



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**

Tézisfüzet

Készítette:

Hajdu Viktória

okleveles anyagmérnök

Tudományos témavezető:

Dr. Vanyorek László

Miskolc

2026

1. Bevezetés

A 2,4-dinitro-toluol (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 reakcióközegekből, 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 reakcióelegyen, 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 katalizátorvesztést.

2. 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 nemesfémvesztés 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.

3. Alkalmazott kísérleti és vizsgálati módszerek

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)

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 reakcióközegekből külső mágneses tér hatására, ami nagymértékben csökkentheti az üzemeltetési költségeket és a katalizátorvesztést 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 (300-400 °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.

Palládiummal dekorált króm-dioxid nanoszálak előállítása

A CrO_2 hordozó kiválasztását mágneses tulajdonsága, kereskedelmi elérhetősége, valamint katalizátorhordozóként való újszerű alkalmazhatósága indokolta. A Magtrieve™ 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) sót oldottam 50 ml etanolban, majd 2,00 g króm-dioxidot adtam hozzá, 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 CrO₂ 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/CrO₂ katalizátort mágnes alkalmazásával elválasztottam a folyadékközegtől, majd etanollal többször átmostam, és egy éjszakán keresztül 105 °C-on szárítószekrényben szárítottam.

Maghemit hordozós palládium katalizátor előállítása

A maghemit nanorészecskéket, mint katalizátorhordozót szonokémiai és égetési módszer kombinációjával állítottam elő. 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-prekurzor diszpergálására és az ultrahangos homogenizálásra.

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-prekurzort 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 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.

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 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. 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 redukálószeres 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.

Amin-funkcionalizált átmenetifém-ferrit hordozós katalizátorok szintézise

Az amin-funkcionalizált ferrit mágneses katalizátorhordozókat módosított koprecipitációs módszerrel szintetizáltam. 50 ml etilén-glikolban vas(III)nitrát nonahidrátot és az adott átmeneti fém (Co vagy Ni) nitrát sóját oldottam. További 100 ml etilén-glikolban 12,30 g (15 mmol) nátrium-acetátot oldottam fel, és háromnyakú lombikban 100 °C-ra melegítettem visszafolyatós 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. 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.

Vizsgálati módszerek

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 képképzés 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.

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 ferit mintát 250 mg kálium-bromiddal pelletáltam.

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.

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.

A nanorészecskék mágneses jellemzése vízhűtéses Weiss típusú elektromágnesen alapuló rezgőminta 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.

A katalizátorok fajlagos felületének (SSA, m^2/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.

A mágneses katalizátorok fém tartalmát 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.

A hidrogénezési tesztek során vételezett minták kvantitatív elemzését Agilent 7890A gázkromatográfval 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.

Katalitikus hidrogénezés

A katalitikus hidrogénezési eljárás egy Büchi Uster picoclave típusú reaktorban történt folyamatos kevertetéssel (1000 fordulat/perc). A dinitrotoluol hidrogénezését minden esetben metanolos oldatban végeztem négy különböző hőmérsékleten (30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C), amit egy termosztát melegített fel a megfelelő hőmérsékletre. A H₂-gáz nyomása 20 bár volt, amit egy nyomásszabályzó tartott állandó értéken. 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 hordozókontrollakat 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 tesztekkel 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:

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

4. 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 égetései 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.

5. 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 1. táblázatban foglaltam össze.

1. 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 1.

Table 1 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 wt% 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.

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 Daróczy, 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/IJM241512211>. **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 szintéziséhez, *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)