivel csak a CrO_2 felülete redukálódik. A Magtrieve™-vel végzett reakciókat általában klórozott oldószerekben vagy toluolban hajtják végre és széles körben alkalmazzák szerves szintézisekben, például allil-alkoholok allil-aldehidekké történő oxidációjában, benzoin benzillé alakításában, valamint imidazolinok aromatisálásában. Ezenkívül a redukált krómfelület egyszerűen visszaalakítható CrO_2 -vé levegőn történő hevítéssel, ami jelentősen hozzájárul az anyag újrahasznosíthatóságához és költséghatékonyságához [81]. A CrO_2 filmek és nanostruktúrák a spintronikai alkalmazásokban is fontosak [82][83].

Jelen értekezés szempontjából kiemelt jelentőségű, hogy a mágneses oxidok és ferritek nemcsak kedvező szerkezeti és mágneses tulajdonságokkal rendelkeznek, hanem katalizátorhordozóként is eredményesen alkalmazhatók legyenek nemesfém-tartalmú, mágnesesen visszanyerhető heterogén rendszerekben. Ghosh és munkatársai egy új, hatékony maghemit alapú katalizátort fejlesztettek ki különböző nitrogéntartalmú heterociklusos vegyületek oldószermentes szintéziséhez. A katalizátor kiváló katalitikus aktivitást, könnyebb elválasztást és újrafelhasználhatóságot tesz lehetővé [84]. Azadi és munkatársai Pd(II)-Schiff-bázis komplexet immobilizáltak $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanorészecskék

felületén, és a kapott katalizátort aromás nitrovegyületek anilinszármazékokká történő redukciójában alkalmazták. A katalizátor kiváló hozamokat adott, mágnesesen könnyen elválasztható volt, és hét reakcióciklus után sem mutatott jelentős aktivitásvesztést [85].

A mágneses ferritek katalitikus alkalmazhatóságát több szakirodalmi példa is alátámasztja. Kaur és munkatársai összefoglaló munkájukban bemutatták, hogy a spinell szerkezetű ferrit nanorészecskék, például a CuFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 és MnFe_2O_4 széles körben alkalmazhatók újrahasznosítható heterogén katalizátorként különböző szerves reakciókban. A ferritek előnyös tulajdonságai közé tartozik a viszonylag nagy fajlagos felület, a jó kémiai és termikus stabilitás, valamint a külső mágneses térrel történő egyszerű visszanyerhetőség. Ezek a tulajdonságok különösen előnyösek folyadékfázisú katalitikus reakciókban, ahol a finom eloszlású katalizátorok hagyományos szűréssel vagy centrifugálással történő visszanyerése gyakran nehézkes [86].

Karaoğlu és munkatársai NiFe_2O_4 -Pd mágnesesen újrafelhasználható nanokatalizátort állítottak elő, amelyet 4-nitroanilin és 1,3-dinitrobenzol folyadékfázisú redukciójában alkalmaztak. A palládium nanorészecskéket PdCl_2 -ből, PEG-400 közegben állították elő, majd a NiFe_2O_4 -Pd kompozitot FeCl_3 - és NiCl_2 -prekursorokból, ammóniás közegben, argon atmoszférában, ultrahangos kezelés mellett szintetizálták. A kapott katalizátor spinell szerkezetű, 12–13 nm átlagos részecskeméretű és mágnesesen visszanyerhető volt. A rendszer nagy aktivitást mutatott mind a 4-nitroanilin, mind az 1,3-dinitrobenzol redukciójában, és öt egymást követő ciklus után is csak mérsékelt aktivitáscsökkenést tapasztaltak [87].

A mágneses tulajdonságú fénoxidok katalizátorhordozóként történő alkalmazása esetén alapvető követelmény, hogy a hordozórészecskék megfelelően diszpergálódjanak a reakcióközegben. A mágneses nanorészecskékre jellemző erős agglomerációs hajlam azonban jelentősen ronthatja a diszperziót és ezáltal a katalitikus hatékonyságot. E probléma megoldása érdekében elengedhetetlen a mágneses nanorészecskék felületének módosítása különböző funkciós csoportokkal (NH_2 , OH , SiH , SH csoportok) [88][89]. A felületi funkciós csoportoknak köszönhetően biztosítható a katalitikusan aktív nemesfémek felületén történő megkötődése a katalizátor előállítása során [90]. Liu és munkatársai [91] sikeresen előállítottak Ru tartalmú amin-funkcionalizált Fe_3O_4 hordozós ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NH}_2/\text{Ru}$) katalizátort, amely kiváló katalitikus aktivitást mutat nitrovegyületek transzfer hidrogénezésére, NaBH_4 hidrogéndonorként történő felhasználásával. Ezenkívül a katalizátor egy külső mágneses térrel könnyen visszanyerhető, ötször újrahasznosítható, és aktivitásvesztés nélkül újra

felhasználható. Guin és munkatársai Pd részecskéket rögzítettek aminocsoportokkal funkcionizált Fe_3O_4 és NiFe_2O_4 nanorészecskék felületén, majd az így kapott katalizátorokat hidrogénezési reakciókban vizsgálták. A katalizátorok külső mágneses térrel teljes mértékben visszanyerhetők voltak, és aktivitásuk tíz egymást követő reakcióciklus után sem csökkent számottevően. Ez azt mutatja, hogy az amin-funkcionizált mágneses ferritek alkalmasak lehetnek palládiumrészecskék stabil rögzítésére és újrafelhasználható hidrogénező katalizátorok kialakítására [92].

A fenti szakirodalmi példák alapján megállapítható, hogy a mágneses oxid- és ferrithordozók alkalmazása nemcsak szeparációs szempontból előnyös, hanem lehetőséget ad a katalitikusan aktív nemesfémrészecskék stabil rögzítésére is. Ez különösen fontos a folyadékfázisú nitrovegyület-hidrogénezési reakciókban, ahol egyszerre szükséges a nagy katalitikus aktivitás, a jó diszpergálhatóság, a katalizátor hatékony visszanyerése és a nemesfémveszteség mérséklése. Ennek alapján jelen értekezésben CrO_2 -, maghemit-, ferrit- és amin-funkcionizált ferrithordozós nemesfém-katalizátorokat vizsgáltam 2,4-dinitrotoluol hidrogénezésére, 2,4-toluilén-diamin előállítására céljából.

2.6. Mágneses tulajdonságok

Az anyagokat felépítő részecskékben (atomokban, molekulákban, ionokban) külső mágneses erőter hatására mágneses polarizáció megy végbe, melynek során mágneses momentum indukálódik. A mágneses tér és az anyag kölcsönhatásának leírására a mágnesezettség ($\vec{M}$) és a mágneses szuszceptibilitás (χ_m) szolgál, mivel egy ($\vec{H}$) erősségű mágneses térbe téve az anyagot, abban ($\vec{M}$) nagyságú mágnesezettség indukálódik, amely az 1. egyenlettel megadható [93].

$$\vec{M} = \vec{H} * \chi_m \quad (1)$$

A doménelméletnek fontos szerepe van a mágneseződés mechanizmusának magyarázatában [67]. Egy anyag mágneses tulajdonságát a párosítatlan elektronjainak spinje szabja meg. A domének a mágneses anyag kristályain belüli tartományok, melyekben a mágneses spinek azonos irányban állnak. Egy adott részecske domén-szerkezete függ annak anyagi minőségétől, méretétől és alakjától [94][95]. A mágneses tulajdonságot a mágneses domének mennyisége határozza meg, illetve az, hogy az adott anyag doménjei hogyan viselkednek külső mágneses tér jelenlétében vagy annak hiányában [96].

Az anyagokat két nagy csoportba sorolhatjuk mágneses térben való viselkedésük alapján, így megkülönböztetünk gyengén mágneses és rendezett mágneses anyagokat. A gyengén mágneses anyagok csoportjába a dia- és paramágneses, a rendezett mágneses anyagok csoportjába antiferro- a ferro- és a ferrimágneses anyagok találhatók [97]. A diamágneses anyagok alapállapotban nem rendelkeznek mágneses momentummal, mivel a lezárt elektronhéjakban a spinek teljesen kompenzálják egymást. Külső mágneses tér hatására azonban molekula vagy ion elektronfelhője polarizálódik és mágneses momentum indukálódik. Az indukció-törvény szerint, az indukált momentum a külső mágneses térrel ellentétes irányú. A paramágneses anyagok alapállapotban permanens mágneses momentummal rendelkeznek, ugyanis párosítatlan elektronspinek vannak a molekulában. Az alkalmazott külső mágneses tér hatására a permanens momentumok a termikus mozgás ellenében igyekeznek beállni a tér irányába. A paramágneses anyagok egy adott jellegzetes hőmérséklet (Curie- illetve Néel-hőmérséklet) alatt fázisátalakuláson mennek keresztül, így a rendeződés után háromféle mágnesezettség alakulhat ki (8. ábra). Ferromágneses anyagok esetén a részecske elemi cellájában lévő ionok mágnesessége azonos irányú. Antiferromágneses anyagnál az elemi cella kétféle ionjának mágnesezettsége ellentétes irányú és egyenlő nagyságú. Ferrimágneses anyag esetében pedig az elemi cella kétféle ionjának mágnesezettsége két különböző fő irányba mutat, melyek nem oltják ki egymást [98].

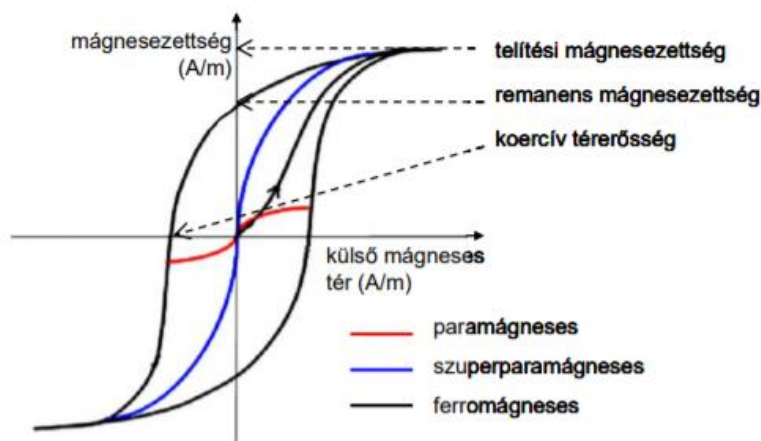
A szuperparamágneses tulajdonság a ferro- és a paramágneses jellemzők között található. Ebben az esetben az anyag már csak egyetlen mágneses doménből áll. Ez erős paramágneses jelleget jelent, mivel az atomok dipólus jellegének köszönhetően a mágneses térnek megfelelően rendeződnek el, míg mágneses tér hiányában diffúz eloszlásúak lesznek a Brown-mozgás folytán [99].



8. ábra A mágneses momentumok elrendeződése a) ferromágneses, b) antiferromágneses, c) ferrimágneses anyagokban [98]

A mágneses anyagok külső mágneses térrel szembeni viselkedése mágnesezettségi görbékkel jellemezhető. Külső mágneses tér hatására kismértékű mágnesezettség figyelhető meg a paramágneses anyagoknál, ami a mágneses tér kikapcsolásával megszűnik. A szuperparamágneses anyagok hasonló viselkedést mutatnak, mindazonáltal az ekkor

létrejövő mágnesezettség nagysága összevethető a ferromágneses anyagok esetében kapott eredményekkel. A ferromágneses és ferrimágneses anyagoknál maradó mágnesezettség figyelhető meg és a mágnesezettségi görbe hiszterézis hurkot tartalmaz. A mágnesezettségi görbén, ami 9. ábrán látható, három karakterisztikus pont található a telítési mágnesezettség (M_s , a maximális indukált mágnesezettség), a remanens mágnesezettség (M_r , az alkalmazott tér eltávolítása után megmaradó indukált mágnesezettség) és a koercitív térerősség (H_c , a mágnesezettség nullára kényszerítéséhez szükséges külső koercitív tér intenzitása) [100].



9. ábra A paramágneses, a szuperparamágneses, a ferromágneses (és ferrimágneses) anyagok mágnesezettségi görbéi [93]

A hiszterézis görbe alakja meghatározza, hogy az anyag lágy vagy kemény mágneses anyagnak minősül-e, és mely alkalmazásokra használható. A lágy mágneses anyagok, mivel alacsony gerjesztéssel mágnesezhetők, magas mágneses indukciós értékeket érnek el, nagy mágneses permeabilitással rendelkeznek, és könnyen mágnesezhetők és lemágnesezhetők. Mágnesezési görbéjük viszonylag alacsony mágneses térben telítődik. Általában olyan alkalmazásokban használják, ahol a mágneses fluxus irányítása és az alacsony energiavesztés elengedhetetlen, például transzformátorokban, villanymotorokban és mágneses érzékelőkben. A nemzetközi szabvány szerint a lágy mágneses anyagok koercitivitása kisebb, mint 1 kA/m [101][102]. A kemény mágneses anyagok nagy koercitív erejűek és remanenciát mutatnak, mágnesezettségük jelentős részét a külső mágneses tér eltávolítása után is megőrzik. A keménymágneses anyagoknak nagy mágneses térre van szükségük a telítettség eléréséhez. Ezeket az anyagokat stabil és erős mágneses teret igénylő eszközökben használják, például mágneses tárolórendszerekben, mágneses rezonancia képalkotó (MRI) gépekben és mágneses szeparátorokban [101][103].

2.7. Mágneses nanorészecskék előállítási módjai

Mágneses nanorészecskék előállítására számos módszer létezik. Az egyik legfontosabb szempont az alkalmazandó eljárást illetően, hogy az előállított részecskék mérete és morfológiája minél inkább azonos legyen, hiszen csak így biztosíthatók az elengedhetetlen kémiai és fizikai tulajdonságok. A legnépszerűbb eljárások a precipitációs (kicsapásos) módszer, a szol-gél technológia, a termikus lebontás, a mikroemulziós eljárás, a hidrotermális szintézis és a szonokémiai (ultrahangos) eljárás.

Koprecipitációs módszer

A koprecipitációs módszer egyszerű eljárás a vasoxidok szintetizálására, melynek alapja, hogy bázikus közegben összekeverünk $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -ionokat 1:2 moláris arányban. A mágneses nanorészecskék mérete, alakja és összetétele nagymértékben függ az alkalmazott sók típusától (pl. kloridok, szulfátok, nitrátok), a $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ aránytól, a reakció hőmérsékletétől, a pH-értéktől és az ionerősségtől [104]. A módszer lehetővé teszi nagy mennyiségű nanorészecskék előállítását viszonylag rövid reakcióidő mellett, gyakran szobahőmérsékleten. Ugyanakkor a koprecipitációval előállított anyagok esetében gyakran jelentkezik széles részecskeméret-eloszlás, fokozott aggregációs hajlam, valamint a korlátozott reprodukálhatóság, ami bizonyos alkalmazások esetén hátrányt jelent [105]. Yazdani és Seddigh magnetit nanorészecskéket szintetizáltak koprecipitációs módszerrel. Fe^{3+} és Fe^{2+} oldatához NaOH-oldatot adtak, majd az elegyet 3 percig kevertették állandó hőmérsékleten 25 °C-on. A fekete kivált terméket egy erős mágnessel választották el és gyűjtötték össze, amelyet az edény alatt helyeztek el. A csapadékot desztillált vízzel mosták, majd 80 °C-on 12 órán keresztül vákuumkemencében szárították. Az így szintetizált mintának gömbszerű részecskemorfológiája volt [106]. Szalai és kollégái vas(II)- és vas(III)-klorid oldatát összekeverték egy főzőpohárban, majd NaOH-oldatot csepegtettek hozzá. A diszperziót mechanikus keverővel, intenzív argonatmoszférában kevertették. Ennek eredményeként diszpergált fekete magnetit-csapadékot tartalmazó szuszpenziót kaptak. A szintetizált részecskék alakja szintén gömbszerű volt [107].

Termikus bomlás

A termikus hőbontás széles körben elismert eljárás a kisebb méretű, szűk méreteloszlású nanorészecskék előállítására. Elsősorban a szerves fémvegyületek magas hőmérsékleten indukált bomlását foglalja magában szerves oldószerekben, stabilizálószer-

például felületaktív anyagok jelenlétében, ami biztosítja a nanokristály képződés szabályozását és a kolloidstabilitást. Magasabb hőmérsékleten a prekursor vegyületek molekula fragmentáción mennek keresztül, amely jól definiált fém-oxid nanokristályok – például magnetit vagy maghemit – kialakulásához vezet. A módszer ismert arról, hogy egyenletes méreteloszlású nanorészecskék előállítását teszi lehetővé, miközben kiváló szabályozhatóságot nyújt a morfológiai jellemzők, a részecskeméret és a diszperzitás tekintetében [108][109]. Ezen jelentős előnyök ellenére a termikus bomlásos eljárás számos hátránnyal rendelkezik. A szintézis során alkalmazott mérgező, nem poláris szerves oldószerek és nem biokompatibilis felületaktív anyagok miatt a keletkező mágneses nanorészecskék kiterjedt tisztítási lépéseket igényelnek, különösen biológiai és orvosi alkalmazások esetén. Emellett a módszer inert atmoszféra alkalmazását, magas hőmérsékleten történő feldolgozást és viszonylag hosszú reakcióidőt követel meg [110]. Hyeon és munkatársai hőbontási módszert alkalmaztak monodiszperz vas-oxid nanorészecskék előállításához. Vas(III)-kloridot és nátrium-oleátot alkalmaztak vas-oleát komplex előállítására, amelyet ezután 240 és 320 °C közötti hőmérsékleten lebontottak különböző oldószerekben. A keletkezett részecskék 5-22 nm tartományban voltak [111].

Mikroemulziós eljárás

A mikroemulziók termodinamikailag stabilis rendszerek, amelyekben a két egymással nem elegyedő folyadékfázis (olaj / víz) tenzidek segítségével egymásban cseppek alakjában diszpergálódik. A cseppek átmérője a tenzid és kotenzid mennyiségével tetszőlegesen szabályozható [112]. A mikroemulziós módszer alkalmazásának előnye a nanorészecskék méretének, alakjának és összetételének pontos szabályozása. Az eljárás hátrányai közé tartozik a polidiszperzitás, az alacsony hozam, a nagy oldószertérfogat, az alkalmazható fémprekurzorok szűk köre, valamint a méretnövelés nehézségei [113]. Liu és kollégái 4-15 nm között szabályozható méretű MnFe_2O_4 nanorészecskéket szintetizáltak víz a toluolban inverz micellák képződésével, amihez felületaktív anyagként nátrium-dodecil-benzol-szulfonátot (NaDBS) használtak. A szintézis során $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ és $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ vizes oldatához adják a NaDBS vizes oldatát, majd nagy mennyiségű toluol hozzáadásával reverz micellákat képeznek. A MnFe_2O_4 nanorészecskék méretét a víz és a toluol térfogataránya határozza meg, a körülbelül 8 nm-es részecskék előállításához 5:100 víz:toluol arányt alkalmaztak. A reverz micellákban kialakuló kolloidok létrehozásához NaOH vizes oldatot adagoltak cseppenként, intenzív keverés mellett. A felesleges felületaktív anyagot vízzel és etanollal történő mosással távolították el, majd a termékeket centrifugálással izolálták. Az így kapott

minták kezdetben amorf jellegűek voltak. A hélium atmoszférában, 350 °C-on, 12 órán át végzett hőkezelés hatására tiszta MnFe_2O_4 spinell szerkezetű nanorészecskék alakultak ki [114].

Hidrotermális szintézis

A hidrotermális módszer során monodiszperz, homogén mágneses nanorészecskék állíthatók elő. A szintézis zárt térben, magasabb hőmérsékleten (általában 100 °C<) és nyomáson (1-100 MPa) végbemenő, vizes fázisú kémiai reakció. A részecskék tulajdonságai a reakció körülményeinek (hőmérséklet, reakcióidő, nyomás stb.) megváltoztatásával szabályozható [115]. A módszer fő előnye az egyszerű kivitelezhetőség, a nagy kristályosság, valamint a magas termékhozam. Ugyanakkor az alkalmazott magas hőmérséklet és nyomás fokozott biztonsági kockázatot jelent. Refat és munkatársai szabályozható méretű, gömb alakú kobaltferrit nanorészecskéket szintetizált hidrotermális módszerrel kobalt-nitrát, vas-nitrát, ammónium-hidroxid és gumiarábikum felhasználásával négy órás reakcióidő alatt. A keletkező nanorészecskék összetétele és kristályossága hatékonyan szabályozható volt a reakciókörülmények módosításával. A kristallit méret növekedett a reakcióidő és a hőmérséklet emelésével, valamint enyhén nőtt a pH-érték növekedésével is. Ezzel szemben az etilén-glikol arányának, illetve a gumiarábikum mennyiségének növelése a részecskeméret csökkenését eredményezte. Az eredmények alapján arra lehet következtetni, hogy az optimális hidrotermális eljárást 180 °C-on és pH 9,6-on 4 órás reakcióidő mellett voltak biztosíthatók. Másrészt, ugyanezen reakció koprecipitációs módszerrel történő végrehajtása során egy félig amorf kobaltferrit keletkezett más szennyeződések, például hematit mellett [116].

Szol-gél technológia

Szol-gél módszer során a kialakítandó nanoszemcsés por alkotóelemeit, vagyis a kolloid mérettartományba eső (1-500 nm) részecskéket az un. prekursor anyagból kiindulva folyadék közegben szintetizáljuk. Az eljárás folyamán kémiai reakcióval szerves oxidok képződnek. A kiindulási anyag az szerves vagy vizes közegű prekursor oldat [117]. A mágneses nanorészecskék szol-gél módszerrel történő előállításának számos előnye van, többek között a magas tisztaság, a jó kristályosság, a mikrostruktúra és a részecskeméret szabályozhatósága, a kiváló homogenitás, valamint az alacsony költség. A módszer lehetővé teszi ultrafinom, nagy tisztaságú, szűk méreteloszlású nanorészecskék előállítását viszonylag rövid feldolgozási idő alatt és alacsony hőmérsékleten. Ugyanakkor a módszer

hátrányai közé tartozik a hosszú reakcióidő, a monodiszperz részecskék előállításának korlátozott lehetősége, a toxikus szerves oldószerek alkalmazása [118]. Takai és munkatársai sikeresen szintetizáltak magnetit nanorészecskéket szol-gél eljárással. Először a vas(II)-kloridot és vas(III)-kloridot etilén-glikolban oldják, majd erőteljesen keverik 3 órán keresztül 45 °C-on, hogy szol képződjön. Ezt követően a szolt 80 °C-ra melegítették, amíg sötét színű gél kaptak. Ezt a gél 72 órán át öregítették, majd 5 órán át 140 °C-on szárították. A kapott xerogélt 200-400 °C hőmérsékleten, vákuumban hevítették. A szintetizált Fe_3O_4 nanorészecskéket mágneses tulajdonságainak fokozása érdekében többször acetonnal és etanollal mosták [119].

Poliol szintézis

A poliol módszer egy hatékony technika mágneses nanorészecskék szintézisére, amely lehetővé teszi az előállított nanorészecskék méretének és alakjának szabályozását. A polioloikat főként redukáló- és stabilizálószerként használják ebben a módszerben. Az eljárás magában foglalja a fém-sók redukálását poliol közegben, magas hőmérsékleten (150 °C és 250 °C között), ami egyenletes, vízben diszpergálható, nagy telítési mágnesselzettséggel rendelkező nanorészecskéket eredményez. A kulcsfontosságú paraméterek közé tartozik a használt poliol típusa (pl. etilén-glikol, dietilén-glikol), a fémprekurzor koncentrációja (0,1-1 M) és a reakcióidő. A folyamatos keverés biztosítja a homogenitást és megakadályozza az aggregációt, lehetővé téve a nanorészecskék méretének és alakjának pontos szabályozását. Ezen módszer alkalmazásának előnye, hogy nagyobb mennyiségű mintát képes előállítani rövidebb idő alatt [120]. Vega-Chacón és munkatársai monodiszperz, szuperparamágneses magnetit nanorészecskéket állítottak elő poliol szintézissel, hidrofíl oldószerben, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ és $\text{Fe}(\text{acac})_3$ prekursor sók felhasználásával, különböző kezdeti koncentrációk mellett. A prekursorok jellege és koncentrációja jelentős mértékben befolyásolta a nanorészecskék kialakulásának mechanizmusát, ami hatással volt a részecskék méretére, alakjára és telítési mágnesselzettségére is. A kezdeti Fe^{3+} -koncentráció növekedésével az átlagos részecskeméret és a telítési mágnesselzettség egyaránt nőtt. A magnetit nanorészecskék poliol módszerrel történő előállításához hagyományosan $\text{Fe}(\text{acac})_3$ -at alkalmaznak, ez a munka megmutatta, hogy $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ felhasználásával is előállíthatók vízben diszpergálható magnetit nanorészecskék, amely egy olcsóbb és kevésbé toxikus prekursor [121].

Szonokémiai szintézis

Szonokémiai eljárás során a reakcióelegyet intenzív ultrahangos hatásnak tesszük ki, így biztosítva a termék kialakulásához szükséges energiát. A szintézis során a kiindulási anyagokat megfelelő oldószerben feloldják, majd az így kapott oldatot 20 kHz-nél nagyobb frekvenciájú ultrahangnak teszik ki. Az ultrahangos besugárzás akusztikus kavitációt idéz elő, amely során buborékok keletkeznek, növekednek, majd hirtelen összeomlanak. Ezt a jelenséget kavitációnak nevezik, amely rövid idejű szélsőséges hő- és nyomásértékeket („forró pontokat”) hoz létre. Az így felszabaduló energia felmelegíti az oldatot, elősegítve a kémiai reakciók lejátszódását, különösen a fém-hidroxid prekursorok átalakulását és a fém-oxid nanorészecskék kialakulását. A fém-oxid nanorészecskék előállítása három lépésben történik: az első a fém-hidroxid prekursor csapadékképződése, a második az ultrahangos besugárzás, valamint a harmadik a hőkezelés a fém-oxid nanorészecskék kialakítására. A szintézis körülményei – például az ultrahang intenzitása, a reakcióidő és az utókezelés – jelentősen befolyásolják a keletkező nanorészecskék méretét és morfológiáját. A szonokémiai módszer előnye, hogy viszonylag gyors, költséghatékony, és kis méretű, nagy tisztaságú fém-oxid nanorészecskék előállítását teszi lehetővé [122]. Hassanjani-Roshan és munkatársai nanokristályos vas-oxidot (α -Fe₂O₃) szintetizáltak FeCl₃·6H₂O-t és vizes NaOH-t tartalmazó szuszpenzióból, 1 órás ultrahangos besugárzással. Az ultrahangos kezelés közben a zagy színe fokozatosan változott a sárgáról (ultrahangos kezelés előtt) vörösesbarnára. A nagy energiájú ultrahangos hullámok hatására gömb alakú részecskék képződtek, mérete a különböző hőmérsékleteken (30 °C, 60 °C és 80 °C) ~5 és ~7,5 nm között változott. A vizsgálataik alapján a részecskeméret jelentősen függ a reakcióhőmérséklettől és az ultrahang intenzitásától [123].

Mizukoshi és munkatársai mágnesesen visszanyerhető Pd/ γ -Fe₂O₃ nanokatalizátort állított elő szonokémiai módszerrel, amelynek katalitikus aktivitását nitrobenzol redukciójában vizsgálták. A γ -Fe₂O₃ nanorészecskéket, a Na₂PdCl₄-et és a polietilén-glikol-monosztearátot tartalmazó vizes oldatot a szonikálás előtt argonnal átbuborékolatták. A mintát zárt üvegedényben szonikáltatták 200 kHz frekvencián és 6 W/cm² intenzitással, többhullámú ultrahang-generátor és PZT oszcillátor alkalmazásával. A szonikálás során az oldat színe a tiszta γ -Fe₂O₃-re jellemző vörösesbarnáról sötétbarnára változott, ami a Pd-ionok redukciója révén kialakuló Pd nanorészecskék képződését jelezte. Tizenöt perc szonikálás után a mintát neodímium mágnes segítségével mágneses és nem mágneses frakciókra választották szét [124].

2.8. Irodalmi összefoglaló

Az irodalmi áttekintés alapján elmondható, hogy a dinitro-toluol (DNT) katalitikus hidrogénezése toluilén-diaminná (TDA) iparilag jól ismert és széles körben alkalmazott folyamat. Számos kutatás foglalkozott különböző nemesfém és átmenetifém alapú katalizátorok fejlesztésével, valamint ezek aktivitásának és szelektivitásának növelésével. Ugyanakkor a publikált eredmények túlnyomó része elsősorban a katalitikus teljesítmény optimalizálására koncentrál, míg több, ipari szempontból kulcsfontosságú kérdés továbbra is részben feltáratlan.

Az egyik legjelentősebb probléma a katalizátorok hatékony elválasztása és visszanyerése a folyadékfázisú reakcióelegyből. A finom diszperzitású heterogén katalizátorok esetében a hagyományos szeparációs műveletek, mint a szűrés vagy centrifugálás, gyakran nem biztosítanak teljes visszanyerést, ami számottevő katalizátorvesztéshez vezethet. Ez különösen nagy jelentőséggel bír a nemesfém tartalmú rendszerek esetében, ahol a gazdasági szempontok is meghatározóak. A mágneses tulajdonságú hordozók ugyan ígéretes alternatívát jelentenek, alkalmazásuk aromás nitrovegyületek – különösen DNT – hidrogénezésében azonban még nem kellően feltárt.

További jelentős kihívást jelent a nemesfémek stabil rögzítése a hordozó felületén. A katalizátorok deaktiválódásának egyik fő oka a fémrészecskék kioldódása, amely a katalitikus aktivitás csökkenéséhez vezet. Annak ellenére, hogy számos hagyományos hordozóanyag rendelkezésre áll, a fém–hordozó kölcsönhatás gyakran nem elég erős ahhoz, hogy hosszú távon biztosítsa a katalizátor stabilitását. Ezért kiemelt jelentőségű olyan hordozók fejlesztése, amelyek erősebb kölcsönhatást képesek kialakítani a katalitikusan aktív fémrészecskékkel.

A mágneses nanorészecskék felületének funkcionálizálása, különösen amin-csoportokkal történő módosítása, potenciális megoldást kínálhat a fémrögzítés javítására és a diszperzítás növelésére. Mindazonáltal az irodalomban kevés olyan vizsgálat található, amely ezen módosítások hatását a katalitikus aktivitásra, szelektivitásra és újrafelhasználhatóságra együttesen értékeli, különösen DNT hidrogénezési reakciók esetében.

Végül megállapítható, hogy az irodalomban bemutatott katalizátorok jelentős része csak korlátozott számú újrafelhasználási cikluson keresztül került vizsgálatra, és ritkán tárgyalják részletesen a regenerálás nélküli stabilitást, valamint a fémvesztés mértékét. Ez az ipari alkalmazhatóság szempontjából kiemelten fontos.

3. Célkitűzés

PhD-munkám során a Kooperatív Doktori Program, illetve a PROGRESSIO Mérnöki Iroda Kft. támogatásával olyan intelligens, mágneses elven szeparálható katalizátorok kifejlesztése volt a célom, amelyek eredményesen alkalmazhatók toluilén-diamin szintézisére dinitro-toluol hidrogénezése során, továbbá a reakció végeztével hatékonyan visszanyerhetők a folyadékfázisból, miközben magas katalitikus aktivitással rendelkeznek.

Az irodalmi áttekintés alapján a dinitro-toluol katalitikus hidrogénezése a toluilén-diamin ipari előállításának egyik meghatározó lépése, azonban a mágnesesen visszanyerhető, nemesfém-tartalmú katalizátorok alkalmazása ebben a reakcióban még kevésbé feltárt. Különösen kevés adat áll rendelkezésre olyan katalizátorrendszerekről, amelyeknél a magas DNT-konverzió és TDA-hozam mellett a katalizátor egyszerű szeparálhatósága, regenerálás nélküli újrafelhasználhatósága és a nemesfémveszteség mértéke is vizsgálatra kerül. Ezért munkám során a katalitikus aktivitás mellett a mágneses visszanyerhetőség és a fémstabilitás is meghatározó fejlesztési szempont volt.

A kutatómunka során ezért különböző mágneses oxid- és ferrithordozókra épülő katalizátorokat állítottam elő. A hordozók kiválasztását a mágneses szeparálhatóság, a hordozó–nemesfém kölcsönhatás, valamint a katalitikus hidrogénezésben való alkalmazhatóság szempontjai határozták meg. A CrO_2 alkalmazásával egy kereskedelmi forgalomban is elérhető mágneses oxidot, a maghemit esetében egy vas-oxid alapú hordozót, míg a CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 és CuFe_2O_4 mintákon keresztül különböző ferrithordozókat vizsgáltam. A nemesfém-részecskék stabilabb felületi rögzítése érdekében a ferrithordozók amin-funkcionalizált változatait is előállítottam.

A katalizátorok összeállításánál arra törekedtem, hogy a fenti hordozókra épülő nemesfém-tartalmú rendszerek katalitikus aktivitása összehasonlítható legyen a DNT hidrogénezésében. A kutatás során összesen tizenegy katalizátort vizsgáltam; ezek között palládium-, platina-, valamint palládium–platina-tartalmú rendszerek is szerepeltek. Teljesítményüket elsősorban a DNT-konverzió és a TDA-hozam alapján értékeltem.

Az előállítási módszerek kiválasztásánál fontos szempont volt, hogy a katalitikusan aktív nemesfém-részecskék közvetlenül a mágneses hordozók felületén alakuljanak ki, a hordozók szerkezetét vagy mágneses tulajdonságait kedvezőtlenül befolyásoló nagy hőmérsékletű utókezelés nélkül. Ezért a nemesfémek leválasztására szonokémiai módszert alkalmaztam. A maghemit és a nem funkcionalizált ferritek előállításánál szonokémiai

kezeléssel kombinált égetéssel eljárást, míg az amin-funkcionalizált ferritek esetében módosított koprecipitációs módszert használtam.

Munkám célja tehát olyan mágnesesen szeparálható, nemesfémekkel dekorált katalizátorrendszerek előállítás, jellemzése és összehasonlító vizsgálata volt, amelyek a 2,4-DNT hidrogénezése során nagy katalitikus aktivitást és kedvező TDA-hozamot mutatnak, a reakcióelegyből egyszerűen visszanyerhetők és több egymást követő reakcióciklusban is alkalmazhatók. A katalizátorok teljesítményét a DNT-konverzió, a TDA-hozam, az újrafelhasználhatóság és az ICP-OES mérésekkel meghatározott nemesfémvesztés alapján értékeltem.

4. Alkalmazott kísérleti és vizsgálati módszerek

4.1. A kutatás során felhasznált anyagok

A mágneses katalizátorhordozók előállításához felhasznált anyagok:

- Magtrieve™ króm (IV)-oxid (CrO_2 , Sigma Aldrich)
- Vas (III)-citrát-hidrát ($\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Reanal)
- Polietilén-glikol (PEG 400, Sigma Aldrich)
- Nikkel (II)-nitrát-hexahidrát ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Thermo Fisher GmbH)
- Kobalt (II)-nitrát-hexahidrát ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Reanal)
- Réz (II)-nitrát-dihidrát ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Reanal)
- Vas(III)-nitrát-nonahidrát ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, VWR Int.)
- Etilén-glikol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, VWR Int.)
- Etanol-amin ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Merck)
- Nátrium-acetát (CH_3COONa , ThermoFisher GmbH)

A mágneses katalizátorok előállításához felhasznált anyagok:

- Palládium (II)-nitrát dihidrát, ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Merck)
- Hidrogén-hexakloro-platinát (H_2PtCl_6 , Reanal)
- Hidrazin-hidrát ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), (Sigma Aldrich)
- Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, VWR Int.)

Hidrogénezéshez felhasznált anyagok:

- 2,4-dinitrotoluol (DNT), ($\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$, Sigma Aldrich)
- Nitrobenzol, ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, Acros Organics)
- Metanol (CH_3OH , VWR Int.)
- Hidrogén (H_2 , Messer) (5.0-ás tisztaságú)

4.2. Előállítási módszerek

Kutatásom során 4 hordozótípussal, összesen 11 katalizátort állítottam elő. Kipróbáltam egy, a kereskedelmi forgalomban kapható mágneses nanoanyagot (CrO_2), melyre szonokémiai módszerrel vittem fel a nemesfémeket. A maghemit és ferrit-hordozós katalizátorokat égetési és szonokémiai módszer kombinálásával szintetizáltam. Módosított koprecipitációs módszerrel amin-funkcionalizált ferrit mágneses katalizátorhordozókat is

előállítottam. A nanorészecskék felülete NH_2 csoportokat tartalmaz, amelyek elősegítik a részecskék vizes közegben való diszpergálhatóságát. A jó diszpergálhatóság kulcsfontosságú tényező a katalitikus folyamatokban, mivel az aggregáció csökkenti a részecskék aktív felületét. Mindemellett a mágneses nanorészecskék könnyen visszanyerhetők a reakcióközeggől külső mágneses tér hatására, ami nagymértékben csökkentheti az üzemeltetési költségeket és a katalizátorvesztéseket az elválasztás során.

A hagyományos oxid illetve C-alapú katalizátorok előállítása során miután leválasztották a katalitikusak aktív fém sóját vagy annak oxidját a hordozó felületére, szükség van inert atmoszférában (nitrogén, argon) hőkezelésre, majd egy aktiválási lépésre (legtöbbször hidrogén gázzal történő redukció), amelynek hatására létrejön az elemi állapotú katalitikusan aktív formája a nemesfémeknek. Mivel ez az utóbbi lépés magas hőmérsékleten ($300\text{--}400^\circ\text{C}$) történik, ezért ez az eljárás mágneses tulajdonságú fémoxidok (magnetit, maghemit, króm-dioxid, ferritek) esetében nem használható, mert azok termikusan nem stabilak ilyen hőmérsékleten. Ebben az esetben alternatív katalizátor előállítási módszert kell alkalmazni. Ideális megoldás lehet a mágneses részecskék felületén szonokémiai úton történő nemesfém leválasztás. Így a nemesfém prekursorok alkoholos oldatában történő ultrahangos kavitációval a ferritrészecskék felületén lévő nemesfém nanorészecskék redukálódnak [125]. Ily módon hatékonyan előállíthatók nemesfémeket tartalmazó mágneses nanorészecskék, amelyek katalitikusan aktívak lehetnek.

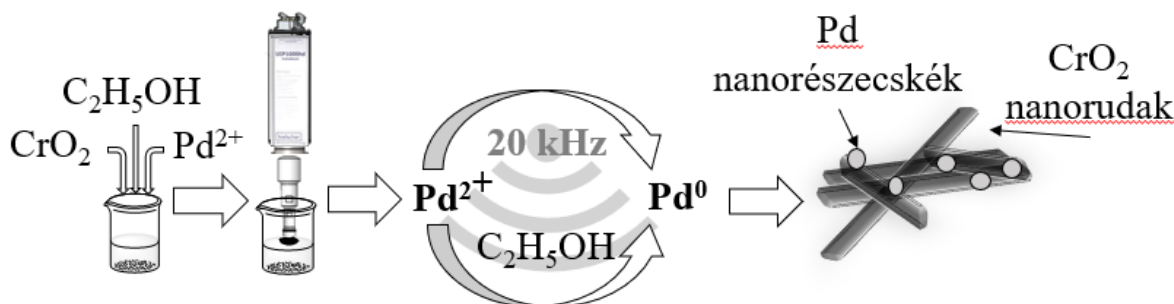
4.2.1. Palládiummal dekorált króm-dioxid nanoszálak előállítása

A CrO_2 hordozó kiválasztását mágneses tulajdonsága, kereskedelmi elérhetősége, valamint katalizátorhordozóként való újszerű alkalmazhatósága indokolta. A MagtrieveTM néven ismert CrO_2 a szakirodalomban elsősorban mágnesesen visszanyerhető oxidálószerként szerepel. Ugyanakkor a rendelkezésemre álló szakirodalmi adatok alapján nem találtam olyan közleményt, amelyben palládium nanorészecskéket CrO_2 nanoszálak felületére, alkoholos közegben végzett szonokémiai redukcióval választottak volna le 2,4-DNT hidrogénezése céljából. A mágnesesen szeparálható Pd/CrO_2 hidrogénező katalizátor előállítása során a palládium nanorészecskéket alkoholos közegből választottam le a CrO_2 nanoszálak felületére Hielscher homogenizátor segítségével. Palládium-nitrát-dihidrát (0,25 g) sőt oldottam 50 ml etanolban, majd 2,00 g króm-dioxidot adtam hozzá (10. ábra), hogy 5 tömeg% Pd/CrO_2 katalizátort állítsak elő. Az 5 tömeg% Pd-tartalom kiindulási, összehasonlító katalizátor-összetételként került kiválasztásra, mivel a DNT hidrogénezésére

vonatkozó szakirodalomban több esetben hasonló nemesfém-tartalmú hordozós katalizátorokat alkalmaztak. A CrO_2 nanoszálakat Hielscher UIP1000hDT nagyhatékonyságú homogenizátorral diszpergáltattam 3 percig (115 W, 19.43 kHz). Az ultrahangos kezelés egyrészt elősegítette a CrO_2 részecskék diszpergálását az alkoholos közegben, másrészt javította a Pd(II) -ionok és a hordozófelület közötti érintkezést. Az alkohol redukáló hatása következtében a Pd(II) -ionok elemi palládiummá redukálódtak, így külön hidrogénatmoszférás, magas hőmérsékletű aktiválási lépésre nem volt szükség.

A közvetlen szonokémiai leválasztás előnye, hogy a Pd-részecskék képződése és rögzülése egy lépésben, közvetlenül a CrO_2 nanoszálak felületén mehet végbe. A fém-oxid felület nukleációs helyeket biztosíthat a redukálódó Pd-részecskék kialakulásához, ami kedvezőbb fém–hordozó érintkezést eredményezhet, mint a külön előállított fémnanorészecskék utólagos fizikai keverése vagy impregnálása. Ez utóbbi esetben a fémrészecskék rögzülése kevésbé kontrollált lehet, ami a katalizátor stabilitását és újrafelhasználhatóságát is kedvezőtlenül befolyásolhatja. Ennek alapján a katalitikusan aktív fázist közvetlenül a hordozó felületén alakítottam ki, szonokémiai módszerrel, alkoholt alkalmazva redukálószerként.

Az ultrahanggal végzett kezelést követően a Pd/ CrO_2 katalizátort mágnes alkalmazásával elválasztottam a folyadékközegtől, majd etanollal többször átmostam, és egy éjszakán keresztül $105\text{ }^\circ\text{C}$ -on szárítószekrényben szárítottam.



10. ábra A palládium nanorészecskék szonokémiai leválasztása króm-dioxid nanoszálak felületére

4.2.2. Maghemit hordozós palládium katalizátor előállítása

A maghemit nanorészecskéket, mint katalizátorhordozót szonokémiai és égetési módszer kombinációjával állítottam elő (11. ábra). Először 3,5 g vas(III)-citrát-hidrátot 20 g polietilén-glikolban diszpergáltattam Hielscher UIP 1000HDT homogenizátor segítségével

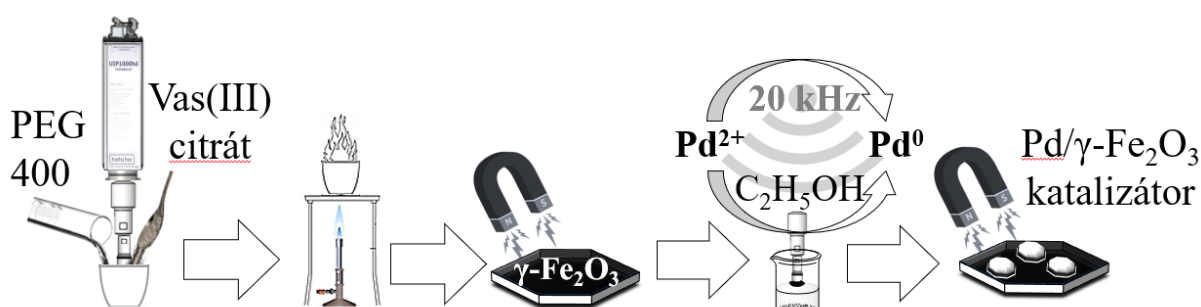
3 percen keresztül. A PEG400 kiválasztását az indokolta, hogy szobahőmérsékleten folyékony, poliol jellegű közeg, amely megfelelő viszkozitása miatt alkalmas a vas-prekursor diszpergálására és az ultrahangos homogenizálásra. Korábbi vizsgálatok alapján a PEG molekulatömege befolyásolhatja a szonokémiai-égetéses úton előállított vas-oxid részecskék méretét és fázisösszetételét [126], ezért jelen munkában a kisebb molekulatömegű PEG400-at alkalmaztam.

A szonokémiai kezelés során fellép az akusztikus kavitáció jelensége. A folyamat lényege, hogy a folyadékokat intenzív ultrahangos hatásnak tesszük ki, ekkor a folyékony közegbe bejutó hanghullámok nagy, illetve alacsony nyomású ciklusokat hoznak létre. A folyadékban létrejövő nyomás csökkenés az oldószer gőznyomásának csökkenését idézi elő, amelynek hatására az elegyben néhány mikrométer átmérőjű gőzbuborékok képződnek. Ezek a buborékok pulzáló növekedést végeznek egészen addig, amíg a folyadék térfogat nagyobb nyomású tartományába jutnak, ahol a nyomásnövekedés hatására összeroppannak. Ezen a ponton („hot spot”) hatalmas energia szabadul fel. A felszabaduló energia hatására a poliol bázisú diszperziós közegben a nitrát sók bomlását követően nagy diszperzitásfokú fém-oxid, valamint fém-hidroxid nanorészecskék alakulnak ki. A PEG 400 alapú diszperzió színe vörösre változott a szintézis során, ami azt jelzi, hogy vas-hidroxid és vas-oxihidroxid kolloid képződött. A szonokémiai kezelést követően a vas-prekursorot tartalmazó diszperzióból a szerves komponenst Bunsen-égővel történő égetéssel távolítottam el. Az égetési lépés célja a PEG400 mennyiségének csökkentése, valamint a vas-oxi-hidroxid jellegű prekursorok vas-oxid fázissá történő átalakítása volt. Ezt követően további 30 perc izzítást alkalmaztam az esetlegesen visszamaradó szénttartalmú maradványok mennyiségének mérséklése érdekében.

A szonokémiai kezeléssel kombinált égetéses módszert laboratóriumi léptékű, gyors előállítási eljárásaként alkalmaztam mágnesesen szeparálható vas-oxid hordozó előállítására. Ugyanakkor a hőmérsékleti profil kevésbé kontrollálható, mint programozott hőkezelés esetén, ezért a kapott fázisösszetételt XRD-vizsgálattal ellenőriztem. A módszert jelen dolgozatban laboratóriumi léptékű szintézismódszerként értelmeztem; nagyobb léptékű alkalmazása külön technológiai optimalizálást igényelne.

A hordozó előállítását követően a maghemit nanorészecskék felületére palládiumot választottam le. Ehhez 0,25 g palládium-nitrátot 50 ml etanolban feloldottam és 2,00 g maghemitet adtam az oldathoz, hogy 5 tömeg% Pd/maghemit katalizátort állítsak elő. A kapott diszperziót nagy hatékonyságú ultrahangos homogenizátorral kezeltem 3 percig.

Ezután a katalizátort neodímium mágnessel eltávolítottam a diszperzióból, etanollal többször átmostam és egy éjszakán át 105 °C-on szárítószekrényben szárítottam. A katalizátor aktív formában van, mivel a palládiumionok a diszperziós közeg (alkohol) hidroxil csoportjainak redukáló hatása miatt elemi részecskékké redukálódtak. Ennek köszönhetően a katalizátornak nincs szüksége más utókezelésre, nem kell hidrogén atmoszférában redukálni, így a katalizátor előállítási eljárása egyszerűsödik.



11. ábra A maghemit hordozós Pd katalizátor előállítási folyamata

4.2.3. Átmenetifém-ferrit hordozós palládium katalizátorok előállítása

A kobalt-, réz- és nikkeltartalmú ferrit nanorészecskéket a maghemit szintéziséhez hasonló módszerrel, kétlépéses eljárással szintetizáltam, amely a fentebb részletezett szonokémiai és égetéses módszerből állt. Az első lépésben a vas (III)-nitrát-nonahidrátot és az megfelelő átmenetifém prekuzort (3. táblázat) feloldottam 20 g polietilén-glikolban, majd az oldatokat 3 percig Hielscher UIP1000 Hdt homogenizátorral diszpergáltattam (130 W, 19 kHz).

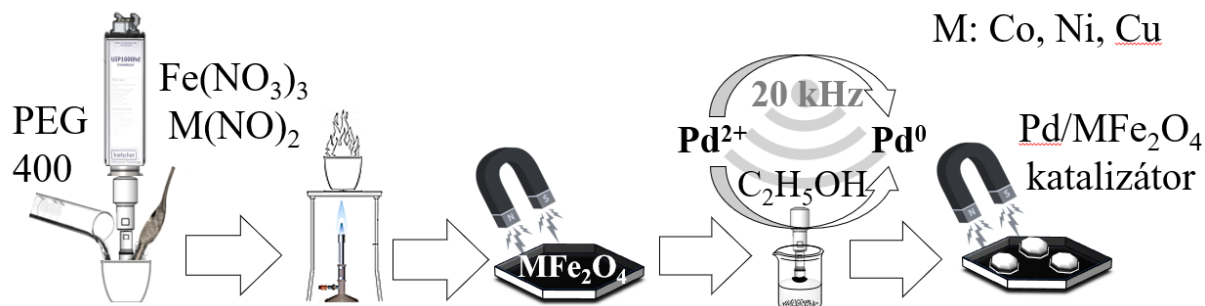
A második lépésben Bunsen-égő lángját használva leégettem a polietilén-glikolt a fém-oxid, illetve a fém-hidroxid felületéről egy kerámia téglában.

3. táblázat: A ferritminták előkészítése során felhasznált reagensek tömege (g)

Katalizátor	Ni(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	Co(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	Cu(NO ₃) ₂ ·2 H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ ·9 H ₂ O	PEG 400
NiFe ₂ O ₄	2,00 g	-	-	5,56 g	20,00 g
CoFe ₂ O ₄	-	2,00 g	-	5,55 g	20,00 g
CuFe ₂ O ₄	-	-	2,00 g	7,23 g	20,00 g

A ferrit-hordozókra 5 tömeg% palládiumot vittem fel. Ez úgy történt, hogy 0,25 g palládium-nitrát-dihidrátot feloldottam 50 ml etanolban, majd az oldathoz 2,00 g ferritet (Ni, Co, vagy Cu-ferrit) is adtam. A diszperziókat Hielscher homogenizátorral kezeltem 3 percig. A diszperziós közeg, mint redukálószer (etanol) hatására a Pd-ionok elemi palládium

részecskékké redukálódtak, ugyanis az alkoholok hatékony redukálószerrek nemesfém nanorészecskék előállítása során. Ezután a mintákat Nd-mágnessel eltávolítottam a folyadékfázisból, etanollal többször ismételve átmostam, majd szárítószekrényben egy éjszakán keresztül 105 °C-on szárítottam. A mágneses ferrit hordozós Pd katalizátorok előállításának lépéseit az 12. ábra szemlélteti.



12. ábra Az átmenetifém-ferrit hordozós palládium katalizátorok előállítása

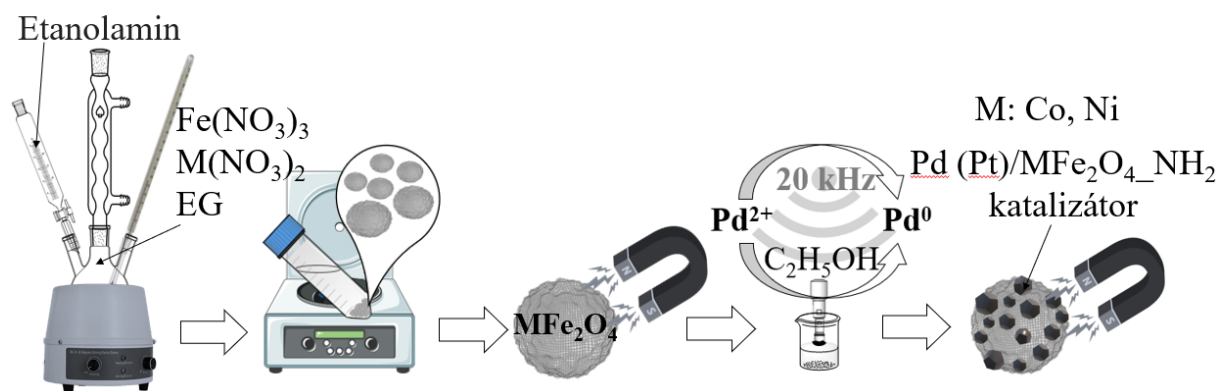
4.2.4. Amin-funkcionalizált átmenetifém-ferrit hordozós katalizátorok szintézise

Az amin-funkcionalizált ferrit mágneses katalizátorhordozókat módosított koprecipitációs módszerrel szintetizáltam (13. ábra). 50 ml etilén-glikolban vas(III)nitrát nonahidrátot és az adott átmeneti fém (Co vagy Ni) nitrát sóját oldottam (4. táblázat). További 100 ml etilén-glikolban 12,30 g (15 mmol) nátrium-acetátot oldottam fel, és háromnyakú lombikban 100 °C-ra melegítettem visszafolyató hűtő alatt, folyamatos kevertetés közben. A fém prekursorok oldatát hozzáadtam a glikolos nátrium-acetát oldathoz, melyhez 35 ml etanol-amint is adtam, majd 12 órán keresztül forraltam reflux alkalmazása mellett. Ezt követően a lehűtött oldatot centrifugálással (4200 rpm, 10 perc) elválasztottam. A szilárd fázist többször desztillált vízzel mostam, majd a mágneses ferritet egy neodímium mágnessel könnyen elválasztottam a vizes fázistól. Végül a ferritet etanollal öblítettem, majd szárítószekrényben 105 °C-on szárítottam.

4. Táblázat: Az amin-funkcionalizált ferritminták előállítása során használt reagensek mennyiségei (g)

Katalizátor	Ni(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	Co(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ ·9 H ₂ O
NiFe ₂ O ₄ _NH ₂	2,91 g	-	8,08 g
CoFe ₂ O ₄ _NH ₂	-	2,91 g	8,08 g

Az amin-funkcionalizált ferritek felületére a palládium és platina nanorészecskéket Hielscher UIP100 Hdt nagyenergiájú homogenizátorral választottam le alkoholos közegből. Első lépésben palládium(II)-nitrátot (0,25 g) oldottam fel etanolban (50 ml), amelyhez hozzáadtam az átmenetifém-ferritet (2,00 g). Az 5,0 tömeg% Pt-tartalmú katalizátor készítése esetén 0,21 g dihidrogén-hexakloro-platinát komplexet oldottam fel 50 ml etanolban és adtam hozzá a 2,00 g átmenetifém-ferritet, illetve 1 ml hidrazin-hidrátot is alkalmaztam. Ezt követően ultrahanggal keltett kavitáció energiáját használtam fel, hogy biztosítsam a redukciós folyamat energiaszükségletét. Ezután a katalizátorokat neodímium mágnessel eltávolítottam a diszperzióból, etanollal többször átmostam és egy éjszakán át 105 °C-on szárítószekrényben szárítottam. A fent leírtak alapján 4,5 tömeg% Pd-t és 0,5 tömeg% Pt-t tartalmazó kétfémes (Pd-Pt) katalizátort is előállítottam.



13. ábra Az amin-funkcionalizált ferrit hordozós katalizátorok előállítása

4.3. Vizsgálati módszerek

Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A mágneses nanorészecskék méretének és morfológiájának vizsgálata nagy felbontású transzmissziós elektronmikroszkóppal (HRTEM, Talos F200X G2 elektronmikroszkóp téremissziós elektronágyúval, X-FEG, gyorsítófeszültség: 20-200 kV) történtek. A képkalkotás és az elektrondiffrakció SmartCam digitális keresőkamerával (Ceta 16 Mpixel, 4k × 4k CMOS kamera) és nagy szögű gyűrűs sötétmező (HAADF) detektorral készült. A TEM méréshez a minták vizsgálata pedig 300 Mesh réz grideken (Ted Pella) történt. A részecskeméret eloszlást HRTEM felvételek alapján, ImageJ szoftver segítségével készítettem.

Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR)

A mágneses nanorészecskék felületén lévő funkciók csoportokat Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával (FTIR) azonosítottam, Bruker Vertex 70 spektroszkóp segítségével. A spektrumokat transzmissziós üzemmódban, $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban vettem fel, 4 cm^{-1} felbontás mellett, 16 s^{-1} pásztázási sebességgel. A mintaelőkészítés KBr pasztillázásával történt, melynek során 10 mg ferrit mintát 250 mg kálium-bromiddal pelletáltam.

Röntgendiffrakció (XRD)

Röntgendiffrakciós mérésekkel történt a kristályos fázisok azonosítása és mennyiségi meghatározása. Az XRD mérések elvégzése Bruker D8 diffraktométert (Cu-K α forrás) berendezéssel történtek párhuzamos sugárgeometriában (Göbel-tükör) Vantec detektorral. A mérés során kapott diffraktogramok alapján a kristályos fázisok azonosítása Bruker DiffracPlus EVA szoftverben történt, ICDD PDF2 (2005) adatbázis felhasználásával, keresés-illesztés módszerével. A mennyiségi összetétel meghatározása Bruker TOPAS4 szoftverrel történt meg Rietveld-finomítás alkalmazásával. Az azonosított fázisok krisztallográfiai adatait az ICSD és az AMCSD adatbázisokból származnak. Az átlagos krisztallitméretet a megfelelő reflexiók félértékszélessége (FWHM) és az illesztett profilok Lorentz-komponensének szélessége alapján határozta meg a szoftver.

CHNS elemanalízis

Az előállított minták széntartalmának meghatározásához Vario Macro típusú CHNS elemanalizátort alkalmaztam. A minták elégetése 99,995 % tisztaságú oxigénatmoszférában történt, az inert atmoszféra 99,995 % tisztaságú hélium (600 ml/perc) volt. A mérés során az égetőcső hőmérséklete $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ volt, redukciós cső $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on üzemelt. A kalibrációhoz standardként fenantrént alkalmaztam (C: 93,538 %; H: 5,629 %; N: 0,179 %; S: 0,453 %). A mintaelőkészítés során 50 mg mintát mértem be ón fóliába. A kiértékeléshez Vario EL szoftvert használtam.

Rezgőmintás magnetométer (VSM)

A nanorészecskék mágneses jellemzése vízhűtéses Weiss típusú elektromágnesen alapuló rezgőmintás magnetométer rendszerrel történt, amely műszernek a megtervezése és

megépítése a Debreceni Egyetemen valósult meg. A mintaelőkészítés során a mérésekhez 20 mg pormintából készültek a pelletek. A mágnesezettség (M) a mágneses tér (H) függvényében lett mérve 795775 A/m térerősségig szobahőmérsékleten.

Fajlagos felület meghatározás

A katalizátorok fajlagos felületének (SSA, m²/g) meghatározása nitrogén adszorpciós-deszorpciós mérések révén történt Micromeritics ASAP 2020 típusú szorptométerrel. A nitrogénadszorpciós izotermákat 77 K-en, a nitrogén forráspontján rögzítették. A fajlagos felület meghatározására a Brunauer-Emmett-Teller (BET) módszer szolgált.

Induktív csatolású plazma-optikai emissziós spektroszkópia (ICP-OES)

A mágneses katalizátorok fémtartalmát Varian 720 ES induktív csatolású optikai emissziós spektrométerrel vizsgáltam. A kalibrálást a Merck Certipur ICP multielemes és Sigma-Aldrich „Transition metal mix 3” standard felhasználásával végeztem. A mérésekhez a minták előkészítése egy 900 °C-os hőkezeléssel kezdődött, majd az égetési maradékot királyvízben (3:1 arányú sósav és salétromsav elegyében) oldottam fel 200 °C-on. A mérések 3 különböző hullámhosszon történtek a spektrális zavarások kiszűrése érdekében.

Gázkromatográfia (GC)

A hidrogénezési tesztek során vételezett minták kvantitatív elemzését Agilent 7890A gázkromatográfjal végeztem, Agilent 5975C tömegszelektív detektorral összekapcsolva. A mérések során egy Restek Rxi-1MS oszlopot használtam (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Három analitikai standardot, a 2,4-dinitrotoluolt, a 2,4-toluilén-diamint és a 2-metil-5-nitroanilint használtam a minták elemzéséhez. A befecskendezett minta térfogata 1 µl volt és 200:1 arányú splitet (hígítást) használtam. Héliumot használtam vivőgázként állandó 2,28 ml/perc áramlási sebesség mellett.

4.4. Katalitikus hidrogénezés

A katalitikus hidrogénezési eljárás egy Büchi Uster Picoclave típusú reaktorban (14. ábra) történt. A dinitrotoluol hidrogénezését minden esetben metanolos oldatban végeztem négy különböző hőmérsékleten (30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C), amit egy hűtő-fűtő Julabo termosztát melegített fel a megfelelő hőmérsékletre (14. ábra h). A metanol oldószerként szolgált, biztosítva a 2,4-DNT megfelelő oldhatóságát és a reakcióelegy homogenitását.

Minden kísérletet 20 bar hidrogénnyomáson végeztem. A hidrogénellátás egy 200 bar nyomású gázpalackból történt, a nyomás szabályozás egy digitális szabályzóegységgel (14. ábra c) valósult meg, amely nyomástúllépés esetén kinyitja a mágnesszelepet (14. ábra d) és hidrogént enged ki, amennyiben alacsonyabb a mért nyomás, mint a beprogramozott érték úgy szintén mágnesszelep (14. ábra e) nyitásával gázt enged a reaktorba a kívánt nyomásérték eléréséig. A rendszer biztonságos üzemeltetését az 50 bar nyomásra kalibrált rugós szelep, továbbá egy hasadótárcsás biztonsági szelep biztosítja. A reakció követése folyamatos mintavételezéssel valósult meg, mivel a konstrukció lehetővé teszi a nyomás alatti mintavételezést (14. ábra f). A hidrogéngáz hatékony diszpergálását a folyadékközegben mágneskuplungos keverőmotor biztosítja, amely 1000/perc fordulatszámmal üzemeltethető (14. ábra g). A gázbeszívó csatornával ellátott keverőszár hatékony hidrogén beoldódást tesz lehetővé.

A hidrogénezéshez használt DNT-oldat 0,05 mol/L koncentrációjú volt, melyhez 0,1 g por formájú katalizátort adtam. Az elegyet (150 ml) a reaktor rozsdamentes acél edényébe töltöttem. A mérések során a reaktorból adott időközönként (5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80, 120, 180, 240 perc) 1 ml mintát vettem, melyhez 5 µl nitrobenzol standardot adtam. Valamennyi katalitikus mérés azonos metanolos közegben, azonos DNT-koncentráció, katalizátormennyiség, hidrogénnyomás és keverési körülmények mellett történt, ezért a katalizátorok egymáshoz viszonyított teljesítménye összehasonlítható. A minták összetételét gázkromatográfia segítségével határoztam meg. A mérés segítségével meghatároztam a DNT konverzióját, illetve a keletkezett TDA koncentrációját. A termékek és melléktermékek azonosítását és mennyiségük meghatározását standard minták segítségével valósítottam meg. A katalitikus vizsgálatok során nemesfémmentes hordozókontrollokat is végeztem annak megállapítására, hogy a mágneses hordozók önmagukban milyen mértékben járulnak hozzá a 2,4-DNT átalakulásához és a TDA képződéséhez.

A katalizátorok stabilitása érdekében elengedhetetlen követelmény az erős fém és hordozó közötti kölcsönhatás, ennek érdekében újrafelhasználási tesztekét végeztem. A használt katalizátorokat regenerálás nélkül teszteltem négy cikluson keresztül 60 °C-on és 20 bar hidrogénnyomáson. Minden reakcióciklus után a katalizátort külső mágnes segítségével választottam el a reakcióelegytől, majd metanollal mostam a visszamaradó szerves komponensek eltávolítása céljából. Ezt követően a katalizátort külön kémiai vagy termikus regenerálás, illetve ismételt redukciós aktiválás nélkül használtam fel a következő reakcióciklusban.

A katalizátorok aktivitását a DNT konverziójának (X%) kiszámításával határoztam meg a következő egyenlet szerint:

$$X \% = \frac{\text{elreagált } n_{DNT}}{\text{kezdeti } n_{DNT}} \cdot 100 \quad (1)$$

A katalizátorok TDA-hozamát (Y%) az alábbiak alapján számítottam:

$$Y \% = \frac{n_{\text{képződött TDA}}}{n_{\text{elméleti TDA}}} \cdot 100 \quad (2)$$

ahol a n_{TDA} és az n_{DNT} a vegyületek moláris mennyiségei.

A katalizátorok szelektivitását (S%) a DNT konverzió és a TDA hozam felhasználásával számítottam ki:

$$S \% = \frac{Y}{X} \cdot 100 \quad (3)$$



14. ábra: A kutatómunka során használt reaktorrendszer részei: a) áramlásszabályzó, b) reaktor, c) nyomásszabályzó, d), e) mágnes-szelepek f) mintavételező pont, g) keverő, h) hőmérséklet szabályzó

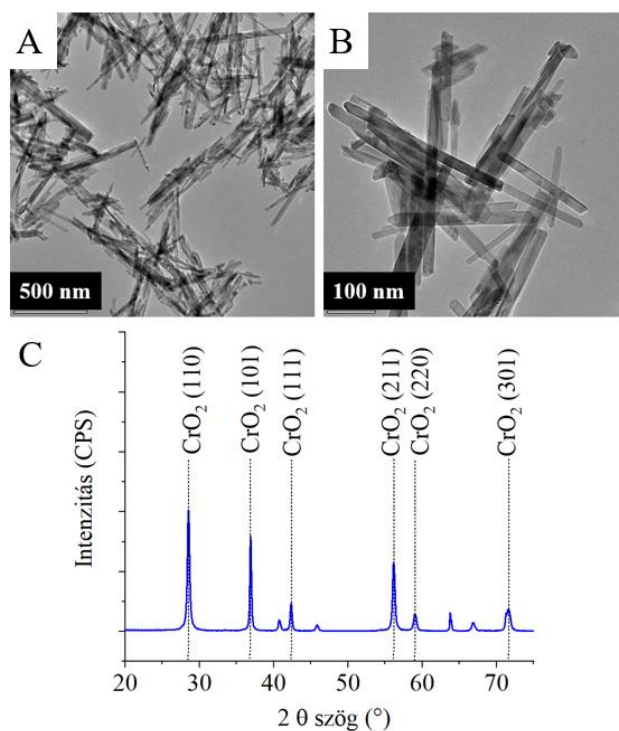
5. Eredmények és értékelésük

5.1. A Pd/CrO₂ katalizátor jellemzése

A munkám elején előkísérletként króm-dioxid hordozóra vittem fel 5 tömeg % palládiumot. A CrO₂, más néven Magtrieve™, kiválasztását ferromágneses tulajdonsága, kereskedelmi elérhetősége és egyszerű mágneses szeparálhatósága indokolta. A Pd/CrO₂ rendszer kiindulási modellkatalizátorként szolgált a mágneses oxid hordozóra szonokémiai úton leválasztott palládiumrészecskék katalitikus alkalmazhatóságának vizsgálatához a DNT folyadékfázisú hidrogénezésében. Ez a fejezet ennek a kiinduló katalizátorrendszernek a szerkezeti, mágneses és katalitikus jellemzését mutatja be.

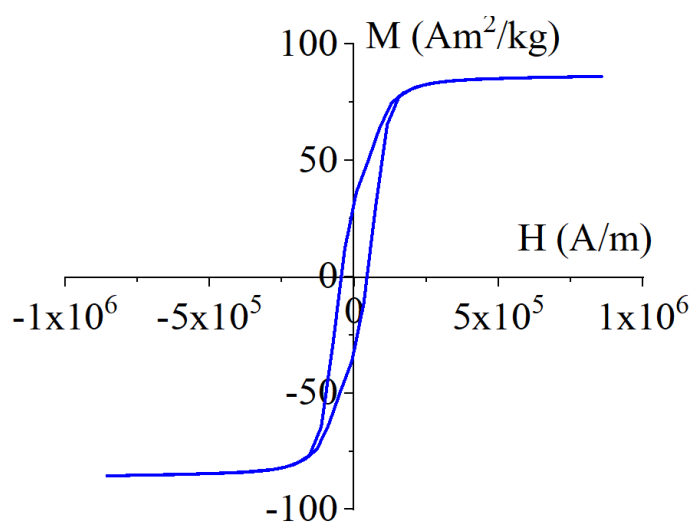
5.1.1. A CrO₂ hordozó jellemzése

A CrO₂ hordozó TEM felvételein megfigyelhető a króm-dioxid nanoszálak szerkezete és megállapítható, hogy átmérőjük 6 és 60 nm között, míg hosszuk tág határokon belül változik, 60 nm és 870 nm hosszúságú részecskék is mérhetők a mintában (15. ábra A és B). Az XRD eredmények alapján (15. ábra C) a CrO₂ fázisra jellemző reflexiók azonosíthatók a (110) 28,7°, (101) 36,9°, (111) 42,4°, (211) 56,2°, (220) 59,1° és (301) 71,7° 2 θ szögeknél a diffraktogramon (JCPDS 84-1819).



15. ábra A CrO₂ hordozó TEM felvételei (A, B) és a megfelelő XRD eredmények (C)

A CrO₂ minta mágnesezési görbét 30 °C hőmérsékleten mértem rezgőminta magnetométerrel (VSM). A telítési mágneszettség (M_s) értéke 86 Am²/kg, a remanens mágneszettség (M_r) értéke 32,2 Am²/kg volt, ami a 16. ábrán látható. A mágnesezési görbe jól meghatározott, a mágneses anizotrópia következtében kiszélesedett hiszterézis hurkot mutat, amelynek koercitivitása H_c = 4,65×10⁴ A/m. A viszonylag nagy koercitív erő arra utal, hogy a doménfalak erősen rögzítettek, és a minta kemény ferromágneses viselkedést mutat. A mért mágneses paraméterek jó egyezést mutatnak az irodalomban közölt CrO₂ por minták adataival, amelyben a telítési mágneszettség M_s = 81,8 Am²/kg, míg a koercitív erő H_c = 4,72×10⁴ A/m volt[127].



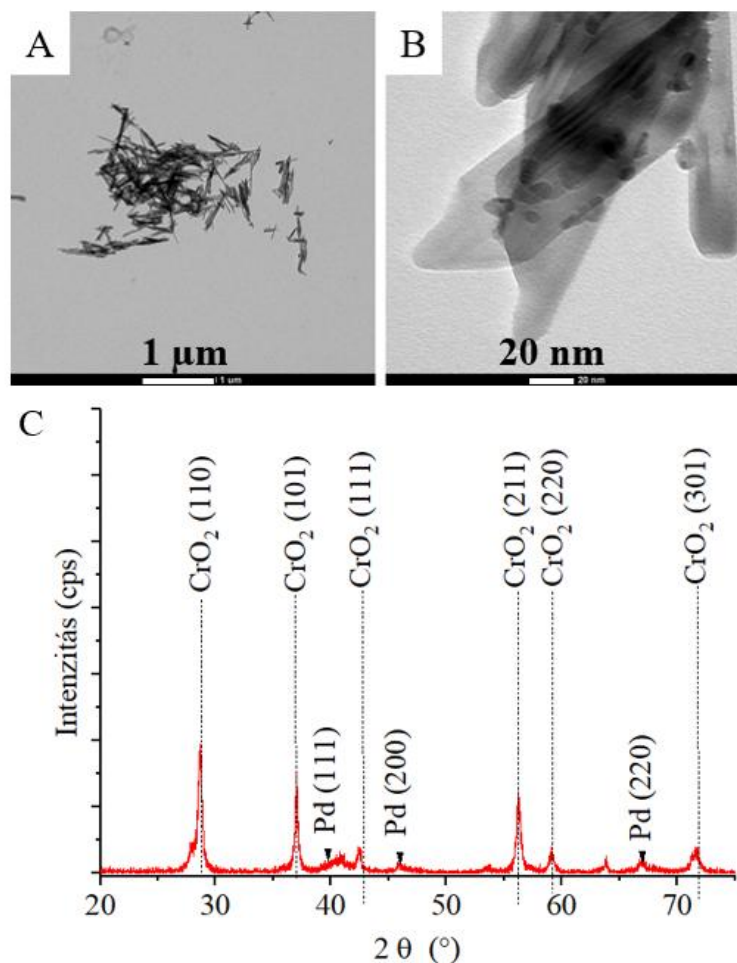
16. ábra A CrO₂ minta mágneszettségi görbéje

5.1.2. A CrO₂ hordozós palládium katalizátor jellemzése

Az elméleti 5 tömeg% Pd-tartalmú CrO₂ hordozós katalizátorról készült HRTEM felvételek a 17. A-B ábrán láthatóak. A Pd/CrO₂ katalizátor esetében a palládium nanorészecskék a CrO₂ nanoszálak felületén helyezkedtek el és részecskeméretük 6-20 nm tartományon belül volt.

Az elemi palládium jelenlétét XRD mérésekkel igazoltam. A Pd/CrO₂ katalizátor diffraktogramján (17. C ábra) 40,2° (111), 46,1° (200) és 66,9° (220) 2 θ szögeknél voltak láthatók azok a reflexiók, amelyek az elemi palládium jelenlétét támasztják alá (JCPDS 046–1043). Az XRD eredmények igazolták az alkoholos közegben elvégzett szonokémiai aktiválás hatékonyságát, mivel a palládium elemi formában található meg a mágneses

katalizátorhordozón. Az XRD eredmények alapján (Scherrer egyenlet) a Pd nanorészecskék átlagos mérete $5,6 \pm 2$ nm volt.



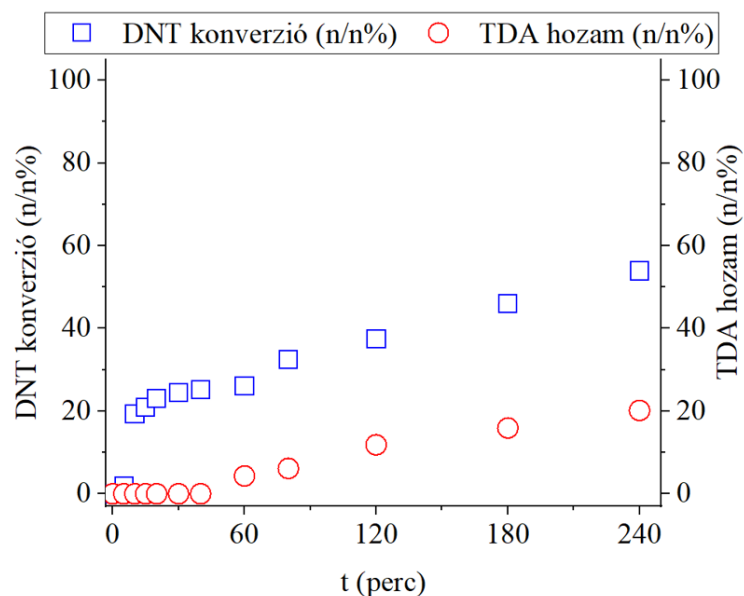
17. ábra A Pd/CrO₂ katalizátor TEM felvételei (A, B) és a megfelelő XRD eredmények (C)

A Pd/CrO₂ katalizátor nem rendelkezik nagy fajlagos felülettel, a nitrogénadszorpció BET mérés alapján meghatározott értéke 31,54 m²/g.

5.1.3. A Pd/CrO₂ katalizátor katalitikus eredményei

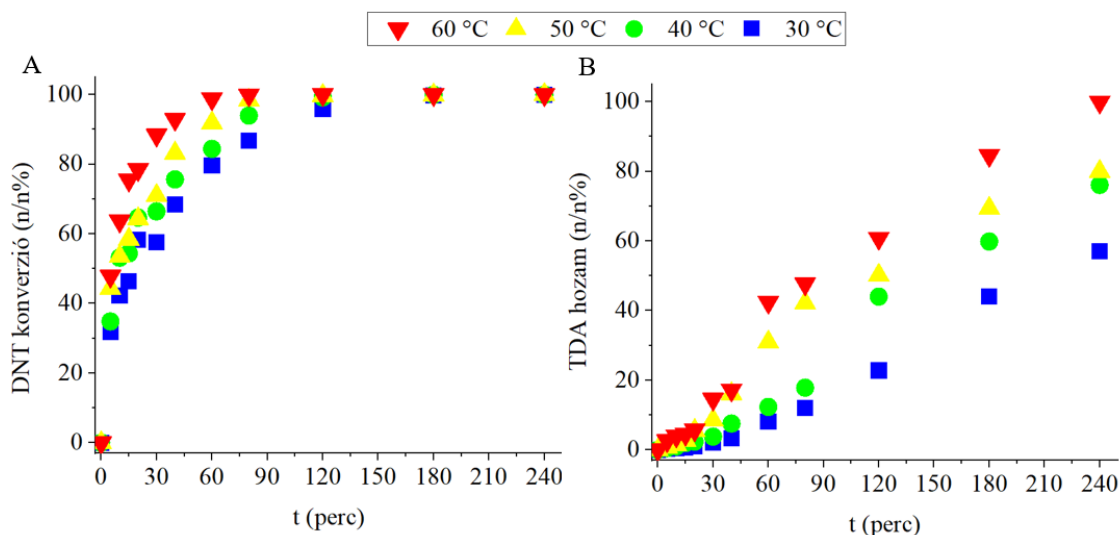
A katalitikus tesztek megelőzően, vizsgáltam azt, hogy a nemesfémeket nem tartalmazó króm-dioxid hordozó rendelkezik-e katalitikus hatással a DNT hidrogénezése során (18. ábra). A reakciókat 20 bar hidrogénnyomás biztosításával, 60 °C hőmérsékleten vizsgáltam. A CrO₂ hordozó önmagában is mutatott katalitikus aktivitást, ugyanis 53,9 n/n% DNT konverzió mellett 20,1 n/n% TDA hozamot mértem 240 perc hidrogénezést követően. Az alacsony DNT konverzió és TDA hozam alapján megállapítható, hogy a CrO₂ nanoszálak

nem eléggé aktívak a toluol-diamin szintézise során, ezért indokolt volt nemesfém (Pd) részecskék leválasztása azok felületére. A kapott eredmények alapján a CrO_2 a vizsgált körülmények között nem tekinthető teljesen inert hordozónak. A jelenség feltehetően a CrO_2 felületi redox- és adszorpciós tulajdonságaival függ össze.



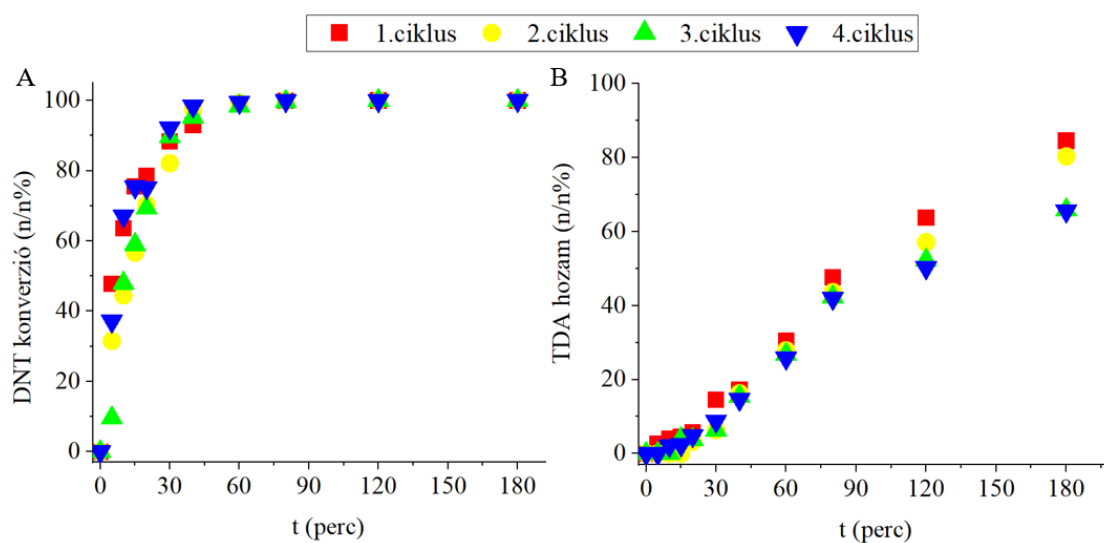
18. ábra A CrO_2 hordozó DNT konverziója és TDA hozama a hidrogénezési idő függvényében

A palládium jelenléte a króm-dioxid hordozón az elvárásoknak megfelelően jelentős katalitikus aktivitást eredményezett (19. ábra). A Pd/CrO_2 katalizátor alkalmazásával a konverziós eredmények alapján megállapítható, hogy a hőmérséklet csökkentésével a reakció lassult, azonban a DNT átalakulása minden vizsgált hőmérsékleten jelentős volt (19. A ábra). A Pd/CrO_2 katalizátor 60 °C-on és 20 bar hidrogénnyomáson 80 perc reakcióidő után a DNT teljes mennyiségét átalakította, ekkor a dinitro-toluol már nem volt kimutatható a levett mintában. A TDA-hozam esetében ugyanakkor jelentős különbség volt megfigyelhető a hőmérséklet függvényében (19. B ábra). A TDA-hozam értékelésekor a 240 perces reakcióidőhöz tartozó végponti értékeket hasonlítottam össze; ennek alapján a maximális TDA-hozam 60 °C-on 99,9 n/n% volt, míg 30 °C-on csupán 57 n/n%-os hozamot ért el a katalizátor. A főtermék, azaz a TDA mellett két részlegesen hidrogénezett köztiterméket, a 4-amino-2-nitrotoluolt (4A2NT) és a 2-amino-4-nitrotoluolt (2A4NT) azonosítottam a hidrogénezés során. A Pd/CrO_2 katalizátor alkalmazásával ezek a részlegesen hidrogénezett vegyületek négy órás katalitikus hidrogénezés után is kimutathatók voltak kis mennyiségben.



19. ábra A DNT konverzió (A) és TDA hozam (B) változása a hidrogénezési idők függvényében különböző hőmérsékleten a Pd/CrO₂ katalizátor alkalmazásával

A Pd/CrO₂ katalizátor stabilitását négy egymást követő reakcióciklusban vizsgáltam 60 °C-on és 20 bar hidrogénnyomáson. A ciklusok között a katalizátort mágnesesen elválasztottam, metanollal mostam, majd regenerálás nélkül használtam fel újra. Az összehasonlítás alapjául a 240 perces reakcióidőhöz tartozó végponti értékeket vettem figyelembe. Ezek alapján a DNT-konverzió a négy ciklus során stabil maradt, és 240 perc után minden esetben 99 n/n% feletti értéket mutatott (20. A ábra). Ezzel szemben a TDA-hozam jelentősen csökkent: az első ciklusban mért 89 n/n%-ról a negyedik ciklus végére 65,5 n/n%-ra esett vissza (20. B ábra).



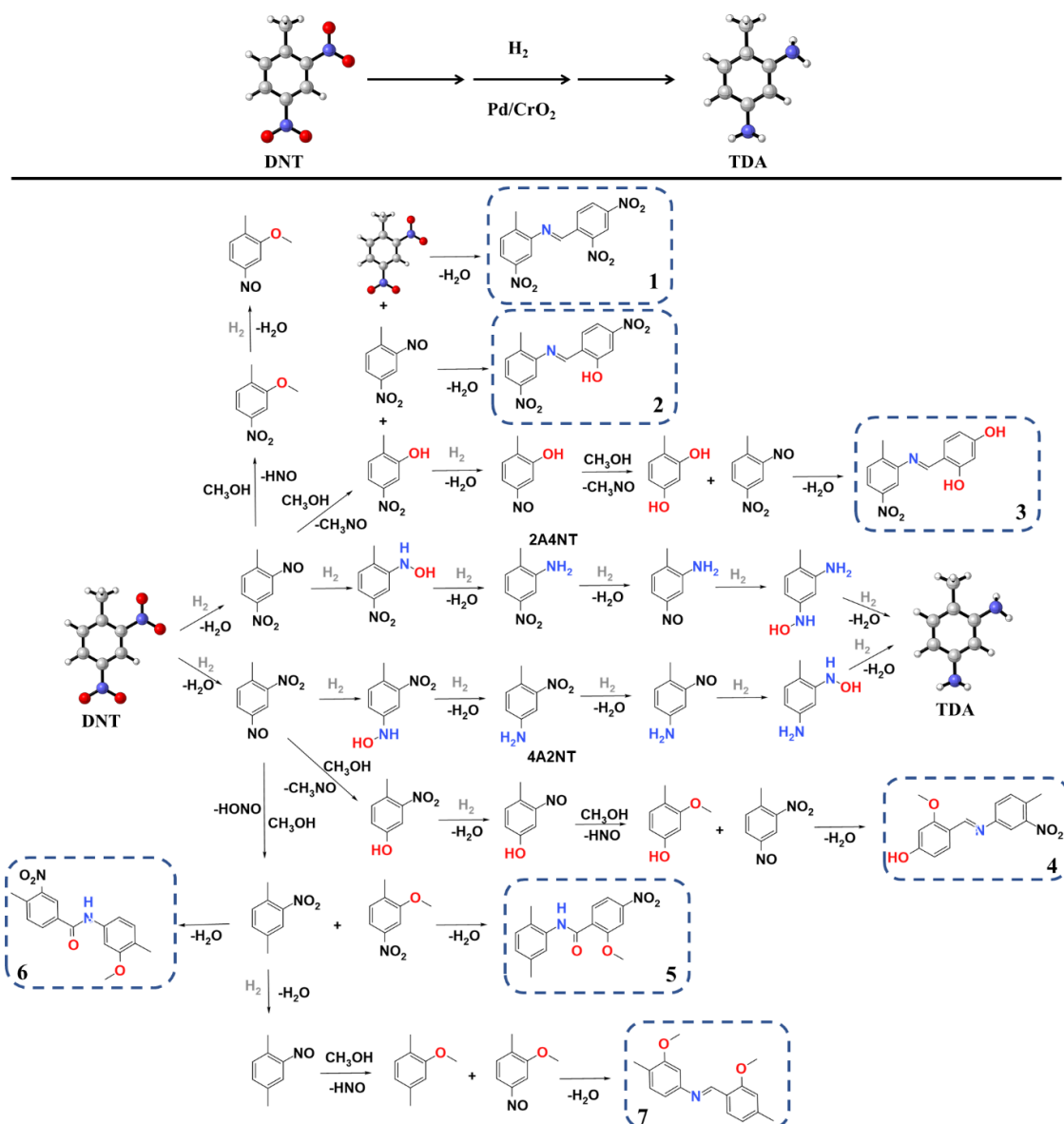
20. ábra A DNT konverzió (A) és a TDA hozam (B) változása a hidrogénezési idő függvényében a Pd/CrO₂ katalizátor újrafelhasználási tesztjei során

A gyakorlati nemesfém-tartalom meghatározása ICP-OES mérésekkel történt. A Pd/CrO₂ katalizátor kezdeti palládium-tartalma 4,52 m/m%-os volt. A fémvesztés mértékének vizsgálata céljából a katalizátor négy reakcióciklust követően újbóli elemzésre került, amely során a Pd-tartalom 3,40 m/m%-ra csökkent. A detektált Pd-veszteség szignifikánsnak tekinthető, ami arra utal, hogy a fémstabilitás növelése további kutatási és fejlesztési vizsgálatokat igényel. A Pd-veszteség alapján megállapítható, hogy bár a palládium sikeresen leválasztható volt a CrO₂ felületére, a fém–hordozó kapcsolat hosszú távú stabilitása korlátozott volt, ami hozzájárulhatott a TDA-hozam újrafelhasználási ciklusok során megfigyelt csökkenéséhez.

A reakcióelegyet gázkromatográfiás-tömegspektrometriás vizsgálatnak vettem alá a hidrogénezés során képződő köztitermékek és melléktermékek azonosítása céljából. A lehetséges szerkezeteket az MS spektrumok alapján, a NIST Mass Spectral Library segítségével rendeltem hozzá. Standard vegyületek hiányában azonban egyes melléktermékek azonosítása csak valószínűsített szerkezeti hozzárendelésként értelmezhető, ezért a 21. ábrán bemutatott mellékreakciók lehetséges reakcióútvonalakként kezelendők. A TDA szintézise hat egymást követő hidrogénezési lépésen keresztül megy végbe. Első lépésben nitrozo-nitrotoluol képződik, amely tovább alakul hidrogénezés útján hidroxilamin-nitrotoluollá. A következő lépésben alakul ki a részlegesen hidrogénezett köztitermékek, a 2A4NT vagy a 4A2NT valamelyike, attól függően, hogy melyik funkciós csoporton következik be a hidrogén belépése. Majd a másik nitro-csoport is hidrogéneződik, végül eljutunk a főtermékig. Ezek az eredmények összhangban állnak Neri és munkatársai által leírt eredményekkel, akik a DNT Pd/C katalizátoron történő hidrogénezése során kimutatták a nitrozo- és hidroxil-amin vegyületek jelenlétét. Esetükben a két fent említett vegyület tovább reagálva 2,2-dinitro-4,4-azoxitoluolt (DNAT) eredményezett [37][36].

A két félig hidrogénezett intermediér (4A2NT és 2A4NT) mellett további melléktermékeket is kimutattam. A GC-MS mérések eredményeire támaszkodva javaslatot tettem egy olyan reakciómechanizmusra, amely a TDA képződése során észlelt (GC-MS mérések alapján észlelt) melléktermékek képződését írja le (21. ábra **2-4**), továbbá jelöli azokat a lehetséges melléktermékeket (21. ábra **1** és **5-7**) is, amelyek a reakció során képződhetnek. Kondenzációs reakció útján (*E*)-1-(2,4-dinitrofenil)-*N*-(2-metil-5-nitrofenil)metánimin keletkezhet a 2,4-DNT molekulából vízkilépést követően (21. ábra **1**). Másik kondenzált termék kimutatható volt a mintában, a 2-[(*E*)-[(2-metil-5-nitrofenil)imino]metil]-5-nitrofenol, amely vízkilépéssel alakult ki (21. ábra **2**). A 4-metilbenzol-1,3-diol és a 2-

nitrozó-4-nitrotoluol között lejátszódó reakció 4-[(*E*)-[(2-metil-5-nitrofenil)imino]metil]benzol-1,3-diol képződését eredményezte (21. ábra 3). A 2-nitro-4-nitrozotoluol reagált a 2-metoxi-4-metilfenollal, ennek következtében 3-metoxi-4-[(*E*)-[(4-metil-3-nitrofenil)imino]metil]fenol keletkezett (21. ábra 4). Két sztereoizomer, az *N*-(2,5-dimetilfenil)-2-metoxi-4-nitrobenzilamid és az *N*-(3-metoxi-4-metilfenil)-4-metil-3-nitrobenzilamid képződése is bekövetkezhet az 1,4-dimetil-2-nitrobenzol és a 2-metoxi-1-metil-4-nitrobenzol reakciója során (21. ábra: 5 és 6). Továbbá az (*E*)-1-(2-metoxi-4-metilfenil)-*N*-(3-metoxi-4-metilfenil)metánimin melléktermék több lépésben is képződhet (21. ábra 7).



21. ábra A 2,4-DNT hidrogénezésének lehetséges mechanizmusa 2,4-TDA előállítására Pd/CrO₂ katalizátorral. A reakcióutak a mérések során észlelt vagy feltételezett specifikus melléktermékek (szaggatott keretek) képződését ábrázolják

5.1.4. A Pd/CrO₂ katalizátor eredményeinek összefoglalása

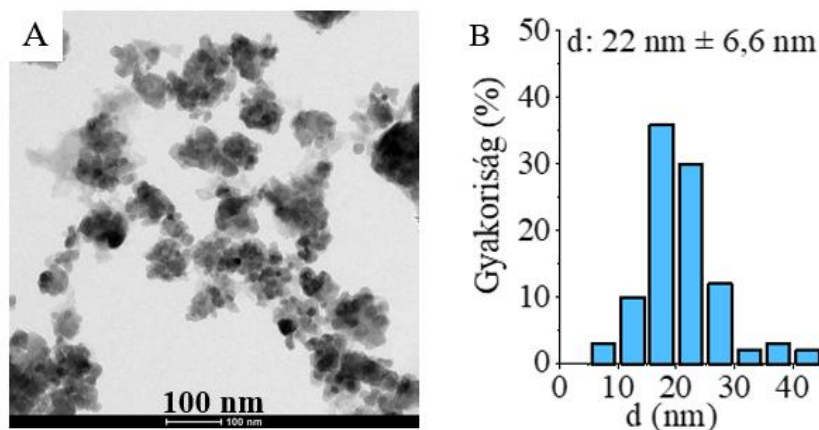
- Az XRD eredmények alapján a CrO₂ hordozós katalizátoron elemi állapotú palládium részecskék találhatók, melyek mérete meglehetősen kicsi, $5,6 \pm 2$ nm volt.
- Az eredmények alapján a CrO₂ hordozó önálló katalitikus aktivitást is mutatott, mivel 53,9 n/n% DNT konverzió mellett 20,1 n/n% TDA hozamot eredményezett. A hordozó aktivitása jelentősen elmarad a nemesfémrel módosított katalizátortól.
- A Pd/CrO₂ katalizátor DNT hidrogénezése során teljes konverziót mutatott. A reakcióhőmérséklet csökkentésének hatására azonban a TDA hozama szignifikánsan visszaesett: míg 60 °C-on 99,9 n/n%, addig 30 °C-on mindössze 57 n/n% TDA hozamot eredményezett.
- A katalizátor stabilitásának vizsgálata regenerálás nélküli, négy egymást követő reakcióciklus során történt (60 °C, 20 bar H₂). A DNT-konverzió ez idő alatt stabilan 99 n/n% felett maradt, azonban a TDA hozam 89 n/n%-ról 65,5 n/n%-ra csökkent, ami a katalizátor aktivitásának fokozatos csökkenésére utal.
- A TDA hozam csökkenése részben az aktív fázis (Pd) veszteségével magyarázható, mivel az ICP-OES mérések alapján a Pd-tartalom 4,52 m/m%-ról 3,40 m/m%-ra csökkent. Ez arra utal, hogy bár a palládium sikeresen leválasztható volt a CrO₂ felületére, a fém–hordozó kapcsolat hosszú távú stabilitása korlátozott volt.
- Az eredményekből kiderült, hogy a Pd/CrO₂ katalizátor aktív DNT katalitikus hidrogénezésében, annak ellenére, hogy nem volt nagy fajlagos felülete a katalizátornak (31,54 m²/g), a reaktánsmolekulák könnyen hozzáfértek a nemesfémhez azon kemisorbeálódni tudtak. Azonban a hőmérséklet csökkentésével az aktivitás is csökken, illetve az egymást követő ciklusokban is jelentősen csökkent a katalizátor aktivitása.
- Ezen eredményeket International Journal of Molecular Sciences című folyóiratban publikáltam [128].

5.2. A Pd/maghemit katalizátor jellemzése

A Pd/CrO₂ katalizátor vizsgálata igazolta, hogy a mágnesesen szeparálható oxid hordozóra szonokémiai úton leválasztott palládiumrészecskék alkalmasak lehetnek a DNT folyadékfázisú hidrogénezésére. Ugyanakkor az újrafelhasználási eredmények és a kimutatott palládiumvesztés alapján indokoltta vált egy saját előállítású, vas-oxid alapú mágneses hordozó vizsgálata is. Ezért a kutatás következő lépéseként maghemitet (γ -Fe₂O₃) állítottam elő, amelyre 5 tömeg% palládiumot vittem fel. A maghemit kiválasztását mágneses szeparálhatósága, vas-oxid alapú összetétele és katalizátorhordozóként való alkalmazhatósága indokolta. A Pd/maghemit rendszerrel azt vizsgáltam, hogy egy saját előállítású, vas-oxid alapú mágneses hordozó alkalmazása kedvezőbb katalitikus viselkedést és jobb újrafelhasználhatóságot eredményez-e a CrO₂ kiinduló rendszerhez képest.

5.2.1. A maghemit hordozó jellemzése

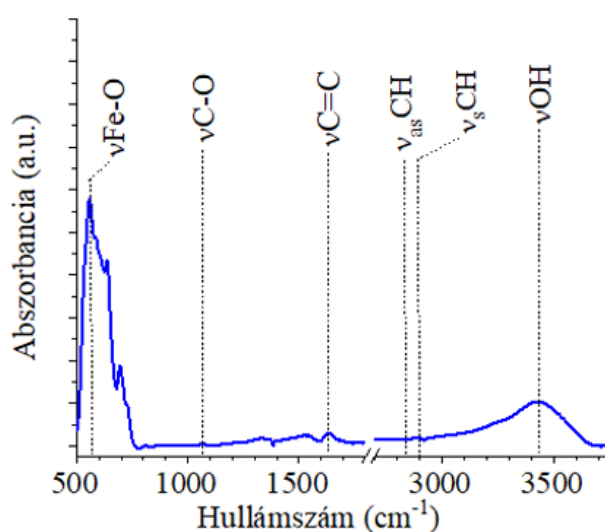
A mágneses katalizátor hordozót TEM felvételen jól láthatóak a γ -Fe₂O₃ nanorészecskék (22. A ábra). A maghemit nanopor nagymértékben diszpergált, mivel az átlagos részecskeméret $22,0 \pm 6,6$ nm (22. B ábra).



22. ábra A maghemit mintáról készült HRTEM felvétel (A) és a hozzá tartozó méreteloszlás (B)

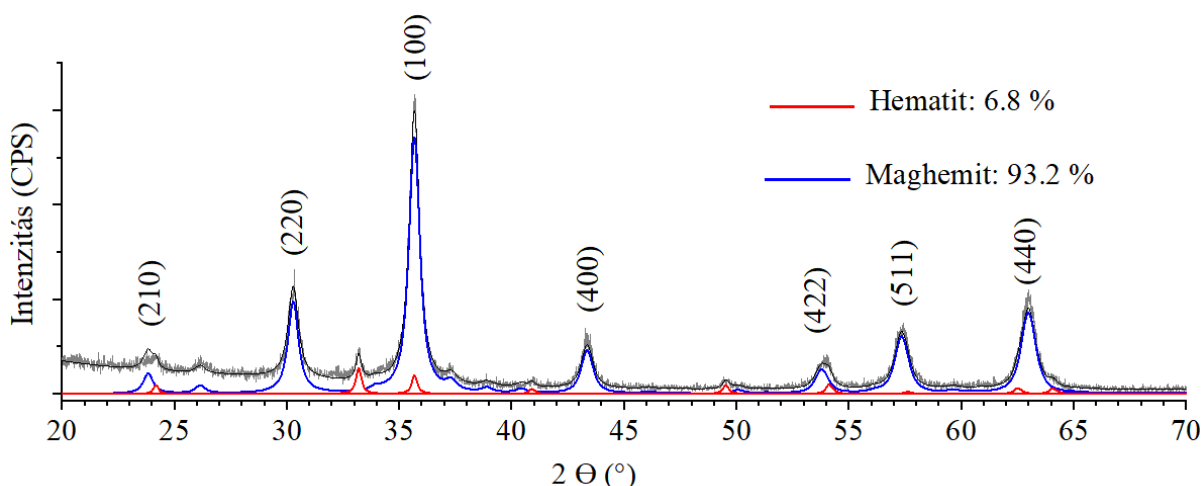
Az IR színeképen nagy intenzitású elnyelési sáv jelenik meg 580 cm⁻¹ hullámszámnál, amely összefüggésbe hozható a fém-oxigén (ν Fe-O) nyújtás (vegyértékrezgés) rezgésmódjával (23. ábra). Az FTIR eredmények azt mutatják, hogy a nanopor szén is tartalmaz. A spektrumon megfigyelhető C=C kötések 1631 cm⁻¹ hullámszámnál mutatnak elnyelést, melyek megjelenése azzal magyarázható, hogy a diszperziós közegként

alkalmazott polietilén-glikol nem égett el teljes egészében és annak bomlásából kis mennyiségű szén maradt vissza a mintában. A szén jelenlétét megerősítették a 2892 és 2835 cm^{-1} -nél található sávok, amelyek a CH_2 csoport C-H kötéseinek szimmetrikus és aszimmetrikus vegyértékrezgéseként azonosíthatók. A pontos széntartalmat CHNS elemanalízissel mértem, melynek eredménye, hogy a minta 2,83 tömeg% szenet tartalmaz. A kimutatott 2,83 m/m% széntartalom a PEG400 nem teljes égéséből származó felületi szénmaradványként értelmezhető. A részecskék felületén jelen lévő vékony széntartalmú réteg a TEM-felvételeken is megfigyelhető volt, jelenlétét pedig az FTIR- és CHNS-vizsgálatok is alátámasztották. Ugyanakkor a széntartalmú maradvány befolyásolhatja a hordozó felületi tulajdonságait, a diszpergálhatóságot és a Pd-részecskék rögzülését. Amennyiben a széntartalmú maradvány részben módosítja a maghemit hozzáférhető oxidfelületét, a Pd-részecskék egy része nem közvetlenül az oxidfelülettel, hanem széntartalmú köztes rétegen keresztül kerülhet kapcsolatba a hordozóval. Ez befolyásolhatja a Pd–maghemit közötti fém–oxid kölcsönhatás erősségét, valamint a felületi adszorpciós folyamatokat is. Ennek alapján a szén jelenléte nem feltétlenül jelent önmagában problémát, de a katalizátor szerkezeti és felületkémi tulajdonságait módosító tényezőként figyelembe kell venni. A szénmaradvány eltávolítása termikus oxidációval lenne lehetséges, azonban magasabb hőmérsékleten a maghemit hematitá alakulhat, emellett részecskenyövelkedés, fajlagosfelület-csökkenés és a mágneses tulajdonságok romlása is bekövetkezhet. Ezért külön termikus oxidációs utókezelést nem alkalmaztam, annak hatása csak további célzott optimalizálással lenne értékelhető.



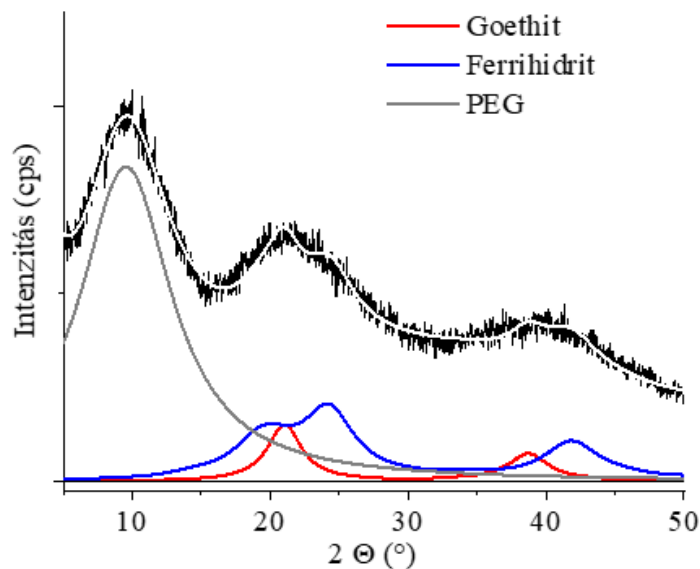
23. ábra A maghemit minta FTIR spektruma

A maghemit alapú katalizátor hordozóban a kristályos fázisok típusai és a különböző oxidok mennyisége XRD mérés segítségével lettek meghatározva (24. ábra). A mágneses nanopor a maghemit fázis (93,2 %) mellett hematitot is tartalmazott (6,8 tömeg%). A maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) fázisra jellemző reflexiók azonosíthatók a (210) $24,1^\circ$, (220) $30,3^\circ$, (100) $35,7^\circ$, (400) $43,3^\circ$, (422) 54° , (511) $57,3^\circ$ és (440) 63° 2θ szögeknél a diffraktogramon.



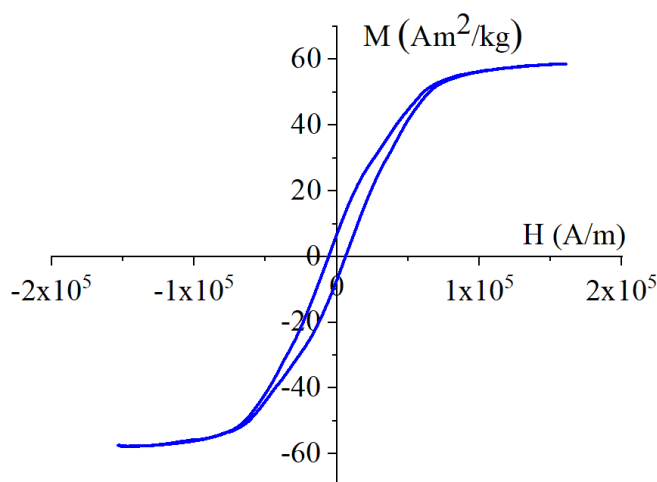
24. ábra A maghemit katalizátorhordozó XRD vizsgálatának eredménye

XRD méréseket végeztem annak érdekében, hogy meghatározzam azt, melyik kémiai átalakulás lehet az általam alkalmazott szintézismódszer kezdeti lépése. A szonokémiai kezelés után a PEG-alapú diszperziót leszűrtem, desztillált vízzel mostam, ezután pedig szobahőmérsékleten vákuum szárítószekrényben szárítottam egy éjszakán keresztül. A keletkezett vörösbarna színű por diffraktogramja alapján a minta 10,7 tömeg% goethitot ($\alpha\text{-FeO(OH)}$), 22,71 tömeg% ferrihidritet ($\text{Fe}^{3+}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$) és 67,2 tömeg% PEG-et tartalmaz (25. ábra). Ennek alapján megállapítható, hogy az ultrahangos kezelés során a vas(III)-citrát poliolokkal reagált, vas-oxi-hidroxid formákat képezve, amelyek égés során dehidratációs/dehidroxilációs folyamatok során maghemitté és hematittá alakultak.



25. ábra A PEG alapú diszperzióból származó vas-oxi-hidroxidok XRD eredménye

A maghemit minta mágnesezési görbáját 30 °C hőmérsékleten mértem rezgőminta magnetométerrel (VSM). A maghemit minta enyhén kiszélesedett hiszterézishurkot mutat, a telítési mágneszettség (M_s) értéke 58,7 Am^2/kg , a remanens mágneszettség (M_r) értéke 7,8 Am^2/kg volt. A koercitív térerősség a (H_c) értéke 6657 A/m volt, melynek nagysága lágy ferromágneses tulajdonságra utal (26. ábra). Abouelkheir és munkatársai hasonló mágneses viselkedést írtak le a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorészecskék VSM-mérésekor. A maghemit nanorészecskék telítési mágneszettsége 51,9 Am^2/kg , míg a remanens mágneszettség 5,8 Am^2/kg , a koercitív térerősség pedig 5942 A/m [129]. Ezek az eredmények a maghemit nanorészecskék lágy ferromágneses tulajdonságait tükrözik.

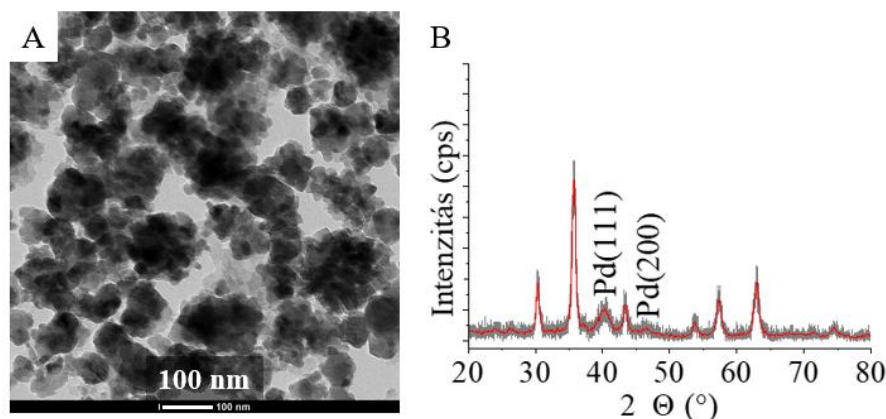


26. ábra A maghemit minta mágneszettségi görbéje

5.2.2. A maghemit hordozós palládium katalizátor jellemzése

A Pd/maghemit katalizátorról készült TEM felvétel a 27. A ábrán látható. A maghemit felületére történő nemesfém lerakódás a mágneses részecskék aggregációjához vezetett, melynek mérete 100 – 150 nm között van. A felvételeken a palládium nanorészecskéket nem lehet megkülönböztetni a hordozó részecskéktől.

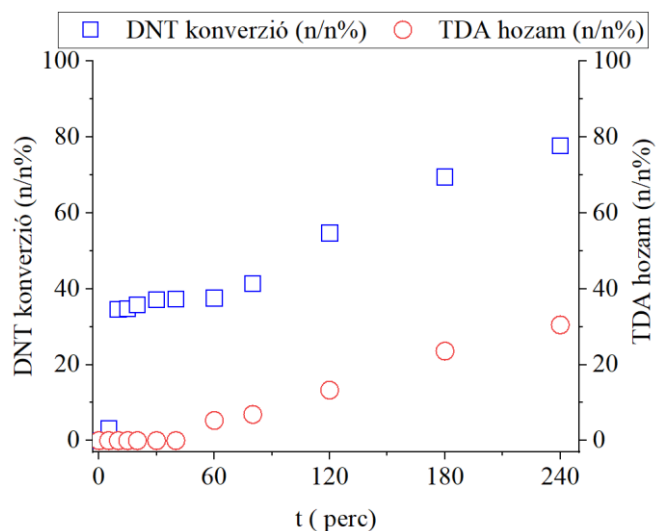
Az XRD eredmények alapján azonban kijelenthető, hogy a palládium nanorészecskék felvitele a mágneses maghemit hordozó felületére sikeresnek bizonyult. A Pd/maghemit katalizátor felületén található palládium elemi állapotban van, ugyanis a diffraktogramon beazonosíthatók az elemi palládiumra jellemző Pd(111) és Pd(200) reflexiók (27. ábra B). Az XRD eredmények alapján (Scherrer egyenlet) a Pd nanorészecskék átlagos mérete $4,6 \pm 3$ nm volt. A Pd/maghemit katalizátor fajlagos felülete $23,1 \text{ m}^2/\text{g}$ volt. A szintézis menete alapján feltételezhető, hogy az alkoholos közegben, ultrahangos kezelés hatására redukálódó Pd-részecskék a maghemit hozzáférhető felületi helyein nukleálódtak és rögzültek.



27. ábra A Pd/maghemit TEM felvétele (A) és XRD eredménye (B)

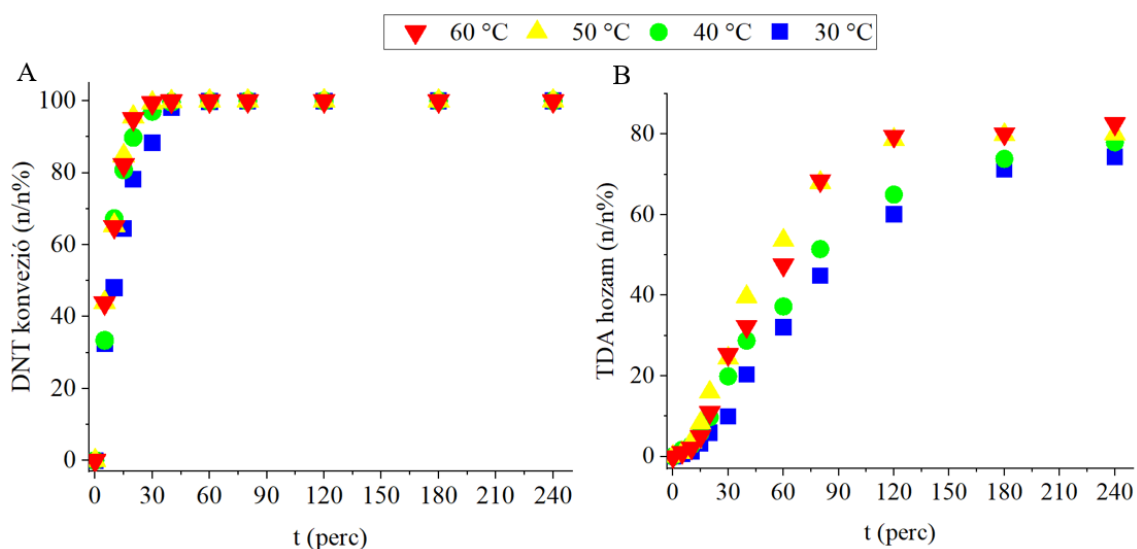
5.2.3. A Pd/maghemit katalizátor katalitikus eredményei

Vizsgáltam a Pd mentes katalizátorhordozó katalitikus aktivitását is 2,4-dinitrotoluol hidrogénezésében (28. ábra). A maghemit hordozó önmagában is, meglepően magas, 77,6 n/n%-os DNT-konverziót ért el 60 °C-on, míg a TDA-hozam 30,5 n/n%-os volt a 240 perces reakció után. Az alacsony TDA hozam miatt azonban elengedhetetlen nemesfém felvitele a katalizátorhordozó felületére. A hordozó katalitikus aktivitása alapján feltételezhető, hogy a nemesfémtartalom jelentős mértékben csökkenthető lesz, amely gazdaságossági szempontból kulcsfontosságú.



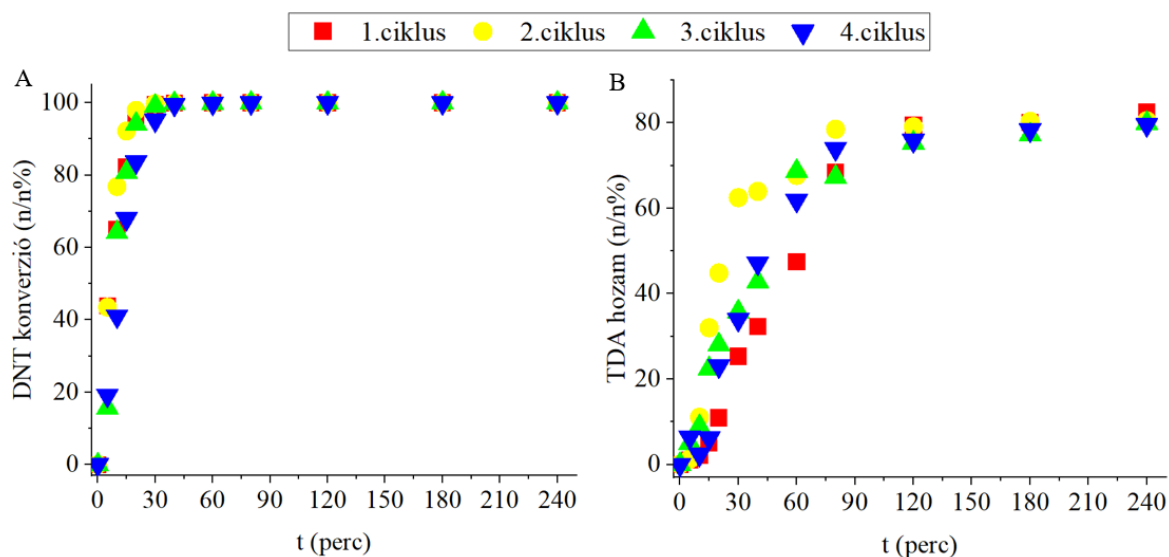
28. ábra A maghemit hordozó DNT konverziója és a TDA hozama a hidrogénezési idő függvényében

A Pd-maghemit katalizátor 60 °C reakcióhőmérsékleten 40 perc alatt teljes átalakulást ért el, de minden hőmérsékleten egy órás hidrogénezés után sikerült teljes konverziót elérni (29.A ábra). A TDA hozamot vizsgálva megállapítható, hogy a reakcióhőmérséklet emelkedésével a TDA hozam nem változott szignifikánsan, a 30 °C hőmérséklet különbség csak ~8%-os hozamjavulást eredményezett. A maximális TDA hozam 82,6% volt 60 °C-on és 20 bar hidrogénnyomáson (29. B ábra). A reakció során két intermediert azonosítottam, a 4A2NT és a 2A4NT, amelyek a DNT részlegesen hidrogénezett köztitermékei. A Pd-maghemit katalizátor hőmérséklettől függetlenül áttudta teljesen átalakítani az intermediereket TDA-vá a hidrogénezési folyamat során.



29. ábra A DNT konverzió (A) és TDA hozam (B) változása a hidrogénezési idő függvényében különböző hőmérsékleten a Pd/maghemit katalizátor alkalmazásával

A Pd/maghemit újrafelhasználási vizsgálatai során a katalizátort regenerálás nélkül teszteltem négy cikluson keresztül, 60 °C-on és 20 bár hidrogénnyomáson. A DNT konverzió stabil volt, és még négy ciklus után sem csökkent szignifikánsan (30. A ábra). A TDA hozamok 80% felett maradtak a vizsgálatok során (30. B ábra).



30. ábra A DNT konverzió (A) és a TDA hozam (B) változása a hidrogénezési idő függvényében a Pd/maghemit katalizátor újrafelhasználási tesztjei során

A katalizátor fémstabilitásának vizsgálata ICP-OES mérésekkel történt. A Pd/maghemit katalizátor kiindulási Pd-tartalma 4,93 m/m% volt, amely a negyedik reakcióciklust követően 4,08 m/m%-ra csökkent. Ez az eredeti Pd-mennyiséghez viszonyítva 17,2%-os fémvesztést jelent, ami jelentős kioldódásra utal.

5.2.4. A Pd/maghemit katalizátor eredményeinek összefoglalása

- A hordozó 93,2 tömeg% maghemit fázis mellett 6,8 tömeg% hematitot is tartalmazott.
- A TEM felvételeken, elem térképek nélkül a palládium nanorészecskéket nem lehet megkülönböztetni a hordozó részecskéktől. Az XRD eredmények alapján (Scherrer egyenlet) a Pd nanorészecskék átlagos mérete $4,6 \pm 3$ nm volt.
- Az XRD eredmények alapján azonban kijelenthető, hogy a Pd/maghemit katalizátor felületén található palládium elemi állapotban.
- A maghemit hordozó önmagában is figyelemre méltó katalitikus aktivitást mutatott a DNT hidrogénezése során. 77,6 n/n% DNT-konverziót és 30,5 n/n% TDA-hozamot eredményezett. Bár a hordozó önálló aktivitása jelentős, a viszonylag alacsony TDA-

hozam arra utal, hogy a nemesfém jelenléte elengedhetetlen a reakció hatékonyságának fokozásához.

- A Pd/maghemit katalizátor alkalmazásával a DNT teljes konverziója bekövetkezett, és minden vizsgált hőmérsékleten legfeljebb 60 perc reakcióidő elegendőnek bizonyult a teljes átalakulás eléréséhez. A TDA hozam vizsgálata alapján megállapítható, hogy a reakcióhőmérséklet emelése nem eredményezett szignifikáns változást a termékképződésben: a 30 °C hőmérsékletkülönbség mindössze ~8%-os hozamjavulást okozott. A maximális TDA hozam 82,6 n/n% volt.
- A Pd/maghemit katalizátor újrafelhasználhatósági vizsgálata során a DNT konverzió mindvégig stabil maradt, míg a TDA hozam a ciklusok során 80 n/n% felett értéket mutatott, ami a katalizátor jó újrafelhasználhatóságát jelzi.
- A 17,2 %-os Pd-veszteség számottevő mértékű kioldódásra utal, ami indokoltá teszi a fémstabilitás további javítását a katalizátor hosszú távú szerkezeti és funkcionális stabilitásának biztosítása érdekében.
- A Pd/maghemit katalizátor eredményeit a Catalysis Communications című folyóiratban publikáltam [130].

5.3. A Pd/ferrit katalizátorok jellemzése

A Pd/maghemit katalizátor vizsgálata után a kutatás következő lépése különböző összetételű mágneses ferrithordozók alkalmazása volt. Ennek érdekében CoFe_2O_4 , a CuFe_2O_4 és a NiFe_2O_4 részecskéket állítottam elő, majd ezek felületére 5 tömeg% palládiumot választottam le szonokémiai módszerrel. A ferritek kiválasztását mágneses szeparálhatóságuk és technológiai jelentőségük indokolta, továbbá az, hogy a különböző összetételű spinell hordozók lehetőséget adtak a Pd/ferrit katalizátorok összehasonlítására. A fejezetben a különböző ferrithordozós Pd-katalizátorok szerkezeti és mágneses jellemzőit, valamint DNT hidrogénezésében mutatott katalitikus teljesítményét hasonlítom össze.

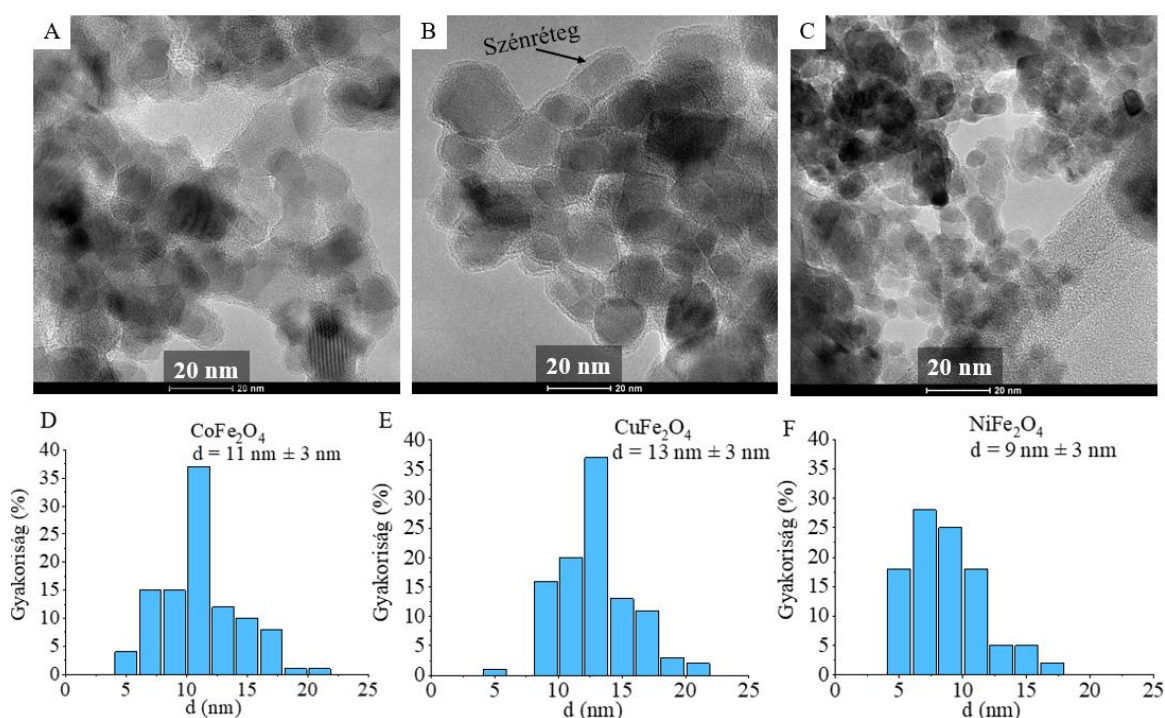
5.3.1. A ferrit hordozók jellemzése

A CoFe_2O_4 , a CuFe_2O_4 , és a NiFe_2O_4 részecskék TEM felvételeit, illetve a nanorészecskék átmérőjének méreteloszlási hisztogramját mutatja a 31. ábra. A TEM felvételeken egyértelműen megfigyelhető a nanorészecskéket körülvevő szénréteg, amely a polietilén tökéletlen égésének következtében alakult ki a részecskék felületén.

A CoFe_2O_4 nanorészecskék átlagos mérete $11,2 \pm 3,3$ nm (31. A és D ábra). A részecskék 95%-a 4-17 nm közötti mérettel rendelkezik, de találhatók a mintában kb. 1 %-ban 18 nm-nél nagyobb kristallitok is (5.táblázat).

A CuFe_2O_4 esetén a nanorészecskék átlagos mérete $12,9 \pm 2,8$ nm (31. B és E ábra), a részecskék 95%-a 18 nm-nél kisebb és 1 %-ban tartalmazott a minta 19 nm-nél nagyobb szemcséket (5. táblázat).

A NiFe_2O_4 részecskék átlagos mérete $8,6 \text{ nm} \pm 2,8 \text{ nm}$ (31. C és F ábra), a kristallitok 95%-a 5-14 nm közötti és 1 %-ban tartalmazott a minta 16 nm-nél nagyobb szemcséket. A legkiseb részecskeméret 5,1 nm volt (5.táblázat).

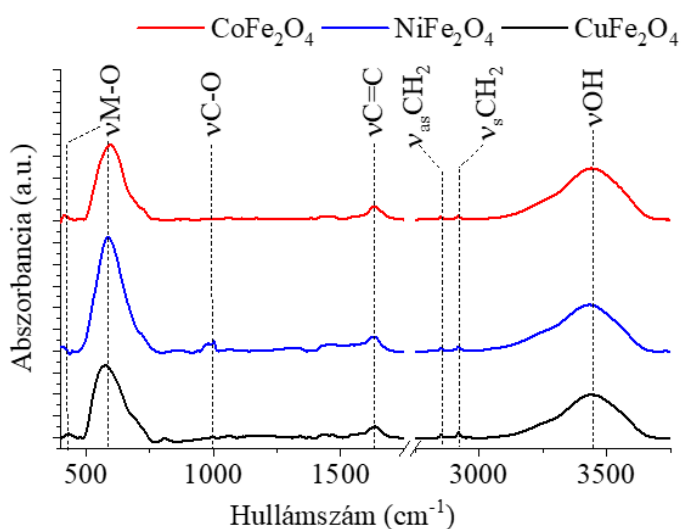


31. ábra A CoFe_2O_4 (A); CuFe_2O_4 (B); NiFe_2O_4 (C) TEM felvételei és a méreteloszlás diagramok (D, E, F)

5. Táblázat: A ferrit hordozók részecskeméret analízise

(nm)	Átlag	Szórás	Min	Max	P90	P95	P99
CoFe_2O_4	11	3	4	21	16	17	20
CuFe_2O_4	13	3	6	21	17	18	20
NiFe_2O_4	9	3	5	17	12	14	17

A mágneses nanoferriteket infravörös spektroszkópiával is jellemeztem, így információt kaptam a mintákban lévő kötésekről, funkciós csoportokról (32. ábra). A spektrumon nagy intenzitású elnyelési sáv jelenik meg 580 cm^{-1} hullámszámnál, illetve egy kisebb intenzitású 430 cm^{-1} hullámszámnál, amely összefüggésbe hozható a fém-oxigén (vM-O) nyújtás rezgésmódjával. A ferrit részecskéket egy szénréteg borítja, amely látható a TEM felvételeken (29. ábra). A spektrumon megfigyelhető C=C kötések 1629 cm^{-1} hullámszámnál mutatnak elnyelést, melyek megjelenése azzal magyarázható, hogy a diszperziós közegként alkalmazott poliol nem égett el teljes egészében, annak bomlásából kis mennyiségű szén maradt vissza a mintában. A CH_2 csoport C-H kötéseinek szimmetrikus és aszimmetrikus rezgéseit a 2858 és 2919 cm^{-1} hullámszámokhoz tartozó sávok jelzik. A hidroxil csoport vegyértékrezgése (vOH) 3435 cm^{-1} -nél mutat elnyelést. Az -OH csoportok azért fontosak a katalizátor előállításában, mert elősegítik a Pd^{2+} ionok adszorpcióját a katalizátorhordozón, továbbá a katalizátorhordozó poláros jellegét, ezáltal a diszpergálhatóságának mértékét növelik. A hatékonyan diszpergálható katalizátor szemcsék felülete nagymértékben hozzáférhetővé válik a katalitikusan aktív fém ionok számára, ezáltal biztosítható a nemesfém részecskék eloszlásának homogenitása.



32. ábra A nanoferrit minták FTIR spektruma

Az FTIR spektrumon megjelenő C=C kötések miatt elvégeztem a minták CHNS elemanalízését, hogy megtudjam határozni a pontos szén mennyiséget (6. táblázat). A minták széntartalma $0,15$ tömeg% és $0,64$ tömeg% között változik, a kobalt-ferrit alapú minta tartalmazza a legkevesebbet, míg a nikkelferrit a legtöbbet. A réztartalmú minta széntartalma ($0,17$ tömeg%) valamivel magasabb, mint a kobalt-ferrit alapú minta esetében.

A hidrogén a szénhez kötött (-C-H kötések, metil-, metilén-csoportok) formájában, valamint -OH csoportokban szintén megtalálhatók. Mivel a nanorészecskék szintézise során nitrát sókból indultam ki, ezek hőbomlása során, a nitrogén képes beépülni a visszamaradt szénformák szerkezetébe (dópoló atom).

6. táblázat: A mágneses ferritminták CHNS mérés eredményei

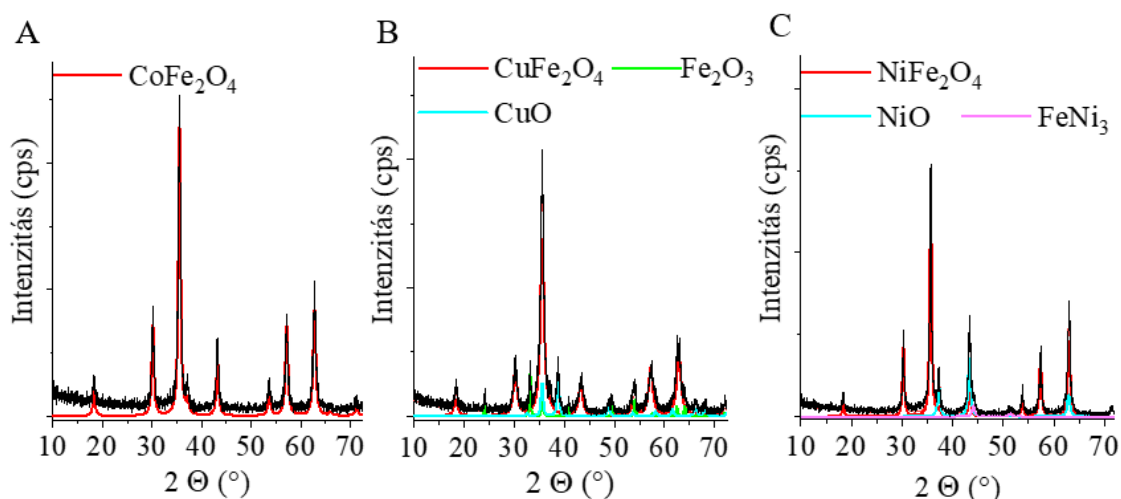
Katalizátor	C (m/m%)	H (mm%)	N (m/m%)
NiFe₂O₄	0,64	0,02	0,06
CoFe₂O₄	0,15	0,06	0,03
CuFe₂O₄	0,17	0,02	0,03

A mágneses spinell alapú katalizátor hordozókban a kristályos fázisok azonosítása és a különböző oxidok mennyiségei XRD mérések segítségével kerültek meghatározásra. Az XRD vizsgálatoknak köszönhetően információt nyertem arra vonatkozóan, hogy a katalizátorhordozó mekkora mennyiségben tartalmaz olyan egyéb oxidokat, amelyek nem rendelkeznek paramágneses tulajdonsággal. A felhasználás szempontjából kulcsfontosságú, hogy a hordozó tisztán az előállítani kívánt átmenetifém-ferritet tartalmazza, egyéb, nemkívánatos oxidformáktól mentesen.

A fentebb megfogalmazott követelménynek a CoFe₂O₄ minta eleget tesz, mivel ebben a mintában csak kobalt-ferrit spinell fázis volt kimutatható a röntgendiffraktogramon (33. A ábra). Hét reflexió csúcs jelenik meg a diffraktogramon 18,3 °, 30,1 °, 35,5 °, 43,1 °, 53,6 °, 57,2 ° és 62,7 ° 2 θ szögeknél, amelyek a kobalt-ferrit nanorészecskék (101), (200), (211), (220), (312), (303), és (224) Miller-indexű kristállysíkjaik reflexiói.

A réztartalmú minta, viszont három fém-oxid fázist tartalmaz (33. B ábra). A rendszer fő alkotóeleme, az előállítani kívánt CuFe₂O₄ 78,9 tömeg%-ban van jelen, emellett a 11,73 tömeg%-ban réz(II)-oxid (tenorit) és 9,97 tömeg%-ban vas(III)-oxid (hematit) fázisok szintén megtalálhatók melléktermékként. A CuFe₂O₄ fázisra jellemző reflexiók: (111) 18,3°, (220) 30,2°, (311) 35,7°, (400) 43,3°, (422) 54°, (511) 57,2° és (440) 62,7° 2 θ fokoknál azonosíthatók. Alacsony intenzitással jelennek meg további reflexiók 35,5°, 38,7°, 48,8°, 58,3°, 61,5°, 66,1° és 68,1° 2 θ szögeknél, melyek a CuO fázis (111), (022), (202), (202), (113), (022) és (220) kristállysíkjaira jellemzők. A Fe₂O₃ fázis reflexiói szintén megtalálhatóak: (012) 24,1°, (104) 33,1°, (113) 40,9°, (024) 49,6°, (116) 54,0°, (214) 62,5° és (300) 63,9° 2 θ szögeknél.

A nikkel-ferrit előállításánál sem kaptam tiszta terméket, mert a minta a 66,3 tömeg% NiFe_2O_4 mellett 30,01 tömeg% NiO -ot (bunsenit) és FeNi_3 -at (awaruit) is tartalmazott (33. C ábra). Nagy intenzitással jelentek meg reflexiók a diffraktogramon $18,4^\circ$, $30,2^\circ$, $35,3^\circ$, $37,3^\circ$, $43,4^\circ$, $53,6^\circ$, $57,4^\circ$ és $63,1^\circ$ 2θ foknál, amelyek megfelelnek a NiFe_2O_4 (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) és (440) síkjainak. A NiO jelenlétére utaló reflexiós csúcsok $37,3^\circ$, $43,2^\circ$ és $62,9^\circ$ 2θ szögeknél találhatók. Alacsonyabb intenzitással jelennek meg az FeNi_3 fázisra jellemző reflexiók (111) $44,1^\circ$ és (200) $51,3^\circ$ 2θ szögnél.

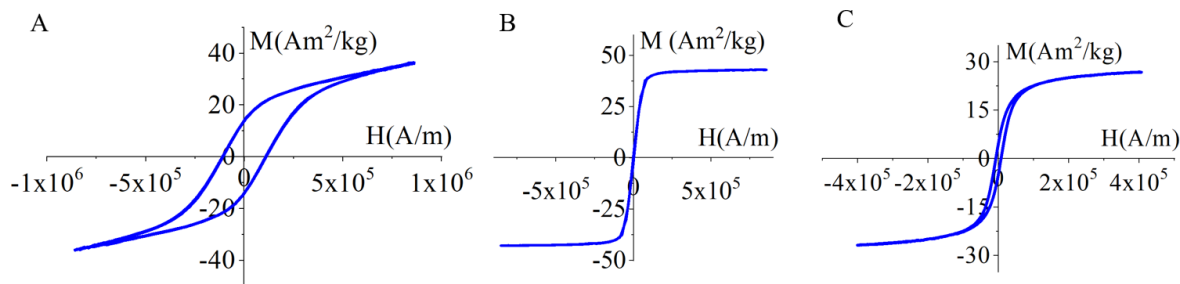


33. ábra A CoFe_2O_4 (A), CuFe_2O_4 (B), NiFe_2O_4 (C) katalizátorhordozók XRD vizsgálatának eredményei

A ferrit minták mágnesezési görbéjét 30°C hőmérsékleten mértem rezgőminta magnetométerrel (VSM). A CoFe_2O_4 esetében széles hiszterézishurok figyelhető meg; a koercitív erő (H_c) értéke $1,08 \times 10^5$ A/m, a remanens mágneszettség értéke (M_r) pedig $13,3 \text{ Am}^2/\text{kg}$, míg a telítési mágneszettség (M_s) értéke $35 \text{ Am}^2/\text{kg}$ volt (34. A ábra). Ezek az értékek jól egyeznek az irodalomban közölt adatokkal $H_c = 4,0 \times 10^4 - 1,19 \times 10^5$ A/m, M_s : $13 - 61 \text{ Am}^2/\text{kg}$, M_r : $5 - 27 \text{ Am}^2/\text{kg}$ [131]. Mindezek alapján a CoFe_2O_4 minta félkemény ferromágneses részecskéket tartalmaz.

A CuFe_2O_4 mintán mért telítési mágneszettség ($M_s = 43,1 \text{ Am}^2/\text{kg}$) és remanens mágneszettség ($M_r = 0,42 \text{ Am}^2/\text{kg}$), valamint a viszonylag alacsony koercitív erő ($H_c = 1367$ A/m) lágy ferromágneses viselkedésre utal (34. B ábra). Irodalmi adatok szerint CuFe_2O_4 esetén az M_s értéke jellemzően $20 - 60 \text{ Am}^2/\text{kg}$ tartományba esik, és a koercitív erő is összhangban van más CuFe_2O_4 minták esetén mért alacsony H_c értékekkel, ami megerősíti, hogy a minta lágy ferromágneses tulajdonságokkal rendelkezik [132].

A NiFe_2O_4 minta enyhén kiszélesedett hiszterézishurkot mutat, az M_s értéke $26,7 \text{ Am}^2/\text{kg}$, az M_r értéke $4,7 \text{ Am}^2/\text{kg}$ és a H_c értéke 7289 A/m , ami lágy ferromágneses tulajdonságra utal (34.C ábra). Ezek az értékek összhangban állnak Baul és munkatársai által közölt NiFe_2O_4 minták VSM eredményeivel ($M_s = 29,8 \text{ Am}^2/\text{kg}$, $M_r = 3,96 \text{ Am}^2/\text{kg}$, $H_c = 9075 \text{ A/m}$) [133].

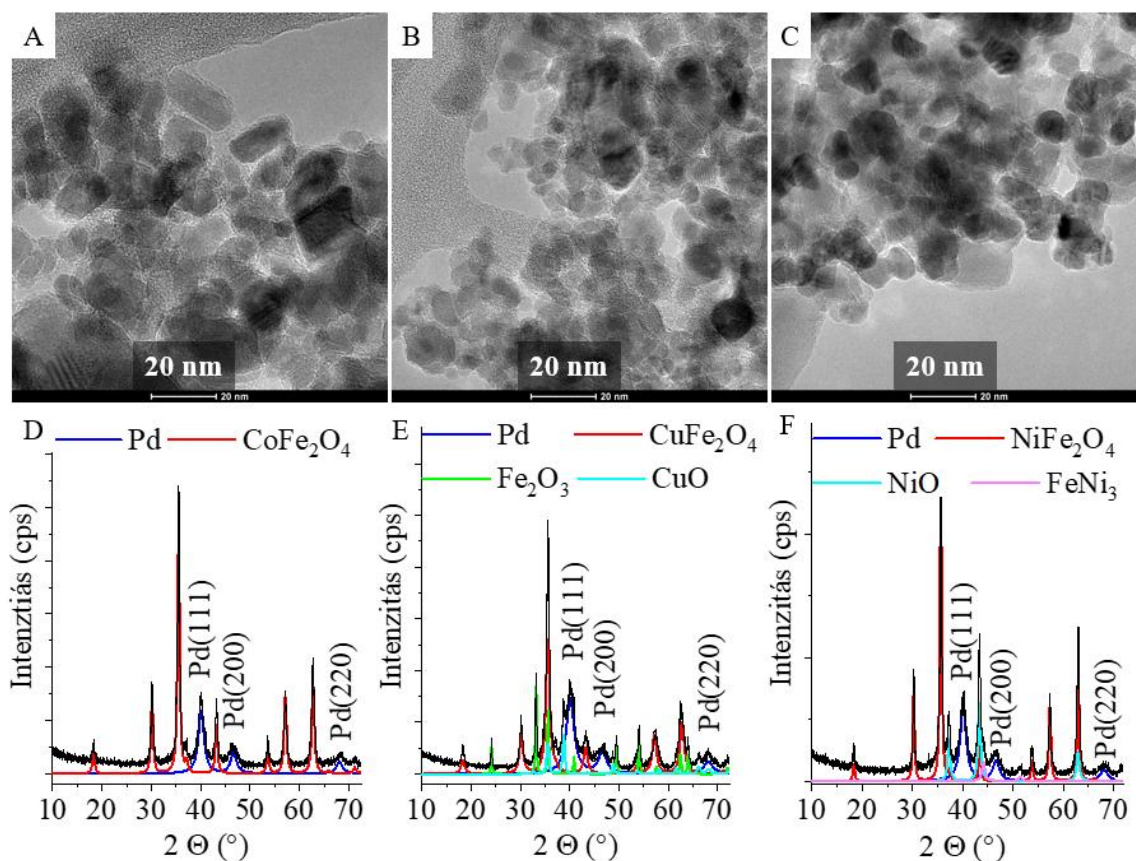


34. ábra A CoFe_2O_4 (A), CuFe_2O_4 (B), NiFe_2O_4 (C) minták mágneszettségi görbéi

5.3.2. A ferrit hordozós palládium katalizátorok jellemzése

A mágneses katalizátorok elektronmikroszkópos analízise azt mutatja, hogy mindegyik minta nagy mértékben diszpergált nanorészecskéket tartalmaz (35. A-C. ábra). A képeken azonban elválaszthatatlanok a különböző fázisok.

A palládium nanorészecskék felvitele a mágneses ferritek felületére sikeresnek bizonyult (35. D-F ábra). Az XRD eredmények alapján kijelenthető, hogy a felületen található palládium elemi állapotban található, ugyanis a diffraktogramokon beazonosíthatók az elemi palládiumra jellemző reflexiók. Az elemi Pd (111), (200) és (220) síkja $40,0^\circ$, $46,6^\circ$, $68,2^\circ$ 2θ szögnél eredményeznek reflexiós csúcsot. A palládium részecskék finoman diszpergált formában találhatók meg, átlagos átmérőjük a $\text{Pd}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ esetében $6 \pm 1 \text{ nm}$, a $\text{Pd}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ esetében $4 \pm 1 \text{ nm}$, illetve a $\text{Pd}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ esetében $5 \pm 2 \text{ nm}$.



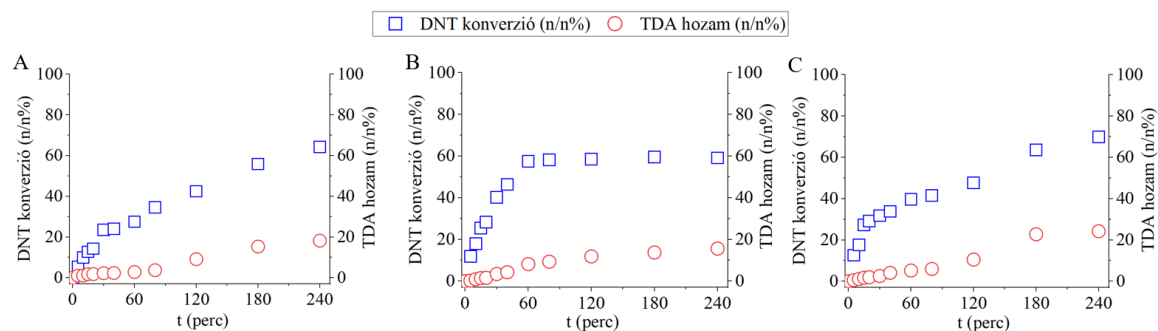
35. ábra Pd/CoFe₂O₄ (A, D), Pd/CuFe₂O₄ (B, E) és a Pd/NiFe₂O₄ (C, F) katalizátorok TEM felvételei és XRD eredményei

A nitrogénadszorpciós mérések alapján a Pd/CuFe₂O₄ minta rendelkezik a legnagyobb fajlagos felülettel (38,6 m²/g), és ez több mint kétszerese a Pd/CoFe₂O₄ mintának (18,2 m²/g). A Pd/NiFe₂O₄ fajlagos felülete 21,1 m²/g.

5.3.3. A Pd/ferrit katalizátorok katalitikus eredményei

A katalitikus tesztek ebben az esetben is azzal kezdtem, hogy megvizsgáltam azt, hogy rendelkeznek-e katalitikus aktivitással a nemesfém mentes ferrit nanorészecskék. Mindhárom ferrit - a kobalt-ferrit, a nikkelferrit és a rézferrit - egyaránt mutatott katalitikus aktivitást, ugyanis a DNT mennyiségének közel 60 %-át átalakította. A CoFe₂O₄ alkalmazásával 64,19 n/n% DNT konverziót és 18,23 n/n% TDA hozamot sikerült elérni a 4 órás hidrogénezési idő elteltével 60 °C hőmérsékleten és 20 bar nyomáson (36. A ábra). A NiFe₂O₄ esetében 69,89 n/n% DNT konverziót és 24,19 n/n% TDA hozamot sikerült elérni (36. B ábra). A rézferrit minta volt a legkevésbé aktív, és csak 59,10 n/n% DNT konverziót és 15,57 n/n% TDA hozamot ért el (36. C ábra). Bár a hordozók aktívak voltak, az alacsony

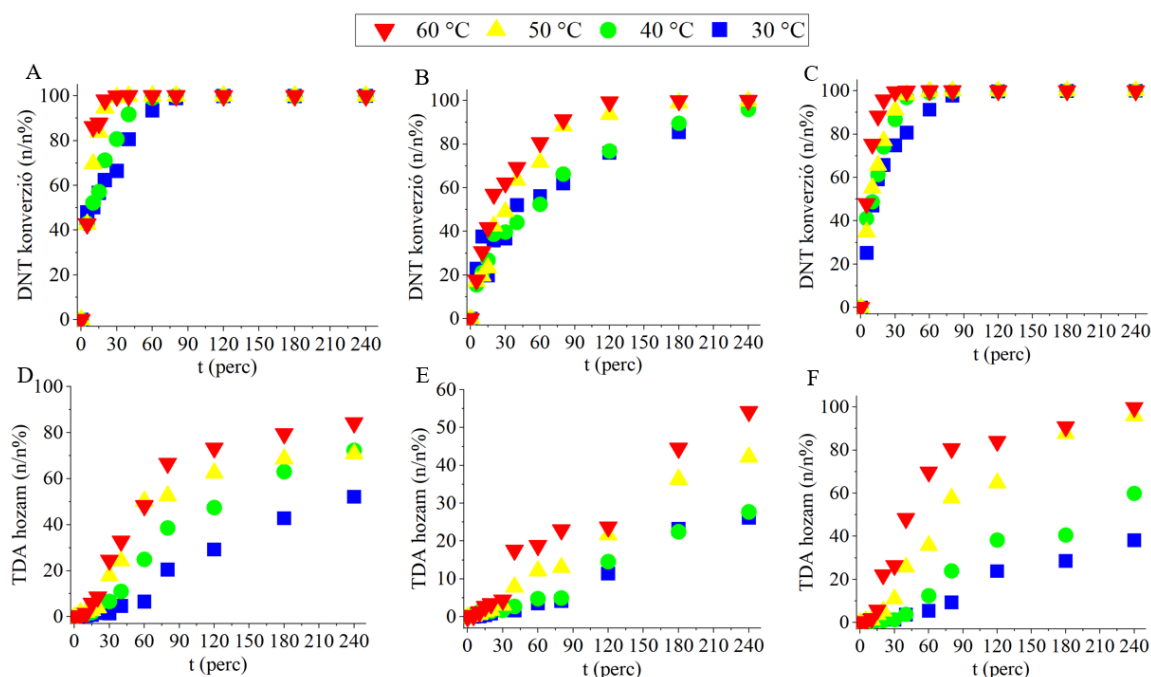
TDA hozam miatt elengedhetetlen a palládium felvitele a hordozó felületére a kívánt magas aktivitás eléréséhez.



36. ábra A CoFe₂O₄ (A), CuFe₂O₄ (B), NiFe₂O₄ (C) hordozók DNT konverziója és a TDA hozama a hidrogénezési idő függvényében

A három palládiumtartalmú, ferrithordozós katalizátort összehasonlítva, megállapítható, hogy a legaktívabbnak a Pd/CoFe₂O₄ és a Pd/NiFe₂O₄ minták mutatkoztak a DNT konverzió időbeli növekedését tekintve, a katalizátorok 60 °C hőmérsékleten 40 perc elteltével teljes átalakulást értek el (37. A és C ábra). A Pd/CuFe₂O₄ minta esetében a reakció lassabb volt, ami azt mutatja, hogy valamivel kevésbé aktív, mint társai, mivel kétórás hidrogénezés után 60 °C-on sikerült elérni a teljes (99,97 n/n%) konverziót (37. B ábra). A Pd/CuFe₂O₄ katalizátor alacsonyabb aktivitása a minta viszonylag magas CuO-tartalmával (11,74 tömeg%) magyarázható. A CuO-t a nemesfém tartalmú katalizátorok szelektivitásának javítására használják a hidrogénezés során. Bizonyos réztartalom felett azonban csökken a katalizátor aktivitása (katalizátorméregként hat), hasonló jelenség tapasztalható ebben az esetben is [134][135].

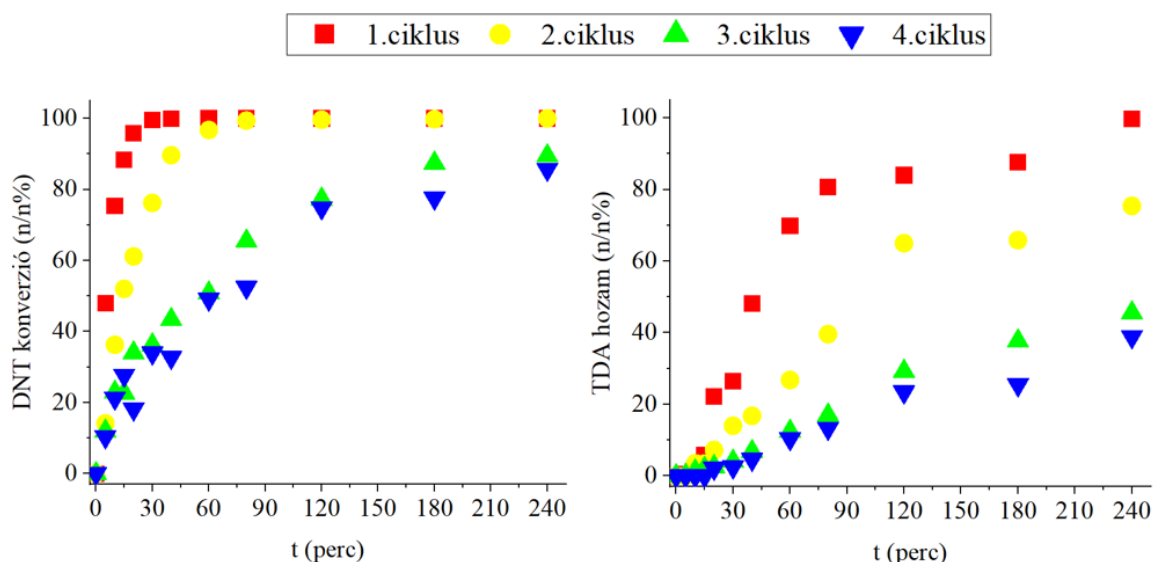
A hőmérséklet csökkentésével a DNT konverzió stabil maradt, azonban a TDA hozamok jelentősen változtak. A Pd / NiFe₂O₄ és Pd / CoFe₂O₄ katalizátorok esetében a TDA hozama 60 °C-on volt a legmagasabb és elérte a 99,8 n/n% -ot, illetve a 84,2 n/n% -ot. A Pd / CuFe₂O₄ katalizátor alulteljesített, és csak 54,2 n/n% hozamot ért el (37. ábra). A részlegesen hidrogénezett vegyületek (2A4NT és 4A2NT) a Pd/CoFe₂O₄ és a Pd/NiFe₂O₄ katalizátorok alkalmazásával 50 °C felett toluol-diaminná alakultak. A kevésbé aktív Pd/CuFe₂O₄ minta azonban hőmérséklet emelésének ellenére sem volt képes az összes köztitermék átalakítására. Ebben az esetben még 2 óra elteltével is maradtak intermedierek, amelyek nem alakultak át TDA-ná.



37. ábra A DNT konverzió és TDA hozam változása a hidrogénezési idők függvényében különböző hőmérsékleten a Pd/CoFe₂O₄ (A, D), Pd/CuFe₂O₄ (B, E) és Pd/NiFe₂O₄ (C, F) katalizátorok alkalmazásával

A legaktívabb Pd/NiFe₂O₄ katalizátor stabilitását további három alkalommal vizsgáltam regenerálás nélkül, ahol már a második mérés során jelentős teljesítménycsökkenést tapasztaltam (38. ábra). A DNT konverzió minden ciklus után folyamatosan csökkent, 14,3 % volt az eltérés az első és a negyedik ciklus között. A TDA-hozamok csökkenése még drámaibb volt, mivel 99,8 n/n% -ról 38,91 n/n% -ra csökkent. Így a regenerálás minden ciklus után elengedhetetlen a katalizátor aktivitásának megőrzése érdekében.

A katalizátorok palládiumtartalmát is meghatároztam, a legtöbbet a Pd/CuFe₂O₄ (3,82 tömeg%) tartalmazza, ezt követi a Pd/CoFe₂O₄ (3,98 tömeg%) és a Pd/NiFe₂O₄ (4,34 tömeg%). A Pd/NiFe₂O₄ katalizátor Pd-tartalmát stabilitás vizsgálat után is megmértem, 1,69 tömeg% volt, amely jelentős Pd-veszteségnek tekinthető, illetve magyarázatot ad a TDA-hozamok csökkenésére.



38. ábra A DNT konverzió (A) és a TDA hozam (B) változása a hidrogénezési idő függvényében a Pd/NiFe₂O₄ katalizátor újrafelhasználási tesztjei során

5.3.4. A Pd/ferrit katalizátorok eredményeinek összefoglalása

- XRD vizsgálatokkal meghatároztam a mágneses spinell alapú katalizátorhordozók kristályos fázisösszetételét. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a szintézis során a kobalt-ferrit minta előállítása vezetett a legnagyobb fázistisztasághoz, míg a réz- és nikkelferrit mintákban kimutatott egyéb oxidok jelenléte a reakcióparaméterek további optimalizálását teszi szükségessé a homogén spinell szerkezet kialakítása érdekében.
- A katalizátorok TEM-felvételein a különböző fázisok nem különíthetők el egyértelműen, ugyanakkor a palládium nanorészecskék kis részecskemérettel jellemezhetők. Az átlagos részecskeátmérő a Pd/CoFe₂O₄ katalizátor esetében 6 ± 1 nm, a Pd/CuFe₂O₄ mintában 4 ± 1 nm, míg a Pd/NiFe₂O₄ katalizátornál 5 ± 2 nm értéket mutatott.
- Az XRD-analízis eredményei megerősítik, hogy a felületen lévő palládium elemi állapotban van jelen, amit az elemi Pd-ra jellemző reflexiók megjelenése is alátámaszt.
- Mindhárom vizsgált ferrit aktivitást mutatott a DNT hidrogénezése során, a dinitrotoluol mennyiségének közel 60%-át alakítva át. A CoFe₂O₄ hordozó alkalmazásával 64,19 n/n% DNT-konverzió és 18,23 n/n% TDA hozamot mértem. A NiFe₂O₄ esetében a konverzió 69,89 n/n%, míg a TDA hozam 24,19 n/n% volt. A CuFe₂O₄ hordozó mutatta a legalacsonyabb aktivitást, 59,10 n/n% DNT-konverzióval és 15,57 n/n% TDA

hozammal. Eredményeim alapján a nemesfém-mentes ferritek önmagukban is katalitikusan aktívak a DNT hidrogénezésében, azonban az elért TDA hozamok alacsony értéke indokoltá teszi palládium felvitelét a hordozók felületére a magasabb aktivitás és szelektivitás elérése érdekében.

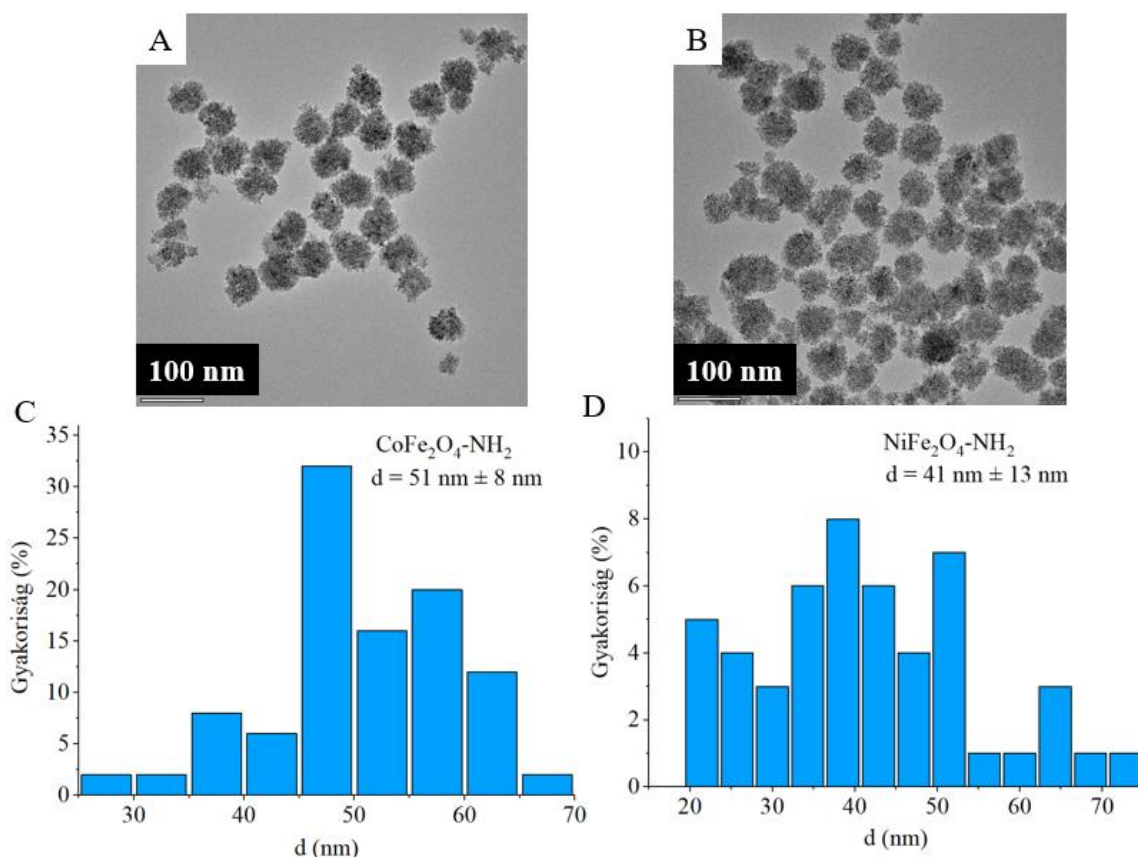
- A reakcióhőmérséklet csökkentésével a DNT konverzió értéke stabil maradt, ugyanakkor a TDA hozamokban jelentős különbségek mutatkoztak. A Pd/NiFe₂O₄ és Pd/CoFe₂O₄ katalizátorok esetében a legmagasabb TDA hozamot 60 °C-on sikerült elérni 99,8 n/n% és 84,2 n/n% értékekkel. A Pd/CuFe₂O₄ katalizátor alacsonyabb aktivitást mutatott és mindössze 54,2 n/n%-os TDA hozamot eredményezett.
- A legnagyobb aktivitást mutató Pd/NiFe₂O₄ katalizátor stabilitását négy egymást követő reakcióciklusban vizsgáltam regenerálás nélkül. A DNT konverzió az első és negyedik ciklus között 14,3%-kal csökkent, míg a TDA hozam 99,8 n/n%-ról 38,91 n/n%-ra esett vissza. A Pd/NiFe₂O₄ katalizátor esetében a stabilitási vizsgálatot követően a Pd-veszteség 61 % volt, ami jelentős fémveszteségnek tekinthető, és egyértelműen hozzájárulhatott a TDA hozam csökkenéséhez.
- Ezen kísérletsorozat részletes leírása és az elért eredmények a Materials Today Chemistry című folyóiratban jelent meg [136].

5.4. Nemesfémekkel dekorált amin-funkcionalizált ferritek jellemzése

A nem funkcionalizált ferrithordozós Pd-katalizátorok vizsgálata után a kutatás következő lépése a ferritek felületi módosítása volt. Ennek célja a tiszta spinell fázisú, amin-funkcionalizált ferrithordozók előállítása, a nemesfémrészecskék stabilabb rögzítése, valamint a katalizátorok újrafelhasználhatóságának javítása volt. Ennek érdekében amin-funkcionalizált CoFe₂O₄ és NiFe₂O₄ hordozókat állítottam elő, majd ezek felületére Pd-, Pt-, illetve Pd–Pt-részecskéket választottam le. A mágneses ferrithordozók amin-funkcionalizálásának köszönhetően biztosítható a katalitikusan aktív nemesfémek felületen történő megkötődése a katalizátor előállítása során [90]. A fejezetben az amin-funkcionalizált ferrithordozós katalizátorok szerkezeti és mágneses jellemzőit, valamint DNT hidrogénezésében mutatott katalitikus teljesítményét és újrafelhasználhatóságát hasonlítom össze.

5.4.1. Az amin-funkcionalizált átmenetifém-ferritek jellemzése

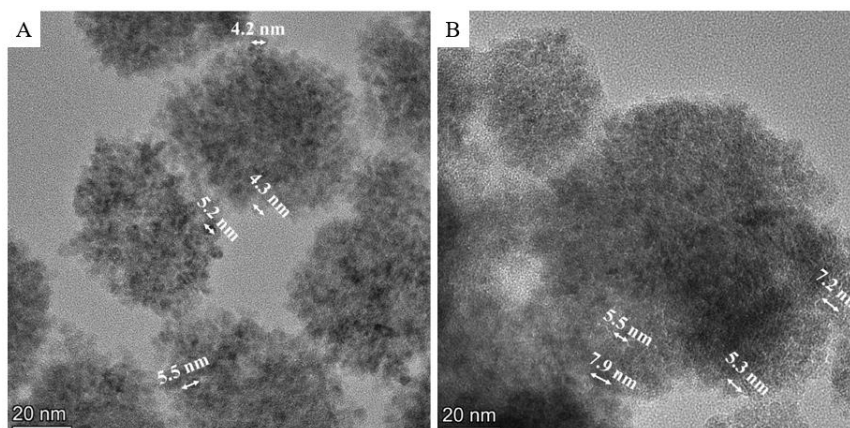
Az amin-funkcionalizált ferrit részecskék morfológiai jellemzése és méreteloszlás elemzése HRTEM felvételek alapján történt (39. A-B ábra). A HRTEM felvételen látható gömbszerű, nagyobb aggregátumok kisebb méretű, 4-10 nm átmérővel rendelkező nanorészecskékből épülnek fel (40. A-B ábra). A kobalt-ferrit gömbök (aggregátumok) 50.9 ± 8.2 nm átmérővel rendelkeznek (39. C ábra). Hasonló méreteloszlás figyelhető meg a NiFe_2O_4 részecskék esetében is: $41,5 \pm 12,9$ nm (39. D ábra). Az amin-funkcionalizált ferrit hordozók részecskeméret analízisét a 7. táblázat mutatja.



39. ábra A $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ (A) és $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ (B) minták TEM felvételei és a méreteloszlás diagramok (C, D)

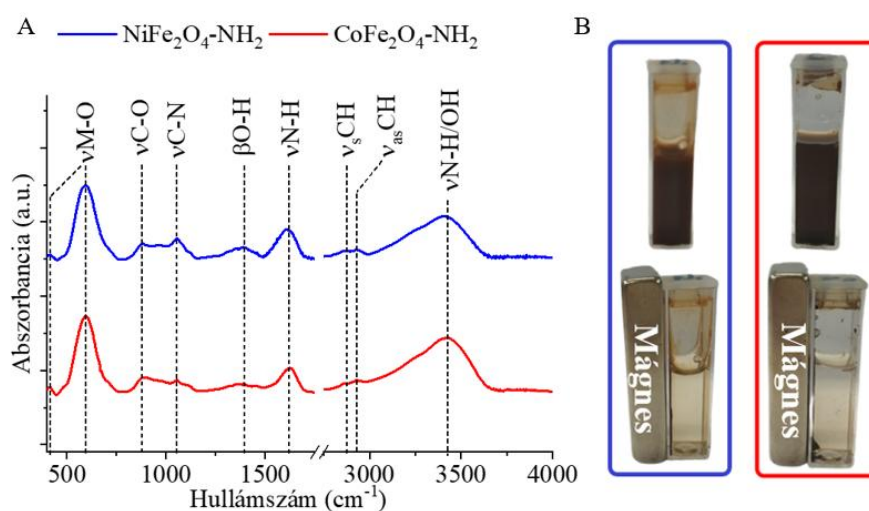
7. Táblázat: Az amin-funkcionalizált ferrit hordozók részecskeméret analízise

(nm)	Átlag	Szórás	Min	Max	P90	P95	P99
$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$	51	8	29	66	61	63	66
$\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$	41	13	21	71	61	66	71



40. ábra A $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ (A) és $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ (B) nanorészecskék TEM felvételei

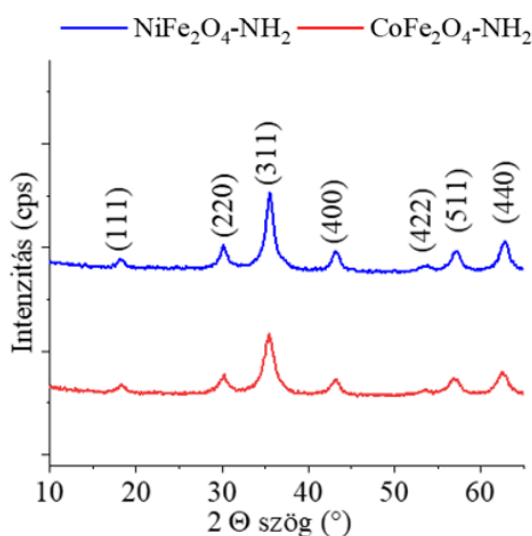
Az amin-funkcionalizált ferritek FTIR spektrumán beazonosítható két, a ferritekre jellemző abszorpciós sáv a 500 cm^{-1} és 600 cm^{-1} közötti tartományban, valamint 400 cm^{-1} és 450 cm^{-1} között (41. A ábra). Az 1052 cm^{-1} hullámszámnál található sáv a C-N kötés vegyértékrezgésének tulajdonítható. Az 1615 cm^{-1} -nél azonosított sáv, az amin csoport N-H vegyértékrezgése. További sávok találhatók 871 cm^{-1} , 1393 cm^{-1} , 2874 cm^{-1} és 2929 cm^{-1} hullámszámoknál, ezek a C-O, a C-N és a C-H kötések szimmetrikus és aszimmetrikus rezgéseikhez tartoznak. Az N-H kötések vegyértékrezgési sávjai konvolúcióban vannak az -OH csoportok sávjaival. Az oxigéntartalmú funkciós csoportoknak köszönhetően, a funkcionizált ferrit részecskék jól diszpergálhatók poláros oldószerekben, amely jól kihasználható a Pd nanorészecskék, ferrit-felületekre történő, egyenletes, homogén leválasztására. Továbbá mágneses tér segítségével gyorsan rediszpergálhatók a mágneses nanorészecskék (41. B ábra).



41. ábra Az amin-funkcionalizált ferrit részecskék FTIR spektrumai (A) és elválasztásuk mágneses tér segítségével (B)

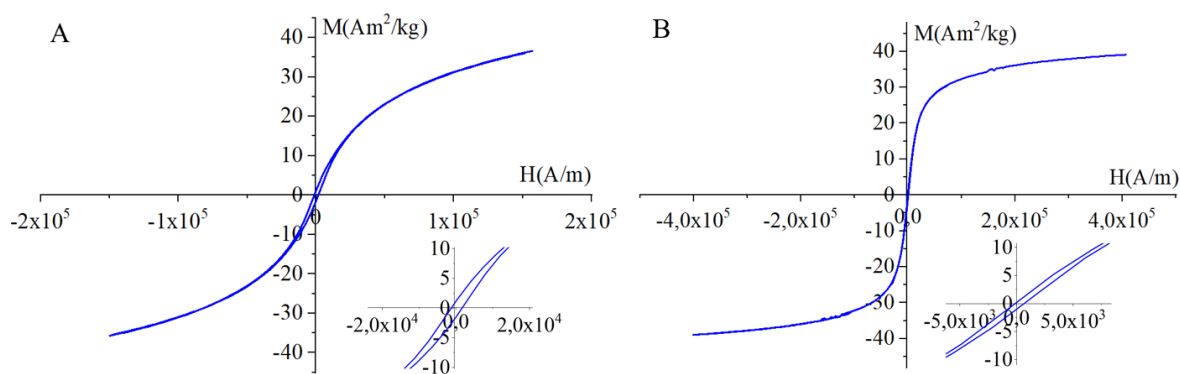
Az FTIR spektrumon megjelenő C=C kötések miatt elvégeztem a minták CHNS elemvizsgálását. A széntartalom a Pd/NiFe₂O₄-NH₂ esetében magasabb volt (6,3 tömeg%), a Pd/CoFe₂O₄-NH₂ katalizátor kisebb mennyiségű szént tartalmazott (2,5 tömeg%). A szén jelenléte az etilén-glikol és az etanol-amin molekulák lehorgonyzásával magyarázható a ferrit nanorészecskék felületén. Az összes nitrogéntartalmat, amely az amino funkciók csoportokból származik, szintén megmértem. A legmagasabb N-tartalom a nikkel-ferrit hordozós katalizátor esetében mértem: 1,4 tömeg%, míg a kobalt- és kadmium-ferritek esetében 0,4 tömeg%, illetve 0,5 tömeg% volt.

Az előállított nanorészecskék szerkezetének igazolására, azaz a spinell fázis kialakulásának vizsgálata céljából röntgendiffrakciós méréseket végeztem (42. ábra). A diffraktogramokon megtalálhatók a (111), (220), (311), (400), (422), (511) és (440) reflexiók 18,1°, 30,1°, 35,5°, 43,2°, 53,8°, 57,2° és 62,8° két theta szögeknél amelyek a NiFe₂O₄ spinellhez tartoznak (PDF 10-0325). A CoFe₂O₄ fázis esetében is megtalálhatók a fent részletezett reflexiók 18,3°, 30,3°, 35,4°, 43,1°, 53,6°, 57,0° és 62,5° értékeknél (PDF 22-1086). Az XRD eredmények igazolták a ferritek kialakulását, és az is megállapítható, hogy a minták tisztán csak a spinell fázisból állnak, nincsenek jelen egyéb fém-oxidok nemkívánatos szennyezőként. Az aggregátumokat felépítő nanorészecskék méretének meghatározása, az XRD mérések alapján, a reflexiók félértékszélességéből Scherrer módszer segítségével történt. Az egyes nanorészecskék HRTEM képeken mérhető méretei összhangban vannak a röntgendiffrakciós mérésekkel. A NiFe₂O₄-NH₂ esetében 6 ± 2 nm volt az egyedi nanorészecskék átlagos mérete. A CoFe₂O₄ részecskék átlaga 4 ± 2 nm.



42. ábra A CoFe₂O₄-NH₂ és NiFe₂O₄-NH₂ katalizátorhordozók XRD vizsgálatának eredményei

Az amin-funkcionalizált ferrit minták mágnesezési görbáját 30 °C hőmérsékleten mértem rezgőminta magnetométerrel (VSM). A $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ minta telítési mágneszettség (M_s) értéke $36 \text{ Am}^2/\text{kg}$ volt. A mágneszettségi görbéje keskeny hiszterézis hurkot mutat alacsony koercitivitással ($H_c = 1838 \text{ A/m}$) és alacsony remanens mágneszettséggel ($M_r = 1,3 \text{ Am}^2/\text{kg}$), ami a minta lágy ferromágneses viselkedésére utal (43. A ábra). A $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ minta esetében az M_s értéke $39 \text{ Am}^2/\text{kg}$, az M_r értéke pedig $0,7 \text{ Am}^2/\text{kg}$, a koercitív erő pedig $708,2 \text{ A/m}$ volt, ami lágy ferromágneses viselkedésre utal (43. B ábra).

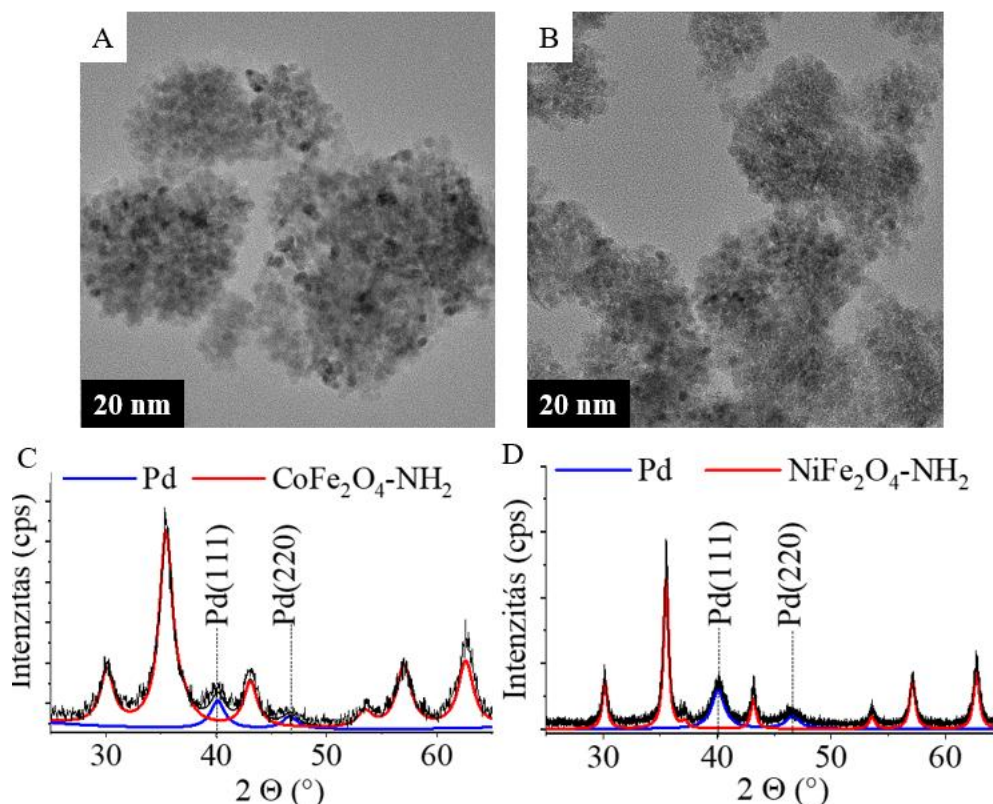


43. ábra A $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ (A) és $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ (B) minták mágneszettségi görbéi

5.4.2. Az amin-funkcionalizált átmenetifém-ferrit hordozós katalizátorok jellemzése

A Pd-tartalmú amin-funkcionalizált ferritkatalizátorok részecskéinek morfológiáját HRTEM segítségével vizsgáltam. A TEM felvételeken továbbra is megfigyelhető a ferrit részecskék gömbszerű morfológiája, amely a palládium leválasztása után is megőrizte alakját (44. A-B ábra). Ezek alapján megállapítható, hogy a ferrit részecskék nem szenvedtek szerkezeti károsodást a nagy energiájú ultrahanggal végzett kezelés során, ebben az értelemben stabil nanoszerkezetű katalizátorhordozót sikerült előállítani. Az akusztikus kavitáció hatására a szemcsék nem estek szét, ami arra enged következtetni, hogy a gömbszerű aggregátumokat felépítő krisztallitokat nem gyenge másodlagos kölcsönhatások tartják össze, hanem egymással öszekristályosodott (részlegesen szintereződött) krisztallitok építik fel a ferrit részecskéket. A $\text{Pd/NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ és $\text{Pd/CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ katalizátorok fázisazonosítása XRD mérések alapján történt (44. C-D ábra). A diffraktogramokon azonosíthatók a nikkel-ferrit és a kobalt-ferrit hordozókra jellemző reflexiók. Az (111) és (200) reflexiók $40,2^\circ$ és $46,7^\circ$ két θ szögeknél az elemi palládiumra jellemzők, vagyis a redukciós lépés hatékony volt, ezek a reflexiók mindkét minta esetében jól azonosíthatók.

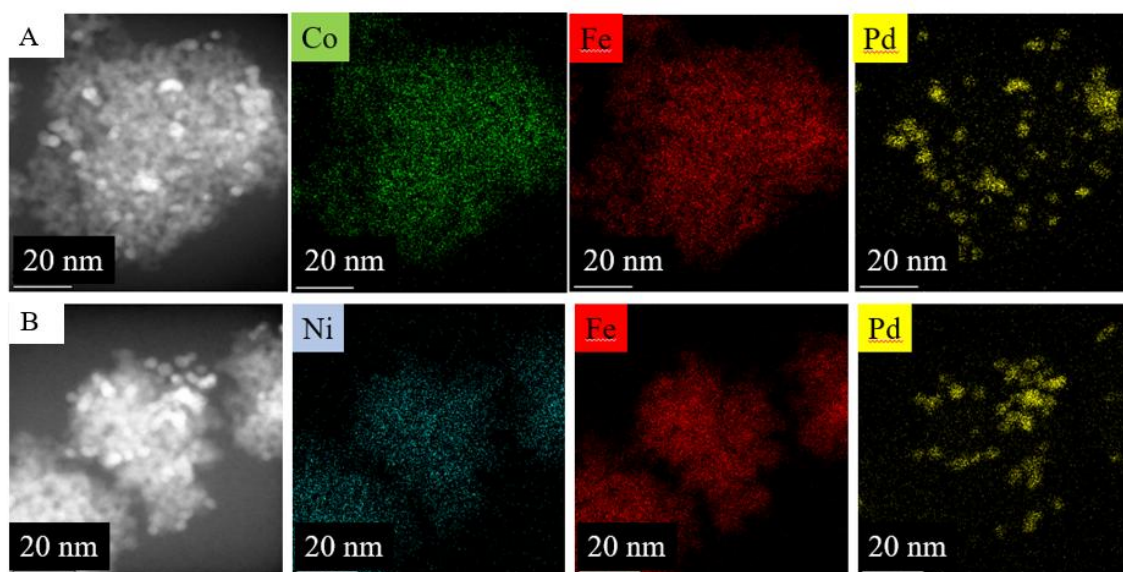
voltak (PDF 46-1043). Továbbá az XRD eredmények alapján az is megállapítható, hogy a katalizátorkészítés lépése során, nem váltak ki fém-oxidok a spinell szerkezetből, ez azt mutatja, hogy az előállított mágneses katalizátorhordozók megfelelő kémiai stabilitással rendelkeznek. Az XRD mérések alapján a Pd részecskék mérete a Pd/CoFe₂O₄-NH₂ esetében 4 ± 2 nm, a Pd/NiFe₂O₄-NH₂ esetében 4 ± 2 nm.



44. ábra A Pd/CoFe₂O₄-NH₂ (A, C) és Pd/NiFe₂O₄-NH₂ (B, D) katalizátorok HRTEM felvételei és XRD mintázata

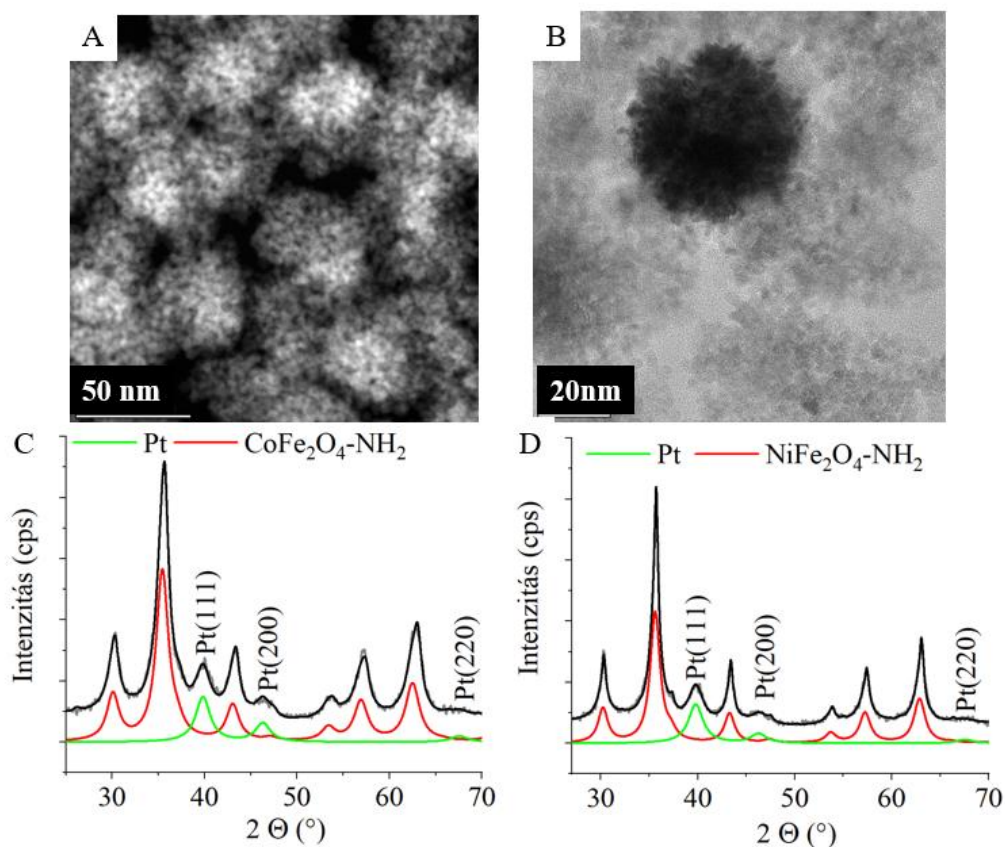
A palládium nanorészecskék nem különböztethetők meg a TEM felvételeken a ferrit részecskéktől, amelyek a gömbszerű aggregátumokat építik fel, ezért ezek elhelyezkedését elem térkép segítségével tanulmányoztam (45. ábra). A HAADF képeken jól láthatók világos éles kontraszttal a palládium részecskék (sárgával kiemelve). A nemesfém kristallitok a ferrit részecske teljes felületén azonosíthatók, eloszlásuk a spinell felszínen egyenletes. A CoFe₂O₄ hordozós palládium katalizátor esetében, az elem térképen jól beazonosíthatók a palládium nanorészecskék a kobalt (zöld színnel jelölve) és vas (piros színnel jelölve) közvetlen környezetében, ami arra utal, hogy a nemesfém a ferrit részecskék, mint hordozók felületén helyezkedik el (45. A ábra). A Pd/NiFe₂O₄-NH₂ mágneses katalizátor esetében is érvényes a fenti megállapítás (45. B ábra). Az oxidfelületek kedvező kémiai környezetet

biztosítanak a palládium részecskék kristályképződési folyamatainak, gócképződéstől a kristálynövekedésig. A palládium részecskék nagy diszperzitásfoka alapján feltételezhetjük, hogy a ferrit hordozón érvényesül a halmaz effektus, amely megakadályozza a nagyobb részecskeméret kialakulását. Hasonló megfigyelésre jutottak Sheng és munkatársai is, akik $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanocső hordozóra felvitt palládiumkatalizátor esetében kimutatták, hogy a Pd nanorészecskék nagy diszperzitása elősegíti a kis részecskeméret megőrzését és a szerkezeti stabilitás fennmaradását a hidrogénezési reakció során [137].



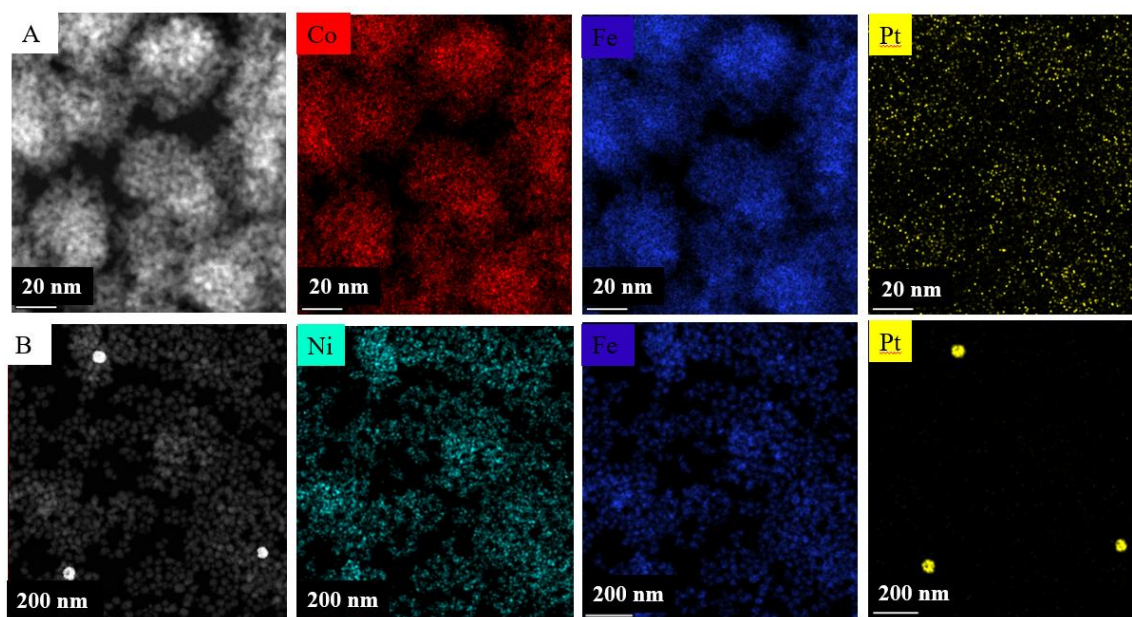
45. ábra A $\text{Pd}/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ (A) és $\text{Pd}/\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ (B) katalizátorok elemtérképei

A TEM felvételeken szintén látható a ferrit részecskék gömbszerű alakja, amely a platina leválasztása után is megmaradt (46. A-B ábra). A katalizátorok fázisazonosítása XRD mérések alapján történt (46. C-D ábra). A diffraktogramokon továbbra is azonosíthatók a nikkelferrit és a kobalt-ferrit hordozókra jellemző reflexiók. A $\text{Pt}/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ és $\text{Pt}/\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ katalizátor esetében platina reflexióit $39,8^\circ$ (111), $46,3^\circ$ (200) és $67,5^\circ$ $\text{Pt}(220)$ 2θ szögnél azonosítottam (PDF 04-0802). A röntgendiffrakciós mérések alapján a Pt részecskék mérete a $\text{Pt}/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ esetében 3 ± 2 nm, a $\text{Pt}/\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ esetében 3 ± 2 nm volt.



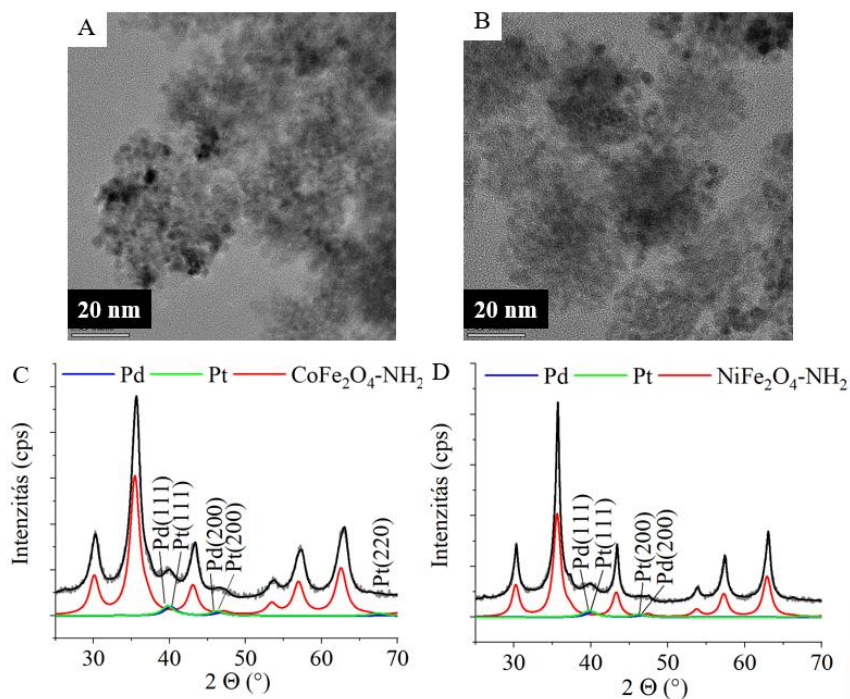
46. ábra A Pt/CoFe₂O₄-NH₂ (A, C) és Pt/NiFe₂O₄-NH₂ (B, D) katalizátorok HRTEM felvételei és XRD mintázata

A kobalt-ferrit hordozós katalizátorok elemtérképén megfigyelhető, hogy a platina jel, a kobalt és vas által lefedett területről származik, vagyis a Pt részecskék a hordozó felületére kristályosodtak ki, és nem alkotnak önálló aggregátumokat a ferrit részecskéktől távolabbi területeken (47. A ábra). Továbbá az is megfigyelhető, hogy a kobalt és vas jele az elemtérképen egyazon területekre mutat, ez arra utal, hogy a Co és Fe nem jelenik meg külön fázisok formájában (pl. oxid formák). A nikkel-ferrit hordozós katalizátorok esetében a platina jelenléte elszórtan, a ferrit hordozók által lefedett területeken volt kimutatható (47. B ábra). Az elemtérképek alapján ugyanakkor megfigyelhető, hogy a Pt/NiFe₂O₄-NH₂ mintában a platina kisebb részecske-csoportosulásokat képez, kevésbé egyenletes az eloszlása, mint a Pt/CoFe₂O₄-NH₂ mintában.



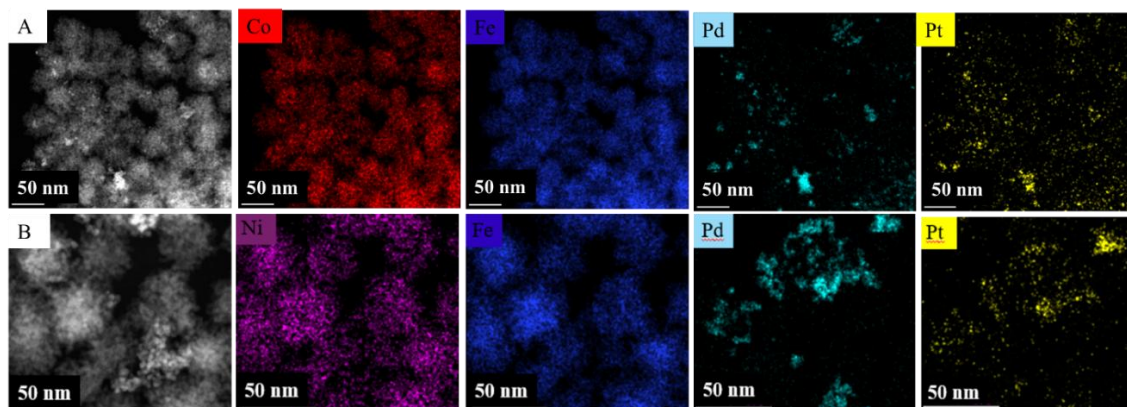
47. ábra A Pt/CoFe₂O₄-NH₂ (A) és Pt/NiFe₂O₄-NH₂ (B) katalizátorok elemtérképei

A Pd-Pt/CoFe₂O₄-NH₂ és Pd-Pt/NiFe₂O₄-NH₂ katalizátorok TEM felvételei jól szemléltetik a nemesfém-nanorészecskék kis méretét és egyenletes eloszlását a ferrit hordozók felületén (48. A és B ábra). Az ilyen jellegű morfológia fokozott fém-hordozó érintkezést tesz lehetővé, ami kedvezhet a nemesfémek és a ferrit hordozó közötti kölcsönhatások kialakulásának, és ezáltal hozzájárulhat katalizátorok fokozott aktivitásához és stabilitásához. Az XRD eredmények alapján a nemesfémek jelenléte a két nemesfémeket tartalmazó katalizátorokban is kimutatható volt (48. C és D ábra). A Pd-Pt/CoFe₂O₄-NH₂ katalizátor diffraktogramján a palládium reflexióit 40,1° (111), 46,7° (200) és 2 67,5° (220) 2 θ szögnél azonosítottam (PDF 046-1043). Az elemi platina 39,8° (111), 46,3° (200) és 67,5° (220) 2 θ szögnél eredményezett reflexiók csúcsokat (PDF 04-0802). A Pd-Pt/NiFe₂O₄-NH₂ katalizátor esetében a palládium és a platina (111) és (200) reflexiója 40,1° és 46,6°, valamint 39,8° és 46,3° 2 θ szögnél található (PDF 46-1043 és PDF 04-0802). A hordozók jellegzetes spinell reflexiói szintén azonosíthatók, amelyek a CoFe₂O₄-NH₂ és NiFe₂O₄-NH₂ fázisok stabil kristályszerkezetét igazolják a nemesfémek felvitele után is. A röntgendiffrakciós mérések alapján a Pd-Pt/CoFe₂O₄-NH₂ katalizátor esetében a Pd részecskék mérete 3 $\pm$ 2 nm, a Pt részecskék mérete 3 $\pm$ 2 nm. A Pd-Pt/NiFe₂O₄-NH₂ katalizátor esetében a Pd részecskék mérete 3 $\pm$ 2 nm, a Pt részecskék mérete 4 $\pm$ 2 nm.



48. ábra A Pd-Pt/CoFe₂O₄-NH₂ (A, C) és Pd-Pt/NiFe₂O₄-NH₂ (B, D) katalizátorok HRTEM felvételei és XRD mintázata

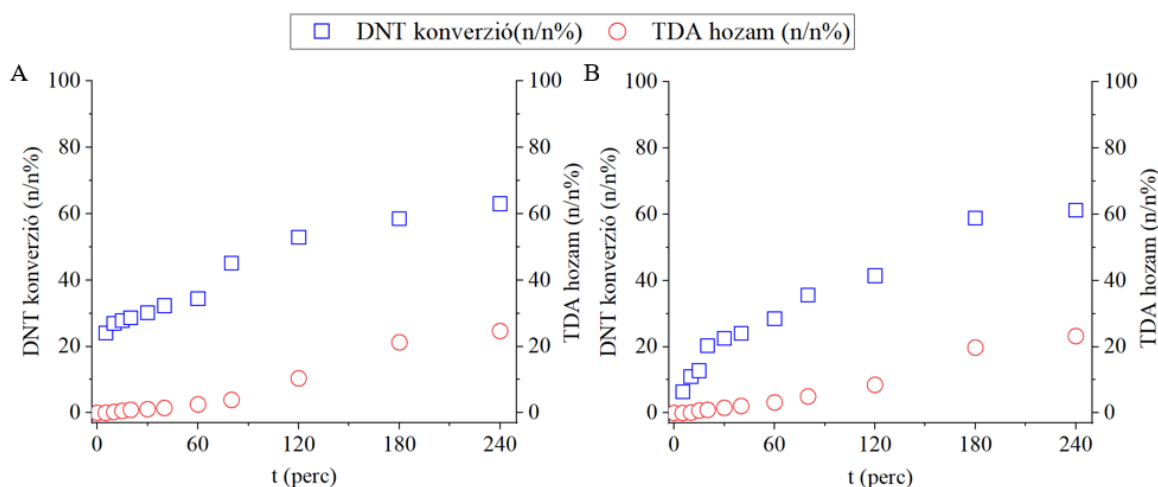
A Pd-Pt/CoFe₂O₄-NH₂ és Pd-Pt/NiFe₂O₄-NH₂ katalizátorokról készült elemtérképek a hordozóelemek (Co/Ni és Fe) homogén, egymással azonos területeken megjelenő eloszlását mutatják, ami a spinell ferrit hordozók szerkezeti stabilitását igazolja a nemesfémek felvitele után is (49. ábra). Az aggregátumok egyszerre tartalmaznak Pd és Pt nanorészecskéket is, ami arra utal, hogy a két nemesfém térben szoros közelségben helyezkedik el a hordozó felületén. Ez az elrendeződés növelheti a fém-fém, valamint a fém-hordozó érintkezési felületet, ami kedvező lehet a nemesfémek közötti szinergikus kölcsönhatások kialakulásához.



49. ábra A Pd-Pt/CoFe₂O₄-NH₂ (A) és Pd-Pt/NiFe₂O₄-NH₂ (B) katalizátorok elemtérképei

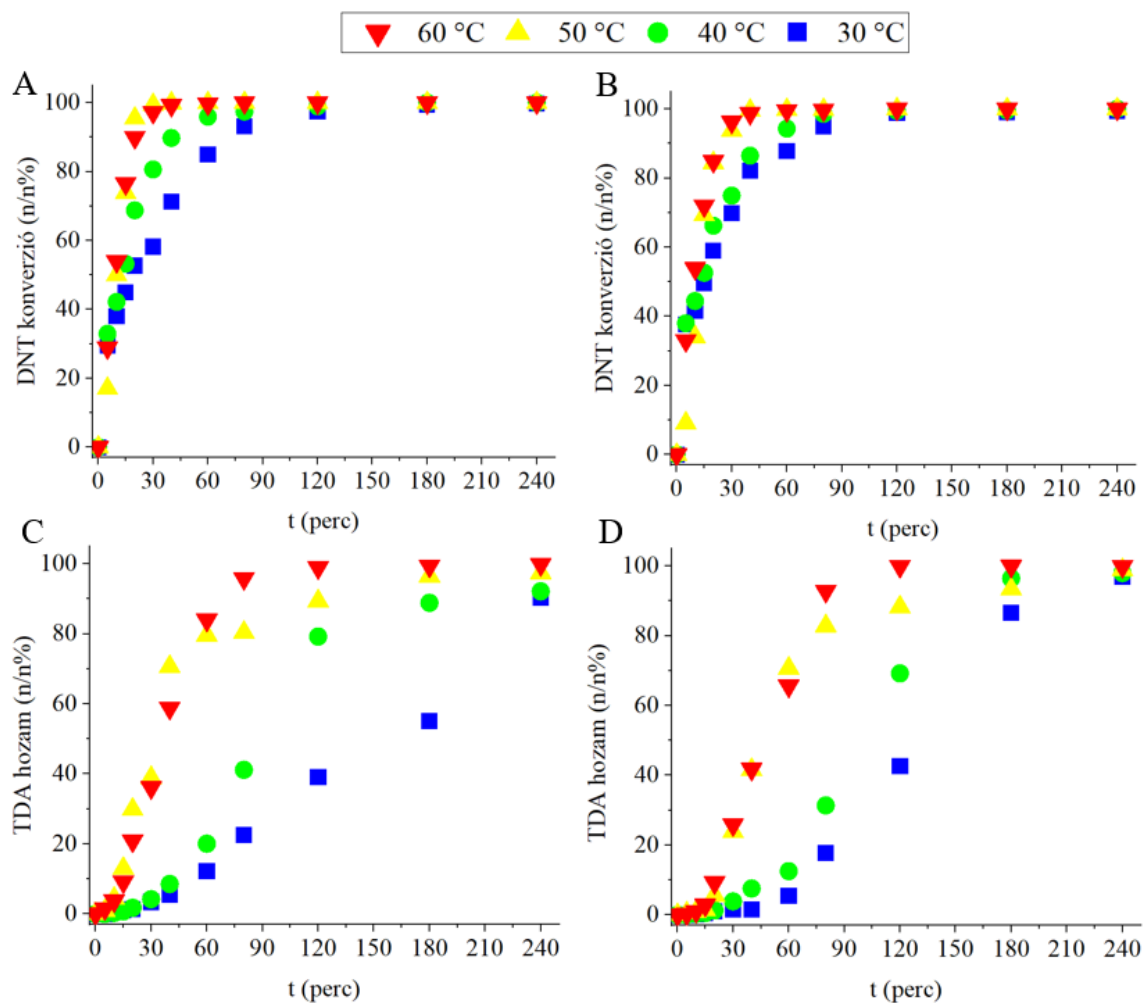
5.4.3. Az amin-funkcionalizált átmenetifém-ferrit hordozós katalizátorok katalitikus eredményei

A nemesfémmentes amin-funkcionalizált ferrithordozós katalizátorok katalitikus aktivitását szintén 60 °C reakcióhőmérsékleten és 20 bar hidrogénnyomáson teszteltem. A $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ katalizátorhordozó alkalmazásával 63,01 n/n% DNT konverziót és 24,64 n/n% TDA hozamot sikerült elérni (50. A ábra), míg a $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ katalizátorhordozó esetében 61,18 n/n% DNT konverziót, illetve 23,19 n/n% TDA hozamot ért el (50. B ábra).



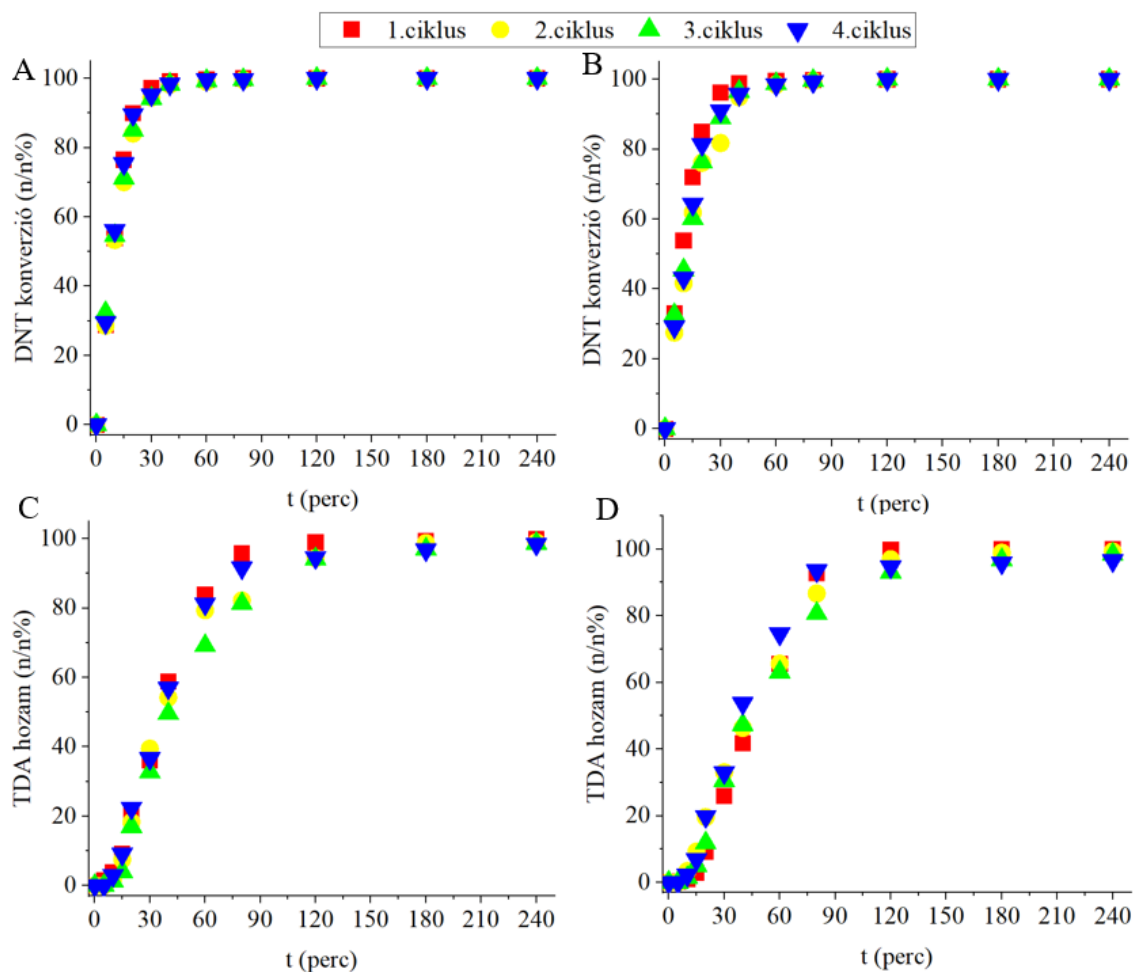
50. ábra A $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ (A) és a $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ (B) hordozók DNT konverziója és a TDA hozama a hidrogénezési idő függvényében

A palládiumtartalmú amin-funkcionalizált ferrithordozós katalizátorok katalitikus aktivitásának vizsgálata során láthatjuk, hogy a $\text{Pd/CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ katalizátor alkalmazásával nagy reakciósebességet sikerült elérni, míg $\text{Pd/NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ esetében a reakciósebesség lassul a hőmérséklet csökkentésével. A teljes DNT átalakulás rövid reakcióidő után bekövetkezett, már 40 perc elteltével nem volt detektálható a kiindulási anyag mindkét katalizátor esetében 60 °C hőmérsékleten történő hidrogénezést követően (51. A és C ábra). A TDA hozam 98 n/n% felett volt mérhető 120 perc elteltével, a legmagasabb hőmérsékleten végezve a hidrogénezést a $\text{Pd/CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ (98,9 n/n%) és $\text{Pd/NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ (99,9 n/n%) katalizátorok alkalmazása mellett (51. B és D ábra). Mindkét katalizátor esetében az átmeneti termék teljes mennyisége tovább alakult a céltermékké 120 perc hidrogénezést követően, 60 °C reakcióhőmérséklet mellett. A termékszelektivitás, 2,4-TDA-ra vonatkozóan 99 n/n% felett alakult 60 °C hőmérsékleten végzett reakciók során a kobalt-ferrit és nikkel-ferrit hordozós Pd katalizátorok esetében.



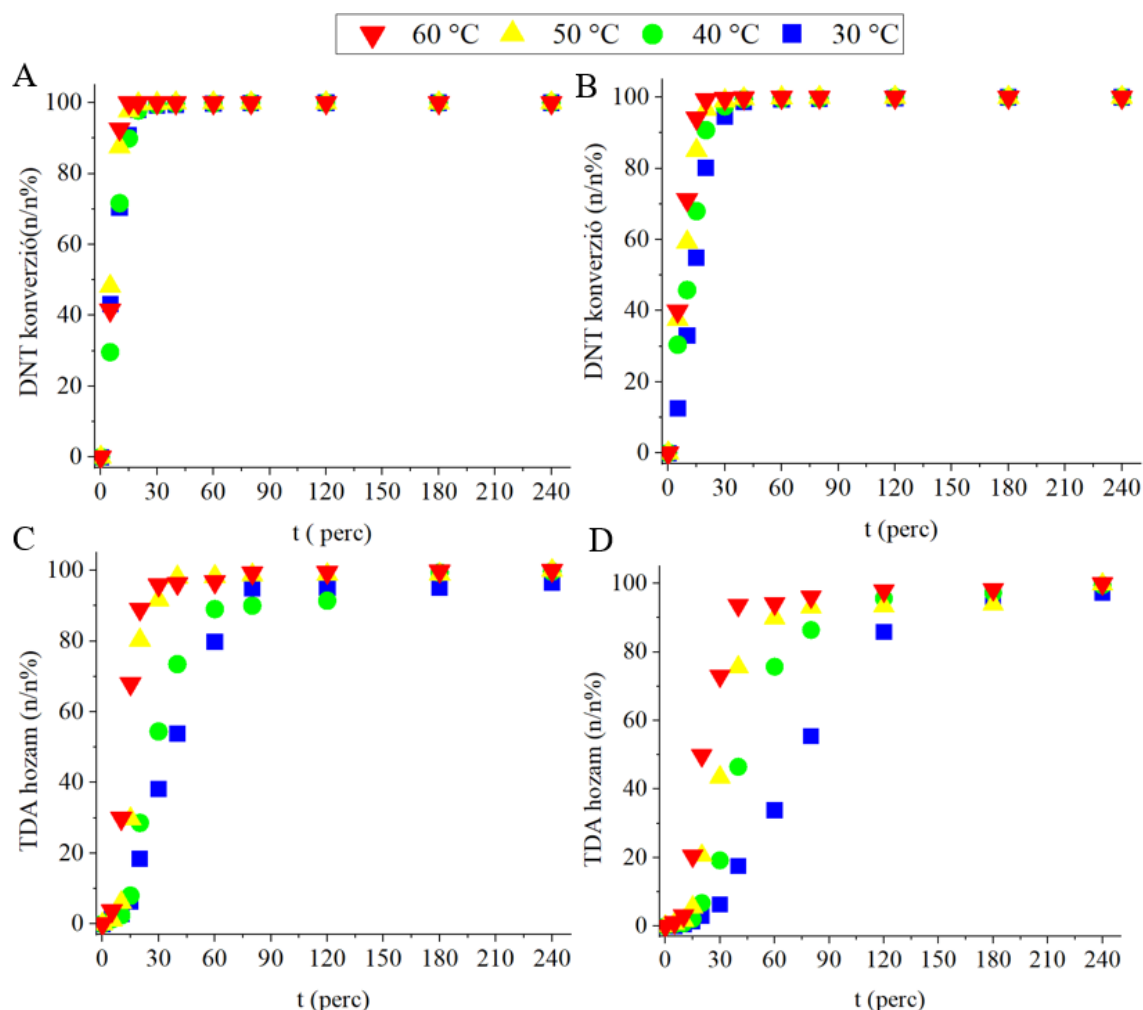
51. ábra A DNT konverzió és TDA hozam változása a hidrogénezési idők függvényében különböző hőmérsékleten a Pd/CoFe₂O₄-NH₂ (A, C) és Pd/NiFe₂O₄-NH₂ (B, D) katalizátorok alkalmazásával

A Pd/CoFe₂O₄-NH₂ és Pd/NiFe₂O₄-NH₂ katalizátorok alkalmazásával kimagasló DNT konverzió, TDA hozam és TDA szelektivitás érhető el. A katalizátorok élettartam vizsgálatának céljából újra és újra leteszteltem a két katalizátort, 4 cikluson keresztül, 60 °C hőmérsékleten és 20 bar hidrogénnyomás mellett. A DNT konverzió és a TDA hozam esetében sem tapasztaltam szignifikáns visszaesést (52. ábra). A katalizátorok megőrizték aktivitásukat négyszeri használatot követően.



52. ábra A DNT konverzió és a TDA hozam változása a hidrogénezési idő függvényében a Pd/CoFe₂O₄-NH₂ (A, C) és Pd/NiFe₂O₄-NH₂ (B, D) katalizátorok újrafelhasználási tesztjei során

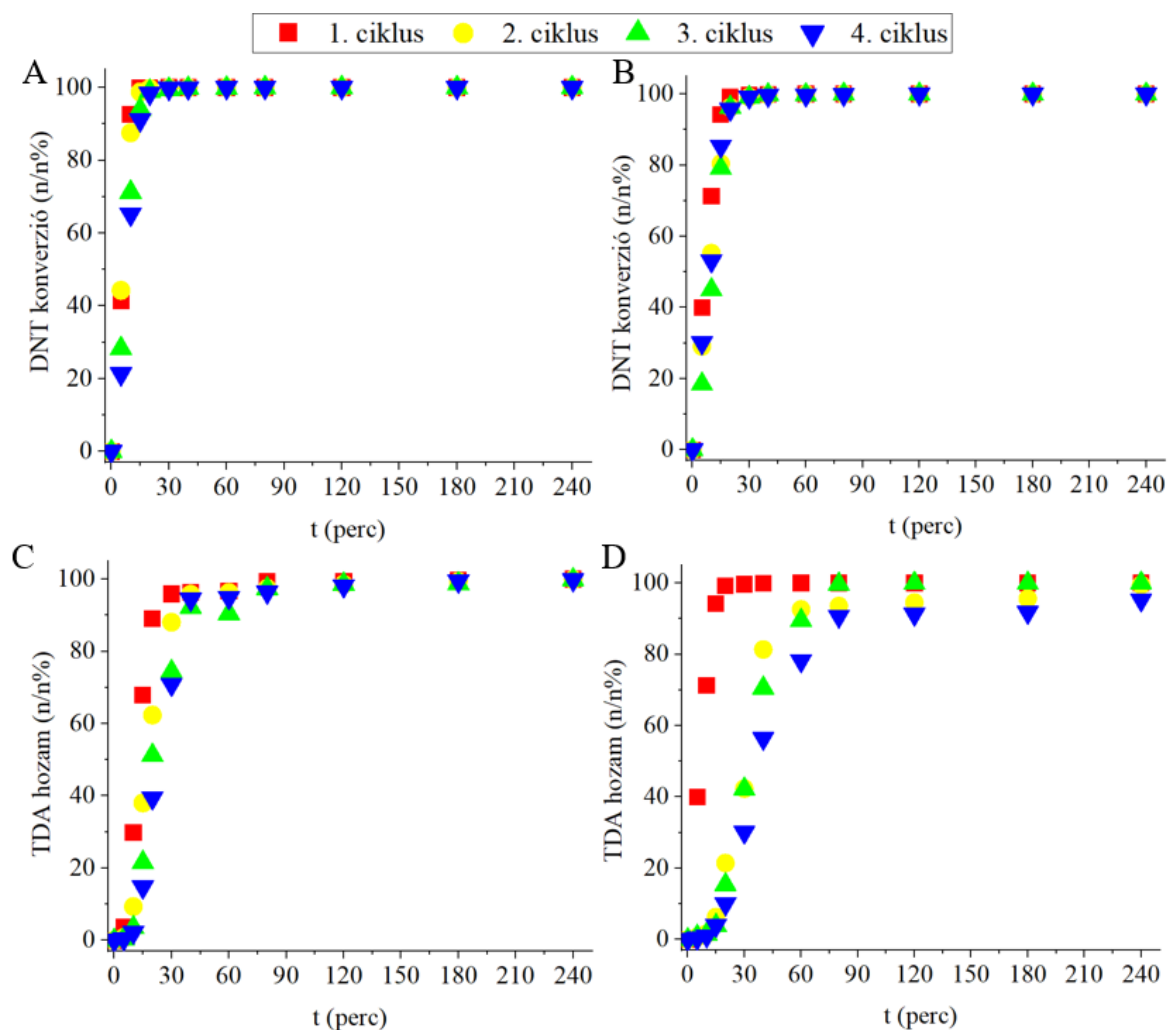
A teljes DNT-konverziót rövid idő alatt (30 perc) sikerült elérni a Pt/CoFe₂O₄-NH katalizátor alkalmazásával 60 °C hidrogénezési hőmérsékleten (53. A ábra). A Pt/NiFe₂O₄-NH₂ katalizátor katalitikus aktivitása lassabb volt, 60 perc hidrogénezési idő elteltével sikerült elérni a teljes DNT konverziót 60 °C-on (53. B ábra). A maximális TDA hozam 99,98 n/n% (Pt/CoFe₂O₄-NH₂) és 99,92 n/n% (Pt/NiFe₂O₄-NH₂) volt 60 °C reakcióhőmérséklet esetén (53. C és D ábra).



53. ábra A DNT konverzió és TDA hozam változása a hidrogénezési idők függvényében különböző hőmérsékleten a Pt/CoFe₂O₄-NH₂ (A, C) és Pt/NiFe₂O₄-NH₂ (B, D) katalizátorok alkalmazásával

Mivel a Pt/CoFe₂O₄-NH₂ és a Pt/NiFe₂O₄-NH₂ katalizátorok kiváló DNT-konverziót és TDA-hozamot értek el, így az újrafelhasználhatóságukat is megvizsgáltam. A katalizátorokat regenerálás nélkül, négy ciklusban vizsgáltam 60 °C hőmérsékleten és 20 bar hidrogénnyomáson. A DNT konverzió és a TDA hozam esetében sem tapasztaltam szignifikáns visszaesést (54. ábra). A katalizátorok megőrizték aktivitásukat négyszeri használatot követően.

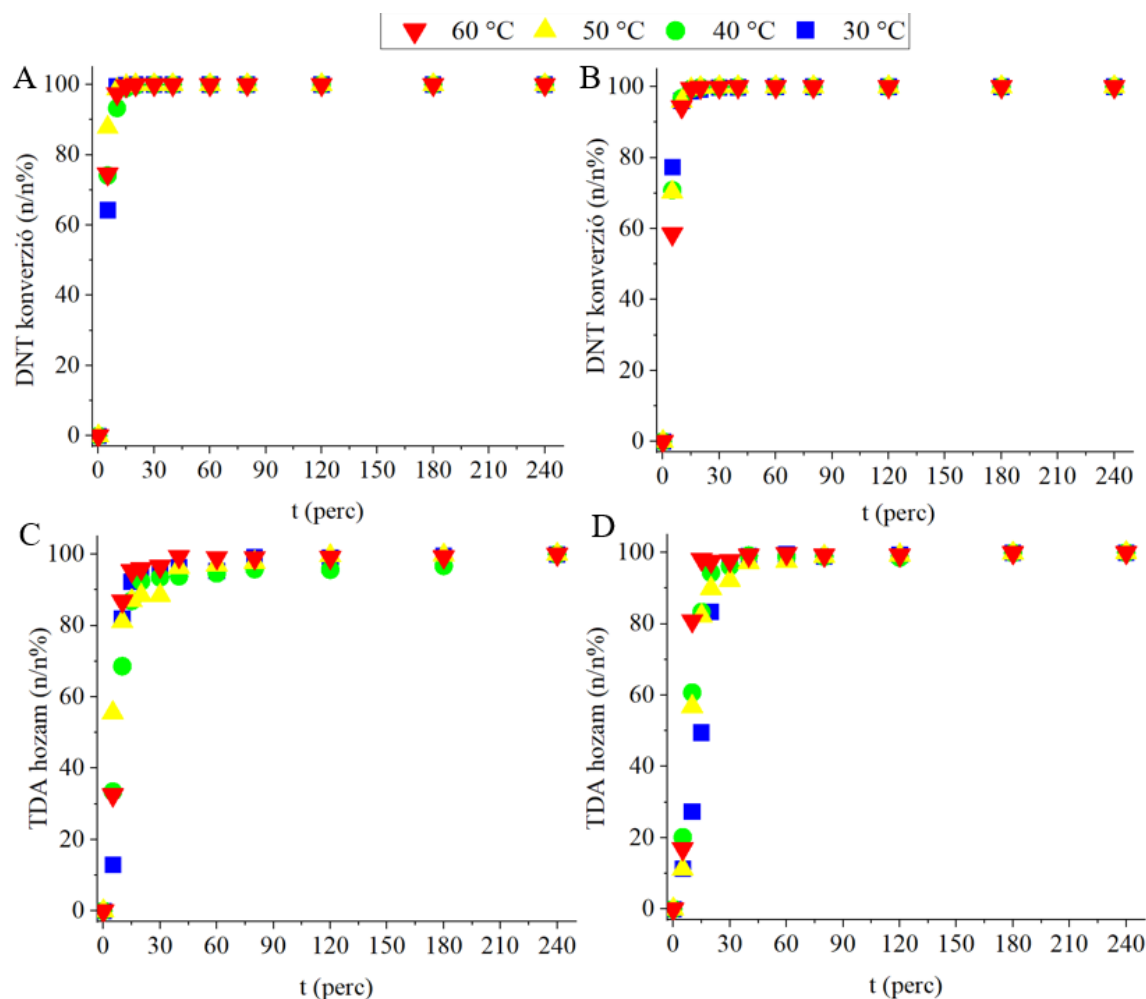
A 2,4-TDA, mint főtermék mellett GC mérések során detektáltam a részlegesen hidrogénezett átmeneti termékeket is, ezek a 4-amino-2-nitrotoluol (4A2NT) és a 2-amino-4-nitrotoluol (2A4NT). A Pt/CoFe₂O₄-NH₂ és Pt/NiFe₂O₄-NH₂ katalizátorok esetében az átmeneti termék teljes mennyisége tovább alakult a céltermékké 120 perc hidrogénezést követően 60 °C reakcióhőmérséklet mellett.



54. ábra A DNT konverzió és a TDA hozam változása a hidrogénezési idő függvényében a Pt/CoFe₂O₄-NH₂ (A, C) és Pt/NiFe₂O₄-NH₂ (B, D) katalizátorok újrafelhasználási tesztjei során

A két nemesfémeket tartalmazó amin-funkcionalizált ferrithordozós katalizátorok katalitikus aktivitását is megvizsgáltam. Mindkét katalizátor kiváló DNT konverziót ért el (55. A és B ábra). A Pd-Pt/CoFe₂O₄-NH₂ katalizátor gyorsabban reagált, a teljes konverziót rövid időn belül (20 perc) érte el 60 °C-on és 20 bar hidrogénnyomáson. A Pd-Pt/NiFe₂O₄-NH₂ katalizátor 40 perc elteltével 60 °C-on és 20 bar-on végzett hidrogénezés után érte el a teljes DNT-konverziót.

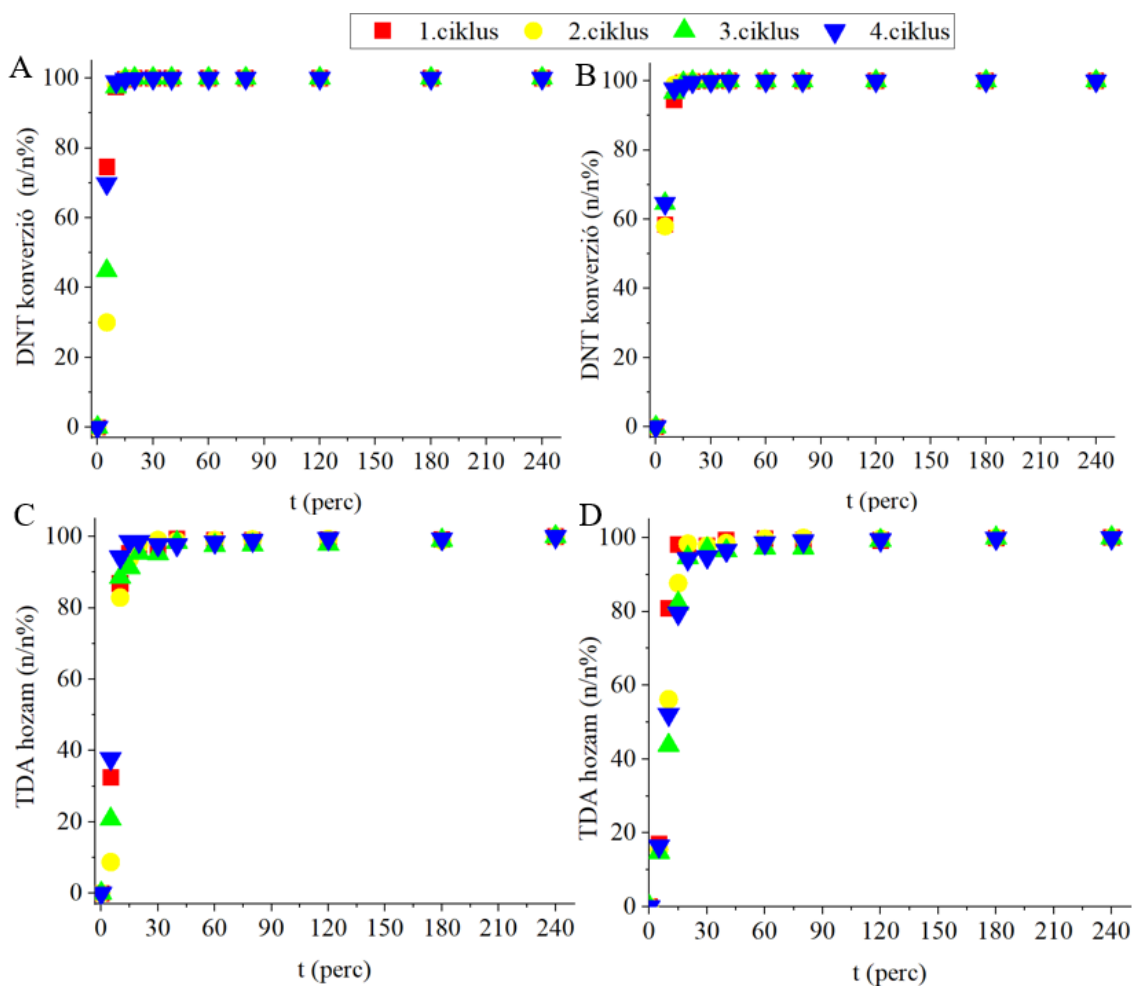
A TDA-hozam mindkét katalizátor esetében hasonló volt (55. C és D ábra), 99,9 n/n% Pd-Pt/CoFe₂O₄-NH₂ és Pd-Pt/NiFe₂O₄-NH₂ katalizátort alkalmazva 60 °C-on és 20 bar hidrogénnyomáson.



55. ábra A DNT konverzió és TDA hozam változása a hidrogénezési idők függvényében különböző hőmérsékleten a Pd-Pt/CoFe₂O₄-NH₂ (A, C) és Pd-Pt/NiFe₂O₄-NH₂ (B, D) katalizátorok alkalmazásával

A két nemesfémeket tartalmazó katalizátorok újrafelhasználhatóságát is teszteltem (56. ábra). A katalizátorokat itt is négy ciklusban vizsgáltam, regenerálás nélkül 60 °C hőmérsékleten és 20 bar hidrogénnyomáson regenerálás nélkül. A DNT konverzió és a TDA hozam is kiváló maradt négy felhasználatot követően is.

A Pd-Pt/CoFe₂O₄-NH₂ és Pd-Pt/NiFe₂O₄-NH₂ katalizátorok esetében az átmeneti termék (4A2NT, 2AN4NT) teljes mennyisége tovább alakult a céltermékké már 30 perc hidrogénezést követően 60 °C reakcióhőmérséklet mellett.



56. ábra A DNT konverzió és a TDA hozam változása a hidrogénezési idő függvényében a Pd-Pt/CoFe₂O₄-NH₂ (A, C) és Pd-Pt/NiFe₂O₄-NH₂ (B, D) katalizátorok újrafelhasználási tesztjei során

A nemesfémekkel módosított amin-funkcionalizált ferrit hordozós katalizátorok fémtartalmát mérés előtt és négy egymást követő reakcióciklus után ICP-OES mérésekkel határoztam meg (8. táblázat). A vizsgálatok alapján minden esetben csekély mértékű fémveszteség volt megfigyelhető, ami a katalizátorok szerkezeti és kémiai stabilitására utal. A fémtartalom csökkenése minden esetben 1–7% közötti volt, ami a katalizátorok kedvező fémstabilitására és regenerálás nélküli újrafelhasználhatóságára utal. Összességében megállapítható, hogy az amin-funkcionalizált ferrit hordozós katalizátorok hatékonyan gátolják a fémkiválást, ezáltal hozzájárulnak a katalizátorok hosszú távú szerkezeti stabilitásához és gazdaságos újrafelhasználhatóságához.

8. táblázat: Az amin-funkcionalizált ferrithordozós katalizátorok nemesfém tartalma mérés előtt és 4. ciklus után

Név	Ciklus	Fém tartalom (m/m%)	
		Pd	Pt
Pd/CoFe ₂ O ₄ _NH ₂	1.	5,05	-
	4.	4,68	-
Pd/NiFe ₂ O ₄ _NH ₂	1.	3,96	-
	4.	3,78	-
Pt/CoFe ₂ O ₄ _NH ₂	1.	-	4,31
	4.	-	4,21
Pt/NiFe ₂ O ₄ _NH ₂	1.	-	4,02
	4.	-	3,86
Pd-Pt/CoFe ₂ O ₄ _NH ₂	1.	3,96	0,91
	4.	3,83	0,83
Pd-Pt/NiFe ₂ O ₄ _NH ₂	1.	3,69	0,82
	4.	3,51	0,76

Az amin-csoportok jelenléte kedvezően befolyásolhatja a nemesfémek hordozófelületen történő rögzülését. A nitrogénatom nemkötő elektronpárja révén koordinatív, illetve adszorpciós jellegű kölcsönhatás alakulhat ki a fémion-prekursorokkal, valamint a redukciót követően képződő nemesfém-részecskék felületi atomjaival. Ez elősegítheti a nemesfémek egyenletesebb leválását, mérsékelheti az aggregációt, és hozzájárulhat az aktív fémfázis stabilitásának növekedéséhez. A kedvezőbb újrafelhasználhatóság és a kisebb mértékű fémvesztés ezért az amin-csoportok jelenlétéhez kapcsolódó fémrögzítő hatással, valamint a módosult hordozófelület együttes szerepével értelmezhető.

Fontos ugyanakkor kiemelni, hogy az amin-funkcionalizált katalizátorok kedvezőbb stabilitása nem rendelhető kizárólag az amin-csoportok jelenlétéhez. Az alkalmazott szintézismódszer a hordozó morfológiáját, aggregátum méretét, felületi kémiáját, valamint a nemesfémrészecskék eloszlását is befolyásolhatta. Az amin-funkcionalizált ferritek gömbszerű aggregátumokat alkottak, amelyek kisebb, egymással összekristályosodott nanokrisztallitokból épültek fel. A nemesfémrészecskék méretében ugyanakkor nem volt kimutatható olyan jelentős csökkenés, amely önmagában magyarázná a stabilitás javulását. Ennek alapján a kedvezőbb újrafelhasználhatóság összetett szerkezeti és felületkémiai hatásként értelmezhető, amelyhez az amin-csoportok fémrögzítő szerepe, a módosult

hordozófelület, valamint a nemesfémek hordozón való egyenletesebb eloszlása együttesen járulhatott hozzá.

5.4.4. Nemesfémekkel dekorált amin-funkcionalizált ferrit katalizátorok eredményeinek összefoglalása

- Az XRD vizsgálatok megerősítették a ferrit fázisok kialakulását, továbbá igazolták, hogy a minták kizárólag spinell fázisból állnak, nincsenek jelen egyéb fém-oxidok nemkívánatos szennyezőként.
- A TEM felvételek alapján a ferrit részecskék gömbszerű alakja a nemesfémek leválasztását követően is megmaradt, ami a hordozók szerkezeti stabilitását igazolja.
- A Pd/NiFe₂O₄-NH₂ és Pd/CoFe₂O₄-NH₂ katalizátorok diffraktogramjain az elemi palládiumra jellemző reflexiók, míg a Pt/NiFe₂O₄-NH₂ és Pt/CoFe₂O₄-NH₂ minták esetében az elemi platínára jellemző reflexiók egyértelműen azonosíthatók voltak, a nemesfémek jelenléte a két nemesfémet tartalmazó katalizátorokban is kimutatható volt, ami a redukációs folyamatok sikeres lejátékozását bizonyítja. Az XRD mérések a spinell fázis reflexióinak megőrzését is alátámasztották, igazolva, hogy a nemesfémek felvitele nem befolyásolta kedvezőtlenül a hordozók kristályszerkezetét.
- CoFe₂O₄-NH₂ hordozó alkalmazásával 63,01 n/n% DNT-konverzió és 24,64 n/n% TDA-hozamot sikerült elérni, míg a NiFe₂O₄-NH₂ hordozó esetében 61,18 n/n% konverzió és 23,19 n/n% hozam adódott. Ezek az eredmények azt jelzik, hogy az amin-funkcionalizálás kedvezően befolyásolja a hordozók katalitikus tulajdonságait, azonban a nemesfémek hiányában a katalitikus aktivitás korlátozott marad, így a reakció hatékonyságának növeléséhez a katalizátorok nemesfémmel történő módosítása elengedhetetlen.
- A palládium-, platina- és kétfémes (Pd-Pt) amin-funkcionalizált ferrit hordozós katalizátorok katalitikus aktivitásának vizsgálata alapján megállapítható, hogy mindegyik rendszer kiemelkedő teljesítményt mutatott a DNT hidrogénezése során. A Pd/CoFe₂O₄-NH₂ és Pd/NiFe₂O₄-NH₂ katalizátorok 60 °C-on teljes DNT-konverziót értek el 40 percen belül, a TDA hozam pedig 98 n/n% felett alakult 120 perc reakcióidő után. A termékszelektivitás 2,4-TDA-ra vonatkozóan 99 n/n% fölötti értéket mutatott, ami a reakció nagyfokú irányítottságát és a melléktermékek minimális képződését jelzi. A Pt/CoFe₂O₄-NH₂ minta esetében a teljes DNT-konverzió már 30 perc elteltével bekövetkezett 60 °C-on, míg a Pt/NiFe₂O₄-NH₂ rendszer 60 perc alatt érte el ugyanezt.

A TDA hozam mindkét esetben közel 100 n/n% volt, ami a nemesfémek kiváló hidrogénezési aktivitására utal. Az átmeneti intermedierek (4A2NT és 2A4NT) mennyisége a reakció előrehaladtával folyamatosan csökkent, és 120 perc után teljesen TDA-á alakult. A kétfémes Pd–Pt rendszerek (Pd–Pt/CoFe₂O₄–NH₂ és Pd–Pt/NiFe₂O₄–NH₂) katalitikus aktivitása rendkívül gyors volt. A Pd–Pt/CoFe₂O₄–NH₂ katalizátor már 20 perc alatt teljes DNT-konverziót ért el 60 °C-on, míg a Pd–Pt/NiFe₂O₄–NH₂ katalizátor 40 perc alatt érte el ugyanezt. A TDA hozam mindkét esetben 99,9 n/n% volt.

- A katalizátorok újrafelhasználhatósági vizsgálatai alapján mind a Pd-, Pt-, mind a Pd–Pt-amin-funkcionalizált ferrit katalizátorok kiváló stabilitással rendelkeznek. Négy egymást követő katalitikus ciklus során – regenerálás nélkül – sem a DNT-konverzióban, sem a TDA hozamban nem volt kimutatható jelentős csökkenés, ami a katalizátorok szerkezeti integritására és kémiai stabilitására utal. A reakciók során a főtermék továbbra is a 2,4-TDA maradt, míg az intermedierek mennyisége a reakcióidő növelésével teljesen eltűnt
- Összességében megállapítható, hogy az amin-funkcionalizált ferrit hordozók kedvező alapot biztosítottak a nemesfém-részecskék diszpergálásához és stabilizálásához. A négy egymást követő reakcióciklus után mért csekély fémveszteség arra utal, hogy ezekben a rendszerekben erősebb fém–hordozó kölcsönhatás alakulhatott ki, mint a korábban vizsgált nem funkcionalizált ferrit katalizátorok esetében. Ugyanakkor a stabilitás javulása nem kizárólag az amin-csoportok jelenlétével magyarázható, mivel a módosított szintézis a hordozó morfológiáját, aggregátum méretét, felületi kémiáját és a nemesfém-részecskék eloszlását is befolyásolhatta. A katalizátorok magas aktivitása, mágneses visszanyerhetősége és kedvező újrafelhasználhatósága alapján ezek a rendszerek ígéretesek lehetnek ipari szempontból is releváns aromás nitrovegyületek hatékonyabb és fenntarthatóbb hidrogénezésére.
- A Pd-tartalmú amin-funkcionalizált ferrit katalizátorok eredményeit a *International Journal of Molecular Sciences* című folyóiratban publikáltam [138].

6. Összefoglalás

A kutatásom során mágneses elven szeparálható, regenerálás nélkül újrafelhasználható, nagy aktivitású katalizátorok kifejlesztésén dolgoztam, amelyek hatékonyan alkalmazhatók a dinitro-toluol hidrogénezésében toluilén-diamin előállítására céljából. A fejlesztés során különböző hordozókat – króm-dioxidot (CrO_2), maghemitet, különféle ferriteket és amin-funkcionalizált ferritek – valamint ezek nemesfémekkel (Pd, Pt) módosított változatait vizsgáltam, a katalitikus aktivitás, szelektivitás és stabilitás szempontjából. A kutatómunkám alatt 4 hordozótípussal, összesen 11 katalizátort állítottam elő. A katalizátorok legfontosabb tulajdonságait az 9. táblázatban foglaltam össze.

9. táblázat Az előállított katalizátorok katalitikus aktivitása és stabilitása DNT hidrogénezése során (katalízis paraméterei 150 ml 0,05 mol/L DNT-oldat, 4 óra, 60 °C, 20 bar H_2 , 0,1 g katalizátor)

Név	Hordozó	Aktív fázis	Max konverzióhoz szükséges idő (perc)	Max konverzió (%)	Hozam (%)	Max konverzió (%) 4. ciklus	Hozam (%) 4. ciklus	Fém tartalom (m/m%) Pd	Fém tartalom (m/m%) Pt	Fém tartalom 4. ciklus után (m/m%) Pd	Fém tartalom 4. ciklus után (m/m%) Pt
Pd/ CrO_2	CrO_2	Pd	60	100	99,9	100	65,5	4,52	-	4,4	-
Pd/maghemit	Maghemit	Pd	40	100	82,6	100	79,6	4,93	-	4,08	-
Pd/ NiFe_2O_4	NiFe_2O_4	Pd	40	100	99,8	83	38,9	4,34	-	1,69	-
Pd/ CoFe_2O_4	CoFe_2O_4	Pd	40	100	95,9	-	-	3,98	-	-	-
Pd/ CuFe_2O_4	CuFe_2O_4	Pd	120	99,9	54,2	-	-	3,82	-	-	-
Pd/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$	$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$	Pd	60	100	98,9	100	98,4	5,05	-	4,68	-
Pd/ $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$	Pd	60	100	99,9	100	96	3,96	-	3,78	-
Pt/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$	$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$	Pt	30	100	99,9	100	99,8	-	4,31	-	4,21
Pt/ $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$	Pt	60	100	99,9	100	95,2	-	4,02	-	3,86
PdPt/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$	$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$	Pd, Pt	20	100	99,9	100	99,9	3,96	0,91	3,83	0,83
PdPt/ $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$	Pd, Pt	40	100	99,9	100	99,9	3,69	0,82	3,51	0,76

A Pd/ CrO_2 katalizátor teljes DNT-konverziót ért el, azonban a TDA hozam erősen hőmérsékletfüggőnek bizonyult: 60 °C-on 99,9 n/n%, míg 30 °C-on mindössze 57 n/n% értéket adott. A stabilitás vizsgálat során a TDA hozam jelentős csökkenése volt megfigyelhető, ami az aktív fázis leoldódásának tulajdonítható. Ennek következtében a Pd/ CrO_2 katalizátor bár aktív, stabilitása korlátozott.

A Pd/maghemit katalizátor szintén teljes DNT-konverziót eredményezett 40 perces reakcióidő mellett. A TDA hozam maximálisan 82,6 n/n% volt, amelyet a reakcióhőmérséklet emelése csak mérsékelten befolyásolt. A katalizátor jó újrafelhasználhatóságot mutatott: négy egymást követő ciklus után is ≈ 80 n/n% felett maradt a TDA hozam, miközben a Pd-veszteség mindössze 17,2 %-nak bizonyult, ami jelentős

mértékű kioldódásra utal, így indokoltá teszi a fémstabilitás további javítását a katalizátor hosszú távú szerkezeti és funkcionális stabilitásának biztosítása érdekében.

A Pd/ferrit alapú katalizátorok közül a Pd/NiFe₂O₄ rendszer bizonyult a leghatékonyabbnak, 99,8 n/n% TDA hozamot eredményezve 60 °C-on. Ezzel szemben a Pd/CoFe₂O₄ katalizátor 84,2 n/n%-os, míg a Pd/CuFe₂O₄ katalizátor mindössze 54,2 n/n%-os TDA hozamot adott. Az aktivitási sorrend tehát egyértelműen a következőként határozható meg: Pd/NiFe₂O₄>Pd/CoFe₂O₄>Pd/CuFe₂O₄. A Pd/NiFe₂O₄ katalizátor ugyanakkor aktivitáscsökkenést mutatott az újrafelhasználási tesztek során, amit 61 %-os Pd-veszteség kísért, jelezve, hogy a regenerálási eljárások szükségesek a hosszú távú stabilitás biztosítása érdekében.

Az amin-funkcionalizált ferrit hordozók önmagukban is mérsékelt katalitikus aktivitást mutattak (kb. 60% DNT-konverzió, 24% TDA hozam), azonban nemesfémrel módosítva aktivitásuk és szelektivitásuk jelentősen javult. A Pd/CoFe₂O₄-NH₂ és Pd/NiFe₂O₄-NH₂ katalizátorok 60 °C-on 40 percen belül teljes DNT-konverziót értek el, a TDA hozam pedig 98 n/n% felett alakult 120 perc reakcióidőt követően. A Pt/CoFe₂O₄-NH₂ katalizátor esetében a teljes konverzió már 30 perc alatt bekövetkezett, míg a Pt/NiFe₂O₄-NH₂ minta 60 perc alatt érte el ugyanezt. A TDA hozam mindkét esetben 99,9 n/n% volt. A két nemesfémeket tartalmazó Pd-Pt/amin-funkcionalizált ferrit katalizátorok rendkívül gyorsnak bizonyultak a Pd-Pt/CoFe₂O₄-NH₂ katalizátor 20 perc alatt, a Pd-Pt/NiFe₂O₄-NH₂ pedig 40 perc alatt érte el a teljes DNT-konverziót, miközben a TDA hozam mindkét esetben 99,9 n/n% volt. A katalizátorok regenerálás nélküli, négy egymást követő újrafelhasználhatósági tesztjei alapján sem a DNT-konverzióban, sem a TDA hozamban nem volt kimutatható jelentős csökkenés. A reakciók során a főtermék minden esetben a 2,4-TDA maradt, míg az intermedierek (4A2NT, 2A4NT) mennyisége a reakcióidő növelésével teljesen eltűnt.

Összességében megállapítható, hogy az amin-funkcionalizálás jelentősen javítja a ferrit hordozók fémrögzítő képességét, erősebb kölcsönhatást kialakítva a nemesfém és a hordozó között, ami hatékonyan meggátolja a nemesfém kioldódását. Ez lehetővé teszi a nemesfémek finom diszpergálását és a katalizátor szerkezeti stabilitásának megőrzését. Az így előállított, nemesfémrel dekorált amin-funkcionalizált ferrit katalizátorok magas aktivitásuk, kiváló újrafelhasználhatóságuk és mágneses szeparálhatóságuk révén alkalmasak ipari léptékű, környezetbarát aromás nitrovegyület-hidrogénezési folyamatokban való alkalmazásra.

Summary

During my research, I focused on the development of highly active, magnetically separable catalysts that can be reused without regeneration and are effectively applicable in the hydrogenation of dinitrotoluene (DNT) to produce toluene diamine (TDA). During the development process, various supports were investigated — including chromium dioxide (CrO_2), maghemite, several ferrite materials, and their amine-functionalized counterparts — along with their precious metal-modified forms (Pd, Pt), with respect to catalytic activity, selectivity, and stability. In total, 11 catalysts were prepared using four different types of supports. The most important properties of the catalysts are summarized in Table 9.

Table 9 Catalytic activity and stability of the catalysts produced during DNT hydrogenation (catalysis parameters: 150 ml 0.05 mol/L DNT solution, 4 hours, 333 K, 20 bar H_2 , 0,1 g catalyst)

Sample	Support	Active phase	Time for max conversion (min)	Max conversion (%)	Yield (%)	Max conversion (%) 4. cycles	Yield (%) 4. cycles	Metal content (wt%)		Metal content 4. cycles (wt%)	
Pd/ CrO_2	CrO_2	Pd	60	100	99,9	100	65,5	4,52	-	4,4	-
Pd/maghemite	Maghemite	Pd	40	100	82,6	100	79,6	4,93	-	4,08	-
Pd/ NiFe_2O_4	NiFe_2O_4	Pd	40	100	99,8	83	38,9	4,34	-	1,69	-
Pd/ CoFe_2O_4	CoFe_2O_4	Pd	40	100	95,9			3,98	-	-	-
Pd/ CuFe_2O_4	CuFe_2O_4	Pd	120	99,9	54,2			3,82	-	-	-
Pd/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$	$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$	Pd	60	100	98,9	100	98,4	5,05	-	4,68	-
Pd/ $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$	Pd	60	100	99,9	100	96	3,96	-	3,78	-
Pt/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$	$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$	Pt	30	100	99,9	100	99,8	-	4,31	-	4,21
Pt/ $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$	Pt	60	100	99,9	100	95,2	-	4,02	-	3,86
PdPt/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$	$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$	Pd, Pt	20	100	99,9	100	99,9	3,96	0,91	3,83	0,83
PdPt/ $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$	Pd, Pt	40	100	99,9	100	99,9	3,69	0,82	3,51	0,76

The Pd/ CrO_2 catalyst achieved complete DNT conversion; however, the TDA yield proved to be highly temperature-dependent: at 60 °C it reached 99.9 n/n%, whereas at 30 °C it decreased to only 57 n/n%. During the stability test, a significant decline in TDA yield was observed, which can be attributed to the leaching of the active phase. Consequently, although the Pd/ CrO_2 catalyst is catalytically active, its long-term stability remains limited.

The Pd/maghemite catalyst also achieved complete DNT conversion within 40 minutes of reaction time. The maximum TDA yield was 82.6 n/n%, which was only moderately affected by an increase in reaction temperature. The catalyst demonstrated good reusability: even after four consecutive cycles, the TDA yield remained above ≈ 80 w/w%, while the Pd loss was only 17.2%, indicating a significant degree of leaching and

highlighting the need for further improvement of metal stability to ensure the long-term structural and functional integrity of the catalyst.

Among the Pd/ferrite-based catalysts, the Pd/NiFe₂O₄ system exhibited the highest efficiency, achieving a TDA yield of 99.8 wt% at 60 °C. In comparison, the Pd/CoFe₂O₄ catalyst produced a yield of 84.2 wt%, while the Pd/CuFe₂O₄ catalyst achieved only 54.2 wt%. Accordingly, the catalytic activity can be clearly ranked as follows: Pd/NiFe₂O₄ > Pd/CoFe₂O₄ > Pd/CuFe₂O₄. However, the Pd/NiFe₂O₄ catalyst showed activity loss during reusability tests, accompanied by a 61% Pd loss, indicating that regeneration procedures are necessary to maintain long-term stability.

The amine-functionalized ferrite supports exhibited moderate catalytic activity on their own (approximately 60% DNT conversion and 24% TDA yield). However, both the activity and selectivity were significantly enhanced upon modification with precious metals. The Pd/CoFe₂O₄-NH₂ and Pd/NiFe₂O₄-NH₂ catalysts achieved complete DNT conversion within 40 minutes at 60 °C, yielding over 98 wt% TDA after 120 minutes of reaction time. In the case of the Pt/CoFe₂O₄-NH₂ catalyst, complete conversion was achieved within only 30 minutes, whereas the Pt/NiFe₂O₄-NH₂ sample required 60 minutes to reach the same level. In both cases, the TDA yield approached 99.9 wt%.

The Pd-Pt/amine-functionalized ferrite catalysts proved to be extremely fast, with the Pd-Pt/CoFe₂O₄-NH₂ catalyst achieving complete DNT conversion in 20 minutes while the Pd-Pt/NiFe₂O₄-NH₂ catalyst achieved complete DNT conversion in 40 minutes, with a TDA yield of 99.9 n/n% in both cases. Reusability tests conducted over four consecutive cycles without regeneration revealed no significant decrease in either DNT conversion or TDA yield. In all cases, 2,4-TDA remained the predominant product, while the partially hydrogenated intermediates (4A2NT and 2A4NT) were fully converted into the desired product as the reaction time increased.

In conclusion, amino-functionalization significantly enhances the metal retention ability of ferrite supports by strengthening the interaction between palladium and the support, effectively preventing noble metal leaching. This enables fine dispersion of the noble metals and preserves the structural stability of the catalyst. The resulting noble-metal-decorated amino-functionalized ferrite catalysts, with their high activity, excellent reusability, and magnetic separability, are suitable for industrial-scale, environmentally friendly hydrogenation of aromatic nitro compounds.

7. Új tudományos eredmények

1. tézis

Elsőként állítottam elő króm-dioxid nanoszálakból kiindulva, palládium(II)-nitrát alkoholos oldatában, akusztikus kavitáció alkalmazásával, palládium nanorészecskékkel módosított mágnesezhető Pd/CrO₂ katalizátort. Kimutattam, hogy az így előállított katalizátor alkalmazásával a 2,4-dinitro-toluol 2,4-toluilén-diaminná történő hidrogénezése megvalósítható.

2. tézis

Megállapítottam, hogy vas(III)-citrátból kiindulva, polietilén-glikol közegben, akusztikus kavitáció alkalmazásával (115 W, 19,43 kHz) goethit [α -FeO(OH)] és ferrihidrit [Fe₁₀O₁₄(OH)₂] prekursorokon keresztül a polietilén-glikol termikus oxidációja során mágneses vas-oxid nanorészecskék (maghemit) állíthatók elő. A prekursorok jelenlétét XRD méréssel támasztottam alá. Az így előállított mágneses nanorészecskék alkalmazhatók mágnesesen szeparálható Pd-tartalmú katalizátor előállítására 2,4-toluilén-diamin szintézise céljából.

3. tézis

Megállapítom, hogy a NiFe₂O₄ hordozó amin(NH₂)-csoportokkal történő funkcionálizálása hatékonyan növeli az abból előállított Pd-tartalmú katalizátor stabilitását, gátolva a katalitikusan aktív fázis lemosódását azáltal, hogy erős fém-hordozó kölcsönhatás alakul ki. Az így előállított Pd/NiFe₂O₄-NH₂ rendszer négy egymást követő hidrogénezési ciklus során, regenerálás nélkül is alacsony (<4,6%) nemesfém-kioldódást mutat, szemben a funkcionizálatlan Pd/NiFe₂O₄ katalizátor jelentős (>61%) veszteségével.

4. tézis

Megállapítottam, hogy etilénglikolos közegben etanol-amin felhasználásával előállított amin-funkcionalizált nikkel-ferrit tiszta spinell NiFe₂O₄ fázist eredményez mellékfázisok kialakulása nélkül. Ezzel szemben a szonokémiai és égetéses módszer kombinációjával szintetizált, nem funkcionizált minta esetében jelentős mennyiségű mellékfázis NiO (bunsenit) és FeNi₃(awaruit) jelenik meg.

5. tézis

Megállapítom, hogy Pd-ionok alkoholos közegből, szonokémiai úton történő redukciójával leválaszthatók Pd nanorészecskék átmenetifém-ferrit hordozók felületére anélkül, hogy a ferrit-fázisok átalakulnának egyéb fém-oxidokká. Az általam alkalmazott, katalitikusan aktív fázis kialakítását biztosító szonokémiai eljárás azért jelentős, mert a magas hőmérsékleten, hidrogénnel történő aktiválás elkerülhető, amely a ferrit hordozók fázisátalakulásával járna. Akusztikus kavitációs módszerrel, alkoholt használva redukálószerként, gyors katalizátor aktiválási lépés valósítható meg, amely magas katalitikus aktivitással rendelkező, mágnesesen szeparálható, palládiumtartalmú hidrogénező katalizátort eredményez.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek Dr. Vanyorek László egyetemi docensnek, hogy segítségemre volt a disszertáció elkészítéséhez szükséges kutatómunkám során és bármilyen kérdéssel is fordultam hozzá, mindig a leghasznosabb tanácsokkal látott el.

Köszönettel tartozom Karacs Gábornak, az MTA-ME Anyagtudományi Kutatócsoport tudományos segédmunkatársának az elektronmikroszkópos felvételek elkészítése során nyújtott segítségért. Szeretném megköszönni Dr. Kristály Ferencnek, az Ásványtani és Földtani Intézet tudományos főmunkatársának az XRD mérések elvégzését és a kiértékelésben nyújtott segítséget. Köszöntetemet fejezem ki Dr. Muránszky Gábornak, a Kémiai Intézet docensének a GC mérések megvalósulásához nyújtott segítségéért. Köszönöm Dr. Lakatos János egyetemi docensnek a fajlagos felületméréseket. Köszönöm továbbá Dr. Daróczy Lajosnak, DE-TTK Fizikai Intézet egyetemi docensének, illetve Harasztosi Lajos mérnök tanárnak a minták mágneses jellemzésében nyújtott segítségüket. Köszönettel tartozom a Progressio Mérnöki Iroda Kft.-nek a KDP ösztöndíjas időszak alatt nyújtott segítségéért, szakmai konzultációkért.

Szeretném megköszönni minden Kémiai Intézet oktatónak, kutatónak és kollégának a támogatását és a segítségét, aki hozzájárult bármilyen módon, hogy elkészüljön ez a disszertáció.

Végül, de nem utolsó sorban óriási hálámat szeretném kifejezni szüleimnek, testvéreimnek és a férjemnek, hogy tanulmányaim során mindvégig támogattak és segítettek céljaim elérésében.

„A C1759227 számú projekt a Kulturális és Innovációs Minisztérium Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a KDP-2021 pályázati program finanszírozásában valósult meg.”

Értekezés alapjául szolgáló közlemények

1. **Viktória Hajdu**, Emőke Sikora, Ferenc Kristály, Gábor Muránszky, Béla Fiser, Béla Viskolcz, Miklós Nagy, László Vanyorek, Palladium Decorated, Amine Functionalized Ni-, Cd- and Co-Ferrite Nanospheres as Novel and Effective Catalysts for 2,4-Dinitrotoluene Hydrogenation. *Int. J. Mol. Sci.* 23 (2022) 13197. <https://doi.org/10.3390/IJMS232113197/S1>. **Impact factor: 5,6 Q1 (D1)**
2. **Viktória Hajdu**, Gábor Muránszky, Masahiro Hashimoto, Ferenc Kristály, Milán Szőri, Béla Fiser, Zoltán Kónya, Béla Viskolcz, László Vanyorek, Combustion method combined with sonochemical step for synthesis of maghemite-supported catalysts for the hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene, *Catal. Commun.* 159 (2021) 106342. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2021.106342>. **Impact factor: 3,7 Q2**
3. **Viktória Hajdu**, Alexandra Jakab-Nácsa, Gábor Muránszky, István Kocserha, Béla Fiser, Tibor Ferenczi, Miklós Nagy, Béla Viskolcz, László Vanyorek, Precious-Metal-Decorated Chromium(IV) Oxide Nanowires as Efficient Catalysts for 2,4-Toluenediamine Synthesis, *Int. J. Mol. Sci.* 22 (2021) 5945. <https://doi.org/10.3390/ijms22115945>. **Impact factor: 5,6 Q1 (D1)**
4. **Viktória Hajdu**, Miklós Varga, Gábor Muránszky, Gábor Karacs, Ferenc Kristály, Béla Fiser, Béla Viskolcz, László Vanyorek, Development of magnetic, ferrite supported palladium catalysts for 2,4-dinitrotoluene hydrogenation, *Mater. Today Chem.* 20 (2021) 100470. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100470>. **Impact factor: 8,01 Q1 (D1)**

További, referált folyóiratban megjelent közlemények

1. **Viktória Hajdu**, Emőke Sikora, Gábor Muránszky, Ferenc Kristály, Zoltán Kaleta, Miklós Nagy, Béla Viskolcz, Béla Fiser, László Vanyorek, Nickel ferrite decorated noble metal containing nitrogen-doped carbon nanotubes as potential magnetic separable catalyst for dinitrotoluene hydrogenation. *Sci Reports* 141 (2024) 14:1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-66066-1>. **Impact factor: 3,8 Q1 (D1)**
2. Alpár F. Hatvani-Nagy, **Viktória Hajdu**, Ágnes Mária Ilosvai, Gábor Muránszky, Emőke Sikora, Ferenc Kristály, Lajos Daróczi, Béla Viskolcz, Béla Fiser, László

Vanyorek, Bentonite as eco-friendly natural mineral support for Pd/CoFe₂O₄ catalyst applied in toluene diamine synthesis. *Sci Reports* 14 (2024) 1–9, <https://doi.org/10.1038/s41598-024-54792-5>. **Impact factor: 3,8 Q1 (D1)**

3. **Viktória Hajdu**, Ádám Prekob, Gábor Muránszky, Ferenc Kristály, Lajos Daróczy, 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.* 24 (2023) 13347, <https://doi.org/10.3390/IJMS241713347/S1>. **Impact factor: 5,6 Q1 (D1)**
4. 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. *Int. J. Mol. Sci.* 24 (2023) 12211, <https://doi.org/10.3390/IJM S241512211>. **Impact factor: 5,6 Q1 (D1)**
5. Alexandra Jakab-Nácsa, **Viktória Hajdu**, László Vanyorek,; László Farkas, Béla Viskolcz, Overview of Catalysts with MIRA21 Model in Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of 2,4-Dinitrotoluene. *Catal.* 13 (2023) 387. <https://doi.org/10.3390/CATAL13020387>. **Impact factor: 3,9 Q2**
6. **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. *J. Mater. Res. Technol.* 19 (2022) 3624–3633. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2022.06.113>. **Impact factor: 6,4 Q1 (D1)**
7. **Viktória Hajdu**, Gábor Muránszky, Miklós Nagy, Erika Kopcsik, Ferenc Kristály, Béla Fiser, Béla Viskolcz, László Vanyorek, Development of High-Efficiency, Magnetically Separable Palladium-Decorated Manganese-Ferrite Catalyst for Nitrobenzene Hydrogenation. *Int. J. Mol. Sci.* 23 (2022) 6535. <https://doi.org/10.3390/IJMS23126535>. **Impact factor: 5,6 Q1 (D1)**
8. Csaba Váradi, **Viktória Hajdu**, Flóra Farkas, Ibolya Gilányi, Csaba Oláh, Béla Viskolcz, The analysis of human serum n-glycosylation in patients with primary and metastatic brain tumors, *Life*. 11 (2021) 1–9. <https://doi.org/10.3390/life11010029>. **Impact factor: 3,2 Q2**

9. 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, *React. Kinet. Mech. Catal.* 129 (2020) 85–94. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01694-7>. **Impact factor: 1,52 Q3**

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.* 129 (2020) 107–116. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01719-1>. **Impact factor: 1,52 Q3**

11. Ádám Prekob, **Viktória Hajdu**, Béla Fiser, Ferenc Kristály, Béla Viskolcz, László Vanyorek, Carbon nanotube-zeolite composite catalyst - characterization and application, *J. Dispers. Sci. Technol.* (2020). <https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1708381>. **Impact factor: 2,262 Q2**

12. 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, *J. Mater. Res. Technol.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.02.054>. **Impact factor: 5,289 Q1**

13. 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, *J. Dispers. Sci. Technol.* (2020) 1–6. <https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1775639>. **Impact factor: 2,262 Q2**

14. 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, *Mater. Today Chem.* 17 (2020) 100337. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100337>. **8,01 Q1 (D1)**

15. Emőke Sikora, **Viktória Hajdu**, Gábor Muránszky, Kitti Krisztina Katona, István Kocserha, Toshiyuki Kanazawa, Béla Fiser, Béla Viskolcz, László Vanyorek, Application of ion-exchange resin beads to produce magnetic adsorbents, *Chem. Pap.* 1 (2020) 3. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01376-y>. **Impact factor: 2,146 Q2**

Egyéb közlemények

1. **Hajdu Viktória**, Vanyorek László, Mágneses katalizátor alkalmazása 2,4-dinitrotoluol katalitikus hidrogénezésében, *Doktorandusz Almanach* 1 (2023) 98-103.
2. **Hajdu Viktória**, Vanyorek László, CrO₂ hordozós nemesfém katalizátorok 2,4-toluoldiamin szintéziséhez, *Doktorandusz Almanach* 1 (2022) 128-133.
3. **Hajdu Viktória**, Vanyorek László, Mágnesesen szeparálható ferrithordozós palládium katalizátorok fejlesztése 2,4-toluoldiamin szintézisére, *Symposium on Polyurethane Innovation - SPI 2022, Conference publications*, (2022) 148-157.
4. **Hajdu Viktória**, Varga Miklós, Muránszky Gábor, Vanyorek László, Mágnesesen szeparálható maghemit hordozós palládium katalizátor fejlesztése TDA szintézishez, *Anyagok Világa (Materials Word)* 2 (2021) 7–14., ISSN:1586-0140
5. Ádám Prekob, **Viktória Hajdu**, László Vanyorek, Preparation and characterization of selenium nanoparticles, *Mater. Sci. Eng.* 45 (2020) 233–240. <https://doi.org/10.32974.mse.2020.024>.
6. Prekob Ádám, **Hajdu Viktória**, Vanyorek László: Szelén nanorészecskék előállítása és karakterizálása, *6. MÉB Égéstudományi Konferencia*, Miskolc (2020)
7. Ádám Prekob, **Viktória Hajdu**, Béla Viskolcz, László Vanyorek, Development and characterization of biologically active selenium nanoparticles, *9th Visegrad Symposium on Structural Systems Biology*, Szilvásvárad (2019)
8. Sikora Emőke, **Hajdu Viktória**, Muránszky Gábor, Kocserha István, Vanyorek László, Mágnesesen szeparálható adszorbensek fejlesztése nehézfémek eltávolítására, *Környezetmérnöki Konferencia és Szakmai Nap*, Debreceni Egyetem, (2019)

Alulírott, Hajdu Viktória ezúton nyilatkozom, hogy a dolgozat elkészítése során a nyelvhelyességi és stilisztikai javításokon kívül nem vettem igénybe a mesterséges intelligencia szolgáltatásait.

Irodalomjegyzék

1. Chattopadhyay, D.K.; Raju, K.V.S.N. Structural Engineering of Polyurethane Coatings for High Performance Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 352–418, doi:10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2006.05.003.
2. Cui, M.; Chai, Z.; Lu, Y.; Zhu, J.; Chen, J. Developments of Polyurethane in Biomedical Applications: A Review. *Resour. Chem. Mater.* **2023**, *2*, 262–276, doi:10.1016/J.RECM.2023.07.004.
3. Sonnenschein, M.F. *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*; John Wiley and Sons, 2014; ISBN 978-1118737835.
4. Akindoyo, J.O.; Beg, M.D.H.; Ghazali, S.; Islam, M.R.; Jeyaratnam, N.; Yuvaraj, A.R. Polyurethane Types, Synthesis and Applications – a Review. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 114453–114482, doi:10.1039/C6RA14525F.
5. Bayer, O. Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane). *Angew. Chemie* **1947**, *59*, 257–272, doi:10.1002/ANGE.19470590901.
6. von Wurtz, A. Ueber Die Verbindungen Der Cyanursäure Und Cyansäure Mit Aethyloxyd, Methyloxyd, Amyloxyd Und Die Daraus Entstehenden Producte; Acetyl- Und Metacetylharnstoff, Methylamin, Aethylamin, Valeramin. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1849**, *71*, 326–342, doi:10.1002/JLAC.18490710308.
7. TDI Global Demand 2022 | Statista Available online: <https://www.statista.com/statistics/750818/tdi-demand-worldwide/> (accessed on 21 February 2024).
8. Bărbălată, A.; Bărbîntă, V.; Caraculacu, A.A. On the Mechanism of Isocyanate Preparation by the Phosgenation Reaction. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1981**, *18*, 427–430, doi:10.1007/BF02065636/METRICS.
9. Dinitrotoluene Hydrogenation Toluenediamine - Google Patents Available online: [https://patents.google.com/?q=\(dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine\)&oq=dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine](https://patents.google.com/?q=(dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine)&oq=dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine) (accessed on 18 December 2023).
10. CH372683A - Process for the Catalytic Hydrogenation of Dinitro Derivatives of Benzene and Toluene to Give the Corresponding Diamines - Google Patents Available online: [https://patents.google.com/patent/CH372683A/en?q=\(dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine\)&oq=dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine&sort=old&page=1](https://patents.google.com/patent/CH372683A/en?q=(dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine)&oq=dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine&sort=old&page=1) (accessed on 18 December 2023).
11. DE1092478B - Process for the Catalytic Reduction of Dinitrobenzenes and Dinitrotoluenes to the Corresponding Diamine - Google Patents Available online: [https://patents.google.com/patent/DE1092478B/en?q=\(dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine\)&oq=dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine&sort=old&page=1](https://patents.google.com/patent/DE1092478B/en?q=(dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine)&oq=dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine&sort=old&page=1) (accessed on 18 December 2023).
12. US2894036A - Catalytic Reduction of Aromatic Polynitro Compounds - Google

- Patents Available online:
[https://patents.google.com/patent/US2894036A/en?q=\(dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine\)&oq=dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine&sort=old](https://patents.google.com/patent/US2894036A/en?q=(dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine)&oq=dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine&sort=old)
 (accessed on 18 December 2023).
13. DE951930C - Process for the Preparation of Tolylenediamine - Google Patents Available online:
[https://patents.google.com/patent/DE951930C/en?q=\(dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine\)&oq=dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine&sort=old](https://patents.google.com/patent/DE951930C/en?q=(dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine)&oq=dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine&sort=old)
 (accessed on 18 December 2023).
 14. DE1044099B - Process for the Preparation of Tolylenediamine - Google Patents Available online:
[https://patents.google.com/patent/DE1044099B/en?q=\(dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine\)&oq=dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine&sort=old](https://patents.google.com/patent/DE1044099B/en?q=(dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine)&oq=dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine&sort=old)
 (accessed on 18 December 2023).
 15. CN114289034A - Noble Metal Catalyst, Preparation Method and Application Thereof in Preparation of Toluenediamine by Catalyzing Dinitrotoluene Hydrogenation - Google Patents Available online:
[https://patents.google.com/patent/CN114289034A/en?q=\(dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine\)&oq=dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine&sort=new](https://patents.google.com/patent/CN114289034A/en?q=(dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine)&oq=dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine&sort=new)
 (accessed on 18 December 2023).
 16. CN114682288A - Supported Catalyst for Hydrogenation of Aromatic Nitro Compound and Preparation Method Thereof - Google Patents Available online:
[https://patents.google.com/patent/CN114682288A/en?q=\(dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine\)&oq=dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine&sort=new](https://patents.google.com/patent/CN114682288A/en?q=(dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine)&oq=dinitrotoluene+hydrogenation+toluenediamine&sort=new)
 (accessed on 18 December 2023).
 17. Yu, Z.; Liao, S.; Xu, Y.; Yang, B.; Yu, D. Hydrogenation of Nitroaromatics by Polymer-Anchored Bimetallic Palladium-Ruthenium and Palladium-Platinum Catalysts under Mild Conditions. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1997**, *120*, 247–255, doi:10.1016/S1381-1169(96)00420-7.
 18. Kut, O.M.; Yücelen, F.; Gut, G. Selective Liquid-Phase Hydrogenation of 2,6-Dinitrotoluene with Platinum Catalysts. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1987**, *39*, 107–114, doi:10.1002/JCTB.280390205.
 19. Song, J.; Huang, Z.F.; Pan, L.; Li, K.; Zhang, X.; Wang, L.; Zou, J.J. Review on Selective Hydrogenation of Nitroarene by Catalytic, Photocatalytic and Electrocatalytic Reactions. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *227*, 386–408, doi:10.1016/J.APCATB.2018.01.052.
 20. Anand, S.; Pinheiro, D.; Sunaja Devi, K.R. Recent Advances in Hydrogenation Reactions Using Bimetallic Nanocatalysts: A Review. *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 3068–3100, doi:10.1002/AJOC.202100495.
 21. Qi, S.C.; Wei, X.Y.; Zong, Z.M.; Wang, Y.K. Application of Supported Metallic Catalysts in Catalytic Hydrogenation of Arenes. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 14219–14232, doi:10.1039/C3RA40848E.

22. Kamalzare, M. Recovery and Reusability of Catalysts in Various Organic Reactions. *Heterog. Micro Nanoscale Compos. Catal. Org. React.* **2022**, 149–165, doi:10.1016/B978-0-12-824527-9.00006-X.
23. Sciscenko, I.; Arques, A.; Escudero-Oñate, C.; Roccamante, M.; Ruiz-Delgado, A.; Miralles-Cuevas, S.; Malato, S.; Oller, I. A Rational Analysis on Key Parameters Ruling Zerovalent Iron-Based Treatment Trains: Towards the Separation of Reductive from Oxidative Phases. *Nanomaterials* **2021**, 11, 2948, doi:10.3390/NANO11112948/S1.
24. Némethné Dr. Sóvágó Judit; Dr. Ábrahám József; Dr. Gál Tivadar *Vegyipari És Petrolkémiai Technológiák*; Nemzeti Tankönyvkiadó: Budapest, 2009;
25. Charra, F.; Gota-Goldmann, S.; Warlimont, H. Nanostructured Materials. *Springer Handbooks* **2018**, 1037–1076, doi:10.1007/978-3-319-69743-7_28/COVER.
26. Raymond E Kirk; Donald F Othmer; Jacqueline I Kroschwitz; Mary Howe-Grant *Encyclopedia of Chemical Technology*; Fourth edition.; Wiley: New York , 1992; Vol. 2; ISBN 9780471526698.
27. Mario Machado, R.; Joseph Parrillo, D.; Peter Boehme, R.; Roger, R. Use of a Monolith Catalyst for the Hydrogenation of Dinitrotoluene to Toluenediamine 1998.
28. Malyala, R. V.; Chaudhari, R. V. Hydrogenation of 2,4-Dinitrotoluene Using a Supported Ni Catalyst: Reaction Kinetics and Semibatch Slurry Reactor Modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 906–915, doi:10.1021/ie980423y.
29. Saboktakin, M.R.; Tabatabaie, R.M.; Maharramov, A.; Ramazanov, M.A. Hydrogenation of 2,4-Dinitrotoluene to 2,4-Diaminotoluene over Platinum Nanoparticles in a High-Pressure Slurry Reactor. *Synth. Commun.* **2011**, 41, 1455–1463, doi:10.1080/00397911.2010.486510.
30. Westerterp, K.R.; Molga, E.J.; Van Gelder, K.B. Catalytic Hydrogenation Reactors for the Fine Chemicals Industries. Their Design and Operation. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **1997**, 36, 17–27, doi:10.1016/S0255-2701(96)04168-2.
31. Westerterp, K.R.; Janssen, H.J.; van der Kwast, H.J. The Catalytic Hydrogenation of 2,4-Dinitrotoluene in a Continuous Stirred Three-Phase Slurry Reactor with an Evaporating Solvent. *Chem. Eng. Sci.* **1992**, 47, 4179–4189, doi:10.1016/0009-2509(92)85167-A.
32. Molga, E.J.; Westerterp, K.R. Kinetics of the Hydrogenation of 2,4-Dinitrotoluene over a Palladium on Alumina Catalyst. *Chem. Eng. Sci.* **1992**, 47, 1733–1749, doi:10.1016/0009-2509(92)85021-3.
33. Janssen, H.J.; Kruithof, A.J.; Steghuis, G.J.; Westerterp, K.R. Kinetics of the Catalytic Hydrogenation of 2,4-Dinitrotoluene. 1. Experiments, Reaction Scheme, and Catalyst Activity. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 754–766, doi:10.1021/IE00101A008/ASSET/IE00101A008.FP.PNG_V03.
34. Janssen, H.J.; Kruithof, A.J.; Steghuis, G.J.; Westerterp, K.R. Kinetics of the

- Catalytic Hydrogenation of 2,4-Dinitrotoluene. 2. Modeling of the Reaction Rates and Catalyst Activity. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 1822–1829, doi:10.1021/IE00105A013/ASSET/IE00105A013.FP.PNG_V03.
35. Neri, G.; Musolino, M.G.; Milone, C.; Visco, A.M.; Di Mario, A. Mechanism of 2,4-Dinitrotoluene Hydrogenation over Pd/C. *J. Mol. Catal. A. Chem.* **1995**, 95, 235–241, doi:10.1016/1381-1169(94)00002-6.
 36. Neri, G.; Rizzo, G.; Milone, C.; Galvagno, S.; Musolino, M.G.; Capannelli, G. Microstructural Characterization of Doped-Pd/C Catalysts for the Selective Hydrogenation of 2,4-Dinitrotoluene to Arylhydroxylamines. *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, 249, 303–311, doi:10.1016/S0926-860X(03)00230-8.
 37. Neri, G.; Musolino, M.G.; Rotondo, E.; Galvagno, S. Catalytic Hydrogenation of 2,4-Dinitrotoluene over a Pd/C Catalyst: Identification of 2-(Hydroxyamino)-4-Nitrotoluene (2HA4NT) as Reaction Intermediate. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1996**, 111, 257–260, doi:10.1016/1381-1169(96)00112-4.
 38. Neri, G.; Musolino, M.G.; Milone, C.; Pietropaolo, D.; Galvagno, S. Particle Size Effect in the Catalytic Hydrogenation of 2,4-Dinitrotoluene over Pd/C Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, 208, 307–316, doi:10.1016/S0926-860X(00)00717-1.
 39. Neri, G.; Musolino, M.G.; Bonaccorsi, L.; Donato, A.; Mercadante, L.; Galvagno, S. Catalytic Hydrogenation of 4-(Hydroxyamino)-2-Nitrotoluene and 2,4-Nitroaminotoluene Isomers: Kinetics and Reactivity. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 3619–3624, doi:10.1021/IE950505B.
 40. Blaser, H.U.; Steiner, H.; Studer, M. Selective Catalytic Hydrogenation of Functionalized Nitroarenes: An Update. *ChemCatChem* **2009**, 1, 210–221, doi:10.1002/CCTC.200900129;SUBPAGE:STRING:ABSTRACT;ISSUE:ISSUE:DOI.
 41. Corma, A.; Serna, P. Chemoselective Hydrogenation of Nitro Compounds with Supported Gold Catalysts. *Science* **2006**, 313, 332–334, doi:10.1126/SCIENCE.1128383.
 42. Pátzay György; Tungler Antal; Mika László Tamás *Kémiai Technológia* ; Typotex Kiadó: Budapest, 2011;
 43. Pernicone, N.; Traina, F. Catalyst Activation by Reduction. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1979**, 3, 321–351, doi:10.1016/S0167-2991(09)60222-6.
 44. Paul Nels Rylander *The Catalytic Hydrogenation in Organic Syntheses*; Academic Press: New York, 1979; ISBN 978-0-12-605355-5.
 45. Pinna, F.; Selva, M.; Signoretto, M.; Strukul, G.; Boccuzzi, F.; Benedetti, A.; Canton, P.; Fagherazzi, G. Pd-Fe/SiO₂ Catalysts in the Hydrogenation of 2, 4-Dinitrotoluene. *J. Catal.* **1994**, 150, 356–367, doi:10.1006/jcat.1994.1354.
 46. Auer, E.; Gross, M.; Panster, P.; Takemoto, K. Supported Indium Catalysts - A Novel Catalytic System for the Synthesis of Toluenediamine. *Catal. Today* **2001**, 65, 31–37,

doi:10.1016/S0920-5861(00)00542-3.

47. Govan, J.; Gun'ko, Y. Recent Advances in the Application of Magnetic Nanoparticles as a Support for Homogeneous Catalysts. *Nanomaterials* **2014**, *4*, 222–241, doi:10.3390/nano4020222.
48. Chng, L.L.; Erathodiyil, N.; Ying, J.Y. Nanostructured Catalysts for Organic Transformations. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1825–1837, doi:10.1021/ar300197s.
49. Baig, R.B.N.; Varma, R.S. Magnetically Retrievable Catalysts for Organic Synthesis. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 752–770, doi:10.1039/c2cc35663e.
50. Abu-Dief, A.M.; Abdel-Fatah, S.M. Development and Functionalization of Magnetic Nanoparticles as Powerful and Green Catalysts for Organic Synthesis. *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.* **2018**, *7*, 55–67, doi:10.1016/j.bjbas.2017.05.008.
51. El-Remaily, M.A.E.A.A.A.; Abu-Dief, A.M. CuFe₂O₄ Nanoparticles: An Efficient Heterogeneous Magnetically Separable Catalyst for Synthesis of Some Novel Propynyl-1H-Imidazoles Derivatives. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 2579–2584, doi:10.1016/j.tet.2015.02.057.
52. Abu-Dief, A.M.; Nassar, I.F.; Elsayed, W.H. Magnetic NiFe₂O₄ Nanoparticles: Efficient, Heterogeneous and Reusable Catalyst for Synthesis of Acetylferrocene Chalcones and Their Anti-Tumour Activity. *Appl. Organomet. Chem.* **2016**, *30*, 917–923, doi:10.1002/aoc.3521.
53. Marzouk, A.A.; Abu-Dief, A.M.; Abdelhamid, A.A. Hydrothermal Preparation and Characterization of ZnFe₂O₄ Magnetic Nanoparticles as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of Multi-Substituted Imidazoles and Study of Their Anti-Inflammatory Activity. *Appl. Organomet. Chem.* **2018**, *32*, e3794, doi:10.1002/aoc.3794.
54. Joe Boris Dixon; Darrell G Schulze; James E Amonette; W F Bleam; Darrell G Schultz; *Soil Mineralogy with Environmental Applications*; Joe B. Dixon, Darrell G. Schulze, Eds.; SSSA Book Series; Soil Science Society of America: Madison, WI, USA, 2002; ISBN 9780891188919.
55. Paterson, E. The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. *Clay Miner.* **1999**, *34*, 209–210, doi:10.1180/claymin.1999.034.1.20.
56. Udo Schwertmann; Rochelle M. Cornell *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*; 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim , 2000; ISBN 978-3-527-29669-9.
57. Silva, M.F.; Hechenleitner, A.A.W.; De Oliveira, D.M.F.; Agüeros, M.; Peñalva, R.; Irache, J.M.; Pineda, E.A.G. Optimization of Maghemite-Loaded PLGA Nanospheres for Biomedical Applications. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2013**, *49*, 343–351, doi:10.1016/J.EJPS.2013.04.006.
58. Múzquiz-Ramos, E.M.; Guerrero-Chávez, V.; Macías-Martínez, B.I.; López-Badillo, C.M.; García-Cerda, L.A. Synthesis and Characterization of Maghemite

- Nanoparticles for Hyperthermia Applications. *Ceram. Int.* **2015**, *41*, 397–402, doi:10.1016/J.CERAMINT.2014.08.083.
59. Damas, J.O.; Moscardini, S.B.; Oliveira, L.R.; da Silva, R.R.; Nassar, E.J.; de Faria, E.H.; Ciuffi, K.J.; Ribeiro, S.J.L.; Rocha, L.A. Effect of Silica Coating on the Catalytic Activity of Maghemite Nanoparticles Impregnated into Mesoporous Silica Matrix. *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *225*, 145–152, doi:10.1016/j.matchemphys.2018.12.051.
 60. Valenzuela, R. Novel Applications of Ferrites. *Phys. Res. Int.* 2012.
 61. Kefeni, K.K.; Mamba, B.B.; Msagati, T.A.M. Application of Spinel Ferrite Nanoparticles in Water and Wastewater Treatment: A Review. *Sep. Purif. Technol.* 2017, *188*, 399–422.
 62. Heiba, Z.K.; Mohamed, M.B.; Hamdeh, H.H.; Ahmed, M.A. Structural Analysis and Cations Distribution of Nanocrystalline $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{1.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_4$. *J. Alloys Compd.* **2015**, *618*, 755–760, doi:10.1016/j.jallcom.2014.08.241.
 63. Liu, Q.; Lv, L.; Zhou, J.P.; Chen, X.M.; Bian, X.B.; Liu, P. Influence of Nickel-Zinc Ratio on Microstructure, Magnetic and Dielectric Properties of $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ Ferrites. *J. Ceram. Process. Res.* **2012**, *13*, 110–116.
 64. Mukherjee, S.; Pradip, S.; Mishra, A.K.; Das, D. Zn Substituted NiFe_2O_4 with Very High Saturation Magnetization and Negligible Dielectric Loss Synthesized via a Soft Chemical Route. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2014**, *116*, 389–393, doi:10.1007/s00339-013-8140-2.
 65. Wu, X.; Chen, W.; Wu, W.; Li, H.; Lin, C. Structural and Magnetic Properties Evolution of Li-Substituted $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Ferrite. *J. Electron. Mater.* **2017**, *46*, 199–207, doi:10.1007/s11664-016-4877-7.
 66. Mathew, D.S.; Juang, R.S. An Overview of the Structure and Magnetism of Spinel Ferrite Nanoparticles and Their Synthesis in Microemulsions. *Chem. Eng. J.* 2007, *129*, 51–65.
 67. L. N. Rabkin; Sz. A. Szoszkín; B. S. Epstein *Ferritek Technológiája*; Műszaki Könyvkiadó: Budapest, 1966;
 68. Smit j, W.H.P.J. Ferrites: Physical Properties Offerrimagnetic Oxides in Relation to Their Technical Applications. *Eindhoven, Netherlands Philips' Tech. Libr.* **1959**, 389.
 69. Goodarz Naseri, M.; Saion, E.B.; Abbastabar Ahangar, H.; Shaari, A.H.; Hashim, M. Simple Synthesis and Characterization of Cobalt Ferrite Nanoparticles by a Thermal Treatment Method. *J. Nanomater.* **2010**, *2010*, doi:10.1155/2010/907686.
 70. Li, D.Y.; Sun, Y.K.; Gao, P.Z.; Zhang, X.L.; Ge, H.L. Structural and Magnetic Properties of Nickel Ferrite Nanoparticles Synthesized via a Template-Assisted Sol-Gel Method. *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 16529–16534, doi:10.1016/j.ceramint.2014.08.006.

71. Narang, S.B.; Pubby, K. Nickel Spinel Ferrites: A Review. *J. Magn. Magn. Mater.* **2021**, *519*, 167163.
72. Manova, E.; Tsoncheva, T.; Paneva, D.; Popova, M.; Velinov, N.; Kunev, B.; Tenchev, K.; Mitov, I. Nanosized Copper Ferrite Materials: Mechanochemical Synthesis and Characterization. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 1153–1158, doi:10.1016/j.jssc.2011.03.035.
73. Manikandan, V.; Vanitha, A.; Ranjith Kumar, E.; Chandrasekaran, J. Effect of In Substitution on Structural, Dielectric and Magnetic Properties of CuFe₂O₄ Nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **2017**, *432*, 477–483, doi:10.1016/j.jmmm.2017.02.030.
74. Sousa, M.H.; Hasmonay, E.; Depeyrot, J.; Tourinho, F.A.; Bacri, J.C.; Dubois, E.; Perzynski, R.; Raikher, Y.L. NiFe₂O₄ Nanoparticles in Ferrofluids: Evidence of Spin Disorder in the Surface Layer. *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, *242–245*, 572–574, doi:10.1016/S0304-8853(01)01122-2.
75. Guin, D.; Baruwati, B.; Manorama, S. V. Pd on Amine-Terminated Ferrite Nanoparticles: A Complete Magnetically Recoverable Facile Catalyst for Hydrogenation Reactions. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1419–1421, doi:10.1021/ol070290p.
76. Nguyen, C.K.; Nguyen, N.N.; Tran, K.N.; Nguyen, V.D.; Nguyen, T.T.; Le, D.T.; Phan, N.T.S. Copper Ferrite Superparamagnetic Nanoparticles as a Heterogeneous Catalyst for Directed Phenol/Formamide Coupling. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 3370–3373, doi:10.1016/j.tetlet.2017.07.049.
77. Amiri, M.; Salavati-Niasari, M.; Akbari, A. Magnetic Nanocarriers: Evolution of Spinel Ferrites for Medical Applications. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2019**, *265*, 29–44.
78. Muhamad Arshad, J.; Raza, W.; Amin, N.; Nadeem, K.; Imran Arshad, M.; Azhar Khan, M. Synthesis and Characterization of Cobalt Ferrites as MRI Contrast Agent. *Mater. Today Proc.* **2020**, doi:10.1016/j.matpr.2020.04.746.
79. Wang, G.; Ma, Y.; Wei, Z.; Qi, M. Development of Multifunctional Cobalt Ferrite/Graphene Oxide Nanocomposites for Magnetic Resonance Imaging and Controlled Drug Delivery. *Chem. Eng. J.* **2016**, *289*, 150–160, doi:10.1016/j.cej.2015.12.072.
80. Bogdal, D.; Lukasiewicz, M.; Pielichowski, J.; Miciak, A.; Bednarz, S. Microwave-Assisted Oxidation of Alcohols Using Magtrieve™. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 649–653, doi:10.1016/S0040-4020(02)01533-8.
81. Liu, Y.H. Magtrieve™ (CrO₂): A Versatile Oxidant in Organic Synthesis. *Synlett* **2008**, 1103–1104, doi:10.1055/S-2008-1066996.
82. Ding, Y.; Yuan, C.; Wang, Z.; Liu, S.; Shi, J.; Xiong, R.; Yin, D.; Lu, Z. Improving Thermostability of CrO₂ Thin Films by Doping with Sn. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 092401, doi:10.1063/1.4894540.

83. Solovyev, I. V.; Kashin, I. V.; Mazurenko, V. V. Mechanisms and Origins of Half-Metallic Ferromagnetism in CrO₂. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2015**, *92*, 144407, doi:10.1103/PhysRevB.92.144407.
84. Ghosh, P.; Mandal, A.; Subba, R. γ -Maghemite-Silica Nanocomposite: A Green Catalyst for Diverse Aromatic N-Heterocycles. *Catal. Commun.* **2013**, *41*, 146–152, doi:10.1016/j.catcom.2013.06.026.
85. Azadi, S.; Sardarian, A.R.; Esmailpour, M. Magnetically-recoverable Schiff Base Complex of Pd(II) Immobilized on Fe₃O₄@SiO₂ Nanoparticles: An Efficient Catalyst for the Reduction of Aromatic Nitro Compounds to Aniline Derivatives. *Monatshefte für Chemie* **2021**, *152*, 809–821, doi:10.1007/S00706-021-02787-7.
86. Kaur, M.; Moskvina, A.S.; Gómez García, C.J.; Maji, N.; Dosanjh, H.S. Ferrite Nanoparticles as Catalysts in Organic Reactions: A Mini Review. *Magnetochemistry* **2023**, *Vol. 9, Page 156* **2023**, *9*, 156, doi:10.3390/MAGNETOCHEMISTRY9060156.
87. Karaoğlu, E.; Özel, U.; Caner, C.; Baykal, A.; Summak, M.M.; Sözeri, H. Synthesis and Characterization of NiFe₂O₄-Pd Magnetically Recyclable Catalyst for Hydrogenation Reaction. *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 4316–4321, doi:10.1016/J.MATERRESBULL.2012.09.011.
88. Aoopngan, C.; Nonkumwong, J.; Phumying, S.; Promjantuek, W.; Maensiri, S.; Noisa, P.; Pinitsoontorn, S.; Ananta, S.; Srisombat, L. Amine-Functionalized and Hydroxyl-Functionalized Magnesium Ferrite Nanoparticles for Congo Red Adsorption. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2*, 5329–5341, doi:10.1021/ACSANM.9B01305/SUPPL_FILE/AN9B01305_SI_001.PDF.
89. Yavari, S.; Mahmodi, N.M.; Teymouri, P.; Shahmoradi, B.; Maleki, A. Cobalt Ferrite Nanoparticles: Preparation, Characterization and Anionic Dye Removal Capability. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2016**, *59*, 320–329, doi:10.1016/J.JTICE.2015.08.011.
90. Sharma, H.; Bhardwaj, M.; Kour, M.; Paul, S. Highly Efficient Magnetic Pd(0) Nanoparticles Stabilized by Amine Functionalized Starch for Organic Transformations under Mild Conditions. *Mol. Catal.* **2017**, *435*, 58–68, doi:10.1016/J.MCAT.2017.03.019.
91. Liu, Y.; Yin, D.; Xin, Q.; Lv, M.; Bian, B.; Li, L.; Xie, C.; Yu, S.; Liu, S. Preparation of Highly Dispersed Ru Nanoparticles Supported on Amine-Functionalized Magnetic Nanoparticles: Efficient Catalysts for the Reduction of Nitro Compounds. *Solid State Sci.* **2020**, *101*, 106100, doi:10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2019.106100.
92. Guin, D.; Baruwati, B.; Manorama, S. V. Pd on Amine-Terminated Ferrite Nanoparticles: A Complete Magnetically Recoverable Facile Catalyst for Hydrogenation Reactions. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1419–1421, doi:10.1021/OL070290P.
93. Tóth Ildikó Méretvariált Magnetit Nanorészecskék Előállítás és Felületmódosítása Polianionos Védőrétegekkel; Szeged, 2013;
94. Harris, L.A. Polymer Stabilized Magnetite Nanoparticles and Poly(Propylene Oxide)

Modified Styrene-Dimethacrylate Networks, Virginia Polytechnic Institute and State University: Virginia, 2002.

95. Blanco-Mantecón, M.; O'Grady, K. Interaction and Size Effects in Magnetic Nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **2006**, *296*, 124–133, doi:10.1016/j.jmmm.2004.11.580.
96. Adrienn, J.S.; Péter, B. Vas-Oxid Nanorészecskék Előállítási Lehetőségei Kloridokból. *Anyagmérnöki Tudományok* **2012**, *37*, 157–164.
97. Dr. Prohászka János *Bevezetés Az Anyagtudományba I.*; Nemzeti Tankönyvkiadó: Budapest, 2002;
98. Peter Atkins; Julio De Paula; James Keeler *Physical Chemistry*; 11th ed.; Oxford University Press: Oxford, 2017;
99. Thorek, D.L.J.; Chen, A.K.; Czupryna, J.; Tsourkas, A. Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticle Probes for Molecular Imaging. *Ann. Biomed. Eng.* **2006**, *34*, 23–38, doi:10.1007/s10439-005-9002-7.
100. Kolhatkar, A.G.; Jamison, A.C.; Litvinov, D.; Willson, R.C.; Lee, T.R. Tuning the Magnetic Properties of Nanoparticles. *Int. J. Mol. Sci.* **2013**, *Vol. 14*, Pages 15977–16009 **2013**, *14*, 15977–16009, doi:10.3390/IJMS140815977.
101. Rodriguez-Vargas, B.R.; Stornelli, G.; Folgarait, P.; Ridolfi, M.R.; Miranda Pérez, A.F.; Di Schino, A. Recent Advances in Additive Manufacturing of Soft Magnetic Materials: A Review. *Materials (Basel)*. **2023**, *16*, 5610, doi:10.3390/MA16165610.
102. Jiles, D.C. Recent Advances and Future Directions in Magnetic Materials. *Acta Mater.* **2003**, *51*, 5907–5939, doi:10.1016/J.ACTAMAT.2003.08.011.
103. Coey, J.M.D. Hard Magnetic Materials: A Perspective. *IEEE Trans. Magn.* **2011**, *47*, 4671–4681, doi:10.1109/TMAG.2011.2166975.
104. Lu, A.H.; Salabas, E.L.; Schüth, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46*, 1222–1244.
105. Geldasa, F.T.; Kebede, M.A.; Shura, M.W.; Hone, F.G. Experimental and Computational Study of Metal Oxide Nanoparticles for the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: A Review. *RSC Adv.* **2023**, *13*, 18404–18442, doi:10.1039/D3RA01505J.
106. Yazdani, F.; Seddigh, M. Magnetite Nanoparticles Synthesized by Co-Precipitation Method: The Effects of Various Iron Anions on Specifications. *Mater. Chem. Phys.* **2016**, *184*, 318–323, doi:10.1016/j.matchemphys.2016.09.058.
107. Szalai, A.J.; Kaptay, G.; Barany, S. Electrokinetic Potential and Size Distribution of Magnetite Nanoparticles Stabilized by Poly(Vinyl Pyrrolidone). *Colloid J.* **2019**, *81*, 773–778, doi:10.1134/S1061933X20010020.
108. Sun, S.; Zeng, H.; Robinson, D.B.; Raoux, S.; Rice, P.M.; Wang, S.X.; Li, G. Monodisperse MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**,

126, 273–279, doi:10.1021/ja0380852.

109. Redl, F.X.; Black, C.T.; Papaefthymiou, G.C.; Sandstrom, R.L.; Yin, M.; Zeng, H.; Murray, C.B.; O'Brien, S.P. Magnetic, Electronic, and Structural Characterization of Nonstoichiometric Iron Oxides at the Nanoscale. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14583–14599, doi:10.1021/ja046808r.
110. Deivasigamani, P.; Gajendiran, V.; Chitra, B.; Kumar, P.S.; Balasubramanian, N.; Sundararaman, S.; Dhananjeyan, V.; Subramani, L.; Jagadeesan, A.K.; Sivamani, S.; et al. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Application Based on Environmental Perspective. *Results Chem.* **2025**, *14*, 102023, doi:10.1016/J.RECHEM.2025.102023.
111. Park, J.; An, K.; Hwang, Y.; Park, J.E.G.; Noh, H.J.; Kim, J.Y.; Park, J.H.; Hwang, N.M.; Hyeon, T. Ultra-Large-Scale Syntheses of Monodisperse Nanocrystals. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 891–895, doi:10.1038/nmat1251.
112. López-Quintela, M.A. Synthesis of Nanomaterials in Microemulsions: Formation Mechanisms and Growth Control. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 137–144.
113. Stiuftuc, G.F.; Stiuftuc, R.I. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Use in Biomedical Field. *Appl. Sci.* **2024**, *Vol. 14*, Page 1623 **2024**, *14*, 1623, doi:10.3390/AP14041623.
114. Liu, C.; Zou, B.; Rondinone, A.J.; Zhang, Z.J. Reverse Micelle Synthesis and Characterization of Superparamagnetic MnFe₂O₄ Spinel Ferrite Nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1143–1145, doi:10.1021/jp993552g.
115. Byrappa, K.; Adschiri, T. Hydrothermal Technology for Nanotechnology. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2007**, *53*, 117–166.
116. Refat, N.M.; Nassar, M.Y.; Sadeek, S.A. A Controllable One-Pot Hydrothermal Synthesis of Spherical Cobalt Ferrite Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Optical Properties. *RSC Adv.* **2022**, *12*, 25081–25095, doi:10.1039/D2RA03345C.
117. Wright, J.D.; Sommerdijk, N.A.J.M. *Sol-Gel Materials : Chemistry and Applications*; Gordon and Breach Science Publishers, 2001; ISBN 90-5699-326-7.
118. Li, F.K.; Wang, M.; Zhou, J.; Yang, M.R.; Wang, T.T.; Li, L. Recent Progress in the Preconcentration of Fluoroquinolones by Magnetic Nanomaterials: Synthesis, Modification, Mechanism and Applications. *J. Environ. Chem. Eng.* **2024**, *12*, 112079, doi:10.1016/J.JECE.2024.112079.
119. Takai, Z.I.; Mustafa, M.K.; Asman, S.; Sekak, K.A. *Preparation and Characterization of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles By Sol-Gel Method*; 2019; Vol. 12;.
120. Sukoviene, A.; Ali, S.; Jagminas, A.; Ramanavicius, S. Magnetic Cobalt and Other Types of Ferrite Nanoparticles: Synthesis Aspects and Novel Strategies for Application in Wastewater Treatment (Review). *Appl. Sci.* **2025**, *Vol. 15*, Page 857

2025, *15*, 857, doi:10.3390/APP15020857.

121. Vega-Chacón, J.; Picasso, G.; Avilés-Félix, L.; Jafelicci, M. Influence of Synthesis Experimental Parameters on the Formation of Magnetite Nanoparticles Prepared by Polyol Method. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2016**, *7*, 015014, doi:10.1088/2043-6262/7/1/015014.
122. Geldasa, F.T.; Kebede, M.A.; Shura, M.W.; Hone, F.G. Experimental and Computational Study of Metal Oxide Nanoparticles for the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: A Review. *RSC Adv.* **2023**, *13*, 18404–18442, doi:10.1039/D3RA01505J.
123. Hassanjani-Roshan, A.; Vaezi, M.R.; Shokuhfar, A.; Rajabali, Z. Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles via Sonochemical Method and Their Characterization. *Particuology* **2011**, *9*, 95–99, doi:10.1016/J.PARTIC.2010.05.013.
124. Mizukoshi, Y.; Sato, K.; Konno, T.J.; Masahashi, N.; Tanabe, S. Magnetically Retrievable Palladium/Maghemite Nanocomposite Catalysts Prepared by Sonochemical Reduction Method. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 922–923, doi:10.1246/cl.2008.922.
125. Vanyorek, L.; Prekob, Á.; Hajdu, V.; Muránszky, G.; Fiser, B.; Sikora, E.; Kristály, F.; Viskolcz, B. Ultrasonic Cavitation Assisted Deposition of Catalytically Active Metals on Nitrogen-Doped and Non-Doped Carbon Nanotubes - A Comparative Study. *J. Mater. Res. Technol.* **2020**, doi:10.1016/j.jmrt.2020.02.054.
126. Vanyorek, L.; Ilosvai, Á.M.; Szőri-Dorogházi, E.; Váradi, C.; Kristály, F.; Prekob, Á.; Fiser, B.; Varga, T.; Kónya, Z.; Viskolcz, B. Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles for DNA Purification. *J. Dispers. Sci. Technol.* **2021**, *42*, 693–700, doi:10.1080/01932691.2019.1708380.
127. Silambarasu, A.; Manikandan, A.; Balakrishnan, K.; Jaganathan, S.K.; Manikandan, E.; Aanand, J.S. Comparative Study of Structural, Morphological, Magneto-Optical and Photo-Catalytic Properties of Magnetically Reusable Spinel MnFe_2O_4 Nano-Catalysts. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2017**, *18*, 3523–3531, doi:10.1166/JNN.2018.14669.
128. Hajdu, V.; Jakab-Nácsa, A.; Muránszky, G.; Kocserha, I.; Fiser, B.; Ferenczi, T.; Nagy, M.; Viskolcz, B.; Vanyorek, L. Precious-Metal-Decorated Chromium(IV) Oxide Nanowires as Efficient Catalysts for 2,4-Toluenediamine Synthesis. *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, *22*, 5945, doi:10.3390/ijms22115945.
129. Abouelkheir, S.S.; Ibrahim, H.A.H.; Beltagy, E.A. Functionalized Maghemite Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -SPIONs)-Amylase Enzyme Hybrid in Biofuel Production. *Sci. Reports* **2023**, *13*, 11117-, doi:10.1038/s41598-023-37826-2.
130. 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.

131. Kurian, M.; Thankachan, S.; Nair, D.S.; E. K, A.; Babu, A.; Thomas, A.; Krishna K. T, B. Structural, Magnetic, and Acidic Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles Synthesised by Wet Chemical Methods. *J. Adv. Ceram.* 2015 43 **2015**, 4, 199–205, doi:10.1007/S40145-015-0149-X.
132. Kanagesan, S.; Hashim, M.; Aziz, S.A.B.; Ismail, I.; Tamilselvan, S.; Alitheen, N.B.; Swamy, M.K.; Chandra Rao, B.P. Evaluation of Antioxidant and Cytotoxicity Activities of Copper Ferrite (CuFe₂O₄) and Zinc Ferrite (ZnFe₂O₄) Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Self-Combustion Method. *Appl. Sci.* 2016, Vol. 6, Page 184 **2016**, 6, 184, doi:10.3390/APP6090184.
133. Baul, S.; Paul, T.C.; Hoque, K.; Khan, M.N.I.; Islam, S.; Sen, S.K.; Kamal, M.M.; Bala, P. Investigation of the Structural, Magnetic and Dielectric Properties of NiFe₂O₄/Nanoclay Composites Synthesized via Sol-Gel Autocombustion. *J. Mater. Res. Technol.* **2023**, 27, 6606–6618, doi:10.1016/J.JMRT.2023.11.110.
134. Michalska, K.; Kowalik, P.; Konkol, M.; Próchniak, W.; Stołeczki, K.; Słowik, G.; Borowiecki, T. The Effect of Copper on Benzene Hydrogenation to Cyclohexane over Ni/Al₂O₃ Catalyst. *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, 523, 54–60, doi:10.1016/J.APCATA.2016.05.016.
135. Li, X.; Wang, Y.; Li, L.; Huang, W.; Xiao, Z.; Wu, P.; Zhao, W.; Guo, W.; Jiang, P.; Liang, M. Deficient Copper Decorated Platinum Nanoparticles for Selective Hydrogenation of Chloronitrobenzene. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 11294–11300, doi:10.1039/C7TA01587A.
136. 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.
137. Sheng, K.; Xia, H.; Ge, J. Highly Dispersed Pd Nanoparticles Supported by Magnetically Separable Fe₃O₄@ SiO₂ Nanotube for Catalytic Hydrogenation of Nitroaromatics. *J. Colloid Interface Sci.* **2024**, 676, 763–773, doi:10.1016/J.JCIS.2024.07.156.
138. Hajdu, V.; Sikora, E.; Kristály, F.; Muránszky, G.; Fiser, B.; Viskolcz, B.; Nagy, M.; Vanyorek, L. Palladium Decorated, Amine Functionalized Ni-, Cd- and Co-Ferrite Nanospheres as Novel and Effective Catalysts for 2,4-Dinitrotoluene Hydrogenation. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, 23, 13197, doi:10.3390/IJMS232113197/S1.