



MISKOLCI EGYETEM

Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák  
Doktori Iskola



A Doktori Iskola vezetője: Prof. Dr. Mertinger Valéria

---

# KATALIZÁTOR FEJLESZTÉSE KLORÁTIONOK KATALITIKUS HIDROGÉNEZÉSÉHEZ

PhD értekezés

*Készítette:*

**Sikora Emőke**

*okleveles anyag- és vegyészmérnök*

*Tudományos vezetők:*

**Dr. Vanyorek László**

**Prof. Dr. Viskolcz Béla**

Miskolc

2023

DOI:

## *Témavezetői ajánlás*

*Sikora Emőke 2015/16-os tanévben, BSc másodéves tanulmányai megkezdésekor kapcsolódott be a Kémiai Intézetben folyó kutatásokba. 2018-tól mint tanszéki mérnök, 2019-től mint tudományos segédmunkatárs vesz részt kutatási és oktatási feladatokban.*

*Kezdetben az elvégzett kísérleteket és eredményeit TDK dolgozatokban foglalta össze, tanulmányai során négy ilyen dolgozat született, melyekkel a Kari versenyeken egy alkalommal második és kétszer harmadik helyezést ért el. Az OTDK Konferencián is eredményesen szerepelt, 2017-ben különdíjat, 2019-ben pedig első helyezést nyert.*

*Az itt szerzett tapasztalatokat tovább kamatoztatva számos publikációja született, már 20 cikk jelent meg nemzetközileg referált folyóiratokban, melyekben Emőke fő- vagy társszerzőként közreműködött. Előadói készségének fejlesztése érdekében több magyar és nemzetközi konferencián is részt vett az elmúlt években, több alkalommal díjjal is jutalmazták tudományos posztereit vagy előadását. 2019-ben elnyerte a Magyar Kémikusok Egyesületének Diplomamunka Nívódíját is munkájával. Egyetemi eredményeit két alkalommal ezüst fokozatú tanulmányi emlékéremmel jutalmazták.*

*Három egymást követő éven nyert el Köztársasági Ösztöndíjat (jelenleg Nemzeti Felsőoktatási Ösztöndíj) valamint kutatói munkájának támogatására hat alkalommal Új Nemzeti Kiválósági Program Hallgatói Kutatói Ösztöndíjat. Doktori tanulmányai során sikeresen pályázott Kooperatív Doktori Program Doktori Hallgatói Ösztöndíjára is, mely keretein belül három éven át kapott támogatást.*

*Emőke innovatív gondolkodásmódjához, és lelkes hozzáállásához kiváló problémamegoldó készség párosul, ennek köszönhetően kutatási ötleteit képes önállóan megvalósítani a laboratóriumi munkák során. Az elmúlt évek tapasztalatai alapján feltétlenül alkalmasnak tartom az önálló kutatómunka végzésére.*

---

*Dr. Vanyorek László*

## Tartalomjegyzék

Bevezetés.....	1
1. Irodalmi áttekintés.....	2
1.1. Katalízis.....	2
1.2. Katalizátorok felépítése.....	7
1.2.1. Katalizátorhordozók .....	8
1.2.2. Katalitikusan aktív fázisok .....	11
1.2.3. Katalizátor promotorok.....	14
1.2.4. Kölcsönhatások és szinergia .....	17
1.3. Katalizátorok szerkezete és jellemzése .....	20
1.4. Katalizátorok előállítása .....	21
1.5. A vizsgált reakció szerepe az iparban és környezetünkben.....	23
1.5.1. Klorátionok képződése a klór-alkáli elektrolízisnél .....	23
1.5.2. Klorátionok képződése egyéb technológiákban .....	26
1.6. Klorátion-mentesítési módszerek .....	27
1.7. Klorátion-mentesítés katalitikus hidrogénezéssel .....	29
1.8. Klorátion detektálási módszerek .....	34
1.9. Irodalmi összefoglaló .....	35
2. Célkitűzés.....	37
3. Alkalmazott kísérleti és vizsgálati módszerek .....	38
3.1. Felhasznált anyagok .....	38
3.2. Előállítási módszerek .....	39
3.2.1. Katalizátorhordozók előállítása .....	40
3.2.2. Katalizátorok előállítása .....	41
3.3. Vizsgálati módszerek .....	43
3.4. Katalitikus kísérletek.....	44
4. Eredmények .....	47
4.1. Kereskedelmi forgalomban kapható katalizátorok eredményei .....	47
4.1.1. Kereskedelmi forgalomban kapható katalizátorok eredményeinek összefoglalása .....	50
4.2. Cellulóz alapú katalizátorok eredményei .....	51
4.2.1. Cellulóz alapú katalizátorok eredményeinek összefoglalása .....	55
4.3. Karbonizált cellulóz alapú minták eredményei .....	56
4.3.1. Karbonizált cellulóz hordozók eredményei .....	56
4.3.2. Pd- és Pt-tartalmú karbonizált cellulóz hordozós katalizátorok eredményei .....	59
4.3.3. Karbonizált cellulóz alapú minták eredményeinek összefoglalása .....	65
4.4. Granulált szén nanokompozit hordozós minták eredményei.....	66
4.4.1. Granulált szén nanokompozit hordozók eredményei.....	66
4.4.2. Pd- és Pt-tartalmú granulált szén nanokompozit katalizátorok eredményei .....	70
4.4.3. Granulált szén nanokompozit hordozós minták eredményeinek összefoglalása .....	75
4.5. Katalitikus eredmények emelt kálium-klorát koncentrációval.....	76
5. Összefoglalás .....	78
6. Eredmények összehasonlítása irodalmi adatokkal .....	80
6.1. MIRA21 (MÍskolc RANking 21) bemutatása .....	80
6.2. MIRA21 és klorátionok katalitikus hidrogénezése .....	81

7. Új tudományos eredmények.....	84
Summary .....	87
Köszönetnyilvánítás .....	89
Értekezés alapjául szolgáló közlemények .....	90
További, referált folyóiratban megjelent közlemények .....	90
Egyéb közlemények .....	91
Irodalomjegyzék.....	94
Mellékletek.....	105

## Bevezetés

Katalizátorokkal, katalizátorfejlesztéssel nemzetközi szinten kiemelt mennyiségű alap és alkalmazott kutatás foglalkozik, mivel az elért és elérhető eredmények gazdasági és technológiai előnyt hoznak. Az új, költséghatékonyabb aktív fázisok fejlesztésével párhuzamosan intenzív kutatások folynak mind tudományos, mind ipari csoportokban olyan katalizátorhordozók létrehozásának reményében, amelyek módosíthatják, javíthatják a meglévő aktív fázis katalitikus aktivitását és szelektivitását [1].

Definíció szerint a katalizátor olyan anyag, amely alacsonyabb aktiválási energiájú reakcióút megnyitásával fokozza a kémiai egyensúly kialakulásához szükséges reakciósebességet anélkül, hogy önmaga elhasználódna a folyamatban. A katalízis fontos szerepet játszik számos vegyület, például üzemanyagok előállításában, vegyi anyagok feldolgozásában, szintetizálásában vagy a károsanyag-kibocsátás csökkentésének területén. Bizonyos folyamatoknál már az elnevezésükből is adódik, hogy az eljárás alapját a katalízis képezi. Ilyen például a katalitikus krakkolás, a katalitikus benzin reformálás, vagy a katalitikus hidrogénezés.

A katalitikus hidrogénezés egy olyan folyamat, amely során hidrogén és egy másik vegyület vagy elem katalizátor jelenlétében reagál. A reakciót legtöbbször szerves molekulák telítésére használják, de vannak esetek, amikor nem az a cél, hogy a hidrogén a másik vegyületbe beépüljön, hanem a hidrogén redukáló tulajdonságát használják ki. Ez utóbbi csoportba tartozik a klorátionok hidrogénezése is, ahol a katalizátor segítségével víz és kloridion képződik a folyamatban.

A klorátionok redukációjának jelentős szerepe van a klór-alkáli iparban. A membráncellás elektrolízis során egy nemkívánatos mellékreakció eredményezi a klorátionok keletkezését. Ezen szennyező koncentrációjának a megfelelő szinten tartása elengedhetetlen a technológiában, ugyanis károsítja a membránt, és csökkenti az áramhatásfokot. Jelenleg termikus savas kezeléssel oldják meg a redukciót, ami elvégezhető lehetne katalitikus hidrogénezéssel is, azonban még ehhez sem megfelelő technológia, sem megfelelő katalizátor nem elérhető.

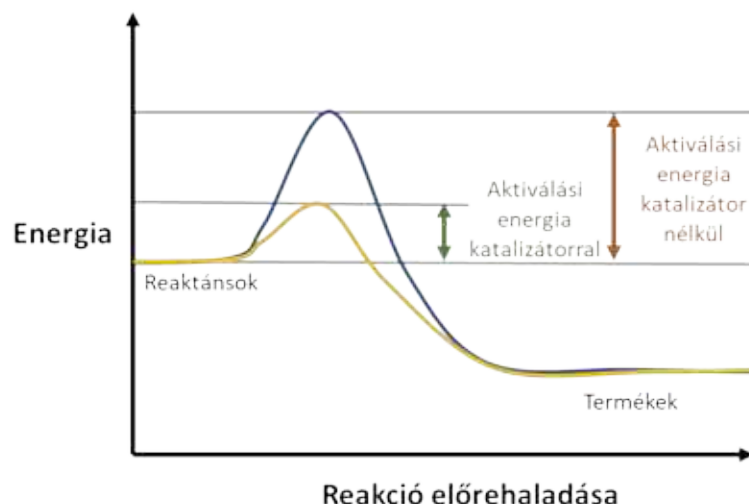
PhD munkám során a Kooperatív Doktori Program támogatásával, illetve a Wanhua Borsodchem Zrt. segítségével olyan klorátmentesítésre alkalmazható katalizátor előállítás, fejlesztése volt a célom, mely hozzájárulhat ahhoz, hogy a jövőben leváltsák a jelenleg alkalmazott redukációs módszereket.

## 1. Irodalmi áttekintés

Az 1900-as években az ipar szerepe jelentősen megnőtt a katalíziskutatásban, ezáltal megfigyelhető, hogy a katalizátorfejlesztést a gyakorlat, a technológiai fejlesztési igények vezérlik [2]. A piacra szánt, iparilag alkalmazható katalizátoroknak magas elvárásoknak kell megfelelniük. Fontos, hogy megfelelő aktivitással rendelkezzenek, amennyire csak lehet csökkentsék a reakcióidőt. A legfontosabb szempontok közé tartozik a szelektivitás, hogy minimálisra csökkentsék a melléktermékek képződését. Kulcsfontosságú az élettartamuk is, így további szempont, hogy minél ellenállóbb, stabilabb legyen a katalizátor. Technológiai szempontból lényeges, hogy teljes mértékben és minél egyszerűbben eltávolítható legyen a katalizátor a közegből, illetve minél alacsonyabb hőmérsékleten és nyomáson lehessen alkalmazni. Gazdasági szempontokat tekintve pedig kardinális kérdés a katalizátorok ára is, tehát az olcsón, egyszerűen előállítható katalizátorokat részesítik előnyben [3].

### 1.1. Katalízis

A katalízis jelensége ugyan évszázadok óta ismert, azonban az elméleti háttér kutatása, a különböző mechanizmusok vizsgálata csak a XIX. században kezdődtek el. Az elsők között végzett kísérleteket Kirchoff (1814), aki észrevette, hogy a savban oldott keményítő víz jelenlétével glükózzá alakul, azonban a sav és a keményítő nem vegyül egymással és az előállt cukor tömege közel megegyezik a keményítő tömegével [4]. Humphry Davy 1816-ban végzett kutatása során tanulmányozta, hogy finom platina részecskék jelenlétében a metán és a levegő elegye láng nélkül is ég [4]. A katalízis kifejezést elsőként Jöns Jakob Berzelius alkalmazta 1835-ben [5]. Ő úgy fogalmazta meg a katalízis jelenségét, mint egy erőt, mely következtében a rendszer bomlik és új vegyületek képződnek, mindeközben a katalizátor az összetételbe nem lép be. Ezt a definíciót számos más megfogalmazás követte, de mindegyik lényege, hogy a katalizátor olyan anyag, amely fokozza a kémiai egyensúly kialakulásához szükséges reakció sebességét anélkül, hogy önmaga elhasználódna a reakcióban [6]. A katalizátorok egy kisebb aktiválási energiájú reakcióutat nyitnak meg, hatásukra más átmeneti komplexen keresztül játszódik le a reakció, ezzel energiát megtakarítva (**1.1. ábra**).



**1.1. ábra:** Exoterm reakció aktiválási energiaszükséglete katalizátorral és katalizátor nélkül

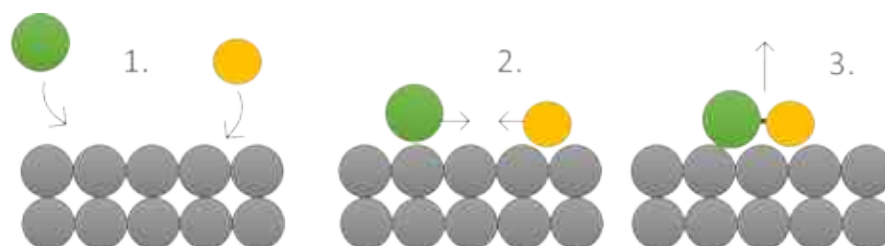
A katalízis során tehát azt használjuk ki, hogy bizonyos katalizátorok hatására a kémiai reakció kinetikája megváltozik. Az új útvonalak miatt a katalizált reakció gyorsabban és alacsonyabb hőmérsékleten végezhető el, mint a nem katalizált reakció. Fontos azt is kiemelni, hogy a katalizátor lerövidítheti ugyan a termodinamikai egyensúly eléréséhez szükséges időt, de nem tudja elmozdítani az egyensúly helyzetét, és ezért nem tud termodinamikailag kedvezőtlen reakciót katalizálni [7].

A katalízis többféle szempontból is csoportosítható. Az egyik ilyen szempont a reaktánsok és a katalizátor halmazállapota. Homogén katalízisről beszélünk, ha azonos halmazállapotúak a reaktánsok és a katalizátor, heterogén a katalízis, ha különböző halmazállapotban vannak. A homogén katalizátorok előnye, hogy jó szelektivitással működnek, azonban drágák és a homogén fázisból adódóan körülményes, problémás a termék és a katalizátor elválasztása. Heterogén katalízisnél a szelektivitás romlik a homogén katalízishez képest, és általában magasabb hőmérséklet szükséges a reakciók lejátszódásához, viszont nagyobb reakciósebesség érhető el, valamint a termék elválasztása is sokkal egyszerűbb. Ugyan mindkét típusú katalízisnek vannak előnyei és hátrányai is, az iparban a heterogén katalízist részesítik előnyben, mivel a könnyebb katalizátor visszanyerés miatt lehetőség nyílik annak újra felhasználására, visszaforgatására [8].

A heterogén katalitikus folyamatok három fő lépésből állnak [9]:

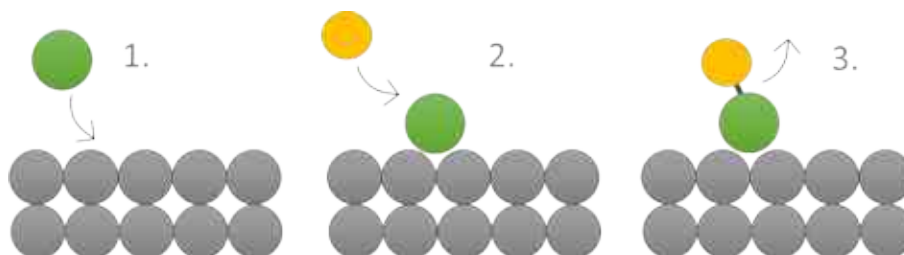
- 1) a szubsztrát adszorpciója a katalizátoron,
- 2) a katalitikus reakció (gyakran maga is katalitikus lépések sorozata),
- 3) a termékek deszorpciója.

A felsorolt lépések többféle mechanizmus szerint játszódhatnak le. Példaként a két legnépszerűbb megközelítést, a Langmuir-Hinshelwood (**1.2. ábra**), illetve az Eley-Rideal (**1.3. ábra**) mechanizmusokat ábrázoltam [10].



**1.2. ábra:** Heterogén katalitikus reakció mechanizmusa a Langmuir-Hinshelwood elmélet szerint

Előbbi esetén (**1.2. ábra**) első lépésben adszorbeálódnak a reaktánsok a katalizátor felületén, majd lejátszódik a reakció a kemisorbeálódott molekulák között, végül a kialakult termék deszorbeálódik. Az Eley-Rideal mechanizmus (**1.3. ábra**) szerint az egyik reaktáns kemisorbeálódik a katalizátoron, majd a másik reaktáns a gáz fázisból reagál vele közvetlenül, és ezt követi a termék deszorpciója.



**1.3. ábra:** Heterogén katalitikus reakció mechanizmusa az Eley-Rideal elmélet szerint

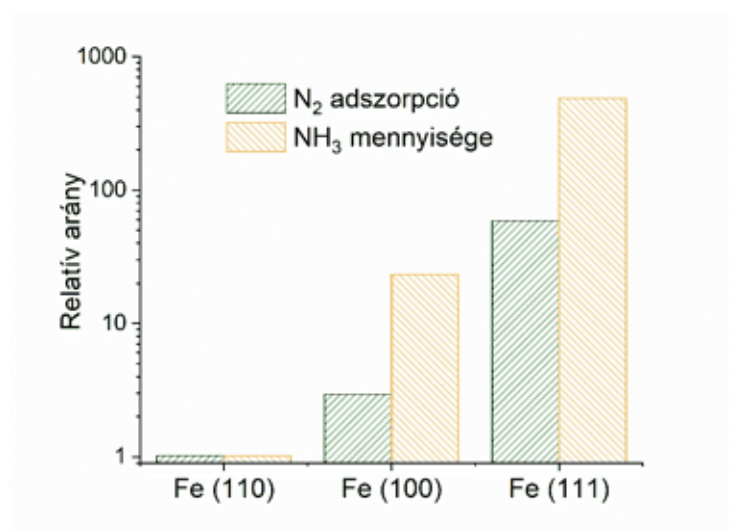
Például vizes közegben végzett nitrátion hidrogénezés Pd/Cu kétfémes katalizátor felületén a Langmuir-Hinshelwood kinetikát követi, míg a szén-monoxid oxidációja palládium katalizátoron az Eley-Rideal mechanizmus szerint megy végbe [11,12]. Egyes reakciók



vizsgálatakor pedig arra jutottak, hogy a két említett mechanizmus kombinációja játszódik le [13,14].

A katalizátor felületének heterogén jellege miatt mind az adszorpciós folyamatok, mind az azt követő konverziós reakciók előnyben részesítik a felület egyes részeit, amelyeket általában aktív helyeknek vagy aktív centrumoknak neveznek. Egy atomegyüttes (vagy klaszter) az atomok meghatározott szerkezeti elrendeződése miatt válhat aktívvá. Azt, hogy milyen mértékben aktív egy centrum, befolyásolhatja a klaszter mérete, a fématomok szerkezete, elektronikus tulajdonságai [7].

A kristályszerkezet szerepét jól példázza az a kutatás melyben ammóniaszintézis esetén vizsgálták, milyen hatással van a nitrogén adszorpciójára, valamint az ammónia képződésére a különböző Miller-indexű felületi kristálysíkokkal rendelkező vas egykristály [7] (**1.4. ábra**). Az eltérő atomi elrendeződések a felületen szignifikáns különbségeket okoztak a katalitikus eredményekben.



**1.4. ábra:** Összefüggés a nitrogén adszorpció, illetve a keletkezett ammónia mennyisége és a katalitikus felület kristályszerkezete között, különböző Miller-indexű vas egykristályokkal végzett ammóniaszintézis során [7]

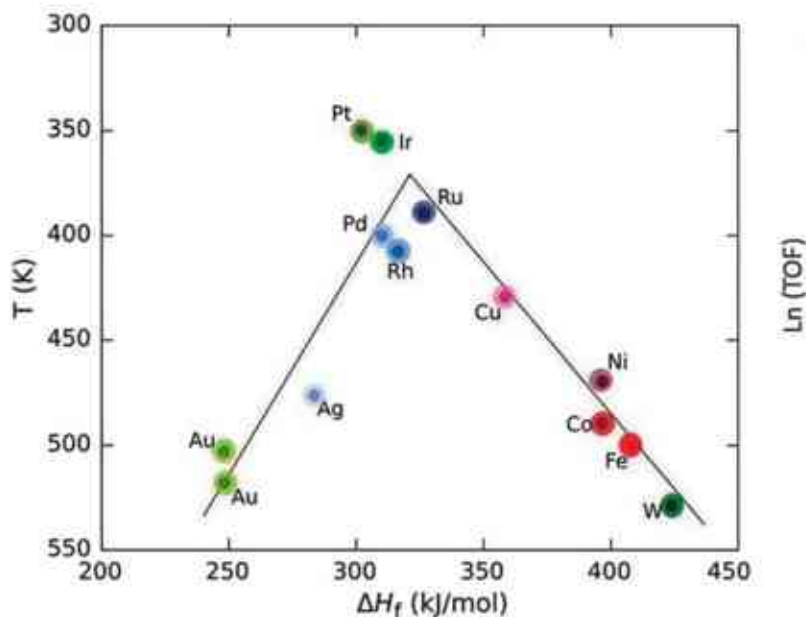
Az alacsonyabb koordinációs számú (kevesebb szomszéddal rendelkező) atomok, például a felületeken, élekben és sarkokban lévők jobb kötést biztosítanak a szubsztrátokhoz. A tömbi (bulk) fémekhez képest a nanoanyagok nagyobb arányban tartalmaznak ilyen atomokat. Éppen ezért a nanorészecskék katalitikus aktivitása eltér az ömlesztett fémek felületi aktivitásától, ami arra világít rá, hogy az aktivitás a részecskemérettel hangolható [15]. Jó példa erre a jelenségre

az arany, hiszen ez a nemesfém kémiai inertségéről ismert. Aranytömbbel nem, azonban arany nanorészecskékkel több reakciót is sikeresen lehet katalizálni. Ennek oka, hogy az arany nanorészecskéknek más az elektronszerkezete, ionizációs potenciáljuk és elektronaffinitásuk (akár néhány eV-tal is eltolódhat) a tömbi aranyhoz képest [15].

A felületaktív helyek felé történő diffúzió és a felületaktív helyeken történő adszorpció után a reaktánsok termékekké alakulnak át. A termékek ezután deszorbeálódnak így az aktív centrumok az újonnan érkező reaktánsok számára elérhetővé válnak. Így a katalitikus ciklus minden egyes aktív helyen többször is megismételhető. A deszorpció után a katalizátor ugyanabban az állapotban van, mint az adszorpció előtt, és készen áll a következő katalitikus körfolyamatra [7,9].

A katalizátor ideális esetben több ezer egymást követő átalakulást, képes katalizálni. Ahhoz, hogy ez megvalósulhasson, az aktív helyek és az adszorbeált reaktánsok közötti kötésnek sem túl gyengének, sem túl erősnek nem szabad lennie. Mindkét esetben alacsony konverziót eredményezhet a folyamat hiszen, ha túl gyenge a kölcsönhatás, a molekula nem tud kötődni a katalizátorhoz, így nem megy végbe a reakció. Amennyiben túl erős a kötés, a termék nem fog deszorbeálódni a felületről, telíti az aktív helyeket, így csökken a katalizátor aktivitása [7,9].

Az előbbieket a Sabatier elv foglalja össze, ami röviden úgy írható le, hogy a katalizátor és a szubsztrát közötti kölcsönhatásnak „pont jónak” kell lennie. Az adszorpciós energia és a katalitikus teljesítmény közötti kapcsolatot az úgynevezett vulkán görbék segítségével lehet szemléltetni (**1.5. ábra**) [7]. Ha ugyanazt a katalitikus reakciót különböző fémekkel vizsgáljuk, majd a katalitikus aktivitásra jellemző TOF (turnover frequency, időegység alatt egységnyi mennyiségű katalizátorral átalakított reaktáns mennyisége) értékeket ábrázoljuk az adszorpciós hő függvényében, akkor egy maximummal rendelkező görbét kapunk. A görbe maximumánál helyezkednek el azok a katalitikusan aktív fémek, melyek maximális aktivitást, egyúttal ideális kölcsönhatást tudnak kialakítani [7].



**1.5. ábra:** Hangyasav katalitikus bontása különböző átmenetifém katalizátorok segítségével: a TOF értékek (időegység alatt egységnyi mennyiségű katalizátorral átalakított reaktáns mennyisége) természetes alapú logaritmusára ábrázolva az átmeneti komplex képződéshőjének függvényében [9]

A katalitikus folyamatok tehát soktényezős, komplex rendszerek, amelyeket számos paraméter befolyásolhat. A folyamat függhet a résztvevő anyagok és katalizátor anyagi minőségétől, halmazállapotától, mennyiségétől és arányától, a rendszer hőmérsékletétől és nyomásától, a katalizátor mikro- és makroszkopikus szerkezetétől, felületének nagyságától, porozitásától és a reakció során végbemenő hő- és reaktáns transzfertől [8].

## 1.2. Katalizátorok felépítése

A katalizátorok felépítése három fő részre tagolható. Megkülönböztetünk hordozót, promotort és katalitikusan aktív komponenset [8]. A hordozók katalitikus aktivitással általában nem, vagy csak csekély mértékben rendelkeznek, mégis ezek adják gyakran a katalizátorok tömegének a 80-99%-át, és szolgáltatják azt a felületet, amin a promotort és katalitikusan aktív anyagot elosztatjuk. A promotor olyan komponens, amely elősegíti, hogy az aktív komponens minél eredményesebben működjön. A katalitikusan aktív komponensnek köszönhetően megy végbe a katalízis, azonban gyakran valamilyen fizikai vagy kémiai módon kapcsolatban áll egy hordozóval és/vagy promotorral, mely kapcsolat szinergikus hatásokat eredményezhet.

### 1.2.1. Katalizátorhordozók

A különböző karbon alapú anyagok rendkívül népszerűek nem csak a katalízis, de számos más területen is, mely annak köszönhető, hogy kémiaiilag inerte, nagy fajlagos felülettel rendelkeznek, és jó a hő- és elektromos vezetőképességük. A portól a szálakig széles skálán léteznek változataik, beszélhetünk aktív szénről, fullerénekről, szén nanocsövekről, szénszálakról, grafénről és persze gyémántról is. A szervesetlen szénanyagok többségében a szén hibridizációja  $sp^3$  és  $sp^2$  között változik. A felsorolt változatok olyan elektromos, mechanikai és optikai tulajdonságokkal rendelkeznek, amelyek új kapukat nyitnak meg a szén alkalmazását tekintve [16].

Habár az aktív szén a legismertebb katalizátorhordozó [17–20], népszerűsége mikropórusos szerkezete és kevésbé tervezhető felületi tulajdonságai miatt erősen csökkent az ipari alkalmazások terén [21]. Az aktív szén hátrányos tulajdonságainak kiküszöbölésére egyéb szén-alapú anyagok fejlesztése és tesztelése kezdődött el. Ilyenek például a grafén [22], a szén nanocsövek [23], karbon szálak [24], karbon aerogélek [25], heteroatom-dópolt porózus karbon anyagok [21].

A szén nanocsövek szerkezetében a szénatomok hatszögeket alkotva kapcsolódnak egymáshoz, akárcsak a grafit, ezért úgy képzelhetjük el a nanocsöveket, mint grafitcsík felcsavarásával létrehozott hengereket. Ha heteroatom épül a nanocsövek szerkezetébe, megváltozik a csövek elektroneloszlása, amely az idegen elemek széntől különböző mértékű elektronegativitásának köszönhető. Ilyen heteroatom lehet a nitrogén, bór, foszfor és kén. Ezek beépítésével – más néven dópolással – létrehozhatók bambusz szerkezetű nanocsövek. Ebben az esetben a nanocső helyett a nanoszál elnevezés talán helytállóbb, mivel nem egy, a teljes hosszában átjárható csőszerű képződményről van szó. Szerkezete annyiban tér el, hogy a csövet hosszanti irányban görbült grafitcsíkok által felosztott szakaszok alkotják [26,27].

Li és kollégái tapasztalatai alapján a nitrogén nagy elektronaffinitásának köszönhetően segíti a Pt-atomok kötődését a nitrogénnel dópolt bambusz nanocsövekhez [28]. A beépült N-atom aktiválja a két szomszédos szénatomot azáltal, hogy elektronegatív jellegének köszönhetően gyengül a két szomszédos C atom közötti  $\pi$  kötés, ezáltal létrejöhet p-d pálya hibridizáció a hordozó és a katalitikusan aktív fém között. Az említett nanocsövek szerkezetükből adódóan számos rácshibát is tartalmaznak, amelyek nagyenergiájú adszorpciós helyet jelenthetnek a katalitikusan aktív fémek ionjai számára.

Vizsgálták a ciklohexén hidrogénezését MWCNT-hordozós (multi-walled carbon nanotube, többfalú szén nanocső) fém (Ni, Co, Pt, Pd, Rh) katalizátorok használata során [29]. A kapott eredmények alapján a nanocsöves mintán elért konverziók jóval magasabbak voltak, mint a grafitos és az aktív szenes minta esetén.

Hong-Guang és munkatársai Pd/C, Pt/C, Ni/CNT és Pd/CNT katalizátorokat készítettek majd tesztelték őket nitro-ciklohexén hidrogénezése során [30]. A legjobb eredményt az 5 tömeg % Pd-tartalmú CNT mutatta, használata 97,6%-os konverziót eredményezett.

Összehasonlították aktivitásuk tekintetében a dópolt bambusz szerkezetű nanocsöveket, és a nem dópolt többfalú szén nanocsöveket. Az eredmények alapján a dópolt CNT katalitikus aktivitása jobbnak bizonyult. Ennek okát annak tulajdonították, hogy az elektrongazdag N-atomokat tartalmazó CNT elősegíti az elektrontranszfer folyamatokat [31].

Nem csak az anyagi minőség, hanem a hordozó formája is fontos tényező, hiszen ez adja a katalizátor vázát. Így például szem előtt kell tartani a katalizált reakciót, illetve az alkalmazott reaktort, hogy töltet, por, pellet esetleg granulátum hordozó praktikus a folyamathoz.

A legigéretesebb szénformák hátránya, hogy gyakran több dimenziójukat is tekintve a nano tartományba esnek, ami megnehezíti az ipari léptékű felhasználást (különösen a rögzített ágyas katalitikus reakciókban), és nem utolsó sorban veszélyessé teszi kezelésüket (belélegzés). Ebből következően fontos kutatási terület olyan módszereket keresni, fejleszteni, amelyek lehetővé teszik a szén nanoszerkezetek nagy léptékű szintézisét, valamint közvetlen makroszkopikus méretűvé alakításukat, immobilizálásuk érdekében. Ez azért is nehéz feladat, mert mindeközben fontos lenne megtartani a szén nanoszerkezetek előnyös tulajdonságait. A nagy mechanikai szilárdságot a törés, aprózódás elkerülése érdekében, a nagy fajlagos felületet, hogy minél nagyobb terület álljon rendelkezésre a reaktánsok reakciójához, a nagy hővezető képességet, hogy erősen endoterm vagy exoterm reakció se jelentsen akadályt és végül a kémiai ellenállóképességet, hogy agresszív környezetben, például erősen savas vagy bázikus közegben is használható legyen a katalizátor [1].

Léteznek hordozó nélküli, vagy önálló katalizátorok is, mint például a Raney-Ni katalizátor. Ezeknek a katalizátoroknak nagyobb a fajlagos felületük, mint hordozós társaiknak, azonban általánosságban elmondható, hogy érzékenyebbek az esetleges adalékanyagokra, szennyeződésekre. A hordozós katalizátorok ezzel szemben stabilabbak és jobban ellenállnak a katalizátormérgeknek [32].

A könnyebb kezelhetőség az egyik oka annak, hogy gyakran alkalmaznak katalizátorhordozóként granulátumokat, pelleteket vagy monolitokat kiváltképp átfolyó katalitikus rendszerek esetén [33,34]. Ezeknek a tölteteknek is van azonban hátránya, mivel a teljesítményüket rontják a lassabb anyagátadási- és diffúziós folyamatok [35]. Ezért érdemes lehet a katalizátorok strukturálása összetettebb geometriai alakzatokba (pl. habok, méhsejtes- szerkezetek, monolitok) amelyek gyorsabb anyagátadási- és áramlási folyamatokat tesznek lehetővé és hatékonyabb alternatívák lehetnek [35].

Az elmúlt évtizedekben nagy figyelem irányult a fém-zeolit katalizátorokra is [36–39]. A zeolitok szilícium- és alumínium-oxidból álló ásványok. A természetes és mesterséges zeolitoknak egyaránt nagy előnye, hogy szabályos kristályszerkezettel és egyenletes pórusmérettel rendelkeznek, amely a katalízis szempontjából mindenképpen előnyös [36,38,40]. Zeolit-hordozós katalizátorokkal klorátion-mentesítésről szóló közleményt nem találtam, de bromátion hidrogénezési kísérleteket már sikeresen végeztek korábban [41].

A monolit hordozók szintén ígéretesek lehetnek átfolyó rendszer esetén is. A monolitok azonos átmérőjű és falvastagságú, szabályozott alakú és darabszámú párhuzamos csatornákból álló fém vagy kerámia szerkezetek [36].

A katalízis területén a habok is egyre nagyobb figyelmet kapnak, legyen az polimerből, kerámiából vagy fémből, ugyanis kísérletekkel igazolták, hogy nagy hatékonysággal működnek és kisebb mértékű nyomásesést okoznak háromfázisú reakciónál [42–44]. Ezek a nagy fajlagos felülettel és pórustérfogattal rendelkező nyitott cellás szerkezetek megkönnyítik a reagensek hozzáférését a katalizátorok aktív helyeihez [44]. Wenmakers és társai modellezéssel hasonlítottak össze hab- valamint porózus gömb alakú katalizátorokat kétféle reakcióban, két különböző áramlású reaktorban, többek között szelektivitás és konverzió szempontjából. Azonos körülmények között mindkét reakció esetén azt tapasztalták, hogy a habkatalizátorok magasabb szelektivitást és konverziót értek el [45].

Található példa mágneses szilikáthab katalizátorra [46] is, ugyanis egy másik lehetőség a heterogén katalizátorok könnyebb szeparálására a mágneses tér, illetve mágneses anyagok alkalmazása [47]. Az elmúlt években megnőtt a mágneses anyagok iránti érdeklődés, ami a katalízis területén is megfigyelhető, így számtalan tanulmányt találhatunk, melyben ilyen típusú katalizátorokkal kísérleteznek. Előremutató eredmények születtek, például nitrobenzol [48] és nitroarének hidrogénezése során [49], szerves festékek lebontásánál [50], vagy biodízel gyártásánál [51]. A legtöbb forrásban a mágneses tulajdonságot magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) részecskékkel

érik el, mivel hordozóként és promotorként is funkcionálhat, olcsó az előállítás, egyszerű a felületmódosítása, és végül, de nem utolsó sorban erősen mágneses tulajdonságú [52,53].

Egyre fokozódó érdeklődés tapasztalható a lebomló és megújuló alapanyagok iránt. A cellulóz egy remek választás lehet kiindulási anyagnak különböző funkcionális szerek létrehozására [54]. Éppen ezért számos kutatásban használtak már cellulózt illetve karbonizált cellulózt (CC) különböző alkalmazásokra, mint mikrohullámú abszorber [55], flexibilis elektród [56], lítium-ion akkumulátorok anódja [57], valamint katalizátorhordozó [58]. A heterogén katalízis területén is egyre nagyobb figyelmet kap a cellulóz, hiszen számos előnnyel rendelkezik, nem toxikus, olcsó és nagy mennyiségben elérhető [59,60]. Cellulóz felhasználásával készíthetők formázott, gyöngy alakú szerkezetek, amelyek potenciálisan alkalmazhatók katalizátorhordozóként [61].

### 1.2.2. Katalitikusan aktív fázisok

Katalitikus hidrogénezési célokra a hordozókhöz aktív fázisként palládiumot, platínát, irídiumot, ródiót, ruténiumot, nikkelt, rezt, kobaltot, vagy vasat, illetve ezek kombinációit kötik meg elemi vagy oxid állapotban, különböző prekursor-sókból [32]. Felmerül a kérdés, miért éppen ezen fémek előnyösek katalízisben?

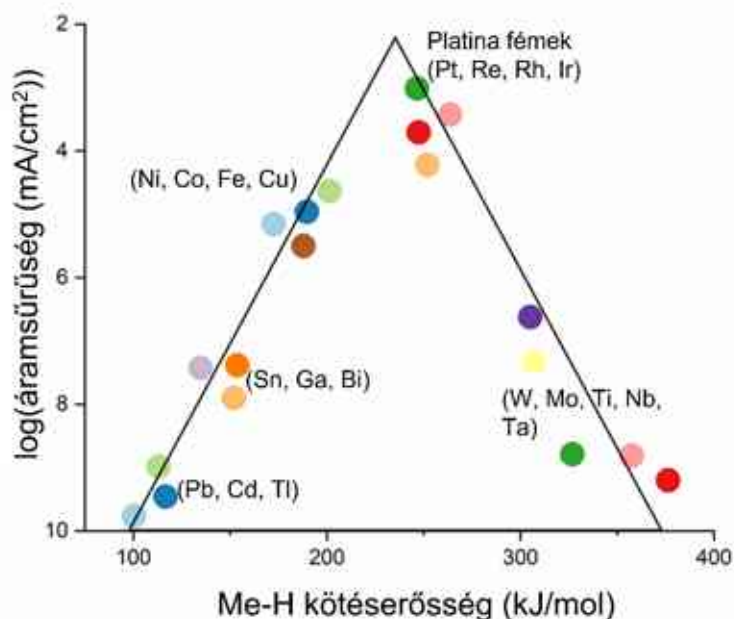
A válasz erre a kérdésre összetett, több tulajdonság együttesen eredményezi, hogy a felsorolt átmeneti fémek a leghatékonyabbak hidrogénezési célokra. Az irodalmi források elsősorban elektronszerkezeti okokra hivatkoznak, azon belül is a d-elektronoknak tulajdonítanak a katalitikus aktivitáshoz köthető jelentős szerepet. A kötésben résztvevő d-elektronok arányát, illetve a d-sáv relatív telítettségét tekintik meghatározónak a fémek felülethez kötődésének erőssége és a katalitikus aktivitás szempontjából. Minél nagyobb a d-elektronok hányada, annál kevesebb pálya áll rendelkezésre a reagáló molekula és a felület közötti kötés számára [2,62].

Az említett átmeneti fémek a Madelung-szabály alól is kivételek. Szabály szerint például a palládium esetében  $[\text{Kr}] 5s^2 4d^8$ , a platina esetében  $[\text{Kr}] 6s^2 5d^8$  elektronszerkezet kialakulását várnánk, azonban a valóságban  $[\text{Kr}] 4d^{10}$  és  $[\text{Kr}] 6s^1 5d^9$  elektronhéj feltöltődést tapasztalunk [63]. Az is megemlítendő, hogy az átmeneti fémeknél az  $s^{n-1} d^{m+1}$  és  $s^n d^m$  konfigurációk (ahol  $n$  az  $s$  pályán elhelyezkedő elektronok,  $m$  a  $d$  pályán elhelyezkedő elektronok száma) energiája gyakran egymáshoz közeli, így több párosítatlan elektron létrehozása is lehetséges [64]. Az átmeneti fémek közül a jó katalizátorok a telítetlen, nyitott koordinációs helyekkel rendelkező fémek. A palládium(II) és platina(II) is  $d^8$  elektronkonfigurációjú fémionok, amelyek

hajlamosak négyzetes síkú geometriát felvenni, ami két üres axiális koordinációs hellyel rendelkezik [65].

Az elektronszerkezet mellett fontos és előnyös tulajdonságuk, hogy alacsony hőmérsékleten képesek disszociálni a hidrogén molekulákat. A platina is nagy mennyiségben képes adszorbeálni a hidrogént, de ezen tulajdonság szempontjából a palládium a legkiemelkedőbb (a saját térfogatának akár 900-szorosát is képes elnyelni) [66]. Ez azért is lényeges, mert számításos és kísérleti úton is bizonyították, hogy a felszín alatti, vagyis tömbi anyagból (ez esetben a katalizátorfémből) a felszínre kerülő hidrogén rendkívül hatékony a különböző adszorbátumok hidrogénezési folyamataiban [67].

Vizsgálták különböző elektrokatalizátorok esetén a fém-hidrogén kötés erősségét (a hidrogén adszorpciós entalpiájából számítva) és a katalitikus aktivitásuk (katód oldali hidrogénfejlődéshez szükséges áramsűrűség) közötti összefüggést. Az eredmények ábrázolásakor szintén egy vulkángörbe rajzolódott ki, amelynek maximumánál a platina fémek helyezkednek el (**1.6. ábra**) [68].



**1.6. ábra:** A hidrogén katód oldali képződéséhez mért áramsűrűségek különböző elektródfémeken (Me) az Me-H kötés erősségének függvényében ábrázolva [68]

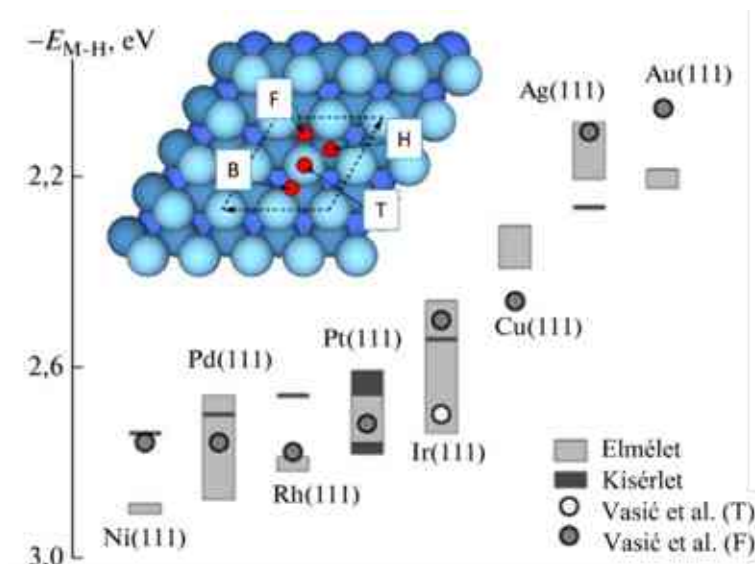
A H<sub>2</sub> kötés disszociációs energiája 430 kJ/mol [68]. Azok a fémek lesznek a legalkalmasabbak hidrogénezési célokra, amelyeknél az Me-H adszorpciós entalpia (illetve annak kétszerese) fedezi a hidrogén molekula felbomlásához szükséges energiát. A diagram (**1.6. ábra**) bal



oldalán felsorolt fémek Me-H kötési energiája annyira kicsi, hogy nem tudják eredményesen felbontani a H-H kötések, míg a diagram jobb oldalán elhelyezkedő fémek esetén már annyira nagy, hogy a hidrogén nehezen fog távozni a fém felületéről. Tehát a vulkángörbe maximuma körül elhelyezkedő fémek az ideálisak hidrogén-disszociáció és termékképződés szempontjából, így nem meglepő, hogy ezek aktivitását mérték a legjobbaknak [68].

Alain Dedieu 2000-ben készített egy összefoglalást a palládium és platina “kémiajáról” melyben számos elméleti, számításos eredményt vetett össze [69]. Részletesen taglalta a hidrogén kötődését a palládium és platina atomok felületén, a különböző komplexek kialakulását, vagy például a katalízis szempontjából kiváltképp fontos részfolyamatot, a molekuláris hidrogén és fém-klaszterek kapcsolatát. A publikáció számos ellentmondásos számítást és elméleti megközelítést bemutat, ez utóbbi témában azonban több forrásban is azonos következtetésre jutottak. Ezek szerint, platina-klaszterek esetén a hidrogén molekula először egy platina atommal alkot dihidrogén komplexet, majd a hidrogén molekula hasítása is ezen az egyetlen atomon megy végbe, ami egy piramis alakú dihidridhez vezet, majd az utolsó lépésben történik meg az egyik hidrogén eltolódása egyik platina atomról a másikra. Ezzel szemben a palládium két atomjával egyszerre, egyfajta rombuszos szerkezetet kialakítva köti meg a hidrogén molekulát. Így a palládiumnál a számítások eredményei alapján sokkal hatékonyabb a H<sub>2</sub> aktiválás folyamata, mint a platina esetében.

Vasić és kollégái elektronsűrűségen alapuló kvantumkémiai számolások segítségével vizsgálták, majd kísérleti eredményekkel is összevetették különböző átmeneti fémek (111) Miller-indexű kristálysíkjainak és az arra adszorbeálódott hidrogénnek a kötési energiáját ( $E_{M-H}$ ) (**1.7. ábra**) [70]. Négy különböző szimmetriájú adszorpciós helyet vettek számításba a lapon középpontos kockarácsokon. A vizsgált kötőhelyek az egy atomon koordinált (top, T), a két atom által koordinált híd (bridge, B) valamint a három atom által koordinált fcc (laponcentrált) üreg (F) és hcp (hexagonális szoros illeszkedésű) üreg (H) voltak. A felsorolt potenciális kötőhelyek láthatók az **1.7. ábra** bal felső részén. A számításokból kiderült, hogy a hidrogén a tanulmányozott felületeken az F jelű helyeket foglalja el, egy kivétellel, ugyanis az Ir(111) síkon a T pozíciók a kedvezményezettek. A legnagyobb kötési energiát (2,6-2,8 eV) a Ni, Pd, Rh és Pt esetén kapták. A tanulmányból az is kiderült, hogy a Pt alkalmazásának egyik előnye, hogy a nagy elektronsűrűsége miatt könnyebben tudnak deszorbeálni róla a hidrogénezett termékek [70].



**1.7. ábra:** Számított és mért adatok összehasonlítása a különböző átmeneti fémek (111) síkja és az adszorbeált hidrogén kötéseerősségének ( $E_{M-H}$ ) tekintetében: világosszürkével az elméleti irodalmi adatok, sötétszürkével a kísérletekkel megállapított irodalmi adatok, körrel a szerzők (Vasic et al.) által számolt eredmények a T- és F- jelű adszorpciós helyeken [70,71]

Nem csak átmenetifémeket lehet alkalmazni hidrogénezési célokra, nemrégiben ugyanis jelentek meg publikációk alkáliföldfém-tartalmú katalizátorokról is [72,73]. Ezek szintén katalitikusan aktív katalizátorok, azonban fontos megjegyezni, hogy az átmenetifém-tartalmúakhoz képest jóval lassabban mennek végbe jelenlétükben a reakciók, és/vagy nagyobb hidrogén nyomást igényelnek. Így mindenképp mérlegelést igényel gazdasági szempontból, hogy egy aktívabb, kisebb nyomást/hőmérsékletet igénylő, de drágább katalizátort, vagy egy olcsóbb katalizátort alkalmazunk, de magasabb üzemelési- és készülék költségekkel.

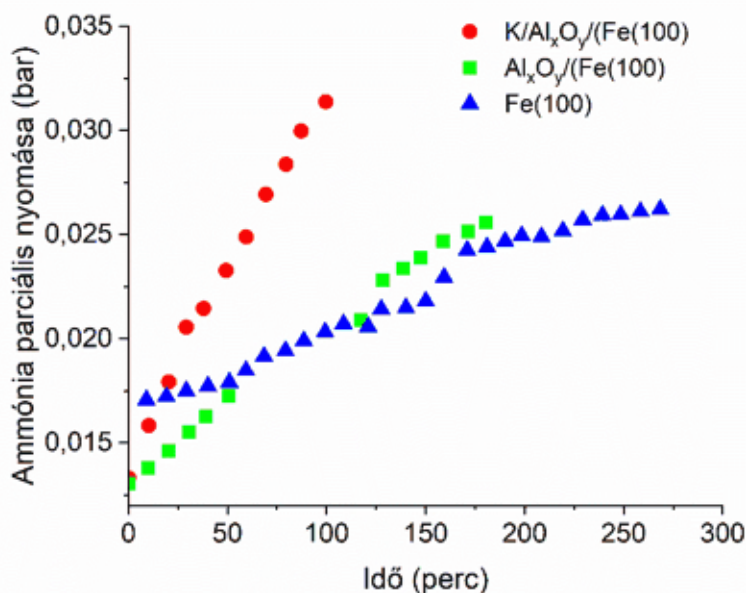
### 1.2.3. Katalizátor promotorok

A promotorok legfőbb jellemzője, hogy strukturális és/vagy elektronikus hatások révén fokozzák a katalizátor aktivitását/szelektivitását [74]. Anyagi minőséget tekintve széles a promotorok palettája, általában fémeket, vagy fém-oxidokat szoktak vizsgálni a különböző katalitikus reakciókban.

Sholeha és kollégái egy összefoglaló tanulmányt készítettek a  $\text{CO}_2$  hidrogénezésben már kipróbált promotorokról és katalízisre kifejtett hatásokról. Az eddigi kutatásokban főleg ritkaföldfémeket (Ce, Mn, Co és La), valamint alkáli- és alkáliföldfémeket (Li, Na, Ca és K) vizsgálták  $\text{CO}_2$ -metanizációja során. A promotorok nagy hatással voltak a termékszelektivitásra azáltal, hogy módosították a hidrogén disszociációs potenciálját és a felületi oxigén

vakanciákat. Például a Ru/TiO<sub>2</sub> katalizátor 50 %-os konverziót és 80 %-os metánszelektivitást ért el, ám ha azonos reakciókörülmények mellett 0,2 % céziumot is adunk a katalizátorhoz, akkor 62 %-ra emelkedett a konverzió, a szelektivitás pedig 96 %-ra. Megállapították, hogy a különböző promotorok segítségével finomhangolni lehet a reakciót, és irányítani hosszabb láncú termékek képződéséhez [75].

Az egyik, promotorhatás szempontjából alaposan vizsgált katalitikus reakció az ammóniaszintézis. A folyamatban használt vaskatalizátor két fő adaléka az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és a K<sub>2</sub>O. Előbbi szerkezeti promotorként ismert, elsősorban a vaskristályok szemcsehatáraihoz szegregálódik, ezzel egy fizikai akadályt képez, megakadályozza, hogy a kristályok szinterelődjenek. A kálium-oxid elősegíti a nitrogén molekula adszorpcióját és csökkenti a disszociáció energiáját. Az alumínium-oxid kölcsönhatásba lép a káliummal is, ezáltal csökkenti annak lemorzsolódását a felületről [74]. A két promotor együttes előnyös hatását kísérletileg is igazolta Strongin és Somorjai (**1.8. ábra**) [76]. Munkájukban arra is felhívták a figyelmet, hogy amennyiben a katalizátorra egy lépésben visszük fel a káliumot és a timföldet, kálium-aluminát képződhet, ami már nem segíti, hanem gátolja a folyamatot az aktív Fe helyek blokkolásával, ezért fontos hogy előbb az alumínium-oxidot vigyük fel a felületre és csak ezt követően a káliumot, hogy a vegyületképzést minimálisra csökkentsük [76].



**1.8. ábra:** Az alumínium-oxid és kálium promotorok hatása az ammóniaszintézisben használt vaskatalizátorra, 3:1 H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> aránynál, 20 atm nyomáson és 678 K hőmérsékleten [76]

Míg az ammóniaszintézisben a vas maga az aktív komponens, addig más esetekben promotorként járul hozzá a folyamathoz. Fahéjaldehid szelektív hidrogénezése során különböző zeolitokat alkalmaztak platinakatalizátor hordozójaként, és megállapították, hogy a vastartalmú hordozó mutatta a legjobb szelektivitást. Ezért a legrosszabb aktivitással és szelektivitással rendelkező Pt/zeolit katalizátorhoz 0,5-4 tömeg % vasat adtak. A fahéjaldehid képződési reakció szelektivitása a vas hozzáadásával erősen növekedett, és 90%-os konverzió mellett érte el a maximális értéket (kb. 85%) az 1 tömeg % Fe-tartalmú katalizátoron. Ebből megállapították, hogy esetükben a termékszelektivitást elsősorban a vastartalom és a Pt/Fe arány határozza meg, nem pedig a hordozó szerkezete [77].

Han és társai alumínium-oxid hordozós molibdén-diszulfid katalizátort vizsgáltak 4-aminosztirol hidrogénezésében. A katalizátor jó szelektivitást mutatott (98 %), azonban a hozam csak 50 % volt, így megvizsgálták, hogy a teljesítményt tudják-e növelni promotorok alkalmazásával. Ni, Co, és Fe hozzáadásával is megmérték mennyi 4-vinilanilin hozható létre azonos reakciókörülmények mellett. A vas csak csekély, 2 % hozamnövekedést eredményezett 1 óra alatt, azonban a Co esetén már 65 %-ra, Ni esetén pedig 95 %-ra nőtt a hozam. Az összehasonlítás érdekében az aktív fázis nélküli hordozóval, továbbá a molibdén-szulfid helyett nikkkel-szulfiddal is végeztek hidrogénezést. Előbbinél 6 %, utóbbinál 14 % 4-vinilanilin-hozamot mértek. A katalizátorok vizsgálata során arra a következtetésre jutottak, hogy a promotorok hozzáadása csökkentette a Mo és a hordozó közötti kölcsönhatást, és elősegítette a Mo redukív szulfidációját, ezáltal több koordinált telítetlen hely (CUS) keletkezett, ahol lejátszódhat a hidrogénezés. A DFT (density function theory) számítások azt mutatták, hogy a promotorok hozzáadása fokozta a CUS képződését és fokozta a hidrogén adszorpcióját [78].

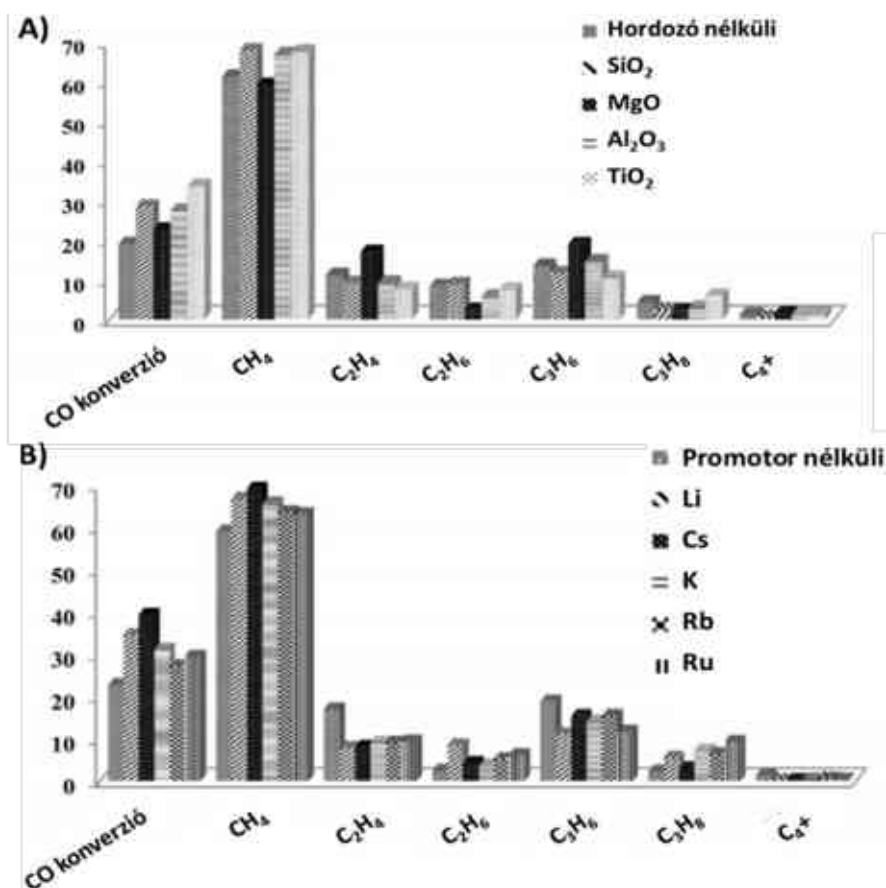
Egy thairöldi kutatócsoport metán száraz reformálásához (DRM) állított elő promotorokat (Ca, Co, Ce) is tartalmazó Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorokat. Vizsgálták az említett elemek hatását a morfológiára és a katalitikus teljesítményre. Az elemterképek alapján a Ni- és Ca-tartalmú minta homogén felületet, egyenletes részecskeeloszlást mutatott, ellenben a Co-ot is tartalmazó mintával, ahol nagyobb aggregációk láthatók, és a kobalt részecskék elfedik az aktív Ni-fázisokat. A promotorok hozzáadásával a fajlagos felület is lecsökkent, 101,7 m<sup>2</sup>/g-ról megközelítőleg a felére. A katalitikus teljesítmények alapján a sorrend a következőképpen alakult: Co-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ca-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ce-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A kobaltot és a kalciumot tartalmazó minták a morfológiai különbségek ellenére is mindketten jó katalitikus teljesítményt mutattak, azonban megjegyzendő, hogy a Ca-tartalmú katalizátoron szénlerakódást figyeltek

meg a folyamatban. A cériumos minta gyenge teljesítményét pedig az  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  fázisok keletkezésének tulajdonították [78].

#### 1.2.4. Kölcsönhatások és szinergia

Több tanulmány vizsgálja a hordozók, promotorok és aktív fázisok egymásra gyakorolt hatását. Mind az anyagi minőség, mind a részecskeméret, de akár az egyes komponensek tömegszázalékos aránya is befolyásolhatja a katalizátor hatékonyságát. Egyes összetételeknél szinergikus hatásokat lehet megfigyelni, ami azt jelenti, hogy az alkotórészek együtt eredményesebb katalizátort alkotnak, mint azt a külön-külön kapott eredményekből várnánk.

A hordozó-promotor-aktív fázis kapcsolatot, illetve ezek katalízisre kifejtett hatását vizsgálták Mirzaei és munkatársai. Munkájuk során Fe-Co-Ni katalizátorokat teszteltek olefinok előállítására szolgáló Fischer-Tropsch szintézisben [79]. Arra voltak kíváncsiak, hogy a különböző hordozók ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , MgO) és promotorok (Li, Cs, K, Rb, Ru) milyen hatással vannak a katalizátor teljesítményére (1.9. ábra) és szerkezetére.



**1.9. ábra:** A) A különböző hordozók, és B) a különböző promotorok hatása a MgO-hordozós Fe-Co-Ni katalizátorok aktivitására Fischer-Tropsch szintézisben [79]

A különböző hordozók különböző fajlagos felülettel rendelkeztek, így nem csak eltérő mértékben kötötték meg a katalitikusan aktív fémeket, de a katalizátorok összetételét is befolyásolták. Elektronmikroszkópos felvételek segítségével azt is megállapították, hogy az egyes hordozók nagymértékben befolyásolták a katalizátor szemcseszerkezetét, az agglomerációk mennyiségét, és a részecskék morfológiáját. Megfigyelték, hogy a MgO-hordozós katalizátor esetében a szintézis során kevesebb metán, és több olefin képződik, szemben a többi hordozóval, ahol a metán képződés volt jellemzőbb. Az MgO-hordozós katalizátorhoz különböző promotorokat adtak 1 tömeg %-ban, és azt tapasztalták, hogy promotor nélkül nagyobb volt az olefin hozam, promotorok alkalmazásával pedig a metán mennyisége nőtt. A promotorok közül a legtöbb metán cézium alkalmazásával jött létre (27 %), a legkevesebb metánt pedig a rubídium alkalmazása eredményezte (17 %), promotor nélkül az eredmény 13 % volt [79].

Az, hogy milyen prekuzort alkalmaznak, szintén hatással van az előállított katalizátorokra [80]. Galvis és társai Fischer–Tropsch szintézishez készítettek 5 tömeg %-os Fe/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorokat impregnálással. Két különböző prekuzort is kipróbáltak, vas-nitrátot és ammónium-vas-citrátot (AIC). Ezen kívül előállították ezek promotort tartalmazó (S+Na) változatait is. Már az elektronmikroszkópos felvételeken is megmutatkozott a prekuzorok hatása, az ammónium-vas-citráttal készült katalizátoron egységes méretű vas-oxid részecskék keletkeztek, míg a vas-nitráttal készült katalizátoron nagyobb klasztereket alkottak a nanorészecskék. A legnagyobb katalitikus aktivitást a promotort is tartalmazó AIC-prekuzor felhasználásával készült katalizátor mutatta, magas szelektivitással (51% C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> és 19% CH<sub>4</sub>). A szintén promotort tartalmazó vas-nitráttal készült katalizátor ugyan jobb szelektivitást mutatott (54% C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> és csak 9% CH<sub>4</sub>), azonban az aktivitása csaknem harmada volt az AIC-prekuzorral készült katalizátorhoz hasonlítva [80].

A feldolgozott közlemények azt is alátámasztották, hogy a katalizátorokon az átmeneti fémek kombinálásával általánosságban jobb eredmények érhetőek el, mint az egyfemes változataikkal.

Renda és munkatársai CO<sub>2</sub> metanációjához állítottak elő és vizsgáltak Ni-tartalmú porkatalizátorokat. Amennyiben a 10 % Ni/CeO<sub>2</sub> katalizátorhoz 0,5 % platinát is adtak magasabb metánhozamot tudtak elérni, mint az 1 % Pt, vagy 10 % Ni-tartalmú változatokkal. Azonban, ha a platinatartalmat 0,5 % felé emelték, csökkent a széndioxid konverziója. Ezt a jelenséget azzal magyarázták, hogy a platina könnyen tudja disszociálni a széndioxidot, ami

előnyös, mindaddig, amíg finoman diszpergált a nemesfém a felületen, ugyanis nagyobb tömegszázalékban már gátolja a nikkel aktív helyeit, ahol a CO metanációja történik [81].

Egy másik esetben katalitikus Fenton-oxidációs kísérleteket végeztek különböző aktív szénhordozós katalizátorokkal. A legnagyobb aktivitást a 0,5 % Pt és 1,5 % Cu-tartalmú katalizátorral tudták elérni. Az 500 mg/l koncentrációjú anilinoldatot 60 perc alatt sikerült elbontani hidrogén-peroxid jelenlétében. Az egyfémű katalizátorokhoz képest a hatékonyság 212 %-ra javult a TOC (teljes szerves széntartalom) mérések alapján [82].

Wang és társai benzonitril hidrogénezését vizsgálták  $\text{SiO}_2$ -hordozós katalizátoron. A csak Pd-, csak Pt-, illetve a Pd-Ni-tartalmú katalizátorok jelentős különbségeket mutattak aktivitás és szelektivitás terén is. A dibenzilamin hozama 5 %-ról 97 %-ra nőtt a kétfémű katalizátor használatakor, az aktivitás pedig nyolcszor, illetve négyszer nagyobbak adódtak mint a normál Pd illetve Pt alkalmazásakor [83].

Hasonló javulást érhetünk el egyes reakcióknál a katalizátorok hatékonyságában, ha Pd-Pt kétfémű rendszereket alkalmazunk, köszönhetően a „szinergikus effektként” emlegetett hatásoknak [84–87].

Jang és társai kísérleti úton keresték a szinergikus hatás okát. Vizsgáltak egy- és kétfémű palládium és/vagy platinatartalmú katalizátorokat munkájuk során. A kétfémű minták kiemelkedő teljesítményére a magyarázatot röntgen-abszorpciós spektroszkópia és rezonancia fotoemissziós spektroszkópia segítségével keresték. A kapott spektrumok alapján a Pd rezonanciája nőtt, valamint a kétfémű részecskék elektron konfigurációja jelentősen megváltozott az egyfémű esetekhez képest. Az eredményekből arra következtettek, hogy elektrontranszfer történik a platina 5d pályájáról a palládium 4d pályájára, ami a d pálya hibridizációját jelenti és töltésátadást a palládium és a platina között. Ennek a jelenségnek tulajdonítják a katalitikus teljesítmény javulását [88].

Katalitikus kéntelenítési kísérletek során csak Pd- és csak Pt-tartalmú katalizátorokat vetettek össze, és azt tapasztalták, hogy a hidrogénezési lépés gyorsabb a palládiumtartalmú katalizátor esetén, a kéntelenítési lépésnél viszont a platina mutatkozott aktívabbnak [89]. A továbbiakban készítettek és kipróbáltak kétfémű katalizátorokat is. Az eredmények a vártnál nagyobb aktivitást mutattak, hatékonyabban működtek a katalizátorok, mint arra az egyfémű katalizátorok eredményeiből számítani lehetett. Ennek okát szintén a két fém közötti kémiai szinergiával magyarázták [89].

Guerrero és társai hasonló következtetésekre jutottak amikor a Pd-Pt katalizátoruk kétszer olyan aktív volt mint az egyfémű változat  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  hordozón [90].

A szinergikus hatást vizsgálták USY zeolit hordozós Pd-Pt (4:1 arány) katalizátorokon is, mely során egy új kötést véltek felfedezni, ami különbözött a Pt-Pt és a Pt-Pd fémű kötéstől. Arra jutottak, hogy ennek az eddig nem tapasztalt Pt-Pd kötésnek kationos és kéntűrő tulajdonságai vannak [91].

Szintén ezt a szinergikus hatást szerették volna kihasználni Sangmoon Byun és kollégái, amikor Pd-Pt- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanorészecskéket szintetizáltak [92]. Ez a kombinált mágneses katalizátor rendkívül tartósnak bizonyult, ugyanis 300 alkalommal használták újra eredményesen nitrovegyületek anilinekké vagy alkil-aminokká történő redukciójában. Ezt a tartósságot szintén a két nemesfém kombinációjának tulajdonították, mivel több tanulmány is megerősítette, hogy a hordozós kétfémű Pd-Pt katalizátorok jobban ellenállnak a katalizátormérgeknek [91,93].

Bár a Pd-Pt kémiáját boncolgató, szerteágazó kísérleti és elméleti munkák a szinergikus hatás okaira egyértelmű, határozott magyarázatot nem adnak, azt megerősítik, hogy a palládium és a platina együttes alkalmazása a katalizátorokon előnyös.

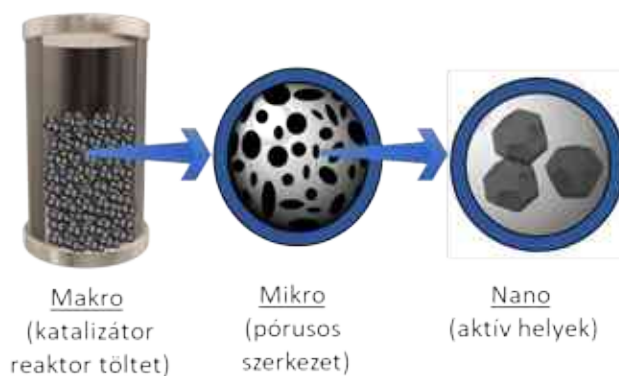
### ***1.3. Katalizátorok szerkezete és jellemzése***

A katalizátoroknak nem csak az anyagi minősége, hanem a makro-, mikro- és nanoszerkezete is meghatározó (**1.10. ábra**). A makroszkópikus szerkezet az alkalmazhatóság, a katalízis kivitelezése szempontjából, a mikroszkópikus szerkezet a katalízis működése, mechanizmusa, a reaktáns- és hőtranszfer szempontjából meghatározó. A nanoméretű szerkezet pedig a részecskék katalitikusan aktív kötőhelyeinek vizsgálatánál, valamint a molekuláris dinamikai szimulációk, és reakciókinetika területén lényeges [94].

Egy katalizátor jellemzése esetén manapság elengedhetetlen elektronmikroszkóp alkalmazása. Ezen műszer segítségével képet kaphatunk a katalizátorok morfológiájáról, a részecskék méretéről, illetve azok eloszlásáról. Különböző SEM (pásztázó elektronmikroszkóp) és TEM (transzmissziós elektronmikroszkóp) készülékek alkalmazhatók ilyen célokra. Ezekhez a készülékekhez általában EDX (energiadiszperzív röntgenspektroszkópia) detektort is kapcsolnak, amely a vizsgált minta elemi kémiai összetételéről szolgáltat információt. XRD (röntgendiffraktométer) segítségével elvégezhető a katalizátor kristályszerkezet, illetve



fázisazonosítása. Így megállapítható például, hogy a katalizátor előállítása során a prekuzorsókból a fémek milyen formában, elemi, oxidos, karbidos stb. jöttek létre. A katalizátorok vizsgálata során szintén elengedhetetlen a fajlagos felület, illetve porozitás mérés, amit általában valamilyen adszorpciós módszerrel végeznek. A kapott adszorpciós izotermákból a fajlagos felület meghatározására a legelterjedtebb a BET (Brunauer–Emmett–Teller) modell alkalmazása. Kemiszorpciós módszerekkel lehetőség nyílik a katalitikusan aktív fázis fajlagos felületének és diszperzitásnak meghatározására, mely szintén segítség lehet a katalizátor szerkezete és aktivitása közötti összefüggések megállapításához.



**1.10. ábra:** Katalizátor makro-, mikro- és nanoszerkezete

Számos egyéb vizsgálat elvégezhető még a katalizátorok karakterizálás során, azonban az előbb felsoroltak azok a legjelentősebb módszerek, amelyek egy katalizátor jellemzéséhez, valamint szisztematikus kutatási munka végzéséhez feltétlen szükségesek [95,96].

#### **1.4. Katalizátorok előállítása**

A katalizátorok komplexitása miatt az előállítási módok is változatosak. Fizikai és kémiai módszerek egyaránt alkalmazhatók a célra, mint például folyadék- és gázfázisú impregnálás, ioncsere, adszorpció, vagy komplexképzés. Ezen hagyományos módszereken kívül már alkalmaznak újabb eljárásokat is, mint a plazmás, égetéses és mikro-emulziós technikák, vagy az elektrosztatikus szájképzés [8,97].

Munkám során az egyik leggyakrabban alkalmazott előállítási módot, a folyadékfázisú impregnálást alkalmaztam a katalizátorkészítéshez, így ezt az eljárást részletesebben is ismertetem. A módszer lépései láthatók az **1.11. ábrán**.



### 1.11. ábra: Katalizátorok előállítási folyamata impregnálással

Az impregnálás [98] előtti első és talán legfontosabb lépés a megfelelő anyagok kiválasztása, az aktív komponens tartalmazó prekursor és ennek feloldására alkalmas oldószer megállapítása és ezek megfelelő mennyiségének kiszámítása. A hordozó megválasztása (esetlegesen előállítás) szintén lényeges pont, hiszen nagymértékben befolyásolja a katalízist. Olyan szempontokat is figyelembe kell venni a kiválasztásnál, mint a mechanikai tulajdonságok, inertség, stabilitás, fajlagos felület, porozitás és nem utolsósorban az ár. Maga az impregnálási rész 3 lépésre osztható. Az első a prekursor-oldat elkészítése, ezt követi a hordozó érintkeztetése a folyadékkal (ahol a legfontosabb paraméterek az oldat-koncentráció, a hőmérséklet, illetve a hordozó oldatban töltött ideje), majd a két fázis szétválasztása. Ezt általában a katalizátor szárítása követi, hogy a pórusokból is eltávozzon a folyadék. Végül szükséges a katalizátort aktiválni, hogy katalitikusan aktív formába kerüljenek a hordozó felületére felvitt részecskék. Az aktiválási folyamat gyakorlatilag egy hőkezelés, ami magasabb hőmérsékleten történik, mint a katalitikus reakció, amiben a későbbiekben a katalizátort alkalmazzák. A három legfontosabb paramétere az idő, a hőmérséklet és a közeg. A folyamat elvégezhető levegőn, vagy redukáló gázban ( $H_2$ ), ami szintén nagy hatással van a katalizátor végleges szerkezetére. Kalcinálás során számos folyamat mehet végbe, például a megkötött kristályvíz, CO elvesztése, oxidáció, redukció vagy akár szinterelés, de a pórusméret-eloszlásban is okozhat változásokat [98].

### 1.5. A vizsgált reakció szerepe az iparban és környezetünkben

Munkám középpontjában a klorátionok katalitikus hidrogénezése áll, így fontos definiálni mit is nevezünk klorátionnak és miért lényeges ipari-, illetve környezetvédelmi szempontból is ezen vegyület redukálása.

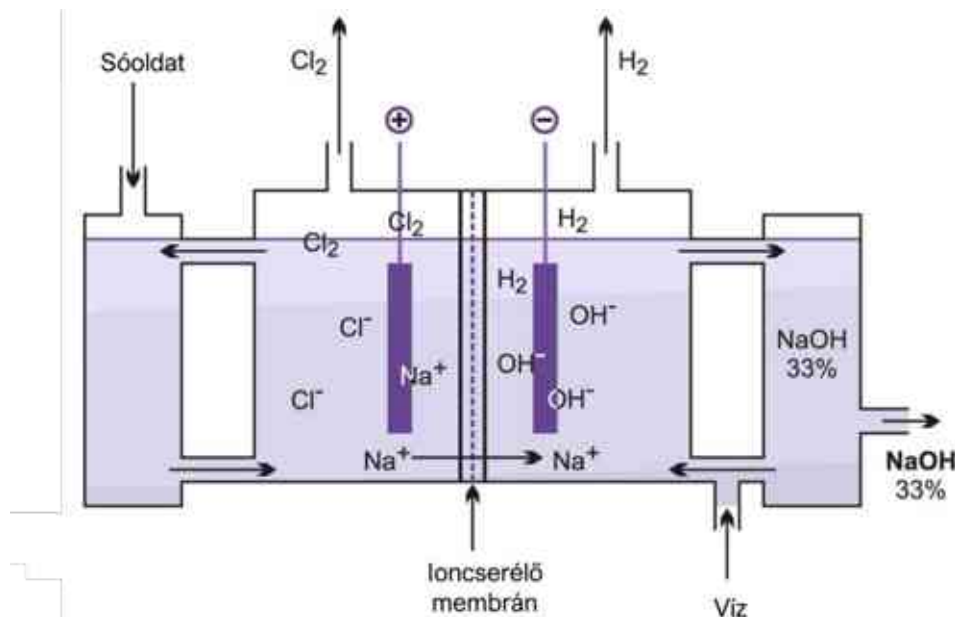
A klorátion a halogénatok vegyületcsoportjába tartozik, melyek oxigént és halogéneket tartalmaznak. A halogének hidrogénhez és oxigénekhez kapcsolódva oxosavakat képeznek, ezek a halogénsavak (általános képlet:  $HXO_3$ , pl.:  $HIO_3$ ). A halogénsavak fémionokkal alkotott sóit nevezzük halogénatoknak (pl:  $KIO_3$ ,  $NaIO_3$ ). Oxovegyületeikben a halogén elemek oxidációs száma +1, +3, +5, vagy +7 lehet. A halogén-oxidok kovalens kötésű, alacsony forráspontú vegyületek. A halogén oxosavak és a halogénatok erős oxidálószer [99]. A klór fontosabb oxovegyületei és elnevezésük:  $ClO^-$  hipoklorit;  $ClO_2^-$  klorit;  $ClO_3^-$  klorátion;  $ClO_4^-$  perklorátion.

Klorátion-képződéssel találkozhatunk vegyipari és más egyéb technológiáknál is, azonban lényeges különbség van a klorátion koncentrációjában. Míg a klór-alkáli elektrolízisnél magas sótartalom (200-300 g/l NaCl) mellett egy szintén magas klorátion-tartalom (10-20 g/l) jellemző, addig például ivóvízben alacsony sótartalom és átlagosan 0,145 mg/l klorátion-koncentráció mérhető.

#### 1.5.1. Klorátionok képződése a klór-alkáli elektrolízisnél

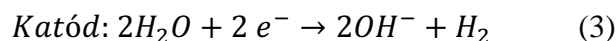
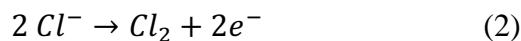
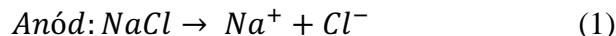
A klór-alkáli ipar fő termékként klórgázt, melléktermékként nátrium-hidroxidot és hidrogént állít elő kősó elektrolízisével. 2012-es adatok alapján a világon a globális klór-előállító kapacitás körülbelül 76,8 millió tonna [100]. A három leggyakrabban használt elektrolízises módszer a higanykatódos, a diafragmás és a membráncellás elektrolízis. Ezek közül azonban már csak az utóbbi két eljárás alkalmazható, mivel veszélyes, egészségre és környezetre ártalmas tulajdonsága miatt betiltották a higany felhasználását. A membráncellás technológia a legfiatalabb módszer, az 1970-es évek végén kezdték el alkalmazni, mivel ekkorra sikerült olyan tartós ioncserélő membránokat kifejleszteni, amelyek a diafragmánál hatékonyabb, ion-szelektív térelválasztást tettek lehetővé [101]. A membráncellás eljárás előnye, hogy a módszerek közül, ennek a legkisebb az energiaigénye, a gyártott lúgoldat nagyon tiszta, azonban híg, így szükséges lehet bepárlása. Hátránya továbbá, hogy a klórgáz oxigénnel

szennyeződhet, és a membránok nagytisztaságú sólevet igényelnek, illetve rendkívül érzékenyek a szennyeződésekre. A technológia vázlatát az **1.12. ábrán** [102].

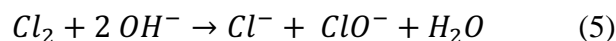


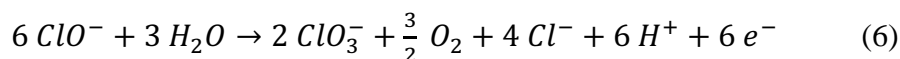
**1.12. ábra:** Membráncellás elektrolízis vázlatát [102]

A sólé elektrolízise során az alábbi reakciók játszódnak le (1-4 egyenlet):



A cella anódterébe alul bevezetett tömény sólé hígul, miközben az anódon klórgáz képződik. A nátrium-ionok a membránon átvándorolnak a katódterébe, ahol a hidroxidionokkal nátrium-hidroxidot képeznek, és ezzel együtt a katódon hidrogéngáz fejlődik. Optimális esetben a membrán az anód- és katódteret gáz és folyadékmentesen elválasztja egymástól, ezzel megakadályozva a klórgáz összekeveredését a hidrogéngázzal, valamint a katódteréből a hidroxidionok és az anódteréből a kloridionok átvándorlását. Ez javarészt teljesül is, azonban a hidroxid-ionok kismértékben átvándorolnak az anódterébe. Ennek eredményeképp hipoklorit-ion képződik (5. egyenlet), amely az anódterében klorátiónná oxidálódik (6. egyenlet anódreakció) [103].

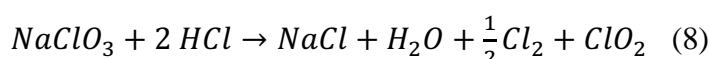
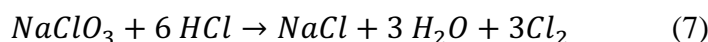




A folyamat tehát egy nemkívánatos mellékreakció, mely során az anolitban klorát ion képződik, az anódon pedig oxigén fejlődik. Az eljárás során a híg sólevet visszacirkuláltatják, töményítik, tisztítják és újra az anódtérbe vezetik. A visszaforgatott sólé magas klorátion-tartalma negatívan befolyásolja a technológiát. Egyrészt káros a membránra nézve, csökkenti annak élettartamát, másrészt túlfeszültséget okoz, ami növeli az elektrolízis energiaigényét, csökkenti az áramhatásfokot. Tehát a klorátion koncentráció alacsony szinten tartása elengedhetetlen a technológiában.

A membráncellás elektrolízis tehát magas követelményeket támaszt az elektrolizálendő sólé minőségével szemben. Csupán ppb tartományban lehetnek jelen fémionok, és szigorú szabályozás van a klorát- (<20g/l) és a szulfát-ionok (<12 g/l) mennyiségére nézve is.

A Wanhua BorsodChem Zrt.-ben jelenleg a klorátion-koncentráció szinten tartását az anolit cellarészből elfolyó híg sólé sósavas kezelésével érik el. A klorátionok a reakció során (7. egyenlet) szinproporcionálódnak, és megfelelő sósav felesleg alkalmazásával (1:6 molarány) klorid-ionok és klórgáz keletkezik. Azonban, ha a molarány csökken a rendszerben, klór-dioxid gáz keletkezik, ami nem csak veszélyes, de csökken a nátrium-klorát bontásának hatásfoka is (8. egyenlet).



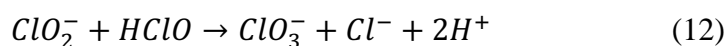
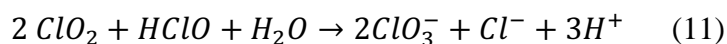
A nátrium-klorát bontása során keletkező klórgázt vákuumos szeparációval vonják ki az elektrolitból, azonban az elektrolízis során kapott tiszta termékhez nem vezethetik a klór-dioxid szennyezés miatt. Ezért, az innen nyert klórt a kevésbé magas előállítási kritériumokat igénylő hypo gyártására használják, és értékesítik. Piaci túlkínálat vagy nem megfelelő minőségű termék esetén azonban annak elhelyezéséről is gondoskodni kell.

A jelenlegi technológiában az anolit 10-15%-át klorátion-mentesítik, amelyet egy szulfátmentesítés követ. Ezután visszacirkuláltatják a sóoldáshoz, majd fizikai tisztításokra is sor kerül mielőtt újra a membráncellába vezetik. A sólé NaClO<sub>3</sub>-tartalmát a tisztított sólében folyamatosan mérik, az átlagértékek meg is felelnek a kritériumoknak, azonban magasan kiugró értékek is tapasztalhatók, amik minden esetben kedvezőtlenek. Veszélyes az üzembiztonságra, stabil termelésre nézve, és nem utolsó sorban gazdaságilag is kedvezőtlen.

### 1.5.2. Klorátionok képződése egyéb technológiákban

Többféle forrás is okozhatja a klorátionok környezetünkbe kerülését [104]. Képződhet például klór-dioxid bomlásakor, amit nagy mennyiségben alkalmaznak vízfertőtlenítőként, de szintén alkalmazzák fehérítésre cellulózhoz, papírpéphez, liszthez, olajokhoz, valamint bőr tisztításához [105–107]. Klorátion keletkezhet továbbá hipoklorit gyártása, tárolása és bomlása során vagy a klór- illetve klór-dioxid származékot tartalmazó víz ózonizálása közben [108–110]. Ennek okán, nem csak az ipari technológiai vizekben található meg klorátion, hanem az ivóvízben is fellelhető.

Klór-alapú anyagokat gyakran alkalmaznak vízkezelő üzemekben, hogy oxidálják a különböző szerves és szervesetlen szennyezőket. A klór-dioxid alkalmazása során hipoklorit-, klorit-, klorát- és kloridionok keletkeznek, ezt követően pedig a hipoklorit bomlásából, valamint a klór-dioxid és a hipoklorit reakciójából szintén jöhet létre további klorid- és klorátion az alábbi reakciók alapján (9-12 egyenlet) [106,107].



Annak ellenére, hogy ezek a klór-alapú anyagok hatékony oxidáló és fertőtlenítőszer, alkalmazásuk során egyéb melléktermékek, szennyezők kerülnek a vízbe. Ezeket nevezzük fertőtlenítési melléktermékeknek (disinfection by-products, DBPs), amelyek szintén egészségügyi veszélyforrások.

A klorátion-koncentráció növekedése a felszíni és felszín alatti vizekben annak is köszönhető, hogy az elmúlt évszázadban a klór-dioxid alkalmazása a víztisztításban jelentősen megnőtt, mivel használatával nem képződnek jelentős mennyiségben olyan káros melléktermékek, mint a trihalometánok vagy halogén-ecetsavak [111].

Az ilyen melléktermékekre különböző szabályozásokat, előírásokat vezetnek be az egészségügyi kockázatokat figyelembe véve [106]. Az ivóvíz klorátion-tartalmára egyelőre nincsen szabályozás az EU-ban. Az egészségügyi világszervezet (World Health Organization, WHO) iránymutatása szerint a klorátion limit 700 µg/l az ivóvízben, és az elfogadható napi bevitel 30 µg/kg testsúly [112]. Egy 2016-os tanulmányban 39 különböző, Európai Unióból

származó csapvízmintát vizsgáltak. Ezekben változatos koncentrációkban volt fellelhető klorátion, kevesebb mint 0,003 mg/l-től, egészen 0,803 mg/l-ig, az átlag 0,145 mg/l-nek adódott.

A klorátion-tartalmú víz alkalmazása miatt az élelmiszerek is tartalmaznak klorátionokat, melyek esetében a maximális maradékanyag-határérték (MRL) a szabályozások alapján 0,01 mg/kg. Egy tanulmány adatai alapján az összes vizsgált étel 50,5%-a magasabb klorátion-tartalommal rendelkezett [113]. A klorátion emberi egészségre gyakorolt hatása még nem teljesen tisztázott, azonban neurológiai fejlődési károsodást, légyszöveti rendellenességeket és megváltozott pajzsmirigy működést is megfigyeltek kutatásokban [114].

### ***1.6. Klorátion-mentesítési módszerek***

A környezetvédelem, nagyobb üzembiztonság, valamint költséghatékonyság szempontjából érdemes átvizsgálni más lehetséges megoldásokat a már említett sósavas kezeléssel kívül a klorátion-tartalom alacsony, és stabil szinten tartására.

A szakirodalomban található például olyan megoldás, amikor a termikus (70-95 °C-on végzett) sósavas kezelést UV fényvel történő kezeléssel kombinálják, ezzel megszüntetve a klór-dioxid képződés lehetőségét [115].

Guroi és kollégái szabadalmukban kombinált eljárást dolgoztak ki, elemi állapotú vasat és UV fényes kezelést alkalmaztak, hogy csökkentsék az oldatok perklorátion-tartalmát [116]. A Fe-tartalmat 10-100 g/l között határozták meg, de a feltüntetett eredmények szerint a legnagyobb mértékű csökkenés 100 g/l-es fémtartalomnál volt tapasztalható.

Több olyan szabadalmi eljárás is található, melyekben a savak mellett valamilyen redukálószerrel alkalmaztak a klorátionok mennyiségének csökkentésére. Ezeknek az eljárásoknak az az előnye, hogy kevesebb savat igényelnek, és csökkenthető a klór-dioxid tartalom is. Például Moore és társa a 90 °C-on sósavval kezelt klorátion-tartalmú sóléhez oxálsavat is adtak. A sósavat, oxálsavat, nátrium-klorátot 3:3:1 molarányban alkalmazták. Ezzel a módszerrel 30 perc alatt sikerült a klorátion 85%-át eltávolítaniuk [117].

Hidrazin-hidroklorid redukálószerrel is fejlesztettek ki eljárást. Szintén a termikus sósavas kezelés mellett, 0,71:1,5 molarányban adták a hidrazint a rendszerhez (1 mól klorátionra vonatkoztatva). Ezzel a módszerrel 30 perc alatt a teljes klorátion-tartalmat sikerült elreagáltatni [118].

Na-hidrogén-szulfitos kezelést is alkalmaztak klorátion-mentesítésre, ez esetben 15 perc alatt 60 °C-on a klorátion több mint 99,8 %-a elreagált (pH=1; tömegarány 4,5:1 NaS<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:NaClO<sub>3</sub>). A szabadalmi leírás szerint ez bármilyen más alkáli-hidrogén-szulfittal is kivitelezhető. A módszer nagy hátránya azonban, hogy így nagy mennyiségű hidrogén-szulfát is keletkezik, tehát szükséges szulfát-eltávolító technológia is a rendszerbe [119].

Korenkov és társai 1976-ban szabadalmaztattak egy módszert, melyben biokémiai redukcióval oldották meg ipari szennyvizek perklorátion- és klorátion-mentesítését [120]. A folyamat során egy *Vibrio dechloraticans* Cuznesove nevű mikroorganizmust alkalmaztak, amellyel sikerült a perklorát- és klorátionok teljes mennyiségét (5 g klorátion/g biomassza arányban) redukálni. A módszer hátránya, hogy soklépcsős, ülepítő tartályokat igényel, illetve a mikroorganizmusok kezelése körülményes.

Gonce és társa granulált aktív szenet (GAC) használtak klorát- és klorit ionok vízből való eltávolítására [121]. Vizsgálták többek között a pH, hőmérséklet és a GAC minták részecskeméretének hatását a redukcióra. Megállapították, hogy kisebb pH és részecskeméret, illetve a nagyobb hőmérséklet kedvező a reakcióhoz. A 8 kísérletükből 6 esetben több, mint 98%-os hatékonysággal redukálták a klorit ionokat klorid ionokká a GAC minták segítségével. Kiemelték azonban, hogy klorátionokkal nem történt redukció a folyamat során, csupán reverzibilis megkötést tapasztaltak.

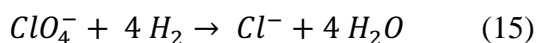
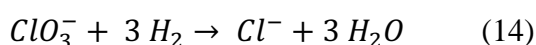
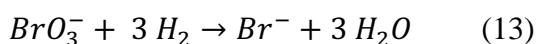
A fentiekben ismertetett szabadalmaztatott módszerek, eljárások eredményesen alkalmazhatók, azonban legnagyobb hátrányuk, hogy magas a vegyszerigényük. A legtöbb esetben erősen savas közeg, illetve egyéb feleslegben adagolt redukálószer, kiegészítő kezelések szükségesek. Általában az oxianiontartalmú vizek kezelésére ioncserét, reverz-ozmózist vagy adszorpciót alkalmaznak [122,123]. Ezen megkötésen alapuló megoldások is hatékony módszerek, viszont csak elszeparálják, koncentrálnak a szennyezőt egy másik anyagba, amely kezelésével, regenerálásával a későbbiekben szintén foglalkozni kell [124,125]. Előnyösebb lenne a klorátionok eltávolítása olyan módszerrel, melyek elbontják, illetve kevésbé káros végtermékké alakítják a szennyezőket.

Egy alternatív lehetőség a klorátion-tartalom csökkentésére a katalitikus hidrogénezéssel végzett redukció. A hidrogénnel történő redukció során a klorátionokból klorid ionok és víz keletkezik [123,126–128]. Ehhez a katalizátoron kívül csupán hidrogén szükséges, ami például a membránsejt elektrolízis esetén rendelkezésre is állna, hiszen az elektrolízis mellékterméke.



### 1.7. Klorátion-mentesítés katalitikus hidrogénezéssel

Kevés olyan közleményt találhatunk a szakirodalomban, amely kimondottan klorátionok katalitikus redukciójával foglalkozik. A legtöbb publikáció egyéb halogenátokkal, főleg bromát- illetve perklorátion eltávolításával foglalkozik. Az említett halogenátok katalitikus hidrogénezése során lejátszódó reakciók (13-15 egyenletek) analóg mennek végbe. Katalizátor jelenlétében hidrogén hatására a halogenátok redukálódnak, mely következtében víz és halogén-ionok keletkeznek [123].



Rutger és társai 2001-ben szabadalmaztattak egy eljárást, mely során katalitikus hidrogénezéssel csökkentették az oldatok klorátion-tartalmát [129]. Katalizátor hordozóként  $\text{ZrO}_2$ -ot,  $\text{SiC}$ -ot, és aktív szenet használtak, katalitikusan aktív fémként pedig platinát és ródiumot alkalmaztak. A fémtartalmat 0,1 és 2 tömeg % között határozták meg. A katalízist 1-es és 6-os pH között, 2 és 15 bar nyomás tartományban, 100 °C alatt végezték. Az egyik kísérlet során klór-alkáli elektrolízis oldatot alkalmaztak, 210 g/l NaCl és 14 g/l klorátion-tartalommal. A kevert reaktorba 5 g 1 % Rh-t tartalmazó aktív szén hordozós katalizátort helyeztek, mely alkalmazásával a klorátion-koncentrációt sikerült 0,2 g/l alá csökkenteniük.

Becker és társai szintén katalitikus hidrogénezést alkalmazták szabadalmukban [130]. Az eljárást klorát- és bromátvegyületek vízből való eltávolítására fejlesztették ki. Többféle katalizátorhordozót felsorolnak lehetőségként, ezek az aktív szén,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$  vagy  $\text{TiO}_2$  és kombinációik. Aktív fémként rezeret és ezüstöt használtak, 0,1-10 tömeg %-ban alkalmazva, illetve palládiumot 0,2-5 tömeg %-ban. Nyomás és hőmérséklet értéként itt is széles intervallumot jelöltek meg, 0-100 °C és 1-10 bar. A kísérleteikhez szintén kevert batch reaktort alkalmaztak és 300 ml oldattal végeztek klorátion-mentesítést. Egyik kísérletük során a kiindulási koncentráció 972 mg/l volt, amit 5 g 0,23 tömeg % Pd és 0,28 tömeg % Cu-tartalmú alumínium-oxid alapú katalizátorral hidrogéneztek 90 °C-on 3 órán keresztül. A redukált klorátion-koncentráció 35 mg/l-nek adódott, vagyis körülbelül 97 %-os konverziót értek el.

Jinyong Liu és kollégái aktív szén alapú katalizátorokkal végeztek hidrogénező redukciót perklorátion eltávolításához, de tanulmányozták a köztermék, vagyis klorátion redukcióját is

tankreaktoros kísérletekben [131]. Minden esetben 0,5 g/l katalizátort alkalmaztak, 3-as pH-n. Összehasonlították a Ru/C, Rh/C és Pd/C katalizátorok teljesítményét is. A  $\text{ClO}_3^-$  redukció ródium katalizátorral volt a leggyorsabb, ruténiumtartalmú esetén pedig a leglassabb.

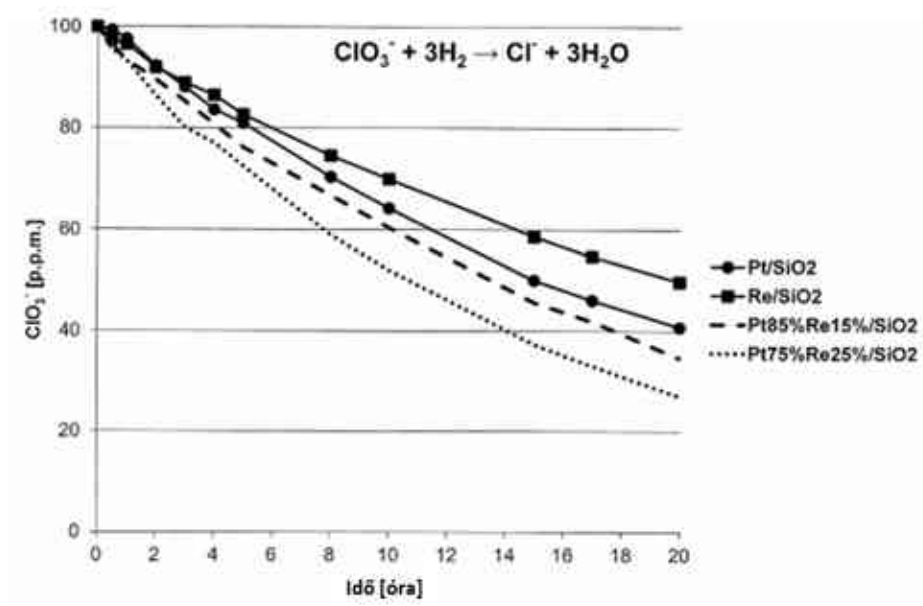
Chen és társai alumínium-oxid hordozós palládium katalizátort használtak bromát ionok hidrogénezésére [132]. A hidrogénezési reakciót szobahőmérsékleten atmoszférikus nyomáson hajtották végre batch rendszerben, a bromát átalakulást pedig ionkromatográfiával követték. 10 mg katalizátort alkalmaztak 200 ml kezelendő oldathoz, ami 10 ml 8 mM-os bromát-oldatot tartalmazott. A 2 tömeg % Pd-tartalmú katalizátor esetében már 40 perc alatt elérték a 100 %-os bromát konverziót 2-es pH mellett. A pH növekedésével csökkent a konverzió mértéke. A katalizátor aktivitása az 5 tömeg % Pd-tartalmú katalizátor esetében volt a legnagyobb.

Xi Chen és kollégái kutatásuk során oxianionok redukciójával foglalkoztak [126]. Többek között klorát- és bromátion eltávolítást is végeztek vizes közegből különböző fém/hordozó kombináció alkalmazásával. Aktív szén és alumínium-oxid hordozókat próbáltak ki, melyek minden esetben 5 tömeg % fémtartalommal rendelkeztek. Palládium, ruténium, ródium és platinatartalmú katalizátorokat alkalmaztak a katalitikus redukciók során. Bromát- és klorátion esetén is 1 mM-os kiindulási koncentrációt alkalmaztak, légköri nyomáson és szobahőmérsékleten, bromátion esetén 0,1 g/l, klorátion esetén 0,5 g/l katalizátor mellett. A megfelelő mennyiségű katalizátort 50 ml desztillált vízben szonikálással homogenizálták, és beletöltötték a batch reaktorba, majd ehhez adtak 1 ml 50 mM-os bromát- vagy klorátion oldatot. A bromát redukciónál 7,2-es pH-t alkalmazva mindkét hordozó esetén a legnagyobb katalitikus aktivitással a ródium nanorészecskéket tartalmazó katalizátor rendelkezett. Ugyanezen pH-n, klorátion-redukció során szintén mindkét hordozóval a ruténiumot tartalmazó katalizátorok működtek a legeredményesebben. A pH hatását figyelembe véve, elvégezték a kísérleteket 3-as, 7,2-es és 10,3-as pH-n is a legaktívabb katalizátorokkal, de csak az aktív szén hordozósokkal, mivel az alumínium-oxid hordozó savas körülmények között nem lenne stabil. A bromátion-redukció Rh/C és Ru/C esetén is 7,2-es pH-n volt a leggyorsabb, klorátion-redukciónál viszont az Rh/C 3-as pH-n, az Ru/C viszont 7,2-es pH-n működött jobban. Egymással összehasonlítva a két katalizátort pedig mindkét esetben a ródium nanorészecskéket tartalmazó mutatta a legnagyobb aktivitást. Összegzésként megállapították, hogy a klorátionok „inertebbek”, jobban ellenálltak a redukciónak, így a nagyobb konverzió elérése érdekében ötszörözték a katalizátor mennyiségét a reakcióelegyen. Perklorátion esetén az egyfémű katalizátoraik még duplázott katalizátormennyiséggel sem mutattak aktivitást, csak kétfémű, réniumot tartalmazó változatokkal sikerült redukálni a tetra-oxianionokat.

Palomares és munkatársai Pd/C katalizátorokat használtak bromát ionok redukciójához [133]. A katalizátor készítés során szénszálakat, valamint karbon nanoszál/szinterezett fém nanoszál hordozókat is alkalmaztak. A katalizátorok palládiumtartalma 0,3 tömeg % volt. A katalitikus tesztek batch és átfolyó rendszerű reaktorokban is elvégezték, mindkét esetben légköri nyomáson, szobahőmérsékleten. A kísérleteket három különböző közegben is végrehajtották, desztillált vízben, csapvízben, valamint ipari szennyvízben is. A két katalizátor közül a szén nanoszál - fém nanoszál/Pd rendszer esetében mérték a legnagyobb mértékű katalitikus aktivitást. Kevesebb, mint húsz perc alatt megvalósították a teljes bromát átalakulást. Desztillált vizes bromát oldattal tesztelve a kompozit katalizátort, átfolyó üzemi reaktorban azt tapasztalták, hogy a maximális konverzió 75-80 %-os volt, és a katalizátor élettartama 45 óra elteltével sem csökkent, aktivitását megőrizte. Vizsgálták a katalizátort 100 órás folyamatos üzemben csapvízes közegű bromát oldattal és azt tapasztalták, hogy a katalitikus aktivitás kismértékű (15 %) csökkenést mutatott. Ipari szennyvíz esetében a konverzió 45-60 % között alakult a hatórást teszt során, a kísérő ionok főleg kalcium- (1 g/l), szulfát- (2 g/l) és hidrogén-karbonát ionok (1,3 g/l) voltak, a pH 7,5-8 között volt.

Restivo és kollégái szintén bromát katalitikus hidrogénezésében végeztek kísérleteket [134]. Pd, Pt, Rh, és Ru katalizátorokat készítettek t AC, MWCNT és TiO<sub>2</sub> hordozókkal. Az előállítást impregnálással végezték, a katalitikus tesztek batch (szakaszos) reaktorban valósították meg. Az aktivitási eredmények alapján megfigyelhető egy tendencia a hordozókat tekintve: TiO<sub>2</sub>>MWCNT>AC. Az átmenetifémek közül a legnagyobb aktivitása a platinának és a palládiumnak volt.

Rosei és társai megfigyelték, hogy a halogén-oxianionok katalitikus hidrogénezése során a katalizátorok hatékonysága rénius alkalmazásával növelhető [135]. A katalízishez aktív fémként a platina-csoport elemeit alkalmazták (Ir, Rh, Pt), hordozóként pedig kipróbáltak szilícium-dioxidot, titán-dioxidot, és aktív szenet is. Minden kísérletben kisebb aktivitása volt az egyfémű katalizátoroknak, vagyis amikor a hordozóra csak Re vagy a platina-csoport valamely eleme került, illetve minden kísérlet esetén a csak réniusot tartalmazó katalizátor működött a leggyengébben. Azonban, ha a nemesfémek 15 vagy 25 tömeg %-át Re-ra cserélték, nőtt a katalizátorok aktivitása (**1.13.ábra**) [135].



**1.13. ábra:** Klorátionok katalitikus hidrogénezése SiO<sub>2</sub>-hordozós katalizátorokkal, szemléltetve a rénius hatását a platinakatalizátorra [135]

A zeolit-hordozós katalizátorok szintén megfelelőnek bizonyultak halogénát ionok redukálására. Soares és munkatársai bromát ionok redukcióját két különböző pórusmérettel rendelkező NaY zeolit hordozóra felvitt ródium, réz, tórium és palládium részecskék segítségével oldották meg [41]. Kétféle módszerrel vitték fel a fémeket a hordozókra, impregnálást, valamint ioncsere adszorpciót alkalmaztak. Az egyfémű katalizátorok elkészítését követően előállítottak kétfémű változatokat is különböző variációkban. A bromát hidrogénezését szobahőmérsékleten, légköri nyomáson végezték batch reaktorban. 300 ml 10 mg/l-es NaBrO<sub>3</sub> oldatot használtak, a bromát átalakulását ionkromatográfiával követték nyomon. Az ioncsere adszorpcióval készített katalizátorok fémtartalma 0,08-0,15 mmol/g között változott, míg az impregnált katalizátorok fémtartalma 1-1,5 tömeg %-kal elmaradt a tervezett értékektől az ICP és EDX mérések alapján. Az ioncserevel készített katalizátorok közül a Pd-tartalmú mutatta a legnagyobb aktivitást. Ez esetben a bromát ionok teljes mennyisége redukálódott 60 perc alatt, a többi fémmel ioncsereelt minta esetében ez a konverzióérték 40-60 % tartományba esett. A szintén ioncserevel előállított kétfémű katalizátorok közül a legnagyobb mértékű katalitikus aktivitást a réz és palládiumtartalmú zeoliton mutatták ki, mivel 10 perc elteltével már 100 %-os bromát konverziót határoztak meg. Az eredmények hasonlóan alakultak a kisebb pórusméretű zeolit hordozós Pd-Cu/Y minták esetében is. Az impregnálással készített katalizátorok közül a legrövidebb idő alatt (60 perc) a Pd3%Cu3%-Y, valamint a Cu3%Pd3%-Y összetételű minták esetében alakult át a bromát.

Összegezve tehát, a tesztelt katalizátorok közül a kétfémes Pd-Cu/Y minták voltak a leghatékonyabbak a bromát hidrogénezése során.

Kuznetsova és kollégái Sibunit márkanévű mezopórusos aktív szén felületén iridium nanorészecskéket alakítottak ki különböző Ir tartalommal, majd üveg tankreaktorban tesztelték az így elkészített katalizátorokat [136]. A kísérletet 70 °C hőmérsékleten légköri nyomáson végezték, 25 mg katalizátort felhasználva reakciónként. A koncentrált NaCl oldatban (187 g/l) elvégzett nátrium-klorát (28 g/l) hidrogénezése során a  $ClO_3^-$  -ionok  $Cl^-$  -ionokká alakultak. Legrövidebb idő alatt az 5 tömeg % Ir-tartalmú katalizátor eredményezett 100 %-os kloration-átalakulást 2,6 pH mellett.

Az elmúlt évtizedekben biztató eredményeket értek el kloration-hidrogénezés területén szénhordozós, platinacsoport fémeket tartalmazó (Pd, Pt, Ru, Ir, Rh) katalizátorokkal [126,129,131,136,137]. Habár az aktív szén közismerten hatékony és széles körben kutatott hordozó [17–20], népszerűsége mikropórusos szerkezete és kevésbé tervezhető felületi tulajdonságai miatt erősen csökkent az ipari alkalmazások terén [21].

A katalizátorok elválasztása a reakcióközegtől ipari felhasználás szempontjából rendkívül fontos, és szükséges nagy hangsúlyt fektetni erre a technológiai lépésre. A por alapú katalizátorok hátránya, hogy stabil szuszpenziót képesek alkotni a közeggel, a szilárd katalizátor és a reagáltatni kívánt komponenst tartalmazó folyadék szétválasztása nehézkes, ezáltal ipari alkalmazás szempontjából előnyösebb, ha a katalizátor valamilyen granulált szerkezettel rendelkezik [35,138]. A kis szemcsemérettel rendelkező, jól diszpergálható katalizátorok előnyösek a katalitikus folyamatok lejátszódása során hiszen nagyobb fajlagos felületüknek köszönhetően gyorsabban végbe mehetnek a szorpciós és diffúziós folyamatok [139]. A formázott, makroszkopikus szerkezetű katalizátorok (pl. pelletek, granulátumok, monolitok) ugyan kisebb fajlagos felülettel rendelkeznek, azonban elválasztásuk egyszerűbb a közegtől [140,141].

Az irodalmi források alátámasztják, hogy a halogénátok eltávolítása katalitikus hidrogénezéssel megoldható lehetne, és akár a membráncellás elektrolízis esetén is felválthatná a jelenleg magas vegyszer- és hőmennyiséget igénylő savas kezelést. Azonban a témában (kifejezetten a kloration-mentesítés esetén) viszonylag kevés publikáció található, és azokban jellemzően kis halogénát koncentrációval (1mM vagy kevesebb) végeztek hidrogénezést. A kísérletek szinte kivétel nélkül batch reaktorban (szakaszos reaktor) zajlottak, és szinte csak por alapú katalizátorokat állítottak elő.

### 1.8. Klorátion detektálási módszerek

A kutatási munkám során elengedhetetlen lépés a vizsgált minták klorátion-tartalmának követése. Egy, a későbbiekben bemutatásra kerülő szakaszos hidrogénező rendszert alkalmazok a katalitikus mérések kivitelezéséhez, melyhez szükséges volt megtalálni a lehető legalkalmasabb módszert a  $ClO_3^-$ -koncentráció mérésére.

A témában készült első tanulmányokban a klorátionok mérését úgy oldották meg, hogy a klorátionokat kloridionokká redukálták valamilyen redukálószer segítségével, majd a klorid-ionok mennyiségét argentometriával, vagyis ezüst-nitrátos titrálás segítségével mérték [108,142]. A titrálási módszerek azonban rendkívül idő- és anyagigényesek, a reagensek és a vizsgálandó minták szükséges mennyisége meglehetősen nagy. Ezért az elmúlt évek során számos egyéb analitikai módszert fejlesztettek a minél gyorsabb és pontosabb klorátion meghatározás érdekében.

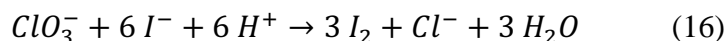
A legtöbb esetben a klorátion-koncentrációt ionkromatográfia segítségével mérik [143,144]. A kromatográfias módszereknek azonban két legnagyobb hátránya a hosszú mérési idő, és a magas költségek.

Potenciometriás ion-szelektív elektródokat sokféle anion és kation detektálására alkalmaznak. Előnyös, hogy alacsony koncentráció-tartományban is pontos, a mérési idő rövid, maga a módszer is egyszerű, és nem szükséges a minták előkezelése sem [145]. Azonban kifejezetten klorátion-koncentráció mérésére még nem fejlesztettek ki megfelelő szelektivitású, megbízható potenciometriás elektródokat [108,146].

Spektrofotométer alkalmazásával is detektálható a klorátion, ugyan nem közvetlenül, hanem valamilyen reagens hozzáadásával. Hosseini és társai olyan módszert fejlesztettek ki, melyben benzidint adtak a klorátion-tartalmú mintához savas közegben. A reakció során sárga színű halokinon képződik, amely detektálható spektrofotométerrel. A mintáikat lemérték az új módszerrel és ionkromatográffal is, és a kapott eredményeket összehasonlították. Gyorsaság szempontjából az új módszer nyert, a pontosság és kimutatási határ tekintetében pedig közel azonos eredményeket kaptak [110].

Egy másik tanulmányban is sikeresen alkalmaztak spektrofotométert vízminta klorátion-tartalmának elemzésére. A módszer során indigókármin reagenst alkalmaztak, mely alapvetően kék színű, azonban klorátionokkal reagálva, oxidált állapotban elszíntelenedik. A megbízhatósági tesztek 95%-os eredményt hoztak [147].

Kang és társai jodometriát kombináltak egy LED alapú fotometriás detektorral és egy folyamatos üzemű klorátion-koncentrációt is mérő rendszert alkottak. A módszer azon alapszik, hogy a klorátionok oxidálják a jodid-ionokat, és így az oxidálószerrel arányos mennyiségű elemi jód képződik. A jodometriás reakció klorátionokkal erősen savas közegben az alábbi 16. egyenlet alapján játszódik le [109]:



Egyik hátránya ennek a módszernek a jodid-ionok könnyű aerob oxidációja erősen savas oldatokban. Ez azonban elkerülhető, ha a savas jodidot nem tárolják, hanem a savat in situ adják hozzá a rendszerhez [148].

Ahogy az irodalmi forrásokból is kiderül, a fotometriás módszer a legtöbb előnnyel járó mérési módszer a klorátion-koncentráció mérésére. Maga a módszer viszonylag egyszerű, nem igényel drága berendezést, gyors eredményt szolgáltat, és nem utolsó sorban folyamatos üzemű hidrogénezéshez egy átfolyó kialakítású küvetával akár automatizáltan is működtethető. A munkám során én is az említett fotometriás elven működő, jodometriával kombinált módszert alkalmaztam a klorátion-koncentráció méréséhez.

### 1.9. Irodalmi összefoglaló

Az irodalomkutatás során áttekintettem a katalizátorfejlesztés lépéseit, legfontosabb szempontjait, és a fejlesztési irányokat. A témában végzett szisztematikus kutatás, katalizátortervezés folyamatát az **1.14. ábrán** foglaltam össze.



**1.14. ábra:** A szisztematikus katalizátortervezés folyamata

Az általam is vizsgált, katalizálni kívánt reakció, vagyis a klorátionok katalitikus hidrogénezése terén az irodalmi áttekintésből az alábbi észrevételeket emelném ki:

- Klorátion-képződéssel több különböző technológiában is találkozhatunk, ezen belül a két legjelentősebb folyamat, ahol elengedhetetlen a szennyező eltávolítása, az a klór-alkáli elektrolízis és a vízfertőtlenítés. Míg a klór-alkáli elektrolízisnél magas sótartalom (200-300 g/l NaCl) mellett egy szintén magas klorátion-tartalom (10-20 g/l) jellemző, addig ivóvízben alacsony sótartalom és átlagosan 0,145 mg/l klorátion-koncentráció mérhető.
- Az irodalmi források alátámasztották, hogy megfelelő katalizátorral a klorátionok redukálása kivitelezhető katalitikus hidrogénezéssel, ami egy környezetbarát és kisebb energiaigényű alternatíva lenne a jelenleg alkalmazott vegyszeres módszerekhez képest.
- A klorátionok katalitikus hidrogénezését meglehetősen kevés közlemény tárgyalja, ellenben a publikációk között nagy arányban találhatók szabadalmak, amelyek biztatók a technológiaváltás szempontjából.
- Más halogénatok, bromát- illetve perklorátionok hidrogénezéséről több irodalmi forrás található, azonban hiába analóg reakciókról beszélünk, nem feltétlenül mutat azonos aktivitást a katalizátor, ha más ion redukciójára alkalmazzuk.
- A klorátionok koncentrációjának követésére a spektrofotometria és jodometria kombinálása egy egyszerű és gyors mérési lehetőséget biztosít.
- A feldolgozott forrásokból kiderült, hogy a katalizátorok előállítása során a hordozók, aktív fémek és promotorok megválasztására, kombinálására, illetve egymásra gyakorolt hatására is kiemelt figyelmet kell fordítani, hiszen kisebb változtatások is nagy hatást tudnak gyakorolni a katalitikus folyamatra.
- A legtöbb publikációban Pd, Pt, Ru, Rh, zömében egyfémes aktív fázisokat teszteltek klorátionok katalitikus redukciójához.
- Promotorokat csak két feldolgozott közleményben alkalmaztak klorátion-mentesítéshez, mindössze rénius-, illetve molibdén-oxid-tartalmú katalizátorokra találtam példákat.
- Megemlítendő továbbá, hogy az irodalomkutatás során nem találtam olyan közleményt, ahol formázott vagy monolit katalizátort állítottak volna elő, vagy alkalmaztak volna klorátionok katalitikus redukciójában. A vizsgált katalizátorok mindegyike porminta, egyetlen pellet vagy granulátum sem fordult elő közöttük, ami elválasztási szempontból sem előnyös, hiszen ezen kis részecskeméretű porok szűrése, visszanyerése körülményes, egy folyamatos üzemű felhasználás esetén pedig katalizátorkihordást eredményez.



## 2. Célkitűzés

A klór-alkáli iparban és a víztisztítási folyamatokban egyaránt elengedhetetlen a klorátionok koncentrációjának alacsony szinten tartása. A redukció elvégezhető lehetne katalitikus hidrogénezéssel, azonban e feladatra még nem áll rendelkezésre megfelelő katalizátor.

Pontokba szedve legfőbb törekvéseimet:

- Kereskedelmi forgalomban kapható, katalitikus klorátion-redukcióban még nem alkalmazott hidrogénező katalizátorok tesztelése.
- Klorátionok katalitikus hidrogénezésében magas konverziót eredményező katalizátor létrehozása.
- Katalizátorok stabilitásának tesztelése több cikluson keresztül.
- Különböző hordozó - aktív fázis - promotor kombinációk vizsgálata és jellemzése.
- Könnyű kezelhetőség érdekében granulált katalizátorok előállítása.

Röviden összefoglalva, munkám célja egy olyan katalizátorfejlesztés véghezvitele volt, amely klorátion-mentesítésre alkalmazható katalizátort eredményez és hozzájárulhat ahhoz, hogy a jövőben leváltsák a jelenleg alkalmazott vegyszer és energiaigényes redukciós módszereket.

### 3. Alkalmazott kísérleti és vizsgálati módszerek

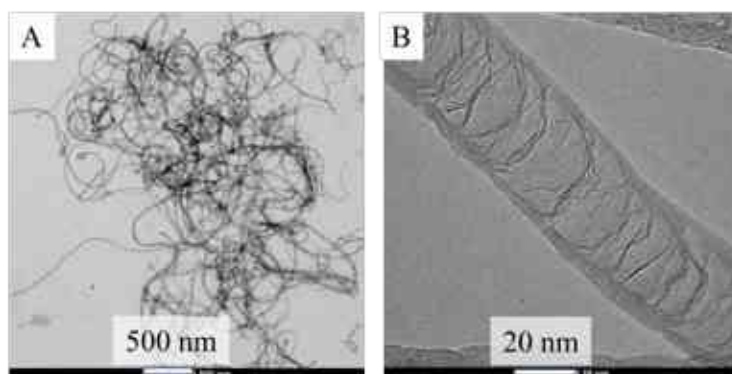
A kutatómunka első fázisában kereskedelmi forgalomban kapható katalizátorokkal végeztem kísérleteket, majd ezt követően 3 hordozótípussal, összesen 13 katalizátort készítettem, karakterizáltam, illetve teszteltem klorátionok katalitikus hidrogénezésében. Ebben a fejezetben ismertetem az említett kísérletekhez felhasznált anyagokat, a katalizátorelőállítási folyamatokat, a jellemzésükhöz alkalmazott vizsgálati módszereket, végül pedig a katalitikus tesztek menetét.

#### 3.1. Felhasznált anyagok

Az első kísérletek során három különböző forgalmazótól származó aktívszén hordozós, 10 tömeg % Pd-tartalmú katalizátort alkalmaztam. A Sigma-Aldrich Co. által forgalmazott katalizátort (cat.num.: 205699) a továbbiakban Kat-1-nek jelölöm, a N.E. Chemcat Co. terméke (cat.num.: chcq10) a Kat-2 és az Alfa Aesar Chemical Co. Ltd ,(cat.num.: 44696) terméke Kat-3 a továbbiakban.

A cellulózalapú katalizátorokat cellulózgyöngyök felhasználásával készítettem a Magyar Viscosagyár termékeinek (Mavicell cellulózalapú, félszintetikus gömbszerű anyagok) alkalmazásával.

Egyes katalizátorok előállításakor nitrogén-dópolt szén nanocsöveket (N-CNT) alkalmaztam. A nanocsövek szintézise optimalizált CCVD (katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztás) módszerrel történt, melynek részleteit a megjelölt publikáció tartalmazza [149]. A felhasznált nanocsövekről transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) készült felvételek láthatók a **3.1. ábrán**, ahol megfigyelhető a szénforma szálas, többfalú, bambuszra hasonlító szerkezete.



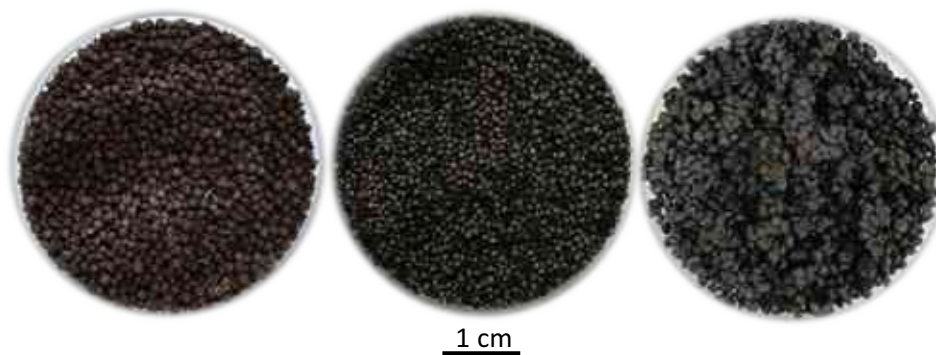
**3.1. ábra:** TEM felvételek (A, B) a felhasznált nitrogén-dópolt szén nanocsövekről (N-CNT)

A katalizátorok előállításához vas(III)-oxidot ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Reanal), vas(III)-nitrát-nonahidrátot ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , Merck), nikkel(II)-nitrát-hexahidrátot ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich), palládium(II)-nitrát-dihidrátot ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Alfa Aesar), palládium-kloridot ( $\text{PdCl}_2$  Sigma-Aldrich), platina(IV)-kloridot ( $\text{PtCl}_4$ , Reanal), nátrium-alginátot ( $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$ , Sigma-Aldrich), kalcium-kloridot ( $\text{CaCl}_2$ , Reanal) és hidrazin-monohidrátot ( $\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Alfa Aesar) használtam.

Kálium-klorátot ( $\text{KClO}_3$ , Aldrich), kálium-jodidot (KI, Merck), cc. sósavat (37 tömeg %, HCl, VWR), hidrogén és nitrogén gázt (5.0 és 4.5 tisztaságú, Messer Ltd.) alkalmaztam a klorátion-hidrogénezési kísérletekben.

### 3.2. Előállítási módszerek

Kutatásom során formázott szerkezetű, alakjukat tekintve gömbszerű katalizátorokat állítottam elő. Ezeket a katalizátorokat három csoportra lehet osztani. Az első csoportba a cellulózgyöngy-alapú katalizátorok (cellulose beads, **CB**) tartoznak, a másodikba a karbonizált cellulózhordozós szerkezetek (carbonised cellulose beads, **CCB**), végül készítettem N-CNT (nitrogén-dópolt szén nanocső) és Na-alginát felhasználásával karbonizált hordozókat (granulated carbon nano composite, **GCNC**). Az egyes katalizátortípusokból 1-1 példa látható a **3.2. ábrán**.



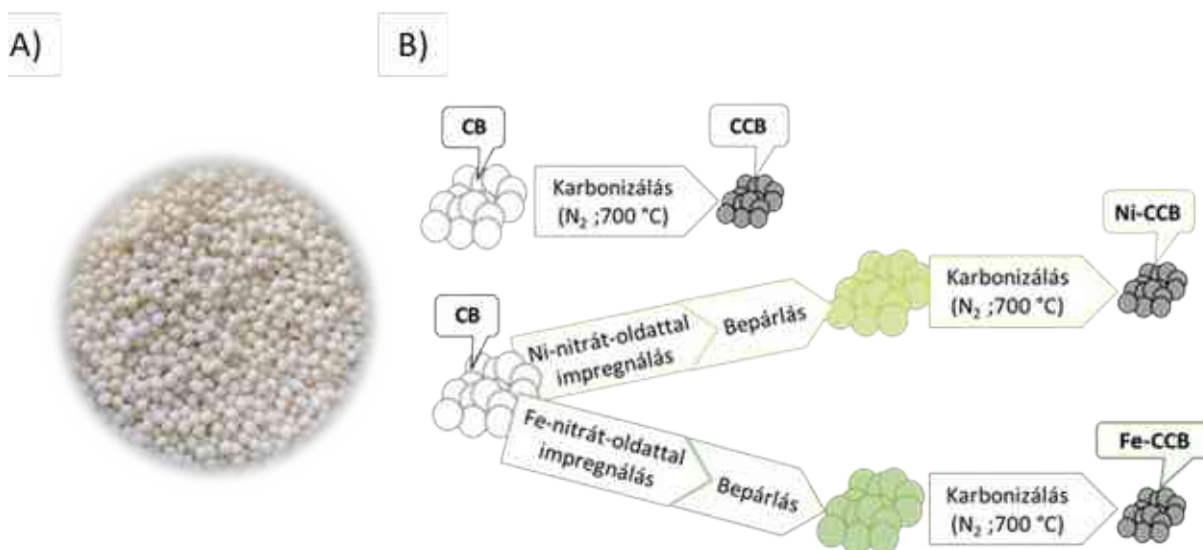
**3.2. ábra:** Három különböző hordozó felhasználásával készült palládium- és platinatartalmú katalizátorok, a mintanevek balról jobbra haladva Pd-Pt/CB, Pd-Pt/CCB, Pd-Pt/GCNC

### 3.2.1. Katalizátorhordozók előállítása

A CB hordozók gyakorlatilag a Mavicell gömbök (3.3. ábra A), nem került módosításra az alapanyag, csupán szárítás előzte meg a felhasználást (105 °C, 12 óra).

A CCB katalizátorhordozókat úgy állítottam elő, hogy a cellulózgyöngyöket nitrogén atmoszférában 1 órán keresztül 700 °C-on karbonizáltam. Ebből a típusból nikkeltartalmú változatokat is készítettem. Ezen esetekben első lépésben impregnáltam a gyöngyöket (6-6 g) 50 ml, 0,43 g vas-nitrátot, vagy 0,30 g nikkeltartalmú oldattal. Az érintkeztetés 30 percig tartott, majd az oldószert vákuumbepárlás segítségével távolítottam el, és ezt követte az előzőekben leírt karbonizálási folyamat. A vastartalmú minta a Fe-CCB, a nikkeltartalmú pedig a Ni-CCB jelöléseket kapta.

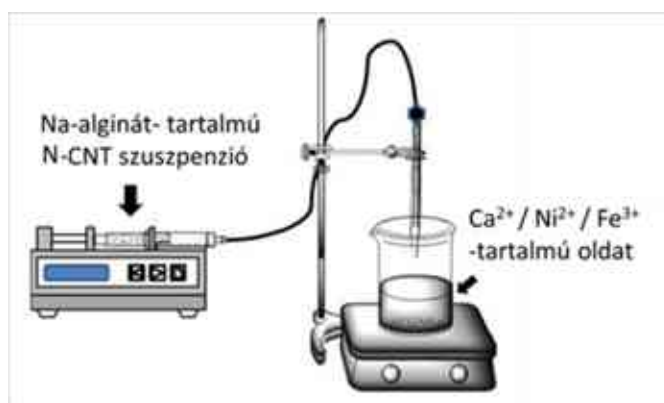
A szárított CB hordozóról készült felvétel, illetve a CCB minták előállítási folyamatának összefoglalása a 3.3. ábrán látható.



**3.3. ábra:** A) Cellulózgyöngy (CB) hordozóról készült felvétel, B) különböző karbonizált cellulózgyöngy (CCB) minták előállítási folyamata

A GCNC hordozók előállítása egy ioncserén alapuló csepegtetési „formázási” módszerrel történt (3.4. ábra). 100 ml desztillált vízben, 0,75 g Na-alginátot és 1 g nitrogén-dópolt szén nanocsövet diszpergáltam Hielscher homogenizátor segítségével, továbbá 300 ml desztillált vízben oldottam Ca-, Ni- vagy Fe-tartalmú sókat (5,50 g  $\text{CaCl}_2$  vagy 7,50 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  vagy 10,86 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ). Ezt követően a nanocsövet tartalmazó elegyet fecskendővel felszívtam, majd infúziós pumpa és műanyag cső segítségével 100 ml/h sebességgel a fémionokat tartalmazó oldatba csöpögtettem. Ennek során a  $\text{Ca}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  ionok a  $\text{Na}^+$  ionok helyére léptek, és fém-

alginát-nanocső gélt hoztak létre. A folyamat után a gélekről a maradék oldatot leöntöttem, majd desztillált vízzel mostam és szárítószekrényben szárítottam a mintákat. Az alginát-szén nanocső hordozókat ezt követően inert atmoszférában ( $N_2$ ; 1 óra)  $700\text{ }^\circ\text{C}$  hőmérsékleten karbonizáltam. A kalciumos oldatba csepegtetett mintákra a továbbiakban GCNC, a nikkeltartalmúakra Ni-GCNC, míg a vasat tartalmazó mintákra Fe-GCNC rövidítéssel fogok utalni.



**3.4. ábra:** Granulált szén nanokompozit (GCNC) hordozók csepegtetéses előállításának szemléltetése

### 3.2.2. Katalizátorok előállítása

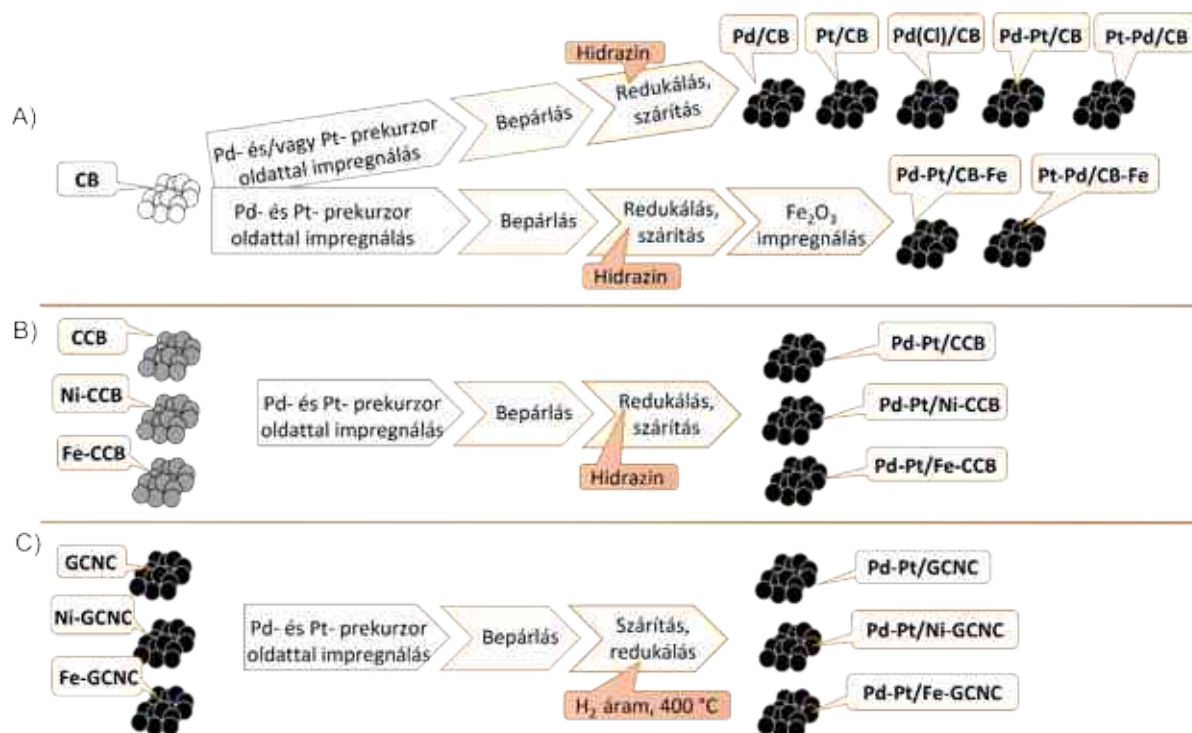
A katalizátorokat egységesen a hordozók impregnálásával állítottam elő, úgy, hogy ideális esetben 4 % nemesfémeket tartalmazzanak. Első lépésként  $0,8\text{ g/l}$  palládium és/vagy platinatartalmú oldatokat készítettem. Amennyiben Pd-Pt kétfémes katalizátort készítettem, úgy a nemesfémek 7:1 arányban oszlottak meg (például  $0,7\text{ g/l}$  Pd és  $0,1\text{ g/l}$  Pt vagy fordítva). A katalizátorok elnevezése utal arra, melyik nemesfémről tartalmazott többet az elkészítéshez használt oldat, vagyis mindig az előre írt nemesfém koncentrációja volt nagyobb. A prekursorok minden esetben, palládium-nitrát dihidrát, illetve platina-klorid voltak egy kivétellel, mivel a Pd(Cl)/CB katalizátor palládium-klorid felhasználásával készült.

A folyamat lényege, hogy a hordozókat belemerítem a nemesfém-tartalmú oldatba, majd fél órán keresztül kevertetem, amit vákuumbepárlás és szárítás ( $105\text{ }^\circ\text{C}$ , 12 óra) követ. Egy további fontos lépés a redukálás, amivel a prekursor sókból a nemesfémeket elemi állapotúvá alakítom. Ezt munkám során 2 különböző módon is végeztem, hidrazin redukálószer hozzáadásával vagy hidrogén segítségével.

Az előállítási folyamatok részlépései a három katalizátortípusnál kis mértékben eltértek a következők szerint:

- A CB hordozós katalizátorok esetén a nemesfémek redukálását hidrazin-monohidrát redukálószer segítségével végeztem el (1 g redukálendő mintához 50 ml desztillált víz + 2 ml hidrazin monohidrát). Két esetben a redukálást követően vas-oxiddal is impregnáltam a mintákat (2 g redukált minta + 100 ml 3 g/l  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).
- A CCB alapú katalizátoroknál a nemesfémoldatba merítést, illetve kevertetést hidrazin-oldatos redukálás követte (1 g redukálendő mintához 50 ml desztillált víz + 2 ml hidrazin monohidrát).
- A GCNC hordozók esetében a szárítás után 400 °C-on  $\text{H}_2$  áramban redukáltam a katalizátorokat.

A fent leírt módokon összesen 13 különböző katalizátort állítottam elő. Az átláthatóság érdekében az előállítási folyamatokat, illetve az eredményül kapott mintákat elnevezésükkel együtt a **3.5. ábrán** foglaltam össze.



**3.5. ábra:** A munkám során készített 13 katalizátor előállítási folyamatának vázlatja:

- A) Cellulózgyöngy (CB) hordozós, B) Karbonizált cellulózgyöngy (CCB) hordozós és  
C) Granulált szén nanokompozit (GCNC) alapú katalizátorok előállítása



### **3.3. Vizsgálati módszerek**

A kereskedelmi forgalomban is elérhető katalizátorokról TEM (traszmissziós elektronmikroszkóp) felvételek FEI Technai G2 200 kV-os nagyfelbontású mikroszkóppal készültek. A mintaelőkészítés szuszpenziós felcseppentéssel történt, az alkalmazott réz grid jellemzői: Ted Pella gyártmány 300 Mesh finomságú, szénréteggel ellátott réz mintatartó rostély. A részecskeméret eloszlást a TEM felvételek felhasználásával, ImageJ program segítségével készítettem.

A saját készítésű katalizátorok morfológiáját pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltam. A felvételek Helios G4 PFIB CXe típusú plazmafókuszált ionsugaras pásztázó elektronmikroszkóppal (PFIB-SEM) készültek, amelyhez EDAX Octane Elect EDS-rendszer (energiadiszerzív spektroszkópia) és APEX elemző szoftver társult. A minta előkészítéséhez pedig vezető karbonszalagot használtam. Az EDS-térképek 1024x800-as felbontással készültek, és 1-1 felvétel gyűjtési ideje 1000  $\mu$ s volt.

A mintákon röntgendiffrakció (XRD) segítségével történt a fázisazonosítás. Az XRD mérések Bruker D8 Advance és Bruker D8 Discover berendezéssel történtek (Cu-K $\alpha$  forrás, 40 kV és 40 mA).

A katalizátorok fémtartalmát Varian 720 ES típusú induktív csatolású optikai emissziós spektrométer (ICP-OES) segítségével határoztam meg. Az analitikai függvények felvételét Merck Certipur IV ICP multi-elemes és Sigma-Aldrich „Transition metal mix 3” standard felhasználásával végeztem. A CB katalizátoroknál 1-1 mérést a CCB és GCNC katalizátoroknál 3 párhuzamos mérést végeztem, minden esetben 3 különböző hullámhosszon mértem az adott elemet, az esetleges spektrális zavarások kiszűrése érdekében. A mérésekhez a szilárd mintákból oldatokat szükséges készíteni, ezért első lépésben 800 °C-on hamvasztottam a mintákat, majd az izzítási maradékot 3:1 arányú sósav és salétromsav elegyében oldottam fel 200 °C-on.

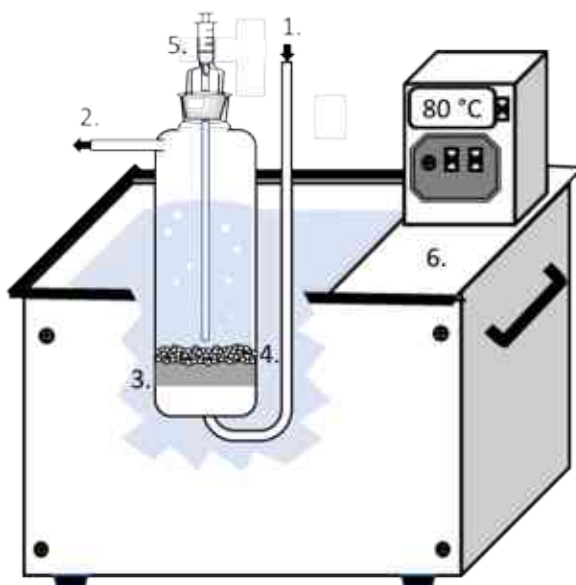
A katalizátorok fajlagos felületének meghatározása BET módszerrel Micromeritics TriStar 3000 készülékkel 77 K-en végzett nitrogén gőzadszorpciós izoterma felhasználásával történt.

A CB karbonizálásáról termogravimetriás méréseket TG 209 F3 Tarsus készülékkel végeztem el 10 °C/perc fűtési idővel 35 és 700 °C között nitrogén atmoszférában.

A hidrogénezés során a klorátion-koncentráció méréséhez UV-6300PC UV-VIS spektrofotométert alkalmaztam, és 351 nm-es hullámhosszon mértem.

### 3.4. Katalitikus kísérletek

A katalitikus kísérleteket szakaszos hidrogénező rendszerben végeztem (3.6. ábra). Ennek központja az üveg reaktor, melynek alsó bevezető csövén áramlik be a hidrogén/nitrogén gázelegy (3.6. ábra/1.). A rendszer összeállítása esetén az egyik legfontosabb szempont a hidrogén gáz homogén eloszlása volt, amit az üvegben található zsugorított szűrő réteg (fritt) biztosít (3.6. ábra/3.). Az üvegreaktor felső részén található kivezetés a gáz elvezetésére szolgál (3.6. ábra/2.). A mintavétel egy fecskendő és fecskendőtü segítségével megoldott a reaktor tetején keresztül (3.6. ábra/5.). A hőmérséklet szabályozását úgy oldottam meg, hogy a reaktort egy termosztált vízfürdőbe helyeztem (3.6. ábra/6.).

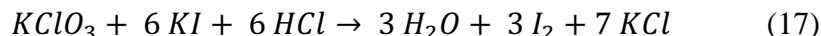


**3.6. ábra:** Szakaszos hidrogénező rendszer: 1) gáz bevezetés, 2) gáz elvezetés, 3) fritt, 4) katalizátor, 5) mintavételi pont fecskendővel, 6) termosztát

A reaktorban a katalizátor segítségével a hidrogén redukálja a klorátionokat és kloridionok, illetve víz keletkezik a reakcióban a 14. egyenlet alapján. A hidrogénezés folyamán vett minták klorátion-tartalmának meghatározása jodometria és spektrofotometria kombinálásával történt. 1 ml ismeretlen klorátion-tartalmú mintához 0,1 g kálium-jodidot és 1 ml tömény sósavat adtam. A klorátion-tartalommal arányos mennyiségű jód keletkezett a folyamatban az alábbi 17. egyenlet alapján, amely hatására sárga színű lett az oldat. Az így előkészített minta azonban

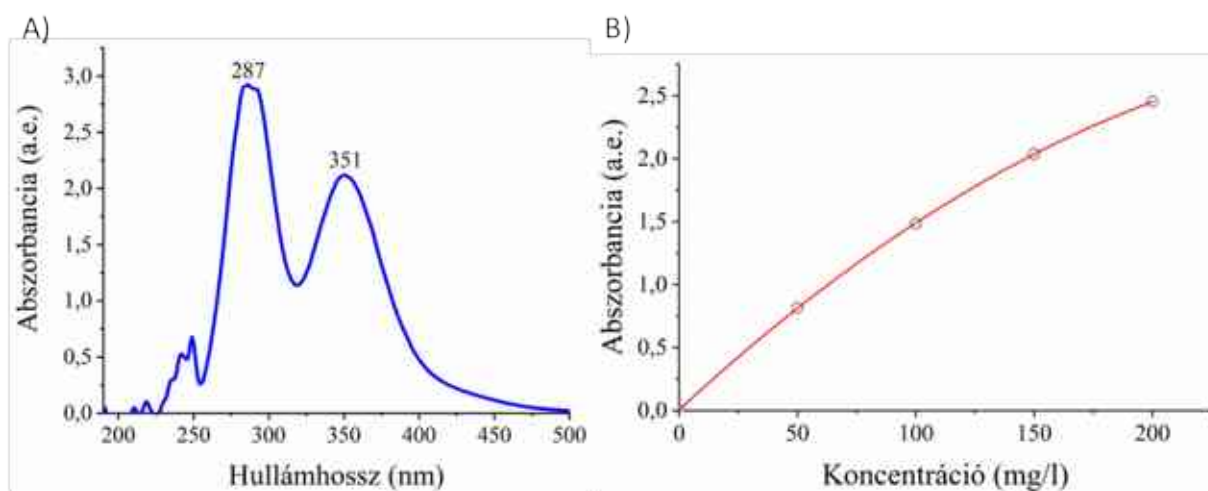


még túl tömény a fotometriás vizsgálatához, így 50 ml-re hígítottam a mintákat. A méréseket egy UV-6300PC UV-VIS spektrofotométerrel végeztem.



Első lépésként felvettem az előkészített kiindulási minta ( $c_{KClO_3} = 200 \text{ mg/l}$ ) spektrumát, hogy kiválasszam azt a hullámhosszt, amelyekben a továbbiakban mértem a fotométerrel. A spektrumon (3.7. ábra/A) két elnyelési maximum is látható, mindkettő UV tartományban, 287 nm-nél és 351 nm-nél. Mindkettő alkalmas lehet a klorátion-koncentráció követésére, én végül az utóbbit választottam a feladatra. Az UV tartomány miatt a minták vizsgálatához minden esetben kvarc küvettát alkalmaztam.

Mivel a módszer nem abszolút analitikai módszer, minden minta-előkészítés során kalibrációs sorozatot készítettem ismert klorátion-koncentrációjú oldatokból, hogy meghatározzam az abszorbancia és a koncentráció közötti összefüggést leíró analitikai függvényt. Az oldatsorozat 0, 50, 100, 150, és 200 mg/l kálium-klorátot tartalmazó oldatból állt, melyeket a hidrogénezés során vett mintákkal egyidőben készítettem elő, azonos mennyiségű kálium-jodidot és savat adagolva hozzájuk. Az egyik előkísérlethez készült kalibráló görbe látható a 3.7./B ábrán. A kimutatási határ (vak minta átlaga + szórásának háromszorosa) 0,34 mg/l értéknek adódott.



**3.7. ábra:** A) Mérésre előkészített kiindulási minta (1 ml 200 mg/l kálium-klorát oldat, 0,1 g KI, 1 ml cc HCl, majd ez hígítva 50 ml-re desztillált vízzel) UV-VIS spektruma; illetve a B) szakaszos hidrogénező rendszerből vett minták klorátion-tartalom méréséhez készült kalibráló görbe

Mérési körülmények: A kiindulási kálium-klorát oldat (100 ml) koncentrációja mindegyik katalitikus hidrogénezés esetében 200 mg/l volt. A porkatalizátorok esetében 200 mg-ot, saját

készítésű katalizátorok esetén 1 g-ot mértem be. A katalízis 3 órán keresztül zajlott és 80 °C-on történt a hidrogénezés. A kísérletek során 40 ml/perc nitrogént és 100 ml/perc hidrogént áramoltattam a rendszerbe. A hidrogénezés során mintát a 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 és 180 percnél vettem, majd az előzőekben ismertetett UV-VIS spektrofotometriás mérési módszer segítségével mértem meg az oldatok maradék klorátion-tartalmát (1 ml minta + 0,1 KI + 1 ml cc. HCl és ennek hígítása 50 ml-re).

A két legjobbnak ítélt katalizátorral emelt kálium-klorát koncentrációjú (20 g/l) valamint emelt kálium-klorát koncentrációjú (20 g/l) és nátrium-kloridot (200 g/l) is tartalmazó oldatokkal végeztem további kísérleteket. Ezekben az esetekben az oldatkonzentrációkon kívül minden más paraméter megegyezett az előzőekben leírtakkal. Az UV-VIS mérési módszert is a már leírtakhoz hasonlóan végeztem, annyi különbséggel, hogy mivel a kálium-klorát koncentrációját százszorosára növeltem, így a hígítás mértékét is arányosan növeltem.

A kiindulási, valamint az időközönként vett minták klorátion-koncentrációjából kiszámítható a katalitikus folyamat konverziója az adott időpillanatban, vagyis, hogy a klorátionok hány százaléka alakult át kloridionokká. Az eredményeimben a 180 percnél vett minták koncentrációjából ( $C_{180\text{ perc}}$ ) és a kiindulási koncentrációból ( $C_{ki}$ ) számítható konverzióval jellemzem és hasonlítom össze az egyes katalizátoraimat. A számítás a 18. egyenlet alapján történt.

$$X (\%) = \frac{C_{ki} - C_{180\text{ perc}}}{C_{ki}} \times 100 \quad (18)$$

## 4. Eredmények

A munkám elején előkísérletként három, különböző gyártótól származó aktív szén hordozós 10 tömeg % Pd-tartalmú katalizátort vizsgáltam, illetve teszteltem klorátionok hidrogénezésében. Kíváncsi voltam, hogy a jelenleg is forgalmazott, magas nemesfém-tartalommal rendelkező, gyári hidrogénező katalizátorok milyen teljesítményre képesek klorátion-mentesítésben.

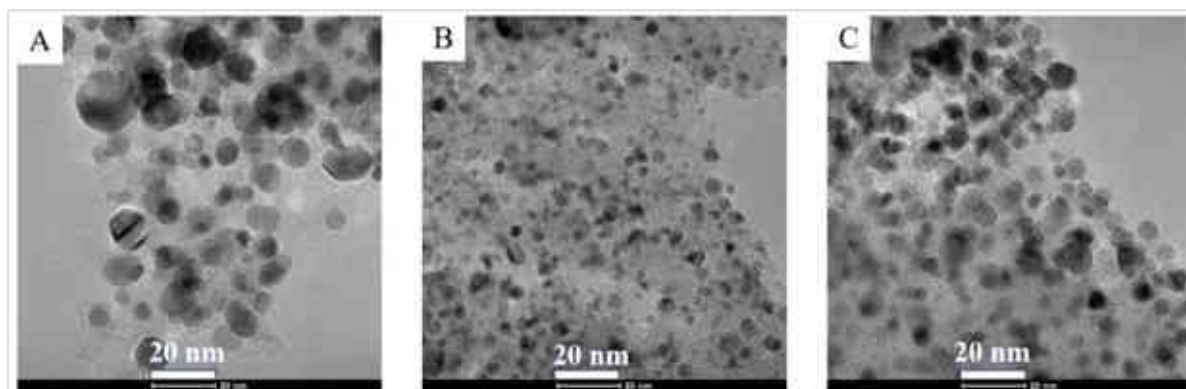
Ezt követően cellulózgyöngy hordozós katalizátorokat készítettem, ahol egy- és két nemesfém-tartalmazó katalizátorokat is összehasonlítottam, valamint a vas-oxid esetleges promotor szerepét is vizsgáltam.

A továbbiakban formázott szénhordozós katalizátorokra tértem át, először a már említett cellulóz karbonizálásával, majd szén nanocsövek felhasználásával. Ezekben az esetekben már minden katalizátor két nemesfém-tartalmazott, és Ni- vagy Fe-tartalmú változatokat is előállítottam.

A következő fejezetekben az előbb leírt időrendi sorrendet követve mutatom be a kapott eredményeimet.

### 4.1. Kereskedelmi forgalomban kapható katalizátorok eredményei

A 10 tömeg % Pd-tartalmú aktív szén hordozós katalizátorokról készült TEM felvételek a **4.1. ábrán** láthatók. A felvételek alapján a minták gazdagon borítottak Pd-részecskékkel, melyek mindhárom mintán rendkívül kicsik, átmérőik minden esetben 20 nm alattiak voltak. A mért részecskeméreteket a **4.1. táblázatban** foglaltam össze.



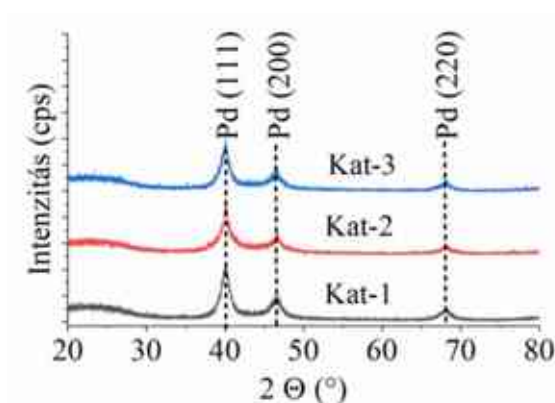
**4.1. ábra:** Elektronmikroszkópos felvételek a 10 tömeg % palládiumot tartalmazó aktív szén hordozós katalizátorokról: A) Kat-1; B) Kat-2; C) Kat-3

A Kat-1 minta esetében a részecskék átmérői széles mérettartományban oszlanak el, ami 3,4 és 18,9 nm között változik. Az átlagos részecskeátmérő 7,6 nm-nek adódott. Ahogy az a HRTEM felvételen is látható (6. ábra/B), a Kat-2 minta rendelkezik a legkisebb és egyben a legkisebb szórású részecskemérettel. Az átlagos átmérő 3,7 nm volt, a legkisebb részecske 1,8 a legnagyobb pedig 6,1 nm-es átmérővel rendelkezett. A Kat-3 katalizátor köztes értékeket mutat az átlagos átmérő (5,9) és a diszperzitás tekintetében is (min. 2,6 és max. 13,0 nm).

**4.1. táblázat:** Részecskeátmérők eloszlása a TEM felvételek alapján a három kereskedelmi forgalomban kapható katalizátor esetében

	Átlag (nm)	Min. (nm)	Max. (nm)	Medián (nm)
<b>Kat-1</b>	7,6	3,4	18,9	6,6
<b>Kat-2</b>	3,7	1,8	6,1	3,5
<b>Kat-3</b>	5,9	2,6	13,0	5,6

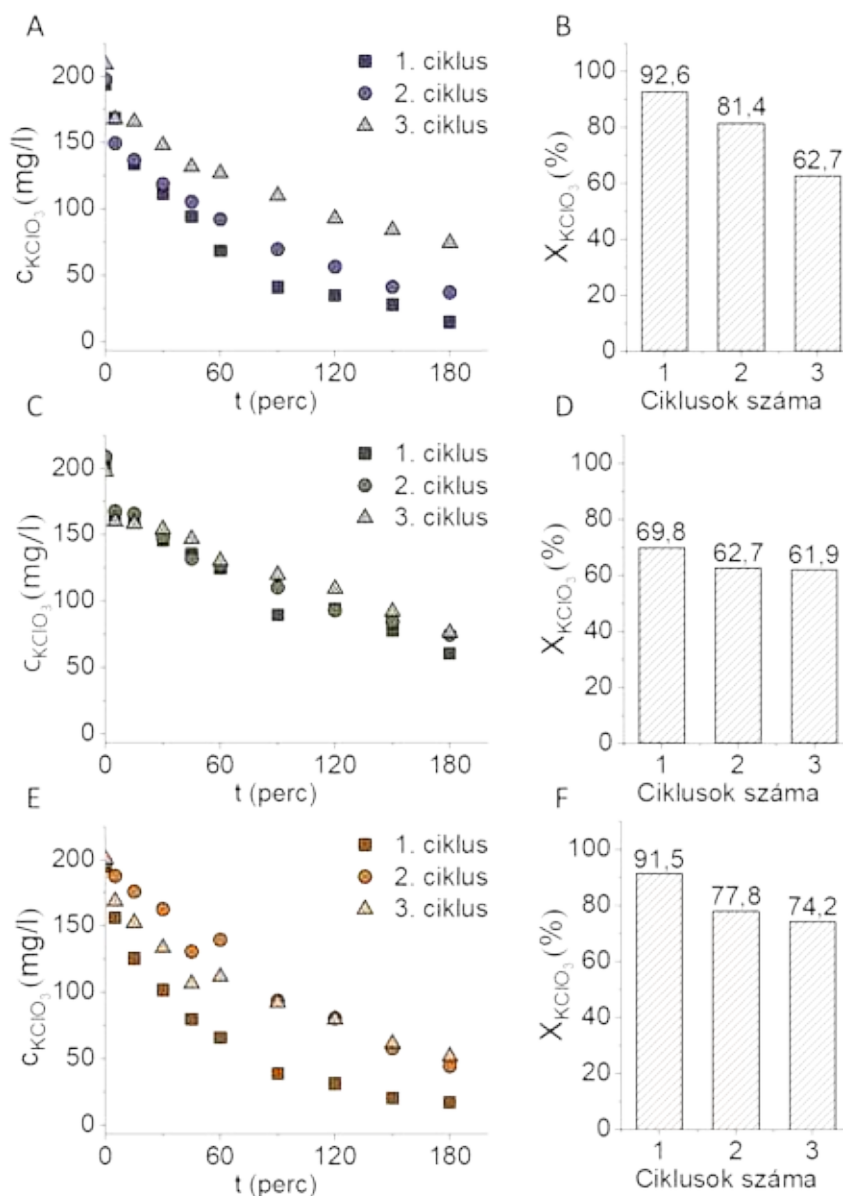
A katalizátorokról készült röntgendiffraktogramok a **4.2. ábrán** láthatók. Mindhárom esetben azonos reflexiókat detektáltam, 40,1°, 46,6° és 68,3° 2 $\Theta$  szögeknél. Ezek sorrendben a Pd (111), Pd (200) and Pd (220) Millerindexű kristálysíkok jelenlétére utalnak, ami azt igazolja, hogy a mintákon a palládium részecskék elemi állapotban vannak jelen.



**4.2. ábra:** Kat-1, Kat-2 és Kat-3 katalizátorok XRD diffraktogramjai

A klorátion-mentesítési kísérleteket a 3.4 fejezetben bemutatott szakaszos klorátion-hidrogénező rendszerben, és az ott leírt körülmények mellett végeztem el. A legnagyobb koncentráció-csökkenés a Kat-1 katalizátor esetében volt tapasztalható (**4.3. ábra**). Ebben az esetben az oldat maradék kálium-klorát tartalma 14,8 mg/l-re csökkent, ami közel 93 %-os klorátion-átalakulást jelent. A Kat-3 katalizátor majdnem ugyan ilyen jó eredményt ért el, itt a

klorátionok 91,5 %-a alakult át kloridionokká. A Kat-2 katalizátor gyengébb teljesítményt nyújtott, 60,4 mg/dm<sup>3</sup> klorátion maradt a mintában, ami közel 70 %-os konverziót jelent.



**4.3.ábra:** Klorátion-koncentráció csökkenése az idő függvényében, illetve az egyes ciklusokban elért konverzió 10 tömeg % Pd-tartalmú kereskedelmi forgalomban kapható katalizátorok alkalmazása során: A-B) Kat-1; C-D) Kat-2; E-F) Kat-3 (paraméterek: 100 ml, 200 mg/l KClO<sub>3</sub> oldat, 3 óra, 80 °C, 40 ml/perc N<sub>2</sub>, 100 ml/perc H<sub>2</sub>, 200 mg katalizátor)

Vizsgáltam a katalizátorokat élettartamuk szempontjából is, arra voltam kíváncsi, veszítenek-e aktivitásukból az első használathoz képest. Összesen 3 ciklusban teszteltem a katalizátorokat (4.3. ábra). A Kat-1 és Kat-2 katalizátorok esetében erősebb visszaesés volt tapasztalható a

konverziót tekintve. A Kat-1 katalizátor a 2. ciklusban 11,2 %-kal kisebb konverziót produkált az első ciklusban elért eredményhez képest, ami a 3. ciklusban további 18,7 %-kal csökkent. A Kat-2 katalizátor mutatta a legkisebb csökkenést, előbb 7,1 %, majd kevesebb mint 1 % különbséget. A Kat-3 katalizátornál a 2. ciklusban jelentős visszaesés (13,7 %) volt kimutatható, ami a 3. ciklusra további 3,6 %-ra mérséklődött.

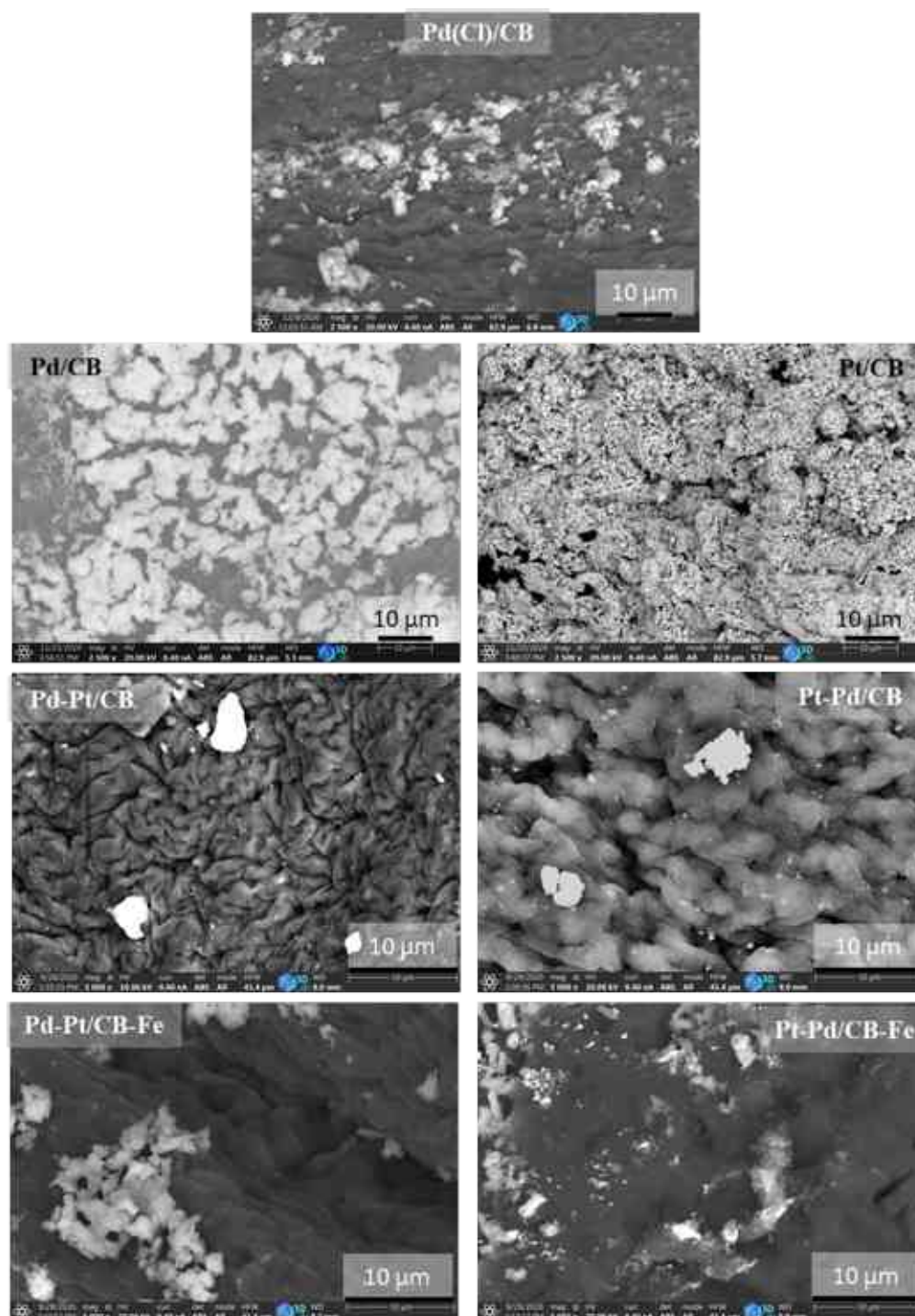
#### **4.1.1. Kereskedelmi forgalomban kapható katalizátorok eredményeinek összefoglalása**

- A kloration-hidrogénezési előkísérletek során három, különböző gyártótól származó aktív szén hordozós 10 tömeg % Pd-tartalmú katalizátort teszteltem.
- Az XRD eredmények alapján mindegyik katalizátoron elemi állapotú palládium részecskék találhatók.
- A TEM felvételek alapján ezek a részecskék mindhárom katalizátor esetében 3 és 8 nm közötti átlagos átmérővel rendelkeztek, azonban eloszlásuk kis mértékben különbözik.
- A karakterizálás során nem találtam nagyobb eltérést a katalizátorok között, mégis viszonylag nagy aktivitásbeli különbséget mutatnak a katalitikus kloration-hidrogénezés során.
- Az első ciklusban ugyan a legnagyobb konverziót (92,6 %) a Kat-1 katalizátor eredményezte, sokat veszített aktivitásából, a 2. ciklusban a 81,4 %-át, a 3. ciklusban pedig 62,7 %-át alakította át a klorationoknak.
- A Kat-2 katalizátor nyújtotta kezdetben a leggyengébb teljesítményt, azonban az újrahasználat szempontjából ez a katalizátor veszített a legkevesebbet az aktivitásából (7,1 %, majd kevesebb mint 1 %).
- A három katalizátor közül kloration-mentesítésre a Kat-3 lehet a legalkalmasabb, már az első ciklusban is megközelítette a Kat-1 konverzióját (91,5 %), azonban nem mutatott olyan jelentős aktivitáscsökkenést, mint a másik két társa.
- A kísérletsorozatból kiderült, hogy a kereskedelmi forgalomban kapható magas nemesfém-tartalmú katalizátorok aktívak katalitikus kloration-mentesítésben, azonban a vizsgált időtartam alatt nem sikerült elérni teljes konverziót, valamint az egymást követő ciklusokban is jelentősen csökkent az aktivitásuk.
- Ezen kísérletsorozat eredményeit a Reaction Kinetics, Mechanism and Catalysis folyóiratban publikáltam [150].



## 4.2. Cellulóz alapú katalizátorok eredményei

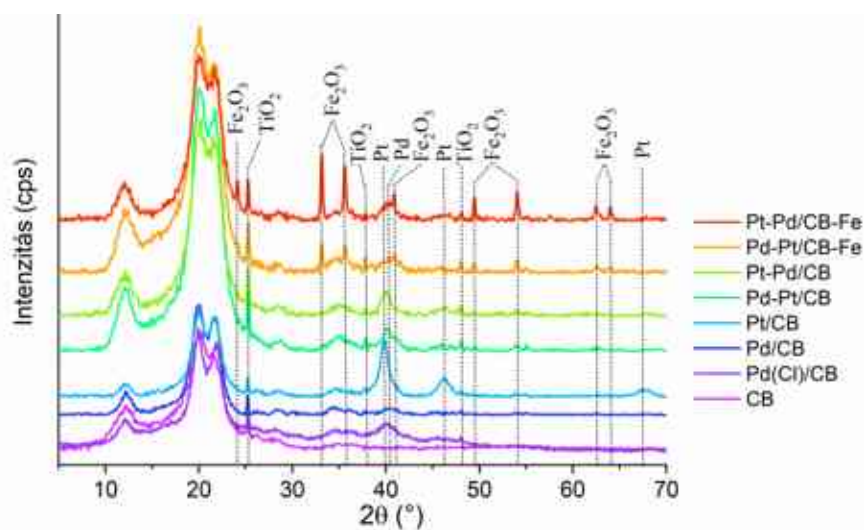
Az első általam készített katalizátorokhoz cellulózgyöngy hordozót alkalmaztam. A CB katalizátorokból összesen 7 különböző változat készült. Az előállított katalizátorokról SEM felvételek készültek melyek a **4.4. ábrán** láthatók, illetve további képeket tartalmaz a mellékletek **1. ábrája (M1)**.



**4.4. ábra:** SEM felvételek a cellulózgyöngy (CB) hordozós katalizátorokról

A képek alapján szembejövő, hogy a csak palládiumot, illetve csak platínát tartalmazó cellulózgyöngyök egyenletesebben, sűrűn borítottak nemesfém-aggregátumokkal. Ezzel szemben a két nemesfém, illetve vas-oxidot tartalmazó katalizátoroknál nem található ilyen egybefüggő réteg, szétszórtabban láthatunk a felületen részecskéket.

A katalizátorokról röntgendiffraktogramok is készültek (**4.5 ábra**). A mérések igazolták, hogy a minták elemi palládium és platina részecskéket tartalmaznak. A diffraktogramokon megjelennek reflexiók  $39,6^\circ$ ;  $46,2^\circ$  és  $67,3^\circ$   $2\theta$  szögeknél, melyek a platina (111), (200) és (220) valamint  $40,0^\circ$   $2\theta$  szögnél a Pd (111) Millerindexű kristálysíkok jelenlétére utal [151,152]. A vas-oxidot tartalmazó minták esetén  $24,1^\circ$ ;  $33,2^\circ$ ;  $35,6^\circ$ ;  $40,9^\circ$ ;  $49,5^\circ$ ;  $54,1^\circ$ ;  $62,5^\circ$  és  $64,0^\circ$   $2\theta$  szögeknél jelentkező csúcsok, az  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (012), (104), (110) (113), (024), (116), (214) és (208) reflexióinak felelnek meg. A  $12,2^\circ$ ;  $19,2^\circ$  és  $21,6^\circ$ -nál látható reflexiók a cellulózhoz köthető (110), (110) és (020) kristálysíkokat jelzik [153]. A vizsgálatok során az is kiderült, hogy a hordozók tartalmaznak titán-dioxidot, mivel anatóz ( $\text{TiO}_2$ ) jelenlétére utaló kristálysíkok (101), (004), (200) is megjelentek a mintáknál  $25,3^\circ$ ;  $37,8^\circ$  és  $48,0^\circ$   $2\theta$  szögeknél (ICDD azonosító 21-1272). Ennek oka, hogy  $\text{TiO}_2$  szemcséket alkalmaznak a cellulózgyöngyök előállításánál [61].



**4.5. ábra:** XRD diffraktogramok a cellulózgyöngy alapú (CB) katalizátorokról és a Mavicell cellulózgyöngyről

A nitrogénadszorpciós mérések alapján minden katalizátor kicsi,  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  alatti fajlagos felülettel rendelkezik, ami közel van a mérési határhoz ( $\sim 0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

ICP segítségével meghatároztam a katalizátorok palládium-, platina- és vastartalmát. Az eredményeket a **4.2. táblázatban** foglaltam össze. A vizsgálatok alapján kiderült, hogy a platina



szinte az összes esetben nagyobb százalékban kötődött meg a hordozón, mint a palládium. Ez az első három katalizátornál, vagyis a csak palládiumot és csak platinát tartalmazó katalizátornál látható a leginkább, mivel a platinát tartalmazó katalizátor több mint háromszoros nemesfém-tartalommal rendelkezett. A kétfémes katalizátoroknál már nem ennyire nagy a különbség, de még itt is több mint másfélszer nagyobb mennyiségű platina került a katalizátorra (az első fémeket tekintve, vagyis amelyekből többet tartalmazott az előállításnál az oldat és a katalizátor nevében első helyen szerepel). A körülbelül 1 tömeg % vas-oxidot is tartalmazó katalizátoroknál (Pt-Pd/CB-Fe és Pd-Pt/CB-Fe) már az tapasztalható, hogy hozzávetőlegesen kiegyenlített a megkötött fémek mennyisége, nem tapasztalható nagy eltérés a platina- és palládiumtartalom tekintetében. Összegezve az ICP-vel kapott eredményeket, a CB hordozók rendkívül kis mennyiségű nemesfém, illetve vas-oxidot tudtak megkötni az impregnálási folyamat során.

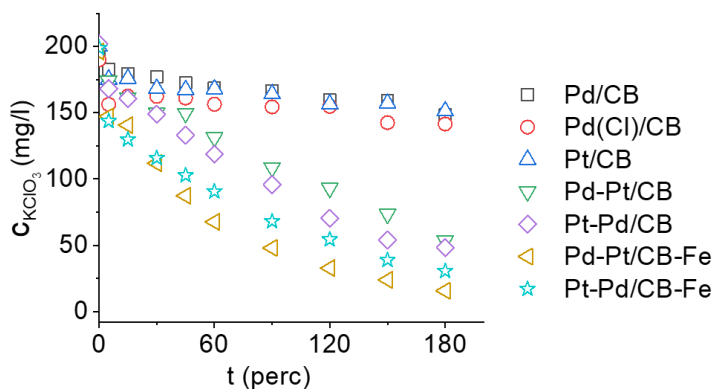
**4.2. táblázat:** A cellulózgyöngy (CB) alapú katalizátorok palládium-, platina- és vastartalma ICP-vel készült mérések alapján (5x jelentése: öt alkalommal használt)

Minta	Pd	Pt	Fe
	(m/m %)		
Pd/CB	0,67	-	-
Pd(Cl)/CB	0,86	-	-
Pt/CB	-	2,69	-
Pd-Pt/CB	0,31	0,03	-
Pt-Pd/CB	0,09	0,56	-
Pt-Pd/CB-Fe	0,07	0,38	1,01
Pd-Pt/CB-Fe	0,43	0,05	1,25
Pd-Pt/CB-Fe 5x	0,26	0,02	0,31

A katalitikus tesztek a 3.4 fejezetben ismertetett módszer alapján végeztem el. Méréseket végeztem vas-oxid, illetve CB-hordozós vas-oxid mintákkal is, melyek gyakorlatilag nem mutattak katalitikus aktivitást klorácionok hidrogénezésében (**M2. ábra**).

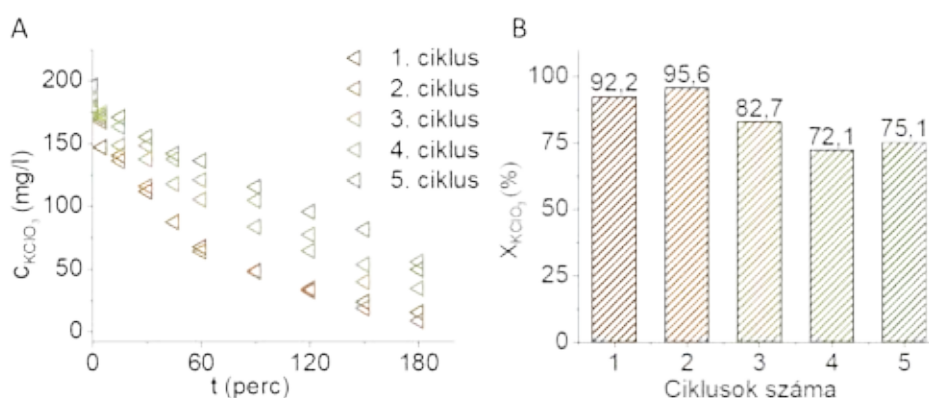
A nemesfém-tartalmú CB katalizátorok hidrogénezési eredményeit a **4.6. ábrán** foglaltam össze. Látható, hogy az egyfémes katalizátorok mutatták a legrosszabb eredményeket, csupán 151, 141 és 148 mg/l-re tudták csökkenteni a klorácion-koncentrációt, ami 24,5 % (Pt/CB), 29,5 % (Pd(Cl)/CB) és 26 %-os (Pd/CB) konverziót jelent. A kétfémes katalizátorok teljesítménye már lényegesen magasabb, 76 % és 72,5 %-os konverziót eredményezett, vagyis a Pt-Pd/CB katalizátornál 48 mg klorácion maradt az oldatban, míg a Pd-Pt/CB esetén 55 mg. A legjobb

eredményt a vas-oxidot tartalmazó katalizátorok érték el, 30 és 15 mg/l-re csökkentve a klorátion-koncentrációt. A legaktívabb Pd-Pt/CB-Fe katalizátor így 92,5 %-os konverziót ért el. A további kísérleteket ezzel a legjobb eredményt elért katalizátorral végeztem el.



**4.6. ábra:** Klorátion-koncentráció csökkenése az idő függvényében a cellulózgyöngy alapú katalizátorok esetében (paraméterek: 100 ml, 200 mg/l  $\text{KClO}_3$  oldat, 3 óra, 80 °C, 40 ml/perc  $\text{N}_2$ , 100 ml/perc  $\text{H}_2$ , 1 g katalizátor)

Vizgáltam a katalizátor (Pd-Pt/CB-Fe) élettartamát is, az első tesztet követően még további négyszer alkalmaztam azonos körülmények között (**4.7. ábra**). Két hidrogénezés között a katalizátort desztillált vízzel átöblítettem majd szárítószekrényben szárítottam és újra alkalmaztam. Az első két hidrogénezés közel azonos eredményt hozott, sőt, a második ciklusban 3 %-kal magasabb konverziót mértem, azonban ezt követően fokozatosan csökkent az elért konverzió. Ezt okozhatta a katalizátorok fémtartalmának csökkenése, amit az ICP eredmények is igazoltak (**4.2. táblázat**, utolsó sor).



**4.7. ábra:** Klorátion-koncentráció csökkenése az idő függvényében (A), illetve az egyes ciklusokban elért konverzió (B) Pd-Pt/CB-Fe katalizátor alkalmazása során (paraméterek: 100 ml, 200 mg/l  $\text{KClO}_3$  oldat, 3 óra, 80 °C, 40 ml/perc  $\text{N}_2$ , 100 ml/perc  $\text{H}_2$ , 1 g katalizátor)

#### 4.2.1. Cellulóz alapú katalizátorok eredményeinek összefoglalása

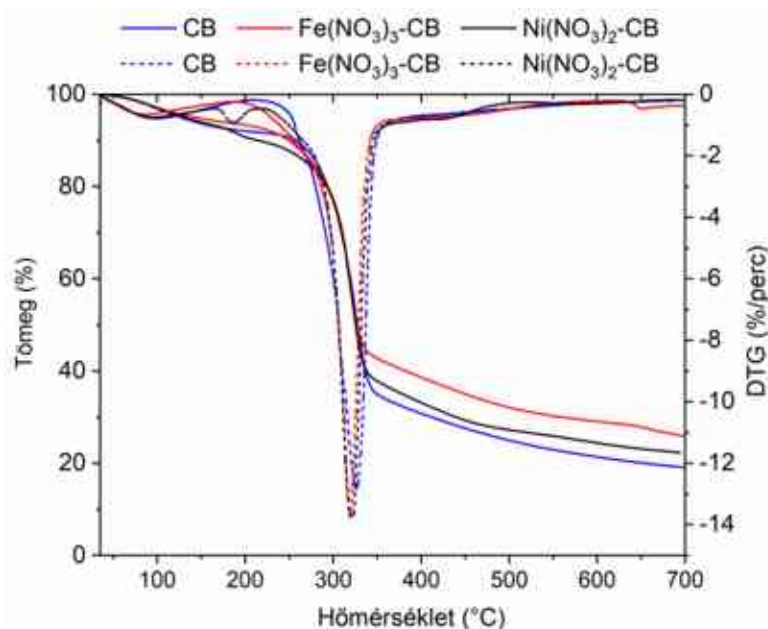
- A CB katalizátorokon XRD mérések igazolták, hogy a platina és palládium elemi állapotban van jelen, vagyis sikeres volt az előállítás során a prekursorok hidrazinnal történő redukálása.
- A nitrogénadszorpció mérések alapján mindegyik katalizátor  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  alatti fajlagos felülettel rendelkezett.
- Az ICP eredmények szerint az előállítás során kevés nemesfém kötődött meg a cellulóz hordozókon. A csak platinát tartalmazó, kiugróan magas nemesfém-tartalommal rendelkező (2,7 tömeg %) mintát leszámítva körülbelül 0,5 tömeg % volt a katalizátorok nemesfém-tartalma.
- Az ICP eredmények összhangban vannak a SEM vizsgálat eredményeivel is, a minták közül kitűnik a Pt/CB mintáról készült felvétel, ahol vastag platinaréteg figyelhető meg, míg a többi felvételen szétszórtabban találhatók nemesfém részecskék.
- A kis fajlagos felület és az alacsony nemesfém-tartalom ellenére a hidrogénezési eredmények biztatóak. Hiába tartalmazta a Pt/CB katalizátor a legtöbb nemesfém, egyik egyfémű katalizátor sem ért el jelentős csökkenést a klorátion-koncentrációban a három órán át tartó batch hidrogénezés során.
- A kétfémű katalizátorok már több mint 70 %-os konverziót értek el, melyet tovább javított a vas-oxid promotor hozzáadása a katalizátorokhoz.
- A legjobb teljesítményt a Pd-Pt/CB-Fe katalizátor mutatta, így ezt további 4 alkalommal is felhasználtam szakaszos hidrogénezésben, mely során a kezdeti 92,5 %-os konverzió 75%-ig csökkent.
- A konverzió ilyen mértékű csökkenése az aktív fázisok, illetve a promotor lemosódásával magyarázható, melyet a használt katalizátoron végzett ICP mérések is alátámasztanak.
- A CB katalizátorokkal készült kísérletsorozat eredményeit az Arabian Journal of Chemistry folyóiratban publikáltuk [154].

### 4.3. Karbonizált cellulóz alapú minták eredményei

A cellulózhordozós katalizátorok biztató katalitikus eredményeket mutattak, azonban kevés fémet volt képes megkötni a hordozó, továbbá a nagymértékű fémtartalom-csökkenési problémára is megoldást kellett találni. Az adszorpciós képesség növelhető a fajlagos felület növelésével, ami a minták karbonizálásával is elérhető. Ezért a továbbiakban karbonizált CB hordozókat (impregnálás nélküli, illetve vas-nitráttal vagy nikkelnitráttal impregnált változatokat) hoztam létre, majd ezekből a korábbi eredményekre alapozva Pd-Pt katalizátorokat készítettem. Az eredményeket az alábbiakban két részletben ismertetem, előbb a hordozók (4.3.1. fejezet) majd a nemesfémeket is tartalmazó katalizátorok (4.3.2. fejezet) jellemzését és katalitikus eredményeit.

#### 4.3.1. Karbonizált cellulóz hordozók eredményei

A cellulóz nitrogén atmoszférában történt karbonizálási folyamatát termogravimetria segítségével követtem nyomon a nikkelnitráttal vagy vas-nitráttal impregnált és nem impregnált mintákon egyaránt (4.8 ábra).

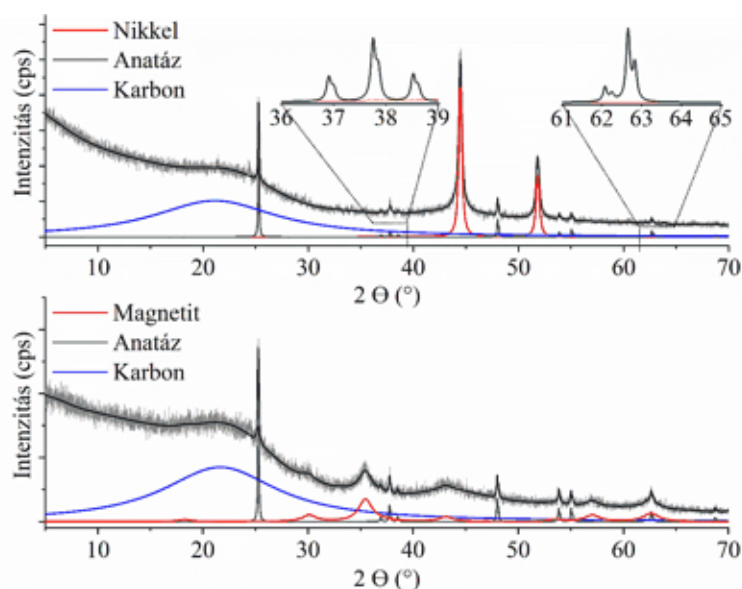


**4.8. ábra:** A nikkelnitráttal illetve vas-nitráttal impregnált, és az impregnálás nélküli cellulózhordozók TG-DTG görbéi

A kezdeti kisebb 6-8 %-os tömegcsökkenés a megkötött víz elpárolgásának köszönhető, majd mindhárom esetben ~250 °C-nál kezdődik a jelentősebb tömegvesztés, ami nagyrészt a cellulóz

bomlásából, depolimerizációs, dehidratációs és transzglikozilációs reakciókból adódik [155]. A cellulóz degradációja szakirodalmi adatok alapján 300 °C körül kezdődik, azonban ez 100 %-os cellulóztartalomnál igaz. Az általam alkalmazott cellulózgömbök viszont titán-dioxidot is tartalmaznak (mely a későbbi XRD vizsgálatok alapján derült ki) ami befolyásolhatja, pontosabban katalizálhatja a lebomlást már alacsonyabb hőmérsékleten is [156–158]. Az impregnált minták TG görbéinek első szakasza kismértékben, de különbözik a nem impregnált CB eredményeihez képest, melynek oka a nitrátok bomlása. Kísérleti és számolt adatok alapján a nikkel-nitrát hexahidrát már 43 °C-nál elkezd elveszíteni kristályvizét, majd 190 °C felett kezdődik el a nitrát lépcsőzetes bomlása  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  majd  $\text{NiO}$  terméké [159,160]. A vas-nitrát nonahidrát szintén először kristályvizének egy részét veszti el, majd 140 °C felett kezdődhet a vas-nitrát bomlása, előbb hidroxid és oxo-hidroxiddá végül vas-oxidá [161,162]. A karbonizálási maradék a vas-nitrát-tartalmú mintánál 25,9 tömeg %, a nikkel-nitrátos mintánál 22,3 tömeg %, míg a nem impregnált cellulózgolyónál 19,2 tömeg % volt.

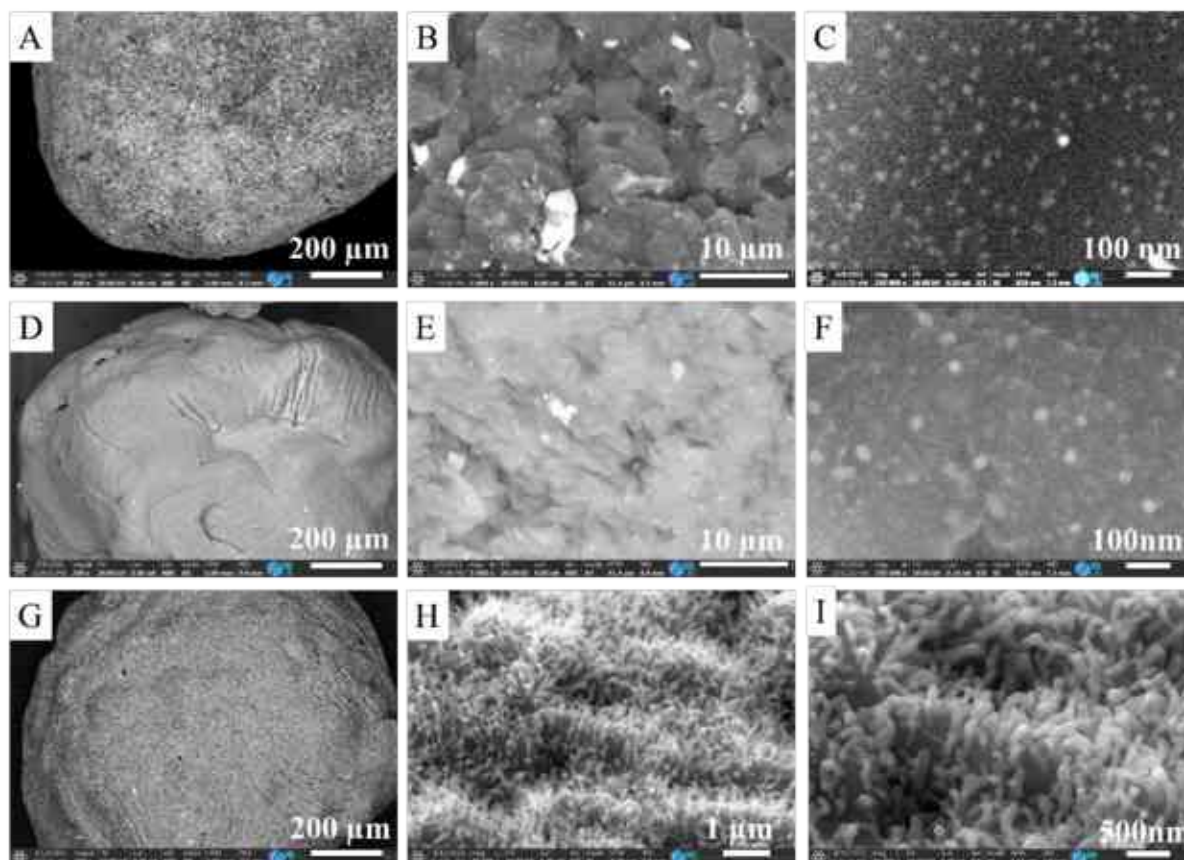
A Ni-CCB és Fe-CCB mintákon XRD vizsgálatok is történtek (4.9. ábra). A nikkel-nitráttal impregnált minta esetében 44,5° és 51,8°  $2\theta$  szögnél jelentek meg reflexiók, amelyek a Ni(111) és Ni(200) Millerindexű kristálysíkok jelenlétére utalnak (JCPDS Card No. 04-0850), vagyis elemi nikkellé redukálódott a karbonizálás során a nikkel-só. A vas-nitráttal impregnált minta diffraktogramja szerint a vas magnetit formában ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) van jelen a mintában.



**4.9. ábra:** XRD diffraktogramok a karbonizált cellulózgöngy (CCB) hordozókról:  
Ni-CCB (A) és Fe-CCB (B)

Reflexiók jelentek meg  $18,3^\circ$ ,  $30,1^\circ$ ,  $35,4^\circ$ ,  $43,1^\circ$ ,  $57,1^\circ$  és  $62,7^\circ$   $2\theta$  szögeknél, melyek a (111), (220), (311) (400), (511) és (440) Millerindexű  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  kristálysíkok reflexiói. A karbon jelenlétére a  $21,1^\circ$   $2\theta$  szögnél található széles csúcs (002) utal (JCPDS Card. No. 41-1487). A vizsgálatok során az is kiderült, hogy a hordozók tartalmaznak titán-dioxidot, anatóz ( $\text{TiO}_2$ ) jelenlétére utaló kristálysíkok  $25,3^\circ$  (101),  $36,9^\circ$  (103),  $37,8^\circ$  (004),  $38,5^\circ$  (112),  $48,0^\circ$  (200),  $53,9^\circ$  (105),  $55,0^\circ$  (211) és  $62,7^\circ$  (204)  $2\theta$  szögeknél jelentek meg a mintáknál (ICDD azonosító 21-1272). Ennek oka, hogy  $\text{TiO}_2$  szemcséket alkalmaznak a cellulózgyöngyök előállításánál [61].

Pásztázó elektronmikroszkóp segítségével vizsgáltam a karbonizált minták felületét (**4.10. és M3. ábrák**). A képek alapján a CCB minták felületén található fém nanorészecskék a nikkel-nitráttal impregnált minta esetén egyenletesebb eloszlást mutatnak a vas-nitráttal impregnált mintákhoz képest.



**4.10. ábra:** SEM felvételek a karbonizált cellulózgyöngy (CCB) katalizátorhordozókról:  
Fe-CCB (A-C), Ni-CCB (D-F) és CCB (G-I)

A Fe-CCB minta felülete gazdagon borított magnetit részecskékkel (**4.10. ábra A-C és M3. ábra A**). A kristallitok aggregálódtak, így a részecskeméret viszonylag nagy ( $7-10\ \mu\text{m}$ ), de



kisebb részecskék is találhatóak a felületen (1-2  $\mu\text{m}$ , 10-40 nm tartományokban). A Ni-CCB minta esetén a vastartalmú változathoz képest homogén a részecskeméret, azonban elvétve, de itt is találhatóak a felületen 10-20 mikrométeres szemcsék (**4.10. ábra E és M3. ábra C**).

Az előzetesen nem impregnált CCB felületén bolyhos, korallszerű felület alakult ki rövid szálakkal, amelyek a cellulóz bomlása során keletkezettek (**4.10. ábra H és I**). Mivel az impregnált mintáknál nem tapasztaltam ilyen felületet, arra következtettem, hogy a jelenlévő fém-nitrátok oxidálják ezeket a képződményeket.

Az EDS spektrumokon a várt elemekre utaló csúcsokat találunk (**M3. ábra B és D**). A Fe-CCB hordozónál Fe, Ti, C és O elemeket detektáltam, valamint egy kisebb csúcs jelzi az alumíniumot is. Ez utóbbi az alumíniumból készült mintatartó miatt látható. A Ti jelenlétének oka, (ahogy az XRD kiértékelésnél is említettem) hogy  $\text{TiO}_2$  szemcséket alkalmaznak a cellulózgyöngyök előállításánál [61]. Az oxigén pedig a titán-dioxid-, valamint a magnetittartalom miatt van jelen a mintában. A Ni-CCB mintánál ugyan ezekre az elemekre utaló csúcsok jelentek meg, csak a Fe helyett természetesen Ni volt detektálható. Egy jóval kisebb csúccsal, de az oxigén ebben a mintában is jelen van, hiszen ebben a mintában is található titán-dioxid.

Az ICP mérések alapján a Ni-CCB nikkeltartalma  $8,4 \pm 0,6$  tömeg %, míg a Fe-CCB mintánál a vastartalom  $5,25 \pm 0,06$  tömeg %-nak adódott.

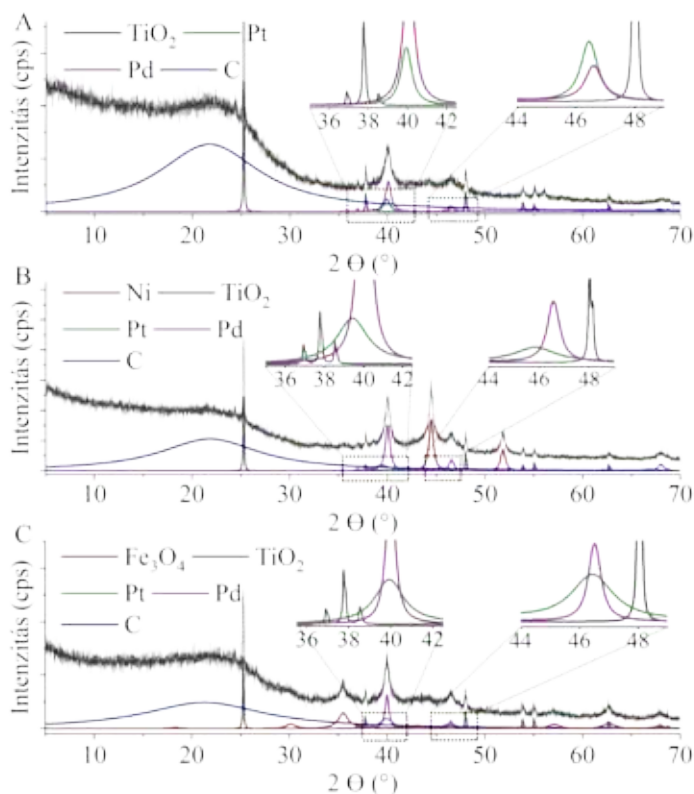
A hordozókkal katalitikus tesztek is végeztem (**M4. ábra**). A CCB minta egyáltalán nem, azonban a két másik impregnált hordozó mutatott katalitikus aktivitást, de viszonylag alacsony konverziót tudtak csak elérni a 3 órás reakcióidő alatt (Fe-CCB 17,7 % és Ni-CCB 42,4 % klorátion átalakulás).

#### **4.3.2. Pd- és Pt-tartalmú karbonizált cellulóz hordozós katalizátorok eredményei**

Az előző fejezetben tárgyalt karbonizált cellulózgyöngyök felületére impregnálással palládiumot, illetve platinát vittem fel. Az így kapott katalizátorok BET fajlagos felülete Pd-Pt/Fe-CCB esetén  $2,6 \text{ m}^2/\text{g}$ -nak, Pd-Pt/CCB katalizátornál  $1,6 \text{ m}^2/\text{g}$ -nak, a Pd-Pt/Ni-CCB mintánál  $115,8 \text{ m}^2/\text{g}$ -nak adódott.

Az XRD mérések eredményei alapján (**4.11. ábra**) a Pd-Pt/CCB minta esetén  $40,1^\circ$  (111),  $46,5^\circ$  (200), és  $68,1^\circ$  (220)  $2\theta$  szögeknél jelentek meg reflexiók, melyek az elemi palládiumra jellemzőek (JCPDS Card. No. 46-1043). Ezen kívül Pt(111) és Pt(200) Millerindexű kristálysíkokra jellemző reflexiók is megjelentek a diffraktogramon  $39,4^\circ$  és  $45,9^\circ$   $2\theta$  szögeknél (JCPDS Card. No. 87-0640). A két nemesfémre jellemző csúcsok a nikkell- és

magnetittartalmú mintákon is láthatók (**4.11. ábra B és C**). Ezen kívül a szénre, elemi nikkelle, magnetitre és titán-dioxidra jellemző reflexiók is megjelentek, ahogyan azt a hordozók jellemzésénél is tapasztaltam.

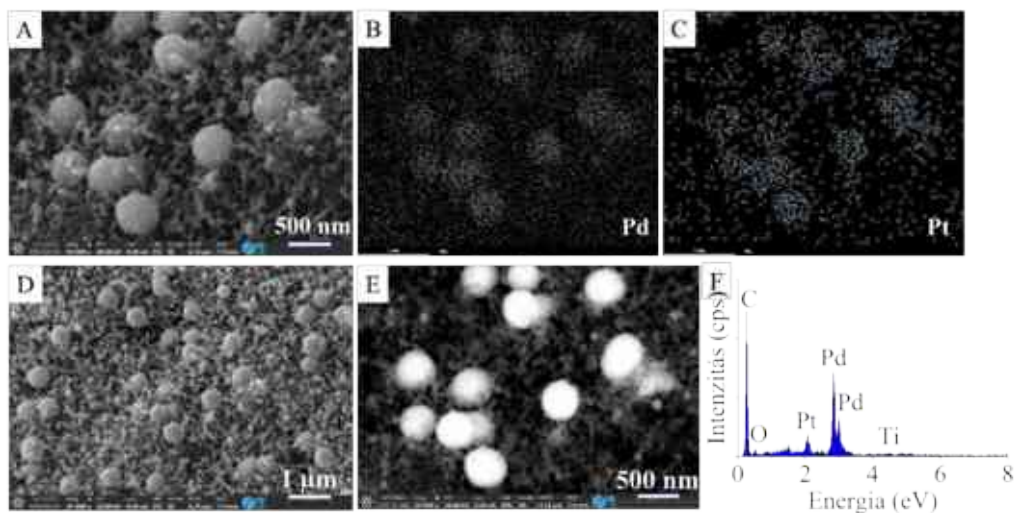


**4.11. ábra:** A karbonizált cellulózgyöngy hordozós (CCB) katalizátorokról készült XRD diffraktogramok: Pd-Pt/CCB (A), Pd-Pt/Ni-CCB (B), és Pd-Pt/Fe-CCB (C)

A Pd- és Pt-tartalmú katalizátorokról is készültek SEM felvételek, EDS vizsgálatok, valamint elem térképek is. A Pd-Pt/CCB mintáról készült felvételeken a rövid szálakba ágyazódva gömbszerű aggregátumok láthatók (**4.12. ábra A, D és E**). A SEM felvételek és az elem térképek alapján az aggregátumokban egyszerre van jelen platina és palládium (**4.12. ábra B és C**). A platina és a palládium jelenlétét az EDS analízis is igazolta, illetve a többi elem is megjelent a spektrumon, amit a hordozók vizsgálatánál is tapasztaltam (**4.12. ábra F**).

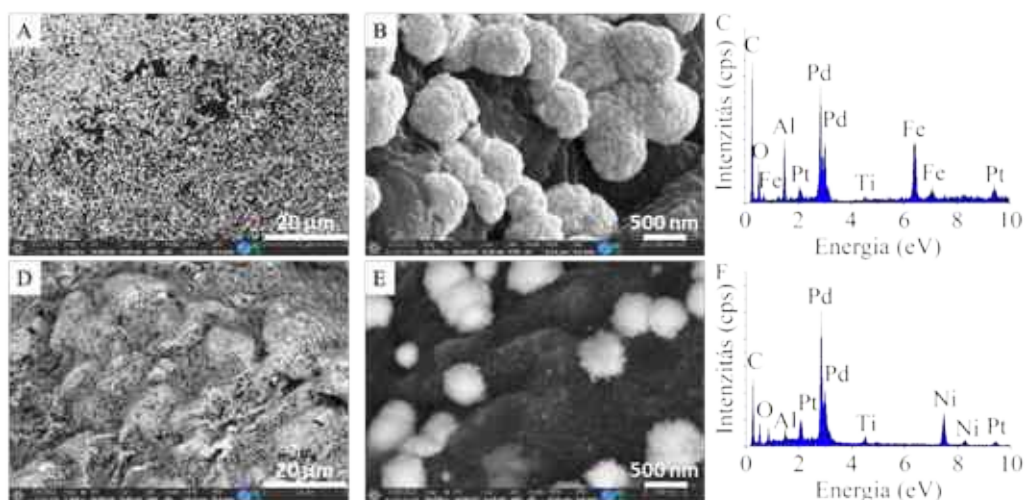
A Pd-Pt/Fe-CCB és Pd-Pt/Ni-CCB katalizátorokra, (ahogy az a hordozókról készült felvételeken is látható volt) már nem jellemző a szál szerkezetű felszín, azonban a nemesfém-aggregátumok ezekben az esetekben is jól láthatók (**4.13. ábra B és E**). Az EDS eredményeknél szintén a várt csúcsok jelentek meg, a Pd, Pt, Fe, Ni elemek a felvitt fém prekursorokból származnak, a Ti és a C a karbonizált cellulóz hordozó miatt van jelen, az Al pedig a mintatartónak köszönhetően jelentkezik a spektrumon.





**4.12. ábra:** SEM felvételek (A, D, E), elemtérképek (Pd-B; Pt-C), és EDS spektrum (F) a Pd-Pt/CCB katalizátorról, illetve a felületén lévő nemesfém-aggregátumokról

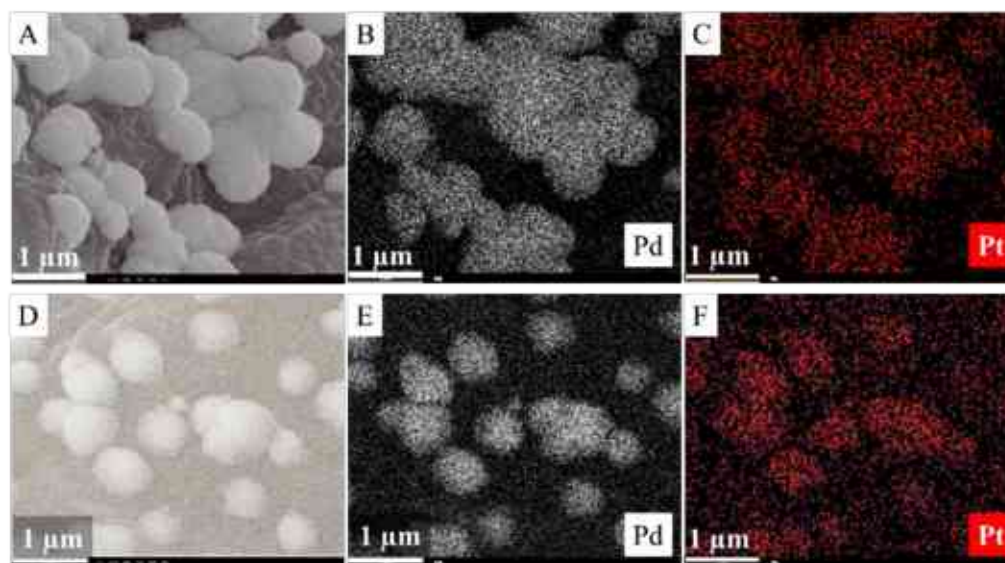
A kisebb nagyítású felvételeken látható (4.13. ábra A és D) hogy a felület elég egyenletesen, sűrűn borított részecskékkel. A nagyobb nagyítású (4.13. ábra B és E) képek alapján az aggregátumok a Pd-Pt/Ni-CCB minta esetén kisebbek, mint a Pd-Pt/Fe-CCB katalizátor esetén. Mindkét esetben észlelhető az is, hogy ezek az aggregátumok apró, 10-20 nm-es nanorészecskékből épülnek fel. Az aggregátumok morfológiájában azonban különbség mutatkozik. A Pd-Pt/Fe-CCB esetén egy sokkal zártabb, sűrűbb aggregátum-szerkezet látható, szögletes részecskékkel, míg a Pd-Pt/Ni-CCB mintánál egy lazább, nyitottabb struktúra figyelhető meg, melyet gömbszerű nanorészecskék alkotnak.



**4.13. ábra:** SEM felvételek és EDS spektrumok a Pd-Pt/Fe-CCB (A-C), valamint a Pd-Pt/Ni-CCB (D-F) katalizátorokról

Az elkészített elemtérképek ezeknél a katalizátoroknál is igazolták (4.14. ábra), hogy az aggregátumok egyszerre tartalmaznak Pd és Pt részecskéket is, ahogyan azt a nem impregnált hordozóval készült katalizátornál (Pd-Pt/CCB) is tapasztalni lehetett.

A Pd-Pt kristályok szerkezeti különbségére magyarázat az lehet, hogy míg a nikkelt elemi, addig a vas oxid formában (magnetit) van jelen a mintákban. Mivel a CCB felületén található magnetit és nikkelt részecskék ideális helyek a kristálynövekedéshez, ezek befolyásolják a gócképződés sebességét és ezáltal a kristályok szerkezetét, amelyek a katalizátorokban a gömb alakú aggregátumokat építik fel.

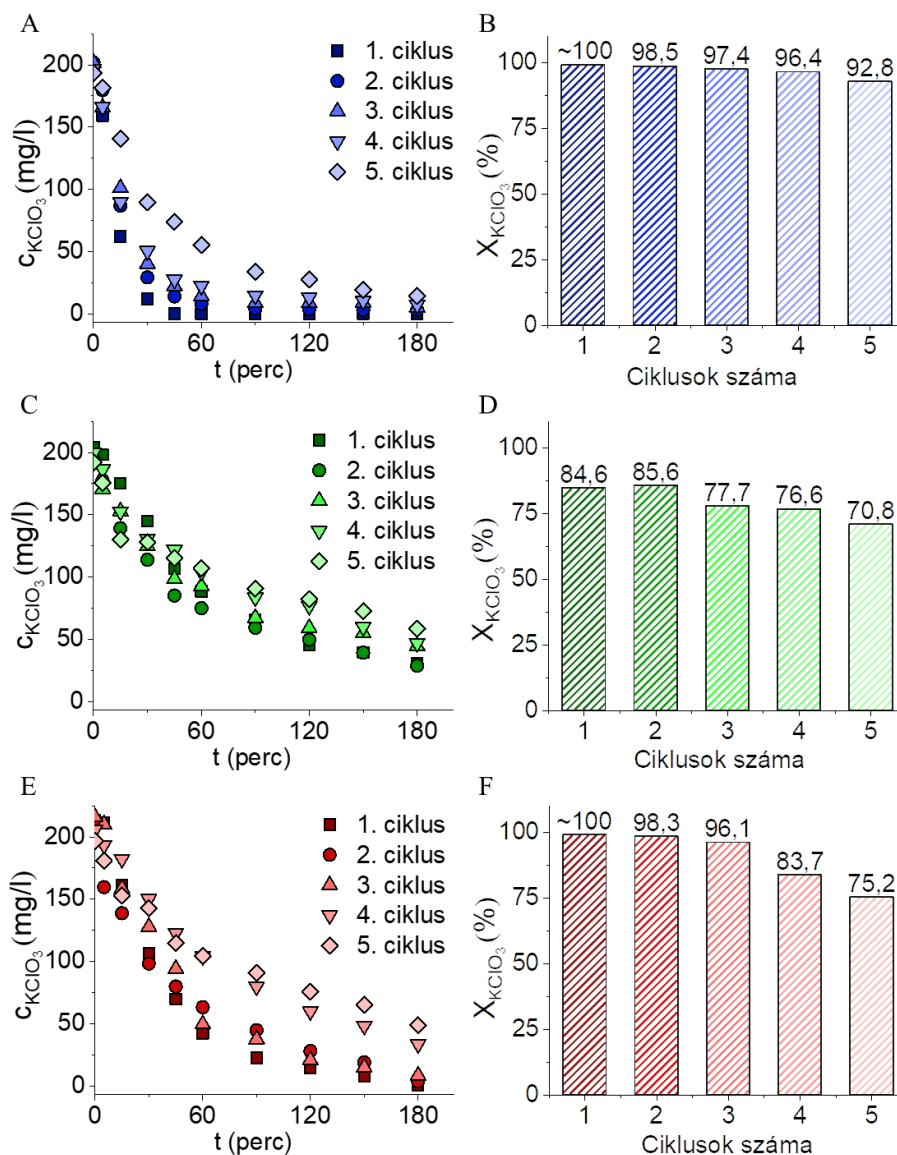


**4.14. ábra:** Elemtérképek a Pd-Pt/Fe-CCB (A, B, C), és Pd-Pt/Ni-CCB (D, E, F) katalizátorokról

A katalizátorokat klorátionok katalitikus hidrogénezésében teszteltem (4.15. ábra). A három, palládiumot és platinát tartalmazó katalizátor első ciklusban elért hidrogénezési eredményeit összevetve a legjobb eredményt a Pd-Pt/Ni-CCB minta érte el, mely használata során a klorátion-koncentráció a kimutatási határ alá csökkent 45 perc alatt. Ugyancsak teljes konverziót eredményezett a Pd-Pt/CCB katalizátor is, azonban itt több idő (3 óra) szükségeltetett a reakcióhoz. A Pd-Pt/Fe-CCB katalizátorral pedig kisebb konverziót sikerült elérni (84,6 %) a 3 órán át figyelemmel kísért hidrogénezés során.

Az első tesztek követően a katalizátorokat újra alkalmaztam hidrogénezésben (minden katalizátort összesen 5 alkalommal) hogy információt nyerjek a stabilitásukról, illetve, hogy mennyire veszítenek aktivitásukból. Az eredmények alapján mindhárom katalizátornál csökkentek az elért konverziók kisebb-nagyobb mértékben. A Pd-Pt/Ni-CCB katalizátor az 5.

ciklust követően is 90 % feletti konverziót ért (4.15. ábra A és B), míg a Pd-Pt/Fe-CCB minta közel 16 %-kal kevesebb klorátiont alakított át az első hidrogénezéshez képest (4.15. ábra C és D). A legnagyobb aktivitáscsökkenés a promotort nem tartalmazó Pd-Pt/CCB katalizátornál jelentkezett, itt körülbelül 24% volt az első és ötödik hidrogénezés között a konverziós értékek közötti különbség (4.15. ábra E és F).



**4.15. ábra:** Klorátion-koncentráció alakulása a hidrogénezési idő függvényében, valamint az egyes ciklusokban elért konverziók a Pd-Pt/Ni-CCB (A, B), Pd-Pt/Fe-CCB (C, D), és Pd-Pt/CCB (E, F) katalizátorok alkalmazása során (paraméterek: 100 ml, 200 mg/l  $\text{KClO}_3$  oldat, 3 óra, 80 °C, 40 ml/perc  $\text{N}_2$ , 100 ml/perc  $\text{H}_2$ , 1 g katalizátor)

A katalizátorok fémtartalmát ICP segítségével állapítottam meg. Az eredmények alapján a Ni-CCB és Fe-CCB hordozó több nemesfémeket kötött meg, a nem impregnált CCB hordozóhoz képest. A Pd-Pt/CCB katalizátor közel 1 tömeg % Pd- és 0,2 tömeg % Pt-tartalommal rendelkezett, míg a nikkel- és vas-prekursorokkal impregnált katalizátorok palládiumtartalma csaknem kétszer nagyobbak, platinatartalma másfélszer nagyobbak adódott. Az ICP-vel kapott pontos eredményeket az értékes jegyek figyelembevételével a **4.3 táblázatban** foglaltam össze.

A fémtartalom mérését elvégeztem a többször használt katalizátorokon is, hogy megvizsgáljam mennyire tartósak a katalizátorok többszöri használat esetén. Az eredmények alapján szignifikáns különbség nem mutatkozott a használat előtti és 5 használat utáni fémtartalom között.

**4.3. táblázat:** A karbonizált cellulózyöngy (CCB) katalizátorok (Pd-Pt/CCB, Pd-Pt/Ni-CCB, és Pd-Pt/Fe-CCB) fémtartalma az ICP eredmények alapján  
(5x jelentése: öt alkalommal használt)

Minta	Ni	Fe	Pd	Pt
	(m/m %)			
Pd-Pt/Ni-CCB	9,0 ± 0,8	-	2,0 ± 0,1	0,29 ± 0,02
Pd-Pt/Ni-CCB 5x	9 ± 1	-	2,0 ± 0,4	0,29 ± 0,06
Pd-Pt/Fe-CCB	-	4,5 ± 0,3	1,7 ± 0,1	0,34 ± 0,02
Pd-Pt/Fe-CCB 5x	-	4,8 ± 0,2	1,72 ± 0,03	0,35 ± 0,01
Pd-Pt/CCB	-	-	0,96 ± 0,07	0,19 ± 0,01
Pd-Pt/CCB 5x	-	-	0,95 ± 0,04	0,18 ± 0,01

A használt katalizátorokról is készültek röntgendiffraktogramok, hogy megvizsgáljam, történt-e változás az egyes fázisok anyagi minőségében. A használat előtti és utáni diffraktogramok összehasonlításához készített ábra a mellékletben található (**M5. ábra**). A Pd-Pt/CCB és Pd-Pt/Fe-CCB katalizátorok esetén az XRD eredményekben nem látható szignifikáns különbség, azonban a Pd-Pt/Ni-CCB esetében a katalitikus tesztek követően változás tapasztalható. Új fázisok, PdO, PtO<sub>2</sub> és NiCO<sub>3</sub> jöttek létre kis mennyiségben a mintákban. Ez valószínűleg annak köszönhető, hogy a nemesfémeket a klorátionok oxidálták. A nikkel-karbonát jelenléte pedig azzal magyarázható, hogy az oxidálódott nikkel reagált a levegőben található szén-dioxiddal a

katalizátor szárítása során. A használt katalizátorokról elektronmikroszkópos képek, illetve újabb EDS vizsgálat is készült (**M6. ábra**). A képek alapján szembevető változást a morfológiában nem tapasztaltam, valamint a kapott spektrumokon nem láttam klórra utaló csúcsokat sem. Ez szintén előnyös, hiszen ez azt jelenti, hogy egy egyszerű desztillált vizes mosás és szárítás elegendő volt ahhoz, hogy (a hidrogénezés során keletkező) kloridion ne maradjon a katalizátor felületén.

#### 4.3.3. *Karbonizált cellulóz alapú minták eredményeinek összefoglalása*

- A BET fajlagos felületmérés eredményeit tekintve a Pd-Pt/Fe-CCB katalizátor 2,6 m<sup>2</sup>/g, a Pd-Pt/CCB minta 1,6 m<sup>2</sup>/g, míg a Pd-Pt/Ni-CCB 115,8 m<sup>2</sup>/g felülettel rendelkezett.
- Az ICP eredmények alapján a promotort tartalmazó hordozók több nemesfém megkötésére voltak képesek.
- Az előállított katalizátorokon nagyobb (500-600 nm) gömbszerű aggregátumok képződtek a felvitt nemesfémekből. Ezeknek, az egyszerre Pd és Pt részecskéket is tartalmazó aggregátumoknak a mérete és morfológiája eltért a hordozó összetételének függvényében.
- Az XRD vizsgálatok rámutattak, hogy míg a nikkelt elemi, addig a vas oxid formában (magnetit) van jelen a mintákban.
- Mivel a CCB felületén található magnetit és nikkelt részecskék ideális helyek a kristálynövekedéshez, ezek befolyásolják a göcképződés sebességét és ezáltal a kristályok szerkezetét. Míg a magnetittartalmú hordozóra felvitt részecskék egy zártabb aggregátumot alkottak, addig a Ni jelenlétében kisebb és nyitottabb szerkezetű struktúra jött létre.
- Bár a promotort nem tartalmazó katalizátor szintén jó eredményt ért el az első ciklusban, az újrahasználati tesztek során kiderült, hogy a promotort tartalmazó minták stabilabbak, kisebb aktivitáscsökkenést mutatnak.
- Az eredmények alapján a legeredményesebb katalizátornak a Pd-Pt/Ni-CCB minta bizonyult, azonban elmondható az is, hogy mindhárom katalizátor ígéretes és alkalmazható klorátion-mentesítésben.
- A CCB katalizátorokkal készült kísérletsorozat eredményeit az International Journal of Molecular Sciences folyóiratban publikáltuk [163].



#### 4.4. Granulált szén nanokompozit hordozós minták eredményei

A karbonizált minták pozitív eredményeire alapozva a katalizátorfejlesztés következő fázisában N-CNT (nitrogén-dópolt szén nanocső) és nátrium-alginát felhasználásával gömbszerű hordozókat hoztam létre a fentebb ismertetett előállítási módszer szerint (3.2 fejezet). Az eredeti, kalciumot tartalmazó előállítási módszer mellett ebben az esetben szintén készítettem nikkell- és vastartalmú mintákat is. Az eredményeket az előző fejezethez hasonlóan két részletben ismertetem, vagyis előbb a hordozók (4.4.1. fejezet) majd a nemesfémeket is tartalmazó katalizátorok (4.4.2. fejezet) jellemzését és katalitikus eredményeit.

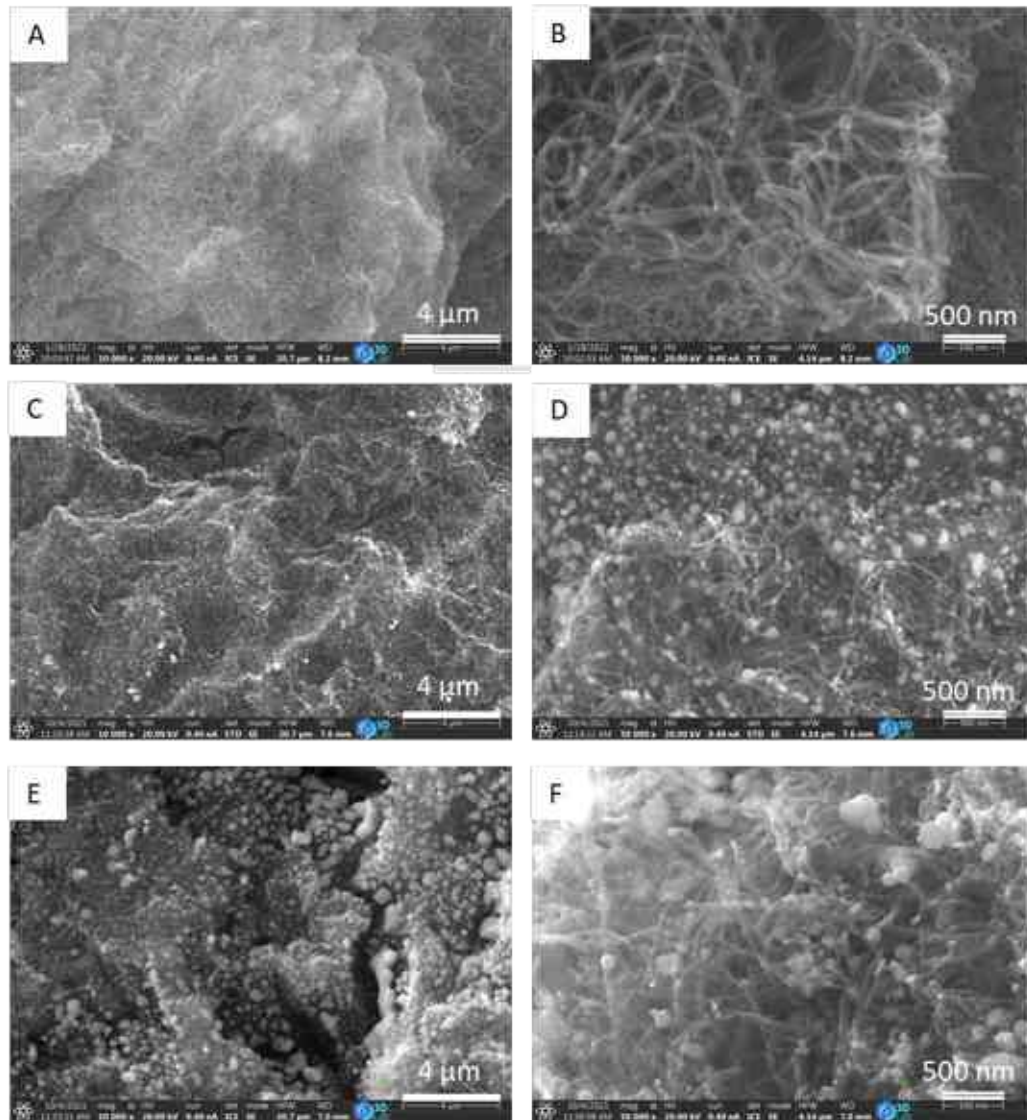
##### 4.4.1. Granulált szén nanokompozit hordozók eredményei

A GCNC mintákat pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam (4.16. ábra). Minden felvételen látható a N-CNT szálak szerkezete, illetve kisebb nagyobb nanorészecskék is megfigyelhetők a képeken.

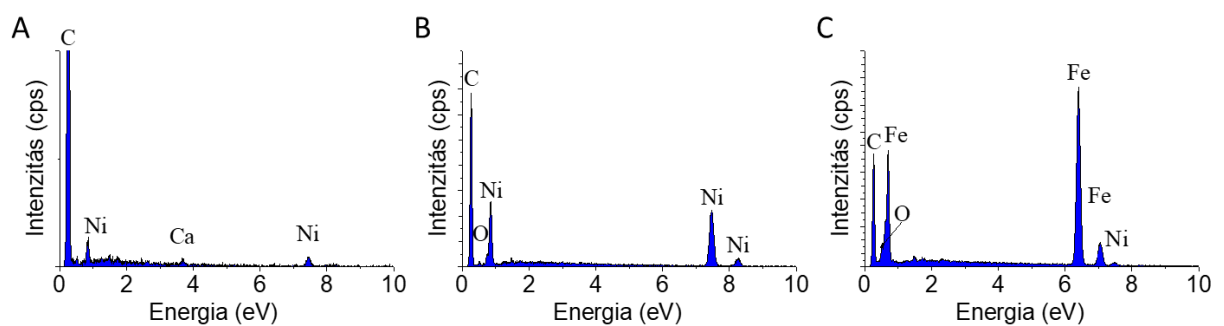
A kalciumot tartalmazó minta felvételein (4.16. ábra A-B) kevés nanorészecske figyelhető meg, mivel itt a karbonizálás előtt sósavas mosást is alkalmaztam, hogy a nátrium-alginátból és a kalcium-kloridból keletkező, szabad szemmel is jól látható só (NaCl) eltávolítsam a minták felületéről. Így ezen minta esetén csak minimális Ca és Ni maradt a felületen, amit a kisebb intenzitású csúcsok is jeleznek az EDS spektrumon (4.17 ábra A).

A Ni-GCNC minta esetén (4. 16. ábra C-D) már jóval több Ni nanorészecske látható, melyek első ránézésre viszonylag monodiszperz részecskeeloszlást mutatnak, csak néhány nagyobb aggregátumot lehet találni a képen. A nagyobb nagyítású felvételen azonban láthatóvá válnak még kisebb átmérőjű részecskék is. A vastartalmú minták (4.16. ábra E-F) felvételei alapján a vas (és nikkell) részecskék heterodiszperz eloszlást mutatnak, gyakoribbak a nagyobb aggregátumok, szélesebb skálán mozog a részecskék mérete.

Minden minta EDS spektrumán (4.17. ábra) megjelennek Ni-re utaló csúcsok. Ez annak köszönhető, hogy a szén nanocsövek előállítása során használt katalizátor Ni-tartalmú, és ugyan a tisztítási folyamat során nagy részét sikerül eltávolítani, a szénrétegek között „bezárt” részecskék az N-CNT-ben maradnak, ezért található a Ca- és Fe- mintákban is nikkell. A szénre utaló csúcsok részben a szén nanocsövekből, részben pedig az alginát poliszacharid karbonizációja során kialakult szénből származnak.



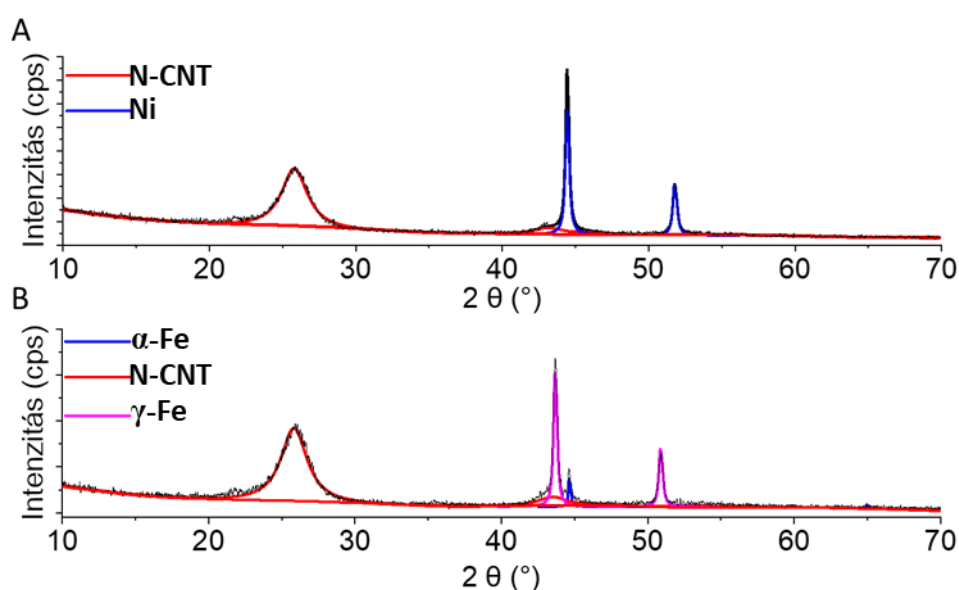
**4.16. ábra:** Elektronmikroszkópos felvételek a három granulált szén nanokompozit (GCNC) katalizátorhordozóról: GCNC (A-B), Ni-GCNC (C-D) és Fe-GCNC (E-F)



**4.17. ábra:** EDS spektrumok a granulált szén nanokompozit (GCNC) hordozóról: GCNC (A), Ni-GCNC (B), Fe-GCNC (C)

Röntgendiffrakciós vizsgálatnak vettem alá a hordozókat, hogy meghatározzam milyen fázisok találhatók a nikkel- és vastartalmú mintákban. A Ni-GCNC diffraktogramján a  $44,4^\circ$  és  $51,8^\circ$   $2\theta$  szögnél megjelenő csúcsok a fémes nikkel fázisra jellemzőek melyek az (111) és (200) Miller indexű reflexiók (PDF 04-0850) (**4.18. ábra A**). A  $25,8^\circ$  (002) és  $43,1^\circ$  ( $100$ )  $2\theta$  szögnél lévő reflexiók a szénre utalnak (PDF 75-1621).

A Fe-GCNC minta diffraktogramján (**4.18. ábra B**) a  $43,7^\circ$  és  $50,9^\circ$   $2\theta$  szögnél az  $\alpha$ -Fe fázishoz tartozó (111) és (200) Miller indexű reflexiók láthatók (PDF 06-0696). A gélek karbonizálását követően kialakult  $\gamma$ -Fe fázis is, amire a  $44,6^\circ$   $2\theta$  szögnél (110) megjelenő reflexió utal.



**4.18. ábra:** XRD diffraktogramok a granulált szén nanokompozit (GCNC) katalizátorhordozókról: Ni-GCNC (A) és Fe-GCNC (B)

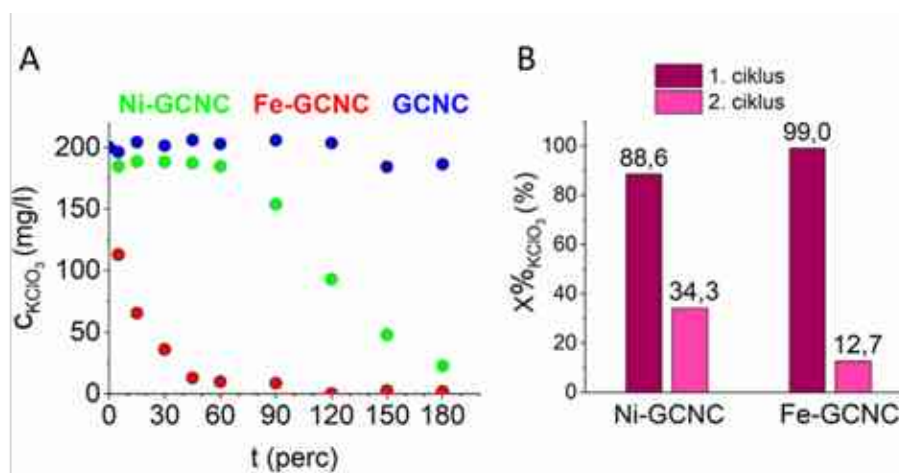
A minták fémtartalmát ICP segítségével vizsgáltam (**4.4. táblázat**). A Ni-GCNC és Fe-GCNC mintáknál elég jelentős nikkel, illetve vastartalom volt mérhető, előbbi csaknem 30 tömeg %-ban, utóbbi közel 18 tömeg %-ban tartalmazta azt a fémet, amely sójának oldatába az alginát-N-CNT szuszpenzió csepegtetése történt. Ehhez képest a Ca-tartalmú mintában csupán kicsivel több mint 2,5% Ca volt mérhető, a már korábban említett sósavas mosásnak köszönhetően. Ahogy az EDS eredményeknél már említettem, Ni minden mintában kimutatható, hiszen a szén nanocső szintetizálásához Ni-alapú katalizátort alkalmaztam.



**4.4. táblázat:** A granulált szén nanokompozit (GCNC) hordozók fémtartalma az ICP mérések alapján

Minta	Ca	Fe (m/m %)	Ni
GCNC	2,7 ± 0,2		3,9 ± 0,2
GCNC 1x	0,92 ± 0,01		4,1 ± 0,1
Ni-GCNC			29,0 ± 0,5
Ni-GCNC 2x			22,3 ± 0,9
Fe-GCNC		17,7 ± 0,4	3,2 ± 0,1
Fe-GCNC 2x		14 ± 1	3,3 ± 0,4

A katalizátorhordozókat kipróbáltam klorátionok hidrogénezésében. A GCNC, Ni-GCNC és Fe-GCNC katalizátorhordozókkal végzett mérések eredményei a **4.19. ábrán** láthatók. Az átmeneti fémmentes katalizátorhordozó (GCNC) a várakozásoknak megfelelően nem mutatott jelentős katalitikus aktivitást a hidrogénezés során (**4.19. ábra A**). A nikkelt és vasat tartalmazó minták alkalmazása során azonban jelentős aktivitást mértem. A klorátion-koncentráció csökkenése a Fe-GCNC hordozó esetében volt a leggyorsabb, két óra elteltével a klorátionok teljes mennyisége átalakult.



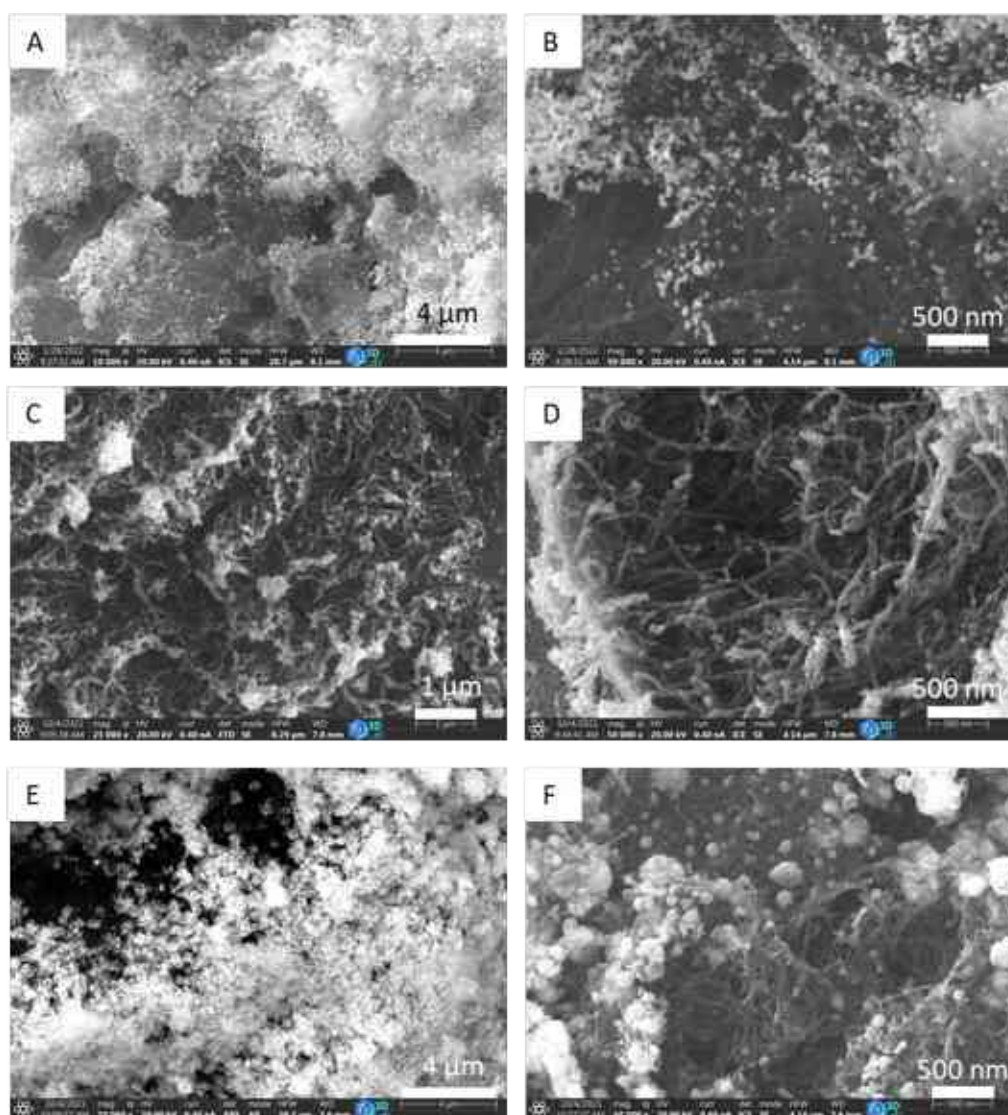
**4.19. ábra:** Klorátion hidrogénezési eredmények a GCNC, Ni-GCNC és Fe-GCNC katalizátorhordozók alkalmazása során (paraméterek: 100 ml, 200 mg/l KClO<sub>3</sub> oldat, 3 óra, 80 °C, 40 ml/perc N<sub>2</sub>, 100 ml/perc H<sub>2</sub>, 1 g katalizátor)

A katalitikus vizsgálatok során aktívnak bizonyult két katalizátort újra felhasználtam. A Ni-GCNC és Fe-GCNC katalizátorokat desztillált vízzel mostam, szárítottam és újra alkalmaztam

hidrogénezésben. A klorátion-konverziók jelentősen csökkentek mindkét hordozó esetében a 2. ciklus során (4.19. ábra B). Az ICP eredmények alapján (4.4. táblázat 4. és 6. sor), továbbá a katalitikus mérések után kapott csökkentett klorátion-koncentrációjú oldatok szemrevételezése során is tapasztalható volt, hogy hordozók felületéről a nikkelt és vastartalom egy jelentős része távozott. Ebből arra a következtetésre jutottam, hogy ezen hordozóelőállítási módszerrel nem sikerült megfelelő fém-szén adszorpciós kölcsönhatást kialakítani.

#### 4.4.2. Pd- és Pt-tartalmú granulált szén nanokompozit katalizátorok eredményei

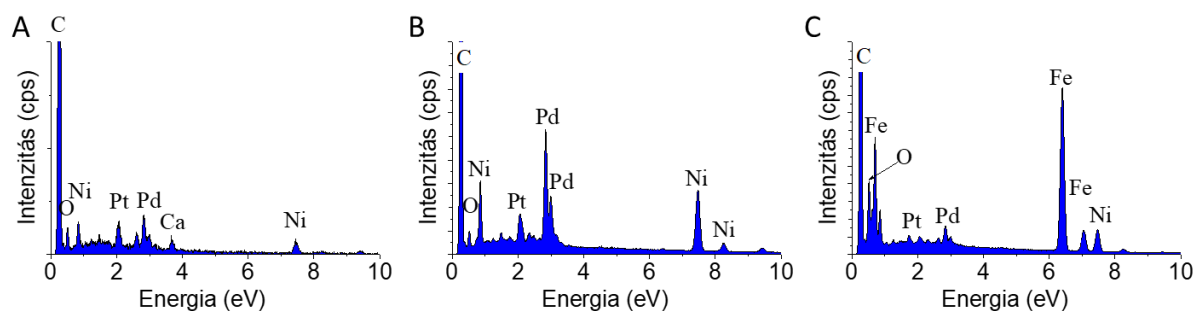
Az elkészült nemesfémeket tartalmazó katalizátorokat is különböző vizsgálatoknak vettem alá (SEM, EDS, XRD, ICP). A nemesfém-tartalmú katalizátorok SEM felvételein is számos nanorészecske látható (4.20. ábra).



4.20. ábra: Elektronmikroszkópos felvételek a három granulált szén nanokompozit alapú (GCNC) katalizátorról: Pd-Pt/GCNC (A-B), Pd-Pt/Ni-GCNC (C-D) és Pd-Pt/Fe-GCNC (E-F)

A Pd-Pt/GCNC, Pd-Pt/Ni-GCNC és Pd-Pt/Fe-GCNC képeit összehasonlítva szembetűnő, hogy a két első esetben nem képződtek akkora aggregátumok, mint a vastartalmú minta esetében. Az elem térképek segítségével az is láthatóvá vált, hogy a Pd-Pt/Ni-GCNC (M7. ábra A) mintánál a palládium esetében látható néhány részecske-csoportosulás, a Pd-Pt/Fe-GCNC (M7. ábra B) mintánál viszont egyértelműen a vasatomokból jöttek létre a nagy aggregátumok. A mérések alapján azonban a többi fém viszonylag egyenletesen oszlik el a hordozó felületén.

Az EDS spektrumok a várt elemek jelenlétét mutatják minden esetben (4.21. ábra). Az egyes spektrumokon megjelentek a két nemesfémre, a palládiumra és platínára utaló csúcsok is. Ami még szembetűnő, hogy a hordozók eredményeihez képest nőtt az oxigéncsúcsok intenzitása mindhárom esetben. Ez a jelenség a szén vagy a vasrészecskék oxidációjával magyarázható, amit XRD mérések segítségével tovább vizsgáltam.



**4.21. ábra:** EDS spektrumok a nemesfémtartalmú granulált szén nanokompozit hordozós (GCNC) katalizátorokról: Pd-Pt/GCNC (A), Pd-Pt/Ni-GCNC (B), Pd-Pt/Fe-GCNC (C)

A fajlagos felületmérések alapján a három katalizátor közül a Pd-Pt/Fe-GCNC katalizátor rendelkezik a legkisebb fajlagos felülettel ( $133,0 \text{ m}^2/\text{g}$ ), a Pd-Pt/GCNC ( $148,1 \text{ m}^2/\text{g}$ ) és a Pd-Pt/Ni-GCNC ( $149,6 \text{ m}^2/\text{g}$ ) pedig körülbelül azonos nagyságú.

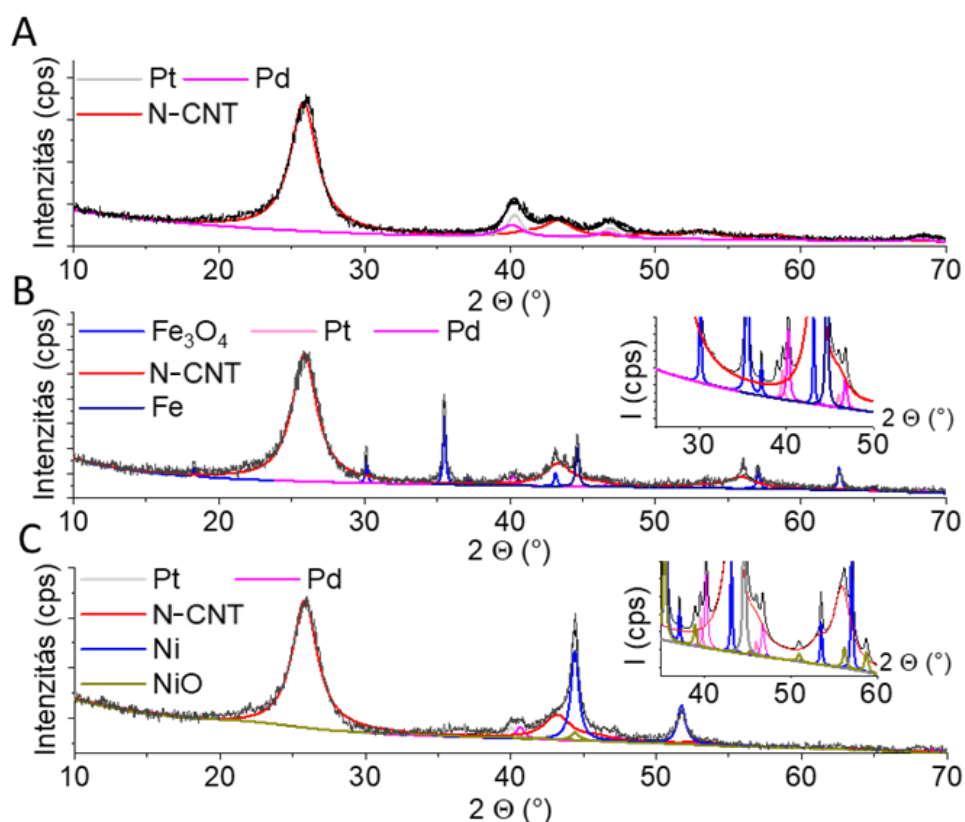
A Pd-Pt/GCNC katalizátor diffraktogramján a palládium reflexióit  $40,1^\circ$  (111) és  $46,8^\circ$  (200)  $2\theta$  szögnél azonosítottam (4.22. ábra A) (PDF 046-1043). Az elemi platina  $40,3^\circ$  (111) és  $46,0^\circ$  (200)  $2\theta$  szögnél eredményezett reflexiócsúcsokat (PDF 04-0802).

A Pd-Pt/Fe-GCNC katalizátor diffraktogramján (4.22. ábra B) a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -re jellemző reflexiók jelentek meg  $18,4^\circ$  (111),  $30,1^\circ$  (220),  $35,5^\circ$  (311),  $43,1^\circ$  (400),  $53,4^\circ$  (422),  $57,1^\circ$  (511) és  $62,6^\circ$  (440)  $2\theta$  szögeknél (PDF 89-0691). Emellett elemi vasra jellemző reflexió is megjelent  $44,6^\circ$  (110)  $2\theta$  szögnél (PDF 06-0696). A palládium és a platina (111) és (200) reflexiója  $40,3^\circ$

és  $46,7^\circ$ , valamint  $40,1^\circ$  és  $46,0^\circ$   $2\Theta$  szögnél található (PDF 46-1043 és PDF 04-0802). A szén reflexiói  $25,8^\circ$  (002) és  $43,1^\circ$  (100)  $2\Theta$  szögnél láthatók (PDF 75-1621).

A Pd-Pt/Ni-GCNC katalizátor esetében az elemi nikkelt mellett nikkelt-oxid is képződött (**4.22. ábra C**). A nikkelt jellegzetes reflexiói  $44,4^\circ$  (111) és  $51,7^\circ$  (200)  $2\Theta$  szögnél észlelhetők (PDF 04-0850). A NiO fázis csúcsai  $37,2^\circ$  (111) és  $43,3^\circ$  (200)  $2\Theta$  szögnél található (PDF 47-1049). A palládium és a platina elemi formában van jelen a mintában.

Az eredmények alapján a redukív kezelés hidrogén atmoszférában  $400^\circ\text{C}$ -on elegendő volt ahhoz, hogy a palládium és platina nanorészecskék elemi formába alakuljanak. A redukív atmoszféra ellenére azonban a palládium nitrát sójának bomlása során nitrogén-oxidok keletkeztek, amelyek oxidálhatták az elemi nikkelt és vas nanorészecskéket oxidokká. A  $400^\circ\text{C}$ -on végzett redukciós lépés nem volt elegendő ahhoz, hogy az összes NiO és  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  részecske elemi formába redukálódjon [164].



**4.22. ábra:** XRD diffraktogramok a granulált szén nanokompozit (GCNC) katalizátorokról: Pd-Pt/GCNC (A), Pd-Pt/Fe-GCNC és Pd-Pt/Ni-GCNC (C)

Az ICP eredmények alapján a minták palládiumtartalma 2,7-3,6 tömeg % körül mozog, a platinatartalma pedig 0,4-0,45 tömeg %. A vas-, kalcium- és nikkeltartalom a hordozóknál mért értékekhez hasonlóak.

**4.5. táblázat:** A granulált szén nanokompozit (GCNC) katalizátorok fémtartalma az ICP mérések alapján (5x jelentése: ötször használt)

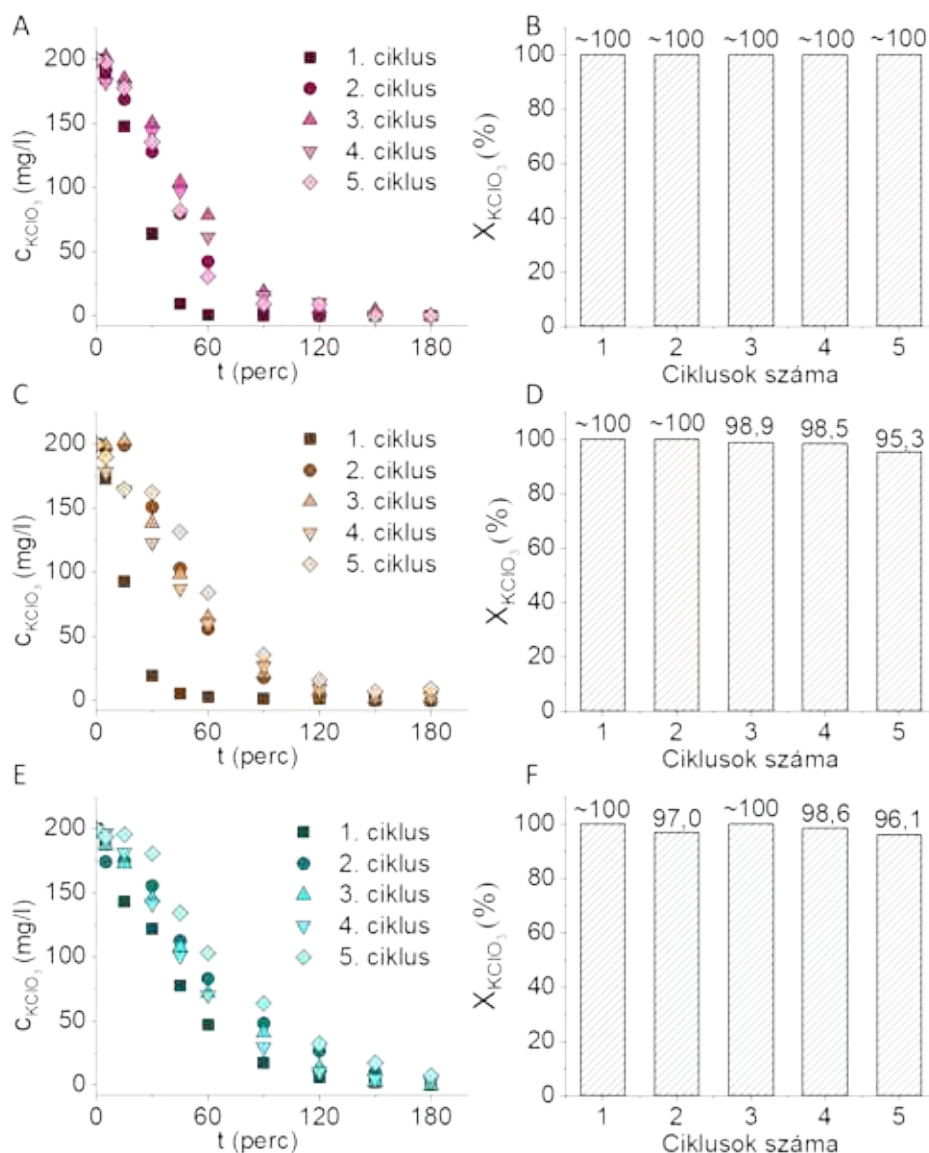
Minta	Ca	Fe	Ni (m/m %)	Pd	Pt
Pd-Pt/GCNC	2,0 ± 0,2		3,4 ± 0,1	3,6 ± 0,1	0,40 ± 0,05
Pd-Pt/GCNC 5x	0,24 ± 0,01		3,2 ± 0,2	3,5 ± 0,2	0,42 ± 0,02
Pd-Pt/Ni-GCNC			21,1 ± 0,6	2,7 ± 0,4	0,45 ± 0,01
Pd-Pt/Ni-GCNC 5x			12,7 ± 0,9	1,4 ± 0,1	0,15 ± 0,01
Pd-Pt/Fe-GCNC		18,9 ± 0,9	3,7 ± 0,3	3,1 ± 0,2	0,41 ± 0,02
Pd-Pt/Fe-GCNC 5x		9,2 ± 0,9	3,2 ± 0,1	1,6 ± 0,2	0,20 ± 0,02

A nemesfémtartalmú katalizátorok hidrogénezési eredményei a **4.23. ábrán** láthatók. Egymás után 5 ciklusban teszteltem a katalizátorokat, mely ciklusok között - akárcsak az előző kísérleteim során - desztillált vizes mosást és szárítást alkalmaztam.

A Pd-Pt/Ni-GCNC katalizátor (**4.23. ábra A és B**) mind az 5 ciklusban elérte a teljes konverziót, de fontos megjegyezni, hogy míg az 1. ciklusban ezt már 60 perc alatt sikerült elérni az alkalmazásával, addig az 5. ciklusban már közel 150 perc szükségeltetett ehhez a teljesítményhez.

A Pd-Pt/Fe-GCNC katalizátor (**4.23 ábra C és D**) kezdetben hasonló eredményeket mutatott, mint a nikkeles párja, itt azonban már a 3. ciklusnál elkezdett minimálisan csökkenni a 3 óra letelte után számított konverzió, a 4. ciklusnál 98,5 %-os, az 5. ciklusnál 95,3 %-os klorátion átalakulást mértem.

Az Pd-Pt/GCNC minta (**4.23. ábra E és F**) hullámzóbb teljesítményt mutatott, az 5 ciklusból 2 alkalommal sikerült teljes konverziót elérni ezen katalizátor használatával, az 1. és 3. ciklusban, és ehhez mindkét alkalommal 180 perc szükségeltetett. A 2. ciklusban 97,0 %, a 4. ciklusban 98,6 % és az utolsó mérésnél 96,1 % konverziót ért el.



**4.23. ábra:** Klorátion-koncentráció alakulása a hidrogénezési idő függvényében, valamint az egyes ciklusokban elért konverziók Pd-Pt/Ni-GCNC (A-B), Pd-Pt/Fe-GCNC (C-D) és Pd-Pt/GCNC (E-F) katalizátorok alkalmazása során (paraméterek: 100 ml, 200 mg/l  $\text{KClO}_3$  oldat, 3 óra, 80 °C, 40 ml/perc  $\text{N}_2$ , 100 ml/perc  $\text{H}_2$ , 1 g katalizátor)



#### 4.4.3. Granulált szén nanokompozit hordozós minták eredményeinek összefoglalása

- Az elektronmikroszkópos felvételek segítségével jól láthatóvá vált a minták szálás, szén nanocsöves felülete. A hordozók és a katalizátorok esetében is a vastartalmú minták felületén képződtek nagyobb aggregátumok, ami a Ni-GCNC minta esetén kevésbé, a GCNC minta esetén pedig egyáltalán nem volt jellemző.
- Az XRD vizsgálatok alapján a hordozókban elemi vas, illetve nikkelt volt megtalálható, azonban a nemesfémeket tartalmazó katalizátoroknál ezen fázisok egy része oxidálódott és vas-oxid, valamint nikkelt-oxid is megjelent a mintákban.
- Az ICP eredmények alapján a Na-algináttal történt gélesítés során jelentős mértékű Ni vagy Fe épült be a mintákba (Fe-GCNC 17,7 tömeg % Fe, Ni-GCNC 29,0 tömeg % Ni (az N-CNT Ni-tartalmával együtt)). A nemesfémekkel impregnált mintáknál a palládiumtartalom 2,7-3,6 tömeg % körül mozgott, a platinatartalom pedig 0,4-0,45 tömeg %.
- A katalizátorok fajlagos felülete a BET eredmények alapján 130-150 m<sup>2</sup>/g.
- A katalitikus klorácion hidrogénezés során először a hordozókat teszteltem, amelyek várakozáson felüli aktivitást mutattak. Különösen érdekes a Fe-GCNC magas aktivitása, mivel korábbi méréseim során a csak vasat tartalmazó mintáknál egyáltalán nem tapasztaltam katalitikus aktivitást. A 2. ciklusban ennek az aktivitásnak a nagy részét el is veszítették a hordozók, a fémtartalom-csökkenésnek köszönhetően.
- A palládiumot és platinát tartalmazó mintáknál mindhárom esetben (Pd-Pt/Ni-GCNC, Pd-Pt/Fe-GCNC és Pd-Pt/GCNC) sikerült elérni teljes konverziót 180 perc alatt, azonban a Ni- és Fe-tartalmú minták aktívabbnak bizonyultak, gyorsabban elérték a maximális értéket.
- Az összesen 5 ciklusban tesztelt katalizátorok minimális mértékű aktivitáscsökkenést mutattak az újra használásuk során, azonban drasztikus fémtartalom-csökkenést tapasztaltam. Ennek fő oka a rendelkezésre álló felülethez képesti magas vas- illetve nikkelt tartalom lehet. A keletkezett nagyobb aggregátumok könnyebben lemosódnak a felületről, melyekkel együtt távoznak az aggregátumokra adszorbeált nemesfém részecskék is. Megfigyelhető, hogy a Pd-Pt/GCNC minta esetén, mely csak a nanocsövekből származtatható mennyiségű nikkelt tartalmazza, nem jelentkezik nemesfém-tartalom-csökkenés.
- A GCNC katalizátorokkal készült kísérletsorozat eredményeit szerzőtársaimmal az International Journal of Molecular Sciences folyóiratban publikáltuk [165].

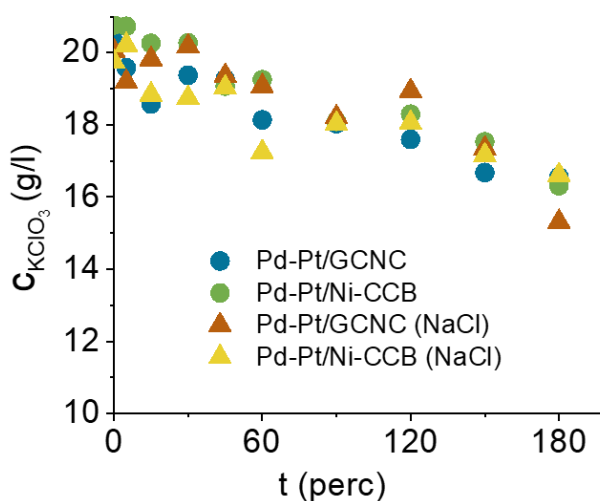


#### 4.5. Katalitikus eredmények emelt kálium-klorát koncentrációval

A Pd-Pt/GCNC és a Pd-Pt/Ni-CCB olyan katalizátorok, amelyek magas konverziót értek el a katalitikus tesztek során és az ICP eredmények alapján fémtartalom-csökkenés sem jelentkezett többszöri használatuk után sem, ezért a további kísérleteket ezzel a két típussal végeztem el.

Két-két további kísérletben használtam a katalizátorokat, mely során emelt kálium-klorát (korábbi 0,2 g/l helyett 20 g/l) koncentrációjú oldat hidrogénezését követtem nyomon, valamint elvégeztem a kísérleteket 200 g/l nátrium-klorid jelenlétében is. (A membráncellás klór-alkáli elektrolízis során a klorátió-mentesítésre váró híg sólében hasonló koncentráció-körülmények adóttak.)

A katalitikus hidrogénezés eredményei a **4.24. ábrán** láthatók. Mindkét katalizátor mindkét kísérletben katalitikusan aktív volt, és nem tapasztalható szignifikáns eltérés a NaCl jelenlétében és jelenléte nélkül végzett kísérletek között. A 4 kísérlet egymáshoz nagyon közeli konverziós eredményeket hozott. A Pd-Pt/GCNC katalizátor 17,2 %-át alakította át a klorátióknak, NaCl jelenlétében pedig 23,4 %-át a háromórás kísérlet alatt. A Pd-Pt/Ni-CCB katalizátor alkalmazásakor 18,46 %, nátrium-klorid jelenlétében pedig 17,0 % klorátió alakult át.



**4.24. ábra:** Kálium-klorát koncentrációjának változása az idő függvényében Pd-Pt/GCNC és Pd-Pt/Ni-CCB katalizátorok alkalmazása során só hozzáadása nélkül, valamint 200 g/l NaCl jelenlétében (paraméterek: 100 ml, 20 g/l  $\text{KClO}_3$  oldat, 3 óra, 80 °C, 40 ml/perc  $\text{N}_2$ , 100 ml/perc  $\text{H}_2$ , 1 g katalizátor)

A kísérleteket követően megvizsgáltam a használt katalizátorok fémtartalmát is, történt-e fémvesztés a magasabb koncentrációjú, illetve só-t is tartalmazó reakcióelegyek hatására (**4.6. táblázat**). Az eredmények alapján, a szórásokat is figyelembe véve, jelentős változás nem történt a fémtartalomban.

**4.6. táblázat:** A katalizátorok fémtartalma az ICP mérések alapján az emelt klorátion-koncentrációjú és NaCl-t is tartalmazó oldatok katalitikus hidrogénezése előtt és után (1x)

Minta	Ni	Pd	Pt
		(m/m %)	
Pd-Pt/Ni-CCB	$6,9 \pm 0,8$	$2,3 \pm 0,3$	$0,27 \pm 0,02$
Pd-Pt/Ni-CCB 1x	$6,31 \pm 0,04$	$1,9 \pm 0,1$	$0,24 \pm 0,01$
Pd-Pt/Ni-CCB 1x (NaCl)	$8 \pm 2$	$2,0 \pm 0,1$	$0,24 \pm 0,01$
Pd-Pt/GCNC	$3,4 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,1$	$0,40 \pm 0,05$
Pd-Pt/GCNC 1x	$3,4 \pm 0,4$	$3,6 \pm 0,2$	$0,44 \pm 0,02$
Pd-Pt/GCNC 1x (NaCl)	$3,5 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,9$	$0,40 \pm 0,08$

## 5. Összefoglalás

Kutatásomat előkísérletekkel kezdtem, amelyek során kereskedelmi forgalomban kapható katalizátorokat vizsgáltam és alkalmaztam klorátionok katalitikus hidrogénezésében. Ezekből az előkísérletekből kiderült, hogy bár a vizsgált porkatalizátorok magas (10 tömeg %) nemesfém-tartalmuknak köszönhetően aktívak katalitikus klorátion-mentesítésben, azonban a vizsgált időtartam alatt nem sikerült teljes konverziót elérni és az egymást követő ciklusokban is jelentősen csökkent az aktivitásuk.

Ezt követően három típusba sorolható, összesen 7 különböző hordozót, illetve ezek felhasználásával 13 katalizátort készítettem és karakterizáltam. Az újonnan előállított katalizátorok legfontosabb tulajdonságait az **5.1. táblázat**ban foglaltam össze.

**5.1. táblázat:** Az általam előállított katalizátorok és legfontosabb jellemzőik (zöld: cellulózgyöngy-alapú (CB), kék: karbonizált cellulóz-hordozós (CCB) és narancs: granulált szén nanokompozit (GCNC) hordozók; katalízis paraméterei: 100 ml, 200 mg/l  $\text{KClO}_3$  oldat, 3 óra, 80 °C, 40 ml/perc  $\text{N}_2$ , 100 ml/perc  $\text{H}_2$ , 1 g katalizátor)

Név	Hordozó	Aktív fázis	Promotor	Max. konverzió (%)	Max. konverzióhoz szükséges idő (perc)	Fém-tartalom ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		Fajlagos felület ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
						Pd	Pt	
Pd/CB	CB	Pd	-	26,0	180	0,67	-	< 1
Pd(Cl)/CB	CB	Pd	-	29,5	180	0,86	-	< 1
Pt/CB	CB	Pt	-	24,5	180	-	2,69	< 1
Pd-Pt/CB	CB	Pd, Pt	-	72,5	180	0,31	0,03	< 1
Pt-Pd/CB	CB	Pd, Pt	-	76,0	180	0,09	0,56	< 1
Pd-Pt/CB-Fe	CB	Pd, Pt	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	92,5	180	0,43	0,05	< 1
Pt-Pd/CB-Fe	CB	Pd, Pt	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	85,0	180	0,07	0,38	< 1
Pd-Pt/Fe-CCB	Fe-CCB	Pd, Pt	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	84,6	180	1,71	0,34	2,6
Pd-Pt/CCB	CCB	Pd, Pt	-	-100	180	0,96	0,19	1,6
Pd-Pt/Ni-CCB	Ni-CCB	Pd, Pt	Ni	-100	45	2,03	0,29	115,8
Pd-Pt/GCNC	GCNC	Pd, Pt	-	-100	180	3,60	0,40	148,1
Pd-Pt/Ni-GCNC	Ni-GCNC	Pd, Pt	Ni	-100	60	2,68	0,45	149,6
Pd-Pt/Fe-GCNC	Fe-GCNC	Pd, Pt	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	-100	60	3,14	0,41	133,0

A karbonizálás nélkül készült cellulóz hordozós (CB) katalizátorokat összevetve a karbonizált cellulóz hordozós (CCB) változatokkal fajlagos felület, valamint fém-tartalom tekintetében. Azt találtam, hogy előbbieket fajlagos felülete rendkívül kicsi (<1  $\text{m}^2/\text{g}$ ), míg a CCB alapú, nikkelt is tartalmazó katalizátor BET fajlagos felülete már ~116  $\text{m}^2/\text{g}$ . A kis felületnek is köszönhető, hogy a CB alapú katalizátorok rendkívül kevés nemesfémeket kötöttek meg az impregnációs nemesfémfelvitel során (a megkötött Pd és Pt együtt sem érte el a 0,6 tömeg %-ot). Ugyan egyes CB katalizátorok így is jónak mondható eredményeket értek el katalízisben (92 % klorátion konverzió), főleg, ha nemesfém-tartalomra viszonyítunk, azonban egy sokkal aggasztóbb jelenséget,

nagymértékű fémtartalom-csökkenést tapasztaltam a többszöri felhasználás során (**5.2. táblázat**). A hordozók karbonizálását követően, a nagyobb fajlagos felületnek köszönhetően nagyobb százalékban kötődtek meg a nemesfémek is a felületen (1-2 tömeg % Pd és 0,2-0,35 tömeg % Pt), valamint a CCB alapú katalizátoroknál az ICP-OES eredmények alapján már nem észlelhető fémvesztési probléma többszöri használatkor. Az eredményekből arra következtettem, hogy a CCB hordozós mintákban sikerült erősebb hordozó-aktív fém kölcsönhatást kialakítani.

**5.2. táblázat:** Az általam előállított katalizátorok és legfontosabb jellemzőik használat előtt és az 5. ciklus után (zöld: cellulózgyöngy-alapú (CB), kék: karbonizált cellulóz-hordozós (CCB) és narancs: granulált szén nanokompozit (GCNC) hordozók; katalízis paraméterei: 100 ml, 200 mg/l KClO<sub>3</sub> oldat, 3 óra, 80 °C, 40 ml/perc N<sub>2</sub>, 100 ml/perc H<sub>2</sub>, 1 g katalizátor)

Név	Ciklus	Max. konverzió (%)	Max. konverzióhoz szükséges idő (perc)	Fém tartalom (m/m %)			
				Pd	Pt	Fe	Ni
Pd-Pt/CB-Fe	1.	92,5	180	0,43	0,05	1,01	-
	5.	75,1	180	0,26	0,02	0,31	-
Pd-Pt/Fe-CCB	1.	84,6	180	1,71	0,34	4,54	-
	5.	70,8	180	0,72	0,35	4,84	-
Pd-Pt/CCB	1.	-100	180	0,96	0,19	-	-
	5.	75,2	180	0,95	0,18	-	-
Pd-Pt/Ni-CCB	1.	-100	45	2,03	0,29	-	8,97
	5.	92,8	180	2,06	0,29	-	8,85
Pd-Pt/GCNC	1.	-100	180	3,60	0,40	-	-
	5.	96,1	180	3,54	0,42	-	-
Pd-Pt/Ni-GCNC	1.	-100	60	2,68	0,45	-	21,07
	5.	-100	150	1,41	0,15	-	12,72
Pd-Pt/Fe-GCNC	1.	-100	60	3,14	0,41	18,89	3,19
	5.	95,3	180	1,64	0,20	9,20	3,22

Míg a nikkelt és vas(oxid)tartalom a karbonizált cellulóz hordozóknál elősegítette a nemesfémek megkötődését (közel kétszer annyi nemesfém kötődött meg az Ni-CCB és az Fe-CCB hordozókon, mint a CCB hordozón), addig a GCNC (granulált szén nanokompozit) hordozóknál a rendkívül magas nikkelt (~21 tömeg %) és vastartalom (~19 tömeg %) már inkább negatív eredményt hozott. Hiába ezen katalizátortípus rendelkezett a legnagyobb BET értékekkel, a felület nem volt megfelelő ahhoz, hogy ilyen mennyiségű fémet stabilan megkötse. A tapasztalt jelenség értelmezéséhez bővíteni kell a megmért jellemzőket a hordozó felületének, valamint a katalizátor kemisorpciók sajátosságainak irányába. Így bár a katalitikus eredmények a GCNC katalizátoroknál voltak a legjobbak, további vizsgálatok elvégzése, illetve az eredmények függvényében optimalizálás szükséges ezen típusnál.

Minden eredményt összevetve a legeredményesebb és stabilabb katalizátornak a Pd-Pt/Ni-CCB és Pd-Pt/GCNC változatok adódtak. Ezzel a két típusal töményebb oldatokban (20 g/l kálium-klorát, 200 g/l nátrium-klorid) is végeztem katalitikus hidrogénezést, melyek a három óra alatt 20 % körüli klorátion-konverziót értek el.

## 6. Eredmények összehasonlítása irodalmi adatokkal

Ezen fejezetben összevetem az irodalomkutatás során feldolgozott publikációkban szereplő klorátionok hidrogénezésére előállított és alkalmazott katalizátorok, valamint a saját eredményeimet és katalizátoraimat. A képzésem során részt vehettem egy katalizátorok összehasonlítására szolgáló modell megalkotásában, amit MIRA21 névre kereszteltünk és nemrégiben publikálásra is került [166]. A modell első körben nitrobenzol hidrogénezési reakciójára lett elkészítve, de igyekeztünk úgy megalkotni, hogy lehetőség szerint univerzálisan lehessen alkalmazni bármilyen reakcióra, így elkészítettem az általam vizsgált reakcióra is.

### 6.1. MIRA21 (Miskolc RAnking 21) bemutatása

Az elmúlt évtizedekben rohamosan nőtt a publikációk száma, amely rengeteg elméleti és kísérleti kutatási adatot szolgáltat számunkra. A katalízisről szóló irodalomkutatás során azt tapasztaltuk, hogy egyazon témában, akár azonos katalitikus reakció vizsgálata során is nehézkes az eredmények összehasonlítása. Hiszen a különböző kutatócsoportok eltérő reaktorokkal, paraméterekkel, hőmérséklettel, nyomással, koncentrációval stb. dolgoznak. Az is megfigyelhető, hogy bár a legtöbb esetben definiálják az egyes számított értékeket, mint a hozam, szelektivitás, TOF (turn over frequency) vagy akár TON (turn over number), mégsem egységes a számítási mód, a vonatkoztatási rendszer.

A MIRA21 modell elsődleges célja egy olyan standard előállítása, amely objektív, numerikus adattal jellemzi a katalizátor „jóságát”, ezáltal lehetővé téve a katalizátorok összehasonlítását és ennek megfelelően egy rangsor felállítását. A modell segítségével létrehozott adatbázis [167] további előnye, hogy segítségével a saját laboratóriumi eredményeinket gyors és egyszerű módon tudjuk összehasonlítani más kutatási eredményekkel.

A MIRA21 modell 15 paramétert alkalmaz a katalizátorok minősítéséhez, ami 4 csoportra osztható. A katalizátor teljesítménye a konverzióval, kitermeléssel, szelektivitással, TON számmal jellemezhető. A reakciókörülményeket a hőmérséklet, nyomás, idő, katalizátor mennyisége és kiindulási koncentráció segítségével írhatjuk le. A katalizátor jellemzésénél a részecskeméret és fajlagos felület kerültek a táblázatba. Az utolsó, nem számszerűsíthető adatokat tartalmazó „fenntartható paraméterek” pedig a stabilitásról, reaktiválásról, katalizátorhordozó hatásáról adnak pozitív vagy negatív információkat.

A kitöltendő táblázatba minden adatot azonos, meghatározott mértékegységgel szükséges felvinni. Minden paraméter jól definiált, hogy egyértelmű legyen a kitöltés.

A teljesítmény leírására szolgáló paraméterek definíciója a következő: A konverzió az átalakult kiindulási anyag anyagmennyiségét osztva a kiindulási anyag anyagmennyiségével. A kitermelés a keletkezett termék anyagmennyisége osztva az elméletileg, maximálisan létrehozható termék anyagmennyiségével. A szelektivitás a keletkezett termék anyagmennyiségének és az összes keletkezett termék és melléktermék anyagmennyiségének aránya adja. A TON számot pedig úgy számíthatjuk ki, hogy a keletkezett termék anyagmennyiségét elosztjuk a katalizátor anyagmennyiségével. Az első három adatot százalékban adjuk meg, a TON pedig dimenziómentes szám.

A paraméterek felvitele után a modell súlyozza, normalja és skálázza az adatokat. A súlyozási pontszámok úgy lettek meghatározva, hogy a teljesítmény leírására szolgáló adatok 1 és 10 közötti, a reakciókörülményeket leírók és a fenntartható paraméterek 2,5, valamint 7,5 közötti, a katalizátorok jellemzésére szolgáló adatok 4 és 6 közötti pontszámokat kaphatnak. Végeredményként a MIRA21 számot kapjuk, mely egy egyszerű összehasonlítást tesz lehetővé az adatbázisba felvitt eredmények, katalizátorok között.

Kitöltöttem a táblázatot klorátionok hidrogénezési reakciójára, a modell kiterjesztése céljából, továbbá, hogy elősegítse az eredményeim összehasonlítását más irodalmi adatokkal.

## ***6.2. MIRA21 és klorátionok katalitikus hidrogénezése***

A klorátionok hidrogénezése területén meglehetősen kevés publikációt találhatunk. Más halogénátok, bromát illetve perklorát hidrogénezése az elterjedtebb, azonban hiába analóg reakciókról beszélünk, nem feltétlenül mutat azonos aktivitást a katalizátor ha más ionok redukciójára alkalmazzuk. Chen és munkatársai klorát-, bromát- és perklorátionok hidrogénezésében is alkalmazták a katalizátoraikat. Megfigyelték, hogy a klorátionok az ő megfogalmazásukban „inertebbek”, jobban ellenálltak a redukciónak, így a nagyobb konverzió elérése érdekében ötszörözték a katalizátor mennyiségét a reakcióelegyben. Perklorátionok esetén az egyfémű katalizátoraik még duplázott katalizátormennyiséggel sem mutattak aktivitást, csak kétfémű, réniomot tartalmazó változatokkal sikerült redukálni a tetra-oxianionokat. [126]

A táblázat kitöltése során így csak olyan publikációkat kerestem, amiben kimondottan klorátionokat hidrogéneztek. A MIRA21 modellhez tartozó munkalapot összesen 10 publikáció adataival töltöttem fel, beleértve a saját munkáimat is [126,129,131,135–137,150,154,163,165]. A 10 publikációba 2 szabadalom is bekerült, így összesen 68 katalizátor került be a táblázatba. A kapott eredményeket, MIRA21 számokat a 20 legjobbra értékelt katalizátornál az **6.1. táblázat** tartalmazza.

**6.1 táblázat:** Klorátionok katalitikus hidrogénezésében tesztelt katalizátorok összehasonlítása MIRA21 számok alapján

	MIRA azonosító	Kat. Neve	MIRA21 szám	Hivatkozás
1	KLO/Kuz/2012/Car/3	5Ir/C(III/400)	9,4	[136]
2	KLO/Jin/2020/Cat/1	MoOx-Pd/C	8,5	[137]
3	KLO/Jin/2020/Cat/3	MoOx-Pd/C	8,5	[137]
4	KLO/Jin/2016/Exp/3	Ru/C	8,3	[126]
5	KLO/Jin/2016/Exp/9	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,3	[126]
6	KLO/Jin/2016/Exp/2	Rh/C	8,1	[126]
7	KLO/Van/2021/Mag/3	Pd-Pt/CCB	7,5	[163]
8	KLO/Van/2021/Mag/1	Pd-Pt/Ni-CCB	7,4	[163]
9	KLO/Sik/2020/Hyd/1	Cat-I	7,3	[150]
10	KLO/Jin/2016/Exp/8	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3	[126]
11	KLO/Sik/2020/Hyd/3	Cat-III	7,3	[150]
12	KLO/Sik/2022/Dev/3	Pd-Pt/Fe-GCNC	7,3	[165]
13	KLO/Van/2021/Mag/2	Pd-Pt/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CCB	7,2	[163]
14	KLO/Sik/2021/Cel/4	Pt-Pd/CB-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,2	[154]
15	KLO/Sik/2022/Dev/2	Pd-Pt/Ni-GCNC	7,2	[165]
16	KLO/Sik/2021/Cel/3	Pd-Pt/CB-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,1	[154]
17	KLO/Sik/2022/Dev/1	Pd-Pt/GCNC	7,0	[165]
18	KLO/Sik/2020/Hyd/2	Cat-II	7,0	[150]
19	KLO/Sik/2021/Cel/2	Pt-Pd/CB	7,0	[154]
20	KLO/Sik/2021/Cel/1	Pd-Pt/CB	7,0	[154]

A legjobb katalizátorok között irídium-, palládium-, ruténium-, ródiium- és platinatartalmú is van, hordozó a legtöbb esetben valamilyen szénforma, de 1-2 alumínium-oxid alapú szintén bekerült az első harmadba.



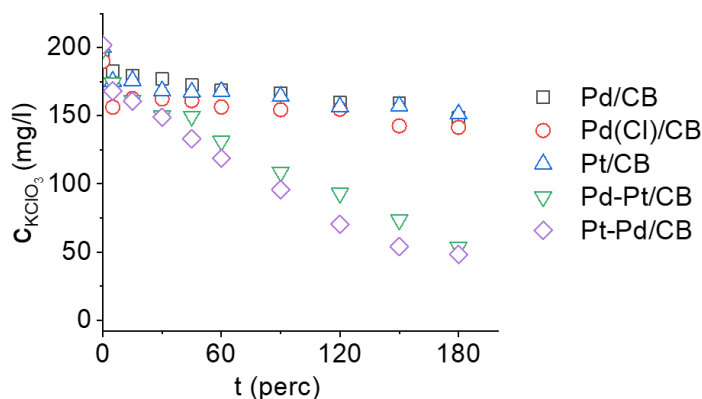
Fontos megemlíteni, hogy ugyan a MIRA21 modell ezt nem veszi figyelembe, de két olyan katalizátor is megtalálható a legjobb 20 között, ahol a klorátionok katalitikus hidrogénezését NaCl jelenlétében végezték. A toronymagasan első helyre került 5 tömeg % Ir-tartalmú, szénhordozós katalizátor 187 g/l NaCl-ot tartalmazó oldatban is rendkívül jó teljesítményt nyújtott. A második helyezett molibdén-oxid promotort tartalmazó Pd/C katalizátor esetén az 5 M NaCl hozzáadás olyan kis mértékben csökkentette a katalitikus aktivitást (mindössze 15 perccel érte el később a maximális konverziót), hogy ez a MIRA számokban meg sem jelenik (2. sorban a kloridionmentes, 3. sorban a kloridionok mellett végzett hidrogénezési eredményekkel számolt a modell).

A legjobb 20 katalizátorba, több saját készítésű katalizátor is bekerült. Az általam legjobbnak ítélt Pd-Pt/Ni-CCB, valamint Pd-Pt/GCNC katalizátorok a 8. és 17. helyre kerültek. Érdekes, hogy ezek a katalizátorok a MIRA21-féle összevetésben a saját katalizátoraim sorrendjét figyelembe véve csak a 2. és 8. helyre kerültek. Ennek oka az lehet, hogy a fémtartalom-csökkenés, stabilitás nincsen olyan mértékben figyelembe véve a modellben, ellenben a konverzió, és fémtartalom sokkal nagyobb súllyal szerepel a táblázatban. (Ez a modell továbbfejlesztéséhez is hasznos észrevétel lehet.) Az is megemlítendő, hogy ezek a katalizátorok nagyon hasonló pontszámokat kaptak, az első és 10 saját készítésű között mindössze 0,5 pont különbség adódott.

Az általam készített katalizátorokon kívül minden egyéb, a táblázatba került katalizátor por formájában állt rendelkezésre. Az esetek túlnyomó többségében a hidrogénezés előtt a reakcióelegyet és a katalizátorokat szonikálással szuszpendáltatják a minél jobb érintkezés elérése, az összetapadt katalizátorszemcsék szétválasztása érdekében. Ezt a lépést granulált minták esetében nem kell elvégezni, azonban ez legalább akkora előny, mint hátrány. A kisebb fajlagos felület, illetve a stabil szuszpenzió létrejötte nélkül kevesebb hely áll rendelkezésre a reakciók lejátszódásához, továbbá a pórusok jelenléte miatt hosszabb időt vesznek igénybe a diffúziós folyamatok, amik mind lassítják a reakciót. Éppen ezért a granulált katalizátorok gyengébb teljesítményt szoktak mutatni a porkatalizátorokhoz képest, így biztató eredmény, hogy a saját készítésű formázott katalizátorok szinte mindegyike bekerült a MIRA21 segítségével történt összehasonlítás felső harmadába, vagyis fel tudják venni a versenyt a publikált por alapú katalizátorokkal.

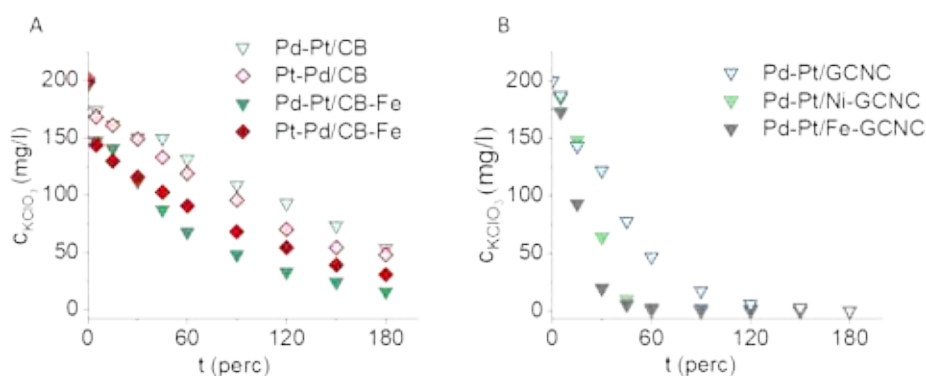
## 7. Új tudományos eredmények

1. Megállapítom, hogy nikkell(II)-nitrát oldattal impregnált cellulózgyöngyök 700 °C-on nitrogén atmoszférában végzett karbonizálásával előállítható olyan nikkeltartalmú katalizátorhordozó, amely alkalmas klorácion-hidrogénező katalizátorok előállítására. Ezen megállapításomat a karbonizált nikkeltartalmú hordozók felhasználásával előállított Pd-Pt/Ni-CCB katalizátor kimagasló katalitikus aktivitása bizonyítja (teljes klorácion átalakulás), melyet 200 mg/l koncentrációjú kálium-klorát oldat hidrogénezése során ért el (100 ml oldat, 3 óra, 80 °C, 40 ml/perc N<sub>2</sub>, 100 ml/perc H<sub>2</sub>, 1 g katalizátor).
2. Megállapítom, hogy nátrium-alginát-tartalmú szén nanocső diszperziók kalciumionokkal történő gélesítésével, stabil gél gyöngyök állíthatók elő, amelyekből 700 °C-on nitrogén atmoszférában végzett karbonizálás útján olyan katalizátorhordozó gyártható, amely Pd és Pt fémekkel kombinálva nagy katalitikus aktivitású katalizátort eredményez és alkalmas klorácionok hidrogénezésére. Ezen megállapításomat a Pd-Pt/GCNC katalizátor aktivitása (teljes klorácion konverzió) igazolja, melyet 200 mg/l koncentrációjú kálium-klorát oldat hidrogénezése során nyújtott (100 ml oldat, 3 óra, 80 °C, 40 ml/perc N<sub>2</sub>, 100 ml/perc H<sub>2</sub>, 1 g katalizátor).
3. Megállapítom, hogy kálium-klorát oldat hidrogénezése során a cellulózgyöngy (CB) hordozós Pd és Pt fémkeveréket tartalmazó katalizátorokkal (Pd-Pt/CB, Pt-Pd/CB) nagyobb (akár háromszoros) konverziót lehet elérni, mint a csak egy fém tartalmazó változatokkal (3T. ábra). A megállapítás 200 mg/l koncentrációjú kálium-klorát oldat hidrogénezése (100 ml oldat, 3 óra, 80 °C, 40 ml/perc N<sub>2</sub>, 100 ml/perc H<sub>2</sub>, 1 g katalizátor) során volt igazolva, azonos katalizátorelőállítási körülmények (0,8 g/l nemesfém-tartalmú oldattal impregnálás, hidrazin-oldattal redukálás) mellett.



**3T. ábra:** Kálium-klorát koncentrációjának csökkenése az idő függvényében egyfémű (Pd, Pt) és kétfémű (Pd-Pt, Pt-Pd) cellulózgyöngy alapú (CB) katalizátorokkal végzett katalitikus hidrogénezés során

**4.** Megállapítom, hogy kálium-klorát oldat katalitikus hidrogénezése során a Pd-Pt kevertfémű katalizátorok aktivitása fokozható Ni,  $Fe_2O_3$  (hematit) vagy  $Fe_3O_4$  (magnetit) promotorok hozzáadásával és elérhető akár teljes konverzió is (4T. ábra). A CB-hordozós katalizátorok esetén a hematit jelenléte 9 és 20 %-os konverziónövekedést eredményez. A nikkelt vagy magnetit jelenléte a GCNC típusú minták esetében a maximális konverzió eléréséhez szükséges reakcióidőt jelentősen (csaknem harmadára) csökkenti. A megállapítás 200 mg/l koncentrációjú kálium-klorát oldat hidrogénezése (100 ml oldat, 3 óra, 80 °C, 40 ml/perc  $N_2$ , 100 ml/perc  $H_2$ , 1 g katalizátor) során volt igazolva.



**4T. ábra:** Kálium-klorát koncentrációjának csökkenése az idő függvényében két nemesfémű tartalmazó A) cellulózgyöngy alapú (CB) és B) granulált szén nanokompozit (GCNC) hordozós katalizátorokkal végzett hidrogénezés során

5. Megállapítom, hogy a karbonizált cellulózgyöngy hordozókon jelenlévő nikkell és magnetit a hordozóra történő fémleválasztás hatékonyságát növeli azonos katalizátor-előállítási paraméterek mellett (0,7 g/l Pd és 0,1 g/l Pt koncentrációjú nemesfémoldattal impregnálás, bepárlás, majd hidrazin-monohidrát segítségével redukálás). Közel kétszer annyi nemesfém kötődött meg a Ni-CCB és Fe-CCB hordozókon, mint a CCB hordozón (5T. táblázat).

**5T. táblázat:** Karbonizált cellulóz hordozós (CCB) katalizátorok palládium- és platinatartalma

Minta	Pd	Pt
	(m/m %)	
Pd-Pt/Ni-CCB	2,0 ± 0,1	0,29 ± 0,02
Pd-Pt/Fe-CCB	1,7 ± 0,1	0,34 ± 0,02
Pd-Pt/CCB	0,96 ± 0,07	0,19 ± 0,01

6. Megállapítom, hogy a nagyobb fajlagos felülettel rendelkező (>100 m<sup>2</sup>/g) katalizátorok az élettartamtesztek során lényegesen kisebb aktivitáscsökkenést mutatnak. A megállapítás 200 mg/l koncentrációjú kálium-klorát oldat hidrogénezése (100 ml oldat, 3 óra, 80 °C, 40 ml/perc N<sub>2</sub>, 100 ml/perc H<sub>2</sub>, 1 g katalizátor) során, 5 ciklusú élettartamteszt elvégzésével volt igazolva (6T. táblázat). A megfigyelésre egy lehetséges magyarázat a fémkötőhelyek számának növekedése a hordozón, illetve a hordozó-aktív fázis közötti esetleges kötőerő-változás lehet.

**6T. táblázat:** Összefüggés a különböző katalizátorok első és ötödik ciklusban elért konverziója, valamint fajlagos felülete között

Név	Ciklus	Max. konverzió (%)	Max. konverzióhoz szükséges idő (perc)	Fajlagos felület (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )
Pd-Pt/Fe-CCB	1.	92,5	180	<1
	5.	75,1	180	
Pd-Pt/Fe-CCB	1.	84,6	180	2,6
	5.	70,8	180	
Pd-Pt/CCB	1.	-100	180	1,6
	5.	75,2	180	
Pd-Pt/Ni-CCB	1.	-100	45	115,8
	5.	92,8	180	
Pd-Pt/GCNC	1.	-100	180	148,1
	5.	96,1	180	
Pd-Pt/Ni-GCNC	1.	-100	60	149,6
	5.	-100	150	
Pd-Pt/Fe-GCNC	1.	-100	60	133,0
	5.	95,3	180	

## Summary

In my work, I have carried out preliminary experiments on the applicability of commercially available catalysts in catalytic hydrogenation of chlorate ions. The preliminary experiments showed that these powder catalysts are active in catalytic chlorate ion reduction. But despite their high (10 wt%) noble metal content full conversion was not achieved over the studied period of time (3 h) and their activity was significantly reduced in successive cycles.

All in all, 13 catalysts were prepared successfully using 7 different supports of three types. The results of the experiments and tests carried out and the main properties of the catalysts are summarised in **Table 5.1**.

**Table 5.1:** The catalysts and their main characteristics (green: cellulose bead-based (CB), blue: carbonised cellulose support (CCB) and orange: granulated carbon nanocomposite (GCNC); catalysis parameters: 100 ml, 200 mg/l  $\text{KClO}_3$  solution, 3 h, 80 °C, 40 ml/min  $\text{N}_2$ , 100 ml/min  $\text{H}_2$ , 1 g catalyst)

Sample	Support	Active phase	Promotor	Max. conversion (%)	Time for max. conversion (min)	Metal content (wt%)		Specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
						Pd	Pt	
Pd/CB	CB	Pd	-	26.0	180	0.67	-	< 1
Pd(Cl)/CB	CB	Pd	-	29.5	180	0.86	-	< 1
Pt/CB	CB	Pt	-	24.5	180	-	2.69	< 1
Pd-Pt/CB	CB	Pd, Pt	-	72.5	180	0.31	0.03	< 1
Pt-Pd/CB	CB	Pd, Pt	-	76.0	180	0.09	0.56	< 1
Pd-Pt/CB-Fe	CB	Pd, Pt	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	92.5	180	0.43	0.05	< 1
Pt-Pd/CB-Fe	CB	Pd, Pt	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	85.0	180	0.07	0.38	< 1
Pd-Pt/Fe-CCB	Fe-CCB	Pd, Pt	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	84.6	180	1.71	0.34	2.6
Pd-Pt/CCB	CCB	Pd, Pt	-	~100	180	0.96	0.19	1.6
Pd-Pt/Ni-CCB	Ni-CCB	Pd, Pt	Ni	~100	45	2.03	0.29	115.8
Pd-Pt/GCNC	GCNC	Pd, Pt	-	~100	180	3.60	0.40	148.1
Pd-Pt/Ni-GCNC	Ni-GCNC	Pd, Pt	Ni, NiO	~100	60	2.68	0.45	149.6
Pd-Pt/Fe-GCNC	Fe-GCNC	Pd, Pt	Fe, $\text{Fe}_3\text{O}_4$	~100	60	3.14	0.41	133.0

Cellulose supported (CB) catalysts made without carbonisation were compared to their carbonised cellulose supported (CCB) counterparts in terms of specific surface area, metal content and metal leaching. The specific surface area of the catalysts without carbonisation is very small (<1  $\text{m}^2/\text{g}$ ), whereas the specific surface area of the CCB-based catalyst with nickel has reached ~116  $\text{m}^2/\text{g}$ . The small surface area is responsible for the fact that the CB-based catalysts are capable to bound only a little amount of noble metal during the impregnation (Pd and Pt together ~0.6 wt%). Although some CB catalysts still achieved good catalytic results (92 % chlorate ion conversion), especially when compared to the noble metal content, a more worrying phenomenon, high metal leaching, was

observed during repeated use (**Table 5.2**). After carbonisation of the supports, noble metals were more prone to bound to the surface (1-2 wt% Pd and 0.2-0.35 wt% Pt) due to the higher specific surface area and other properties, which eliminated the metal loss problem in the case of the CCB-based catalysts after repeated use, as shown by the ICP-OES results. From the results, it was concluded that stronger substrate-active metal interaction was achieved within the CCB supported samples.

**Table 5.2:** The catalysts and their main characteristics in the first and after 5 cycles (green: cellulose bead-based (CB), blue: carbonized cellulose support (CCB) and orange: granulated carbon nanocomposite (GCNC); catalysis parameters: 100 ml, 200 mg/l  $\text{KClO}_3$  solution, 3 h, 80 °C, 40 ml/min  $\text{N}_2$ , 100 ml/min  $\text{H}_2$ , 1 g catalyst).

Sample	Cycle	Max. conversion (%)	Time for max. conversion (min)	Metal content (wt %)			
				Pd	Pt	Fe	Ni
Pd-Pt/CB-Fe	1.	92.5	180	0.43	0.05	1.01	-
	5.	75.1	180	0.26	0.02	0.31	-
Pd-Pt/Fe-CCB	1.	84.6	180	1.71	0.34	4.54	-
	5.	70.8	180	0.72	0.35	4.84	-
Pd-Pt/CCB	1.	~100	180	0.96	0.19	-	-
	5.	75.2	180	0.95	0.18	-	-
Pd-Pt/Ni-CCB	1.	~100	45	2.03	0.29	-	8.97
	5.	92.8	180	2.06	0.29	-	8.85
Pd-Pt/GCNC	1.	~100	180	3.60	0.40	-	-
	5.	96.1	180	3.54	0.42	-	-
Pd-Pt/Ni-GCNC	1.	~100	60	2.68	0.45	-	21.07
	5.	~100	150	1.41	0.15	-	12.72
Pd-Pt/Fe-GCNC	1.	~100	60	3.14	0.41	18.89	3.19
	5.	95.3	180	1.64	0.20	9.20	3.22

The nickel and iron(oxide) content of the carbonized cellulose substrates promoted the noble metal binding (nearly twice as much noble metal was bound on Ni-CCB and Fe-CCB substrates than on CCB). However, the extremely high nickel (~21 wt%) and iron (~19 wt%) content of the GCNC (granulated carbon nanocomposite) substrates had rather negative consequences. Although this type of catalyst had the highest BET values, the surface was not sufficient to stably bind such amounts of metal. In order to interpret the observed phenomenon, it is necessary to extend the measured characteristics towards the surface of the support and the chemisorption properties of the catalyst. Thus, although the catalytic results were the best for GCNC catalysts, further investigations and optimization depending on the results are necessary for this type of catalyst.

All the results showed that the Pd-Pt/Ni-CCB and Pd-Pt/GCNC variants were the most efficient and stable catalysts. I also performed catalytic hydrogenation with these two types in more concentrated solutions (20 g/l potassium chlorate, 200 g/l sodium chloride), which resulted in chlorate ion conversions of around 20 % in three hours.

## Köszönetnyilvánítás

Elsősorban szeretném megköszönni konzulenseimnek, hogy erre a pályára tereltek, segítettek, támogattak már a BSc-s koromban megírt első laborkísérleteim, TDK dolgozatom óta. Nem tudok elégszer köszönetet mondani a sok szakmai segítségért és iránymutatásért Dr. Viskolcz Béla egyetemi tanárnak és Dr. Vanyorek László egyetemi docensnek.

Köszönettel tartozom Karacs Gábornak, az MTA-ME Anyagtudományi Kutatócsoport tudományos segédmunkatársának a kereskedelmi forgalomban kapható katalizátorokról készített TEM felvételekért. Köszönöm Ferenczi Tibornak a Fémelőállítási és Öntészeti Intézet mérnökstanárának a BET fajlagos felület méréseket. Hálával tartozom Dr. Koncz-Horváth Dániel tudományos munkatársnak és a 3DLabnak a számtalan SEM felvételért, illetve elemterképért, EDS analízisekért. Köszönettel tartozom Dr. Kristály Ferencnek az Ásványtani és Földtani Intézet tudományos főmunkatársának az XRD mérésekért, konzultációkért. Köszönöm Dr. Muránszky Gábornak, a Kémiai Intézet docensének szakmai és lelki támogatását és nem utolsó sorban segítségét az UV-VIS és ICP mérési módszerekben. Köszönöm Dr. Fiser Béla tudományos munkatárs segítségét, kiváltképp a publikációk nyelvi lektorálását. Köszönöm Dr. Lakatos János egyetemi docensnek a fajlagos felületméréseket, és hogy rendelkezésünkre bocsátotta a Mavicell cellulózgyöngy hordozókat, valamint ez úton is szeretném megköszönni a fél éves kutatászemináriumi dolgozataimnál nyújtott bírálói tevékenységét. Köszönettel tartozom Farkas Lászlónak (BorsodChem, Manager Technology Support; Principal Engineer) a KDP ösztöndíjas időszak alatt nyújtott témavezetői segítségéért, szakmai konzultációkért.

Szeretném megköszönni az eddig felsoroltakon túl a Kar, és legfőképp a Kémiai Intézet oktató- és nem oktató státuszú kollégáinak egyaránt, valamint az A8 irodai doktorandusztársaimnak a rengeteg segítséget és támogatást, amit az évek során kaptam.

Végül, de nem utolsó sorban leírhatatlan hálával tartozom barátaimnak, és legfőképpen a támogató családomnak, vőlegényemnek, hogy a nehezebb időszakokban elviseltek, bíztattak, eredményeimnek velem együtt örültek és mindig ott voltak, ha szükségem volt rájuk. Köszönöm, hogy megteremtették azt a stabil hátteret, ami lehetőséget adott arra, hogy azzal foglalkozhassak, amit szeretek.

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



### Értekezés alapjául szolgáló közlemények

1. **Sikora, E.**; Karacs, G.; Kocserha, I.; Muránszky, G.; Fiser, B.; Viskolcz, B.; Vanyorek, L. Hydrogenation of chlorate ions by commercial carbon supported palladium catalysts—a comparative study. *React. Kinet. Mech. Catal.* 2020, 1–9. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01829-1>. **Q3**
2. **Sikora, E.**; Katona, K. K.; Muránszky, G.; Bánhidi, O.; Kristály, F.; Szabó, J. T.; Windisch, M.; Fiser, B.; and Vanyorek, L. Cellulose-based Catalyst Design for Efficient Chlorate Reduction. *Arab. J. Chem.*, 2021, 103202. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103202>. **Q1**
3. **Sikora, E.**; Koncz-Horváth, D.; Muránszky, G.; Kristály, F.; Fiser, B.; Viskolcz, B.; Vanyorek, L.: Development of Nickel-and Magnetite-Promoted Carbonized Cellulose Bead-Supported Bimetallic Pd–Pt Catalysts for Hydrogenation of Chlorate Ions in Aqueous Solution. *Int. J. Mol. Sci.* 2021, 22 (21), 11846. <https://doi.org/10.3390/ijms222111846>. **D1**
4. **Sikora, E.**; Muránszky, G.; Kristály, F.; Fiser, B.; Farkas, L.; Viskolcz, B.; Vanyorek, L. Development of Palladium and Platinum Decorated Granulated Carbon Nanocomposites for Catalytic Chlorate Elimination. *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23, 10514. <https://doi.org/10.3390/ijms231810514>. **D1**

### További, referált folyóiratban megjelent közlemények

1. **Sikora, E.**; Prekob, Á.; Halasi, G.; Vanyorek, L.; Pekker, P.; Kristály, F.; Varga, T.; Kiss, J.; Kónya, Z.; Viskolcz, B.: Development and Application of Carbon-Layer-Stabilized, Nitrogen-Doped, Bamboo-Like Carbon Nanotube Catalysts in CO<sub>2</sub> Hydrogenation. *ChemistryOpen* 2018, 7 (10), 789–796. <https://doi.org/10.1002/open.201800162>. **Q2**
2. Vanyorek, L.; **Sikora, E.**; Kiss, A.; Sike, Á.; Hutkai, Z. G.; Pekker, P.; Viskolcz, B.; Fiser, B.: Nitrogen-doped bamboo-shaped carbon nanotube supported catalysts for heterogeneous hydrogenation. The effect of surface polarity. *React. Kinet. Mech. Catal.* 2018, 125 (1), 37–46. <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1422-0>. **Q3**
3. Vanyorek, L.; **Sikora, E.**; Balogh, T.; Román, K.; Marossy, K.; Pekker, P.; Szabó, T. J.; Viskolcz, B.; Fiser, B.: Nanotubes as polymer composite reinforcing additive materials – A comparative study. *Arab. J. Chem.* 2019. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2019.01.001>. **Q1**
4. Vanyorek, L.; Muránszky, G.; **Sikora, E.**; Pénczeli, X.; Prekob, Á.; Kiss, A.; Fiser, B.; Viskolcz, B.: Synthesis Optimization and Characterization of Nitrogen-Doped Bamboo-Shaped Carbon Nanotubes. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2019, 19 (1), 429–435. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.15776>. **Q3**
5. Vanyorek, L.; Bánhidi, O.; Muránszky, G.; **Sikora, E.**; Prekob, Á.; Boros, Z.; Farkas, L.; Viskolcz, B.: Chlorate Elimination by Catalytically Hydrogenation, Catalyst Development and Characterization. *Catal. Letters* 2019, 149 (1), 196–202. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2602-2>. **Q2**
6. Vanyorek, L.; Prekob, Á.; **Sikora, E.**; Reizer, E.; Muránszky, G.; Kristály, F.; Viskolcz, B.; Fiser, B. Application of Carbon Nanotube Coated Aluminosilicate Beads as “Support on Support” Catalyst for Hydrogenation of Nitrobenzene. *J. Ind. Eng. Chem.* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.07.006>. **Q1**
7. Vanyorek, L.; Prekob, Á.; **Sikora, E.**; Muránszky, G.; El Mrabate, B.; Udayakumar, M.; Pekker, P.; Viskolcz, B.; Németh, Z. Development of N-Doped Bamboo-Shaped Carbon Nanotube/Magnesium Oxide Nanocomposites. *J. Compos. Mater.* 2019, <https://doi.org/10.1177/0021998319870843>. **Q2**
8. Vanyorek, L.; Muránszky, G.; Fiser, B.; Sikora, E.; Hutkai, Z. G.; Viskolcz, B. Adsorption Capacity of Oxidized Nitrogen-Doped Bamboo-like Carbon Nanotubes. *J. Dispers. Sci. Technol.* 2019, 1–6. <https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1637757>. **Q2**
9. Váradi, C.; **Sikora, E.**; Vanyorek, L.; Viskolcz, B. Purification of Fluorescently Derivatized N-Glycans by Magnetic Iron Nanoparticles. *Nanomaterials* 2019, 9 (10), 1480. <https://doi.org/10.3390/nano9101480>. **Q1**
10. **Sikora, E.**; Kiss, A.; H. Göndör, Z.; Pekker, P.; Kristály, F.; Szőri, M.; Rágyanszki, A.; Viskolcz, B.; Fiser, B.; Vanyorek, L. Fine-Tuning the Catalytic Activity by Applying Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as Catalyst Supports for the Hydrogenation of Olefins. *React. Kinet. Mech. Catal.* 2019. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01705-7>. **Q3**

11. 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. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.02.054>. **Q1**
12. **Sikora, E.**; Hajdu, V.; Muránszky, G.; Katona, K. K.; Kocserha, I.; Kanazawa, T.; Fiser, B.; Viskolcz, B.; Vanyorek, L. Application of Ion-Exchange Resin Beads to Produce Magnetic Adsorbents. *Chem. Pap.* 2020, 1, 3. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01376-y>. **Q2**
13. El Mrabate, B.; Szőri-Dorogházi, E.; Shehab, M. A.; Chauhan, T.; Muránszky, G.; **Sikora, E.**; Filep, Á.; Sharma, N.; Nánai, L.; Hernadi, K.; Németh, Z.: Widespread applicability of bacterial cellulose-ZnO-MWCNT hybrid membranes. *Arab. J. Chem.*, 2021, 103232. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103232>. **Q1**
14. Jakab-Nácsa, A.; **Sikora, E.**; Prekob, Á.; Vanyorek, L.; Szőri, M.; Boros, R. Z.; Nehéz, K.; Szabó, M.; Farkas, L.; Viskolcz, B. Comparison of Catalysts with MIRA21 Model in Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Aromatic Nitro Compounds. *Catalysts* 2022, 12 (5). <https://doi.org/10.3390/catal12050467>. **Q2**
15. 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. **D1**
16. Ilosvai, Á.M.; Gerzsenyi, T.B.; **Sikora, E.**; Harasztosi, L.; Kristály, F.; Viskolcz, B.; Váradi, C.; Szőri-Dorogházi, E.; Vanyorek, L. Simplified Synthesis of the Amine-Functionalized Magnesium Ferrite Magnetic Nanoparticles and Their Application in DNA Purification Method. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, Vol. 24, Page 14190 2023, 24, 14190, doi:10.3390/IJMS241814190. **D1**

### Egyéb közlemények

1. **Sikora Emőke**, Kiss Adrienn, Hutkainé Göndör Zsuzsanna, Vanyorek László: Nemesfém tartalmú szén nanocső alapú katalizátorok fejlesztése és vizsgálata katalitikus hidrogénezési reakciókban, *Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2016.*, 545-554, Debreceni Akadémiai Bizottság, 2016. ISBN 978-963-7064-33-3
2. Kiss Adrienn, **Sikora Emőke**, Vanyorek László: Nitrogén dópolt bambusz szerkezetű karbon nanocsövek szintézise és alkalmazása katalitikus folyamatokban, *Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2016.*, 205-213, Debreceni Akadémiai Bizottság, Debrecen, 2016. ISBN 978-963-7064-33-3
3. Prekob Ádám, **Sikora Emőke**, Vanyorek László: Mag-héj szerkezetű szén nanocső alapú katalizátorok fejlesztése, *Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2017.*, 427-434, Debreceni Akadémiai Bizottság, Debrecen, 2017. ISBN 978-963-7064-35-7
4. **Sikora Emőke**, Prekob Ádám, Vanyorek László: Formázott nanoszerkezetű katalizátorok fejlesztése, *Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2017.*, 476-486, Debreceni Akadémiai Bizottság, Debrecen, 2017. ISBN 978-963-7064-35-7
5. **Sikora Emőke**, Prekob Ádám, Vanyorek László, Muránszky Gábor, Bánhidi Olivér, Hutkainé Göndör Zsuzsanna, Pekker Péter: Klorátmentesítésre alkalmas hidrogénező katalizátorok fejlesztése, *Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2018.*, 308-315, Debreceni Akadémiai Bizottság, Debrecen, 2018. ISBN: 9789637064371
6. Prekob Ádám, Sándor Csaba, **Sikora Emőke**, Pekker Péter, Kristály Ferenc, Vanyorek László: Ipari korom kolloidkémiai és morfológiai jellemzése, *Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2018.*, 252-258, Debreceni Akadémiai Bizottság, Debrecen, 2018. ISBN: 9789637064371
7. **Sikora Emőke**, Marossy Kálmán, Vanyorek László: Szén nanocsövek alkalmazása polimer erősítő adalékanyagként PVC mátrixban, *Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2019.*, 317-320, 2019. május 29. Debreceni Akadémiai Bizottság, Debrecen, 2019. ISBN 978-963-7064-38-8
8. **Sikora Emőke**, Katona Kitti Krisztina, Vanyorek László, Muránszky Gábor: Mágneses adszorbens ólom- és metilénkék adszorpciójának vizsgálata, *Anyagok Világa*, 2, 20-25, 2021. ISSN: 1586-0140

9. **Sikora Emőke**, Prekob Ádám, Katona Kitti Krisztina, Muránszky Gábor, Vanyorek László: Szén nanocsövek analinadszorpciójának vizsgálata, XXIV. Tavaszi Szél Konferencia, Miskolci Egyetem, 2021. május 28-30.
10. **Sikora Emőke**; Farkas László; Viskolcz Béla; Vanyorek László: Klorácionok eltávolítása vizes közegből, Symposium on Polyurethane Innovation - SPI 2022, Conference publications, Miskolci Egyetem, Felsőoktatási és Ipari Együttműködési Központ, 158-164, 2022.
11. **Sikora Emőke**; Farkas László; Viskolcz Béla; Vanyorek László: Formázott katalizátorok előállítás és alkalmazása klorát katalitikus hidrogénezésében Doktorandusz Almanach, Miskolci Egyetem, 166-171. , 2022.
12. **Sikora Emőke**, Kiss Adrienn, Hutkainé Göndör Zsuzsanna, Vanyorek László: Nemesfém tartalmú szén nanocső alapú katalizátorok fejlesztése és vizsgálata katalitikus hidrogénezési reakciókban, Miskolci Egyetem, Miskolc, Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2016, 2016. május 25.
13. **Sikora Emőke**, Prekob Ádám, Vanyorek László: Formázott nanoszerkezetű katalizátorok fejlesztése Nyíregyházi Egyetem, Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2017, 2017. június 1.,
14. **Sikora Emőke**, Prekob Ádám, Pekker Péter, Vanyorek László: Halogénátmentesítésre alkalmas hidrogénező katalizátorok fejlesztése, Kálmáncsehi Sánta Márton II. Fiatal Kutatói és Tudományos Diákkori Konferencia, Beregszász, 2017. dec. 8. (természettudományi szekció 1. helyezés)
15. **Sikora Emőke**, Prekob Ádám, Vanyorek László, Muránszky Gábor, Bánhidi Olivér, Hutkainé Göndör Zsuzsanna, Pekker Péter: Klorátmentesítésre alkalmas hidrogénező katalizátorok fejlesztése, Nemzeti Közszolgálati Egyetem Hadtudományi és Honvédtisztképző Katonai Repülő Intézet, Szolnok, Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2018. 2018. május 31.
16. **Sikora Emőke**, Marossy Kálmán, Vanyorek László: Szén nanocsövek alkalmazása polimer erősítő adalékanyagként PVC mátrixban, Miskolci Egyetem, Miskolc, Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2019. 2019. május 29.
17. **Sikora Emőke**, Vanyorek László: Klorát ionok katalitikus hidrogénezése nanoszerkezetű katalizátorok alkalmazásával, Kémiai Előadói Napok, Szeged 2019. 10. 28-30.
18. **Sikora Emőke**, Prekob Ádám, Katona Kitti Krisztina, Muránszky Gábor, Vanyorek László: Szén nanocsövek analinadszorpciójának vizsgálata, XXIV. Tavaszi Szél Konferencia, Miskolci Egyetem, 2021. május 28-30.
19. Xénia Pénzeli, **Emőke Sikora**, Adrienn Kiss, Zsuzsanna H. Göndör, László Vanyorek: Development of high nitrogen content carbon nanotubes supported palladium catalyst, Kijev, Taras Shevchenko Egyetem, 17th International scientific conference of students and postgraduate students, 2016. május 18-20.
20. **Emőke Sikora**, Adrienn Kiss, Zsuzsanna H. Göndör, Péter Pekker, László Vanyorek: Synthesis of noble metal-content carbon nanotubes-based catalysts and examination of catalytic hydrogenation reaction, Lengyelország, Varsói Egyetem, VSSSB 2016, 2016. 06. 19-21.
21. Adrienn Kiss, **Emőke Sikora**, Zsuzsanna H. Göndör, László Vanyorek: Production and examination of noble metal containing carbon nanotube supported nanocomposit catalysts, Lengyelország, Varsói Egyetem, VSSSB 2016, 2016. 06. 19-21.
22. Ádám Prekob, **Emőke Sikora**, László Vanyorek: Development of carbon nanotube coated core-shell structured nanocomposite catalysts, Csehország, Nove Hradý, VSSSB 2017, 2017. 06. 21-24. (angol poszter)
23. **Emőke Sikora**, Ádám Prekob, Lilla Varga, Tamás Varga, Zoltán Németh, Béla Viskolcz, Emma Szőri - Dorogházi, László Vanyorek: Development of bactericidal polyuretane additives VSSSB 2018, Losonc, 2018. június 20-23.
24. **Emőke Sikora**, Ádám Prekob, Gábor Muránszky, Olivér Bánhidi, Béla Viskolcz, László Vanyorek: Chlorate elimination from industrial water, catalyst development and characterization, VSSSB 2018, Losonc, 2018. június 20-23.

25. **Ádám Prekob, Emőke Sikora, Csaba Sándor, Péter Pekker, Ferenc Kristály, László Vanyorek:** Colloid chemical characterization of carbon nano spheres, VSSSB 2018, Losonc, 2018. június 20-23.
26. **Emőke Sikora, Emma Szőri-Dorogházi, Lilla Varga, Béla Viskolcz, László Vanyorek:** Development of antibacterial additives for polyurethane foams, VSSSB 2019, Szilvásvár, 2019. június 18-21.
27. **Emőke Sikora:** Development of antibacterial additives for polyurethane foams. Symposium on Polyurethane Innovation, 2021. 08. 24.
28. **Sikora Emőke, Prekob Ádám, Bánhidi Olivér, Hutkainé Göndör Zsuzsanna, Pekker Péter, Vanyorek László:** Klorátmentesítésre alkalmas hidrogénező katalizátorok fejlesztése, Jedlik Ányos Szakmai Napok, Veszprém, 2018. 04. 19-21.
29. **Sikora Emőke, Marossy Kálmán, Szabó J. Tamás, Viskolcz Béla, Vanyorek László:** Bambusz szerkezetű és többfalú szén nanocsövek összehasonlítása adalékanyagként PVC mátrixban XVI. Jedlik Ányos Szakmai Napok, Veszprém, 2019. április 11-13. (poszter előadás)
30. **Sikora Emőke, Hajdu Viktória, Muránszky Gábor, Kocserha István, Vanyorek László:** Mágnesesen szeparálható adszorbensek fejlesztése nehézfémek eltávolítására, Környezetmérnöki Konferencia és Szakmai Nap, Debreceni Egyetem, 2019.11.7-8.

## Irodalomjegyzék

- [1] M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, Carbon nanostructures with macroscopic shaping for catalytic applications, *Catal. Today*. 102–103 (2005) 2–14. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2005.02.036>.
- [2] P. Tétényi, K. Lázár, Z. Paál, L. Simándi, Katalízis - Tudomány és technológia, *Magy. Tudomány*. 12 (2002) 1548–1556.
- [3] G. Rákhely, Biokatalízis, biokonverzió, biotranszformációk, Szegedi Tudományegyetem, 2012. <http://eta.bibl.u-szeged.hu/1623/1/biokatalizis.pdf> (accessed April 12, 2019).
- [4] H. Leicester, A source book in chemistry, 1400-1900, Harvard University Press, 1963. <https://www.worldcat.org/title/source-book-in-chemistry-1400-1900/oclc/544538> (accessed April 24, 2019).
- [5] J. Wisniak, The History of Catalysis. From the Beginning to Nobel Prizes, n.d. <http://www.scielo.org.mx/pdf/eq/v21n1/v21n1a9.pdf> (accessed April 12, 2019).
- [6] A.K. Avci, Z.I. Önsan, Catalysts, *Compr. Energy Syst.* (2018) 475–523. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809597-3.00235-2>.
- [7] Z. Ma, F. Zaera, Heterogeneous Catalysis by Metals, *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* (2014) 1–16. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.EIBC0079.PUB2>.
- [8] N.M. Deraz, The importance of catalyst preparation, *J. Ind. Environ. Chem.* 2 (2018) 16–18. <http://www.alliedacademies.org/articles/the-importance-of-catalyst-preparation-9694.html> (accessed April 25, 2019).
- [9] E. Roduner, Understanding catalysis., *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 8226–8239. <https://doi.org/10.1039/C4CS00210E>.
- [10] R. Liang, A. Hu, M. Hatat-Fraile, N. Zhou, Fundamentals on Adsorption, Membrane Filtration, and Advanced Oxidation Processes for Water Treatment, (2014) 1–45. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-06578-6\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-06578-6_1).
- [11] A. Pintar, J. Batista, J. Levec, T. Kajiuchi, Kinetics of the catalytic liquid-phase hydrogenation of aqueous nitrate solutions, *Appl. Catal. B Environ.* 11 (1996) 81–98. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(96\)00036-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(96)00036-7).
- [12] Z. Duan, G. Henkelman, CO oxidation on the Pd(111) surface, *ACS Catal.* 4 (2014) 3435–3443. [https://doi.org/10.1021/CS5006025/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CS-2014-006025\\_0006.GIF](https://doi.org/10.1021/CS5006025/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CS-2014-006025_0006.GIF).
- [13] N.Z. Yang, R.T. Guo, W.G. Pan, Q.L. Chen, Q.S. Wang, C.Z. Lu, S.X. Wang, The deactivation mechanism of Cl on Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>, *Appl. Surf. Sci.* 378 (2016) 513–518. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.03.211>.
- [14] R. Qu, Y. Peng, X. Sun, J. Li, X. Gao, K. Cen, Identification of the reaction pathway and reactive species for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over cerium–niobium oxide catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 2136–2142. <https://doi.org/10.1039/C5CY01220A>.
- [15] E. (Emil) Roduner, Royal Society of Chemistry (Great Britain), *Nanosopic Materials : Size-Dependent Phenomena and Growth Principles*, (n.d.) 439.
- [16] P. Sharma, R. Krishnapriya, P.R. Sharma, R.K. Sharma, Recent Advances in Synthesis of Metal-Carbon Nanocomposites and Their Application in Catalytic Hydrogenation Reactions, *ACS Symp. Ser.* 1359 (2020) 403–458. <https://doi.org/10.1021/BK-2020-1359.CH014>.

- [17] T. Fu, Z. Li, Review of recent development in Co-based catalysts supported on carbon materials for Fischer–Tropsch synthesis, *Chem. Eng. Sci.* 135 (2015) 3–20. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.03.007>.
- [18] H. Jüntgen, Activated carbon as catalyst support. A review of new research results, *Fuel*. 65 (1986) 1436–1446. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(86\)90120-1](https://doi.org/10.1016/0016-2361(86)90120-1).
- [19] F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, Carbon as Catalyst Support, *Carbon Mater. Catal.* (2008) 131–155. <https://doi.org/10.1002/9780470403709.ch4>.
- [20] X. Wang, Y. Gou, L. Yang, M. Han, J. Zhao, X. Cheng, Nanomaterials as Sorbents to Remove Heavy Metal Ions in Wastewater Treatment, *J. Environ. Anal. Toxicol.* 2 (2012). <https://doi.org/10.4172/2161-0525.1000154>.
- [21] M. Li, F. Xu, H. Li, Y. Wang, Nitrogen-doped porous carbon materials: Promising catalysts or catalyst supports for heterogeneous hydrogenation and oxidation, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 3670–3693. <https://doi.org/10.1039/c6cy00544f>.
- [22] A. Abdala, Applications of Graphene in Catalysis, *J. Biofertilizers Biopestic.* 05 (2014). <https://doi.org/10.4172/2157-7544.1000132>.
- [23] R.S. Oosthuizen, V.O. Nyamori, Carbon nanotubes as supports for palladium and bimetallic catalysts for use in hydrogenation reactions, *Platin. Met. Rev.* 55 (2011) 154–169. <https://doi.org/10.1595/147106711X577274>.
- [24] C. Pham-Huu, N. Keller, G. Ehret, L.J. Charbonniere, R. Ziessel, M.J. Ledoux, Carbon nanofiber supported palladium catalyst for liquid-phase reactions an active and selective catalyst for hydrogenation of cinnamaldehyde into hydrocinnamaldehyde, *J. Mol. Catal. A Chem.* 170 (2001) 155–163. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00055-3](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00055-3).
- [25] C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hódar, Carbon aerogels for catalysis applications: An overview, *Carbon N. Y.* 43 (2005) 455–465. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.022>.
- [26] L.F. Mabena, S. Sinha Ray, S.D. Mhlanga, N.J. Coville, Nitrogen-doped carbon nanotubes as a metal catalyst support, *Appl. Nanosci.* 1 (2011) 67–77. <https://doi.org/10.1007/s13204-011-0013-4>.
- [27] L. Vanyorek, E. Sikora, A. Kiss, Á. Sike, Z.G. Hutkai, P. Pekker, B. Viskolcz, B. Fiser, Nitrogen-doped bamboo-shaped carbon nanotube supported catalysts for heterogeneous hydrogenation. The effect of surface polarity, *React. Kinet. Mech. Catal.* 125 (2018) 37–46. <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1422-0>.
- [28] Y.-H. Li, T.-H. Hung, C.-W. Chen, A first-principles study of nitrogen- and boron-assisted platinum adsorption on carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 47 (2009) 850–855. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.11.048>.
- [29] A. Sápi, Nanorészecske-szén nanocső nanokompozitok előállítása, jellemzése és katalitikusa tulajdonságainak vizsgálata, SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM, 2012.
- [30] H.-G. Liao, Y.-J. Xiao, H.-K. Zhang, P.-L. Liu, K.-Y. You, C. Wei, H. Luo, Hydrogenation of nitrocyclohexane to cyclohexanone oxime over Pd/CNT catalyst under mild conditions, *Catal. Commun.* 19 (2012) 80–84. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2011.12.027>.
- [31] P. Ayala, R. Arenal, M. Rümmele, A. Rubio, T. Pichler, The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications, Pergamon, 2010. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622309006794> (accessed April 26, 2019).
- [32] M. Irfan, T.N. Glasnov, C.O. Kappe, Heterogeneous catalytic hydrogenation reactions in continuous-flow reactors, *ChemSusChem.* 4 (2011) 300–316. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000354>.

- [33] B. Yilmaz, U. Müller, Catalytic applications of zeolites in chemical industry, in: *Top. Catal.*, Springer, 2009: pp. 888–895. <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9226-0>.
- [34] S. Hosseini, H. Moghaddas, S. Masoudi Soltani, S. Kheawhom, Technological Applications of Honeycomb Monoliths in Environmental Processes: A review, *Process Saf. Environ. Prot.* 133 (2020) 286–300. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.11.020>.
- [35] F. Akhtar, L. Andersson, S. Ogunwumi, N. Hedin, L. Bergström, Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1643–1666. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.01.008>.
- [36] G.J.K. Acres, A.J. Bird, J.W. Jenkins, F. King, The design and preparation of supported catalysts, *Catalysis*. 4 (2007) 1–30. <https://doi.org/10.1039/9781847553164-00001>.
- [37] A. Gutiérrez, J.M. Arandes, P. Castaño, A.T. Aguayo, J. Bilbao, Role of acidity in the deactivation and steady hydroconversion of light cycle oil on noble metal supported catalysts, *Energy and Fuels*. 25 (2011) 3389–3399. <https://doi.org/10.1021/ef200523g>.
- [38] P.S.F. Mendes, G. Lapisardi, C. Bouchy, M. Rivallan, J.M. Silva, M.F. Ribeiro, Hydrogenating activity of Pt/zeolite catalysts focusing acid support and metal dispersion influence, *Appl. Catal. A Gen.* 504 (2015) 17–28. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.027>.
- [39] D.P. Upare, S. Park, M.S. Kim, Y.-P. Jeon, J. Kim, D. Lee, J. Lee, H. Chang, S. Choi, W. Choi, Y.-K. Park, C.W. Lee, Selective hydrocracking of pyrolysis fuel oil into benzene, toluene and xylene over CoMo/beta zeolite catalyst, *J. Ind. Eng. Chem.* 46 (2017) 356–363. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.11.004>.
- [40] R.J. Davis, New perspectives on basic zeolites as catalysts and catalyst supports, in: *J. Catal.*, Academic Press Inc., 2003: pp. 396–405. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00034-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00034-9).
- [41] O.S.G.P. Soares, C.M.A.S. Freitas, A.M. Fonseca, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, I.C. Neves, Bromate reduction in water promoted by metal catalysts prepared over faujasite zeolite, *Chem. Eng. J.* 291 (2016) 199–205. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.093>.
- [42] A. Najarneshadmashhadi, J. Wärnå, K. Eränen, H.L. Trajano, D. Murzin, T. Salmi, Modelling of kinetics, mass transfer and flow pattern on open foam structures in tubular reactors: Hydrogenation of arabinose and galactose on ruthenium catalyst, *Chem. Eng. Sci.* (2020) 116385. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116385>.
- [43] M. Feng, Z.H. Luo, R.Q. Chen, S. Yi, H. Lu, G.P. Cao, C. Lu, S.Y. Feng, C.Y. Li, Palladium supported on carbon nanotube modified nickel foam as a structured catalyst for polystyrene hydrogenation, *Appl. Catal. A Gen.* 570 (2019) 329–338. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.12.002>.
- [44] J. Kim, B. Song, G. Hwang, Y. Bang, Y. Yun, Platinum nanoparticles supported on mesocellular silica foams as highly efficient catalysts for enantioselective hydrogenation, *J. Catal.* 373 (2019) 306–313. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.04.006>.
- [45] P.W.A.M. Wenmakers, J. Van Der Schaaf, B.F.M. Kuster, J.C. Schouten, Comparative modeling study on the performance of solid foam as a structured catalyst support in multiphase reactors, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 5353–5366. <https://doi.org/10.1021/ie900644e>.
- [46] S.S. Lee, S.N. Riduan, N. Erathodiyil, J. Lim, J.L. Cheong, J. Cha, Y. Han, J.Y. Ying, Magnetic nanoparticles entrapped in siliceous mesocellular foam: A new catalyst support, *Chem. - A Eur. J.* 18 (2012) 7394–7403. <https://doi.org/10.1002/chem.201102361>.
- [47] M. Ma, P. Hou, P. Zhang, J. Cao, H. Liu, H. Yue, G. Tian, S. Feng, Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as easily separable catalysts for efficient catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived furfural to furfuryl alcohol, *Appl. Catal. A Gen.* 602 (2020) 117709. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117709>.



- [48] V. Hajdu, Á. Prekob, G. Muránszky, I. Kocserha, Z. Kónya, B. Fiser, B. Viskolcz, L. 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>.
- [49] M. Esmaeilzadeh, S. Sadjadi, Z. Salehi, Pd immobilized on hybrid of magnetic graphene quantum dots and cyclodextrin decorated chitosan: An efficient hydrogenation catalyst, *Int. J. Biol. Macromol.* 150 (2020) 441–448. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.094>.
- [50] Y. Wang, P. Gao, Y. Wei, Y. Jin, S. Sun, Z. Wang, Y. Jiang, Silver nanoparticles decorated magnetic polymer composites (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PS@Ag) as highly efficient reusable catalyst for the degradation of 4-nitrophenol and organic dyes, *J. Environ. Manage.* 278 (2021) 111473. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111473>.
- [51] W. Xie, Y. Han, H. Wang, Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MCM-41 composite-supported sodium silicate as heterogeneous catalysts for biodiesel production, *Renew. Energy.* 125 (2018) 675–681. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.03.010>.
- [52] M. Davarpanah, A. Ahmadpour, T. Rohani Bastami, Preparation and characterization of anion exchange resin decorated with magnetite nanoparticles for removal of p-toluic acid from aqueous solution, *J. Magn. Magn. Mater.* 375 (2015) 177–183. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.09.065>.
- [53] H. Vojoudi, A. Badiei, S. Bahar, G. Mohammadi Ziarani, F. Faridbod, M.R. Ganjali, A new nano-sorbent for fast and efficient removal of heavy metals from aqueous solutions based on modification of magnetic mesoporous silica nanospheres, *J. Magn. Magn. Mater.* 441 (2017) 193–203. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2017.05.065>.
- [54] F. Cheng, X. Zhang, X. Yang, R. Li, Y. Wu, Research on carbonization kinetic of cellulose-based materials and its application, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* (2021) 105232. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105232>.
- [55] W. Zhou, C. Jiang, X. Duan, J. Song, Y. Yuan, N. Chen, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/carbonized cellulose micro-nano hybrid for high-performance microwave absorber, *Carbohydr. Polym.* 245 (2020) 116531. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116531>.
- [56] H.-C. Hwang, J.S. Woo, S.-Y. Park, Flexible carbonized cellulose/single-walled carbon nanotube films with high conductivity, *Carbohydr. Polym.* 196 (2018) 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.05.013>.
- [57] Y. Huang, Z. Lin, M. Zheng, T. Wang, J. Yang, F. Yuan, X. Lu, L. Liu, D. Sun, Amorphous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoshells coated on carbonized bacterial cellulose nanofibers as a flexible anode for high-performance lithium ion batteries, *J. Power Sources.* 307 (2016) 649–656. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.01.026>.
- [58] Prekob, V. Hajdu, G. Muránszky, B. Fiser, A. Sycheva, T. Ferenczi, B. Viskolcz, L. 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>.
- [59] M. Nasrollahzadeh, N. Shafiei, Z. Nezafat, N.S. Soheili Bidgoli, F. Soleimani, Recent progresses in the application of cellulose, starch, alginate, gum, pectin, chitin and chitosan based (nano)catalysts in sustainable and selective oxidation reactions: A review, *Carbohydr. Polym.* 241 (2020) 116353. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116353>.
- [60] Z.T. Xie, T.A. Asoh, H. Uyama, Monolithic cellulose supported metal nanoparticles as green flow reactor with high catalytic efficiency, *Carbohydr. Polym.* 214 (2019) 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.036>.

- [61] Y.L. Lei, D.Q. Lin, S.J. Yao, Z.Q. Zhu, Preparation and characterization of titanium oxide-densified cellulose beads for expanded bed adsorption, *J. Appl. Polym. Sci.* 90 (2003) 2848–2854. <https://doi.org/10.1002/app.13010>.
- [62] A. Nilsson, L.G.M. Pettersson, B. Hammer, T. Bligaard, C.H. Christensen, J.K. Nørskov, The electronic structure effect in heterogeneous catalysis, *Catal. Letters.* 100 (2005) 111–114. <https://doi.org/10.1007/S10562-004-3434-9/METRICS>.
- [63] T.L. Meek, L.C. Allen, Configuration irregularities: deviations from the Madelung rule and inversion of orbital energy levels, *Chem. Phys. Lett.* 362 (2002) 362–364. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00919-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00919-3).
- [64] J.B. Mann, T.L. Meek, E.T. Knight, J.F. Capitani, L.C. Allen, Configuration energies of the d-block elements, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 5132–5137. <https://doi.org/10.1021/JA9928677>.
- [65] M. Hartings, Reactions coupled to palladium, *Nat. Chem.* 4 (2012) 764. <https://doi.org/10.1038/nchem.1437>.
- [66] R.H. Crabtree, H. Torrens, Platinum: Inorganic & Coordination Chemistry, in: *Encycl. Inorg. Chem.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2006. <https://doi.org/10.1002/0470862106.ia194>.
- [67] D. Teschner, Z. Røqvay, J. Borsodi, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. Milroy, S. David Jackson, D. Torres, P. Sautet, D. Teschner, J. Borsodi, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, Z. Røqvay, D. Milroy, S.D. Jackson, D. Torres, P. Sautet, Understanding Palladium Hydrogenation Catalysts: When the Nature of the Reactive Molecule Controls the Nature of the Catalyst Active Phase, *Angew. Chemie Int. Ed.* 47 (2008) 9274–9278. <https://doi.org/10.1002/ANIE.200802134>.
- [68] H. Wendt, E. V. Spinacé, A. Oliveira Neto, M. Linardi, Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: Fundamentals, state of the art, research and development, *Quim. Nova.* 28 (2005) 1066–1075. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000600023>.
- [69] A. Dedieu, *Theoretical Studies in Palladium and Platinum Molecular Chemistry*, (2000). <https://doi.org/10.1021/cr980407a>.
- [70] D. Vasić, Z. Ristanović, I. Pašti, S. Mentus, Systematic DFT–GGA study of hydrogen adsorption on transition metals, *Russ. J. Phys. Chem. A.* 85 (2011) 2373–2379. <https://doi.org/10.1134/S0036024411130334>.
- [71] Z.H. Zeng, J.L.F. Da Silva, H.Q. Deng, W.X. Li, Density functional theory study of the energetics, electronic structure, and core-level shifts of NO adsorption on the Pt(111) surface, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 79 (2009). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.205413>.
- [72] D.W. Stephan, Dogma-breaking catalysis, *Nature.* 553 (2018) 160–162. <https://doi.org/10.1038/d41586-017-09006-6>.
- [73] H. Bauer, M. Alonso, C. Fischer, B. Rösch, H. Elsen, S. Harder, Simple Alkaline-Earth Metal Catalysts for Effective Alkene Hydrogenation, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 57 (2018) 15177–15182. <https://doi.org/10.1002/anie.201810026>.
- [74] G.J. Hutchings, Promotion in heterogeneous catalysis: A topic requiring a new approach?, *Catal. Letters.* 75 (2001) 1–12. <https://doi.org/10.1023/A:1016784122682>.
- [75] N.A. Sholeha, H. Holilah, H. Bahruji, A. Ayub, N. Widiastuti, R. Ediati, A.A. Jalil, M. Ulfa, N. Masruchin, R.E. Nugraha, D. Prasetyoko, Recent trend of metal promoter role for CO<sub>2</sub> hydrogenation to C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub>+ products, *South African J. Chem. Eng.* 44 (2023) 14–30. <https://doi.org/10.1016/J.SAJCE.2023.01.002>.

- [76] D.R. Strongin, G.A. Somorjai, On the rate enhancement of ammonia synthesis over iron single crystals by coadsorption of aluminum oxide with potassium, *Catal. Letters*. 1 (1988) 61–66. <https://doi.org/10.1007/BF00765355>.
- [77] G. Neri, I. Arrigo, F. Corigliano, L. De Luca, A. Donato, Selective hydrogenation of cinnamaldehyde on Pt and Pt-Fe catalysts supported on zeolite P, *Catal. Letters*. 141 (2011) 1590–1597. <https://doi.org/10.1007/s10562-011-0688-x>.
- [78] W. Han, S. Wang, X. Li, B. Ma, M. Du, L. Zhou, Y. Yang, Y. Zhang, H. Ge, Effect of Fe, Co and Ni promoters on MoS<sub>2</sub> based catalysts for chemoselective hydrogenation of nitroarenes, *RSC Adv.* 10 (2020) 8055–8065. <https://doi.org/10.1039/d0ra00320d>.
- [79] A.A. Mirzaei, S. Vahid, H.O. Torshizi, Effect of support and promoter on the catalytic performance and structural properties of the Fe–Co–Ni catalysts for CO hydrogenation, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 15 (2013) 106–117. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2013.10.002>.
- [80] H.M. Torres Galvis, A.C.J. Koeken, J.H. Bitter, T. Davidian, M. Ruitenbeek, A.I. Dugulan, K.P. De Jong, Effect of precursor on the catalytic performance of supported iron catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis of lower olefins, *Catal. Today*. 215 (2013) 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.03.018>.
- [81] S. Renda, A. Ricca, V. Palma, Study of the effect of noble metal promotion in Ni-based catalyst for the Sabatier reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*. 46 (2021) 12117–12127. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.093>.
- [82] Q. Ding, W. Zhang, Y. Zhu, L. Wang, X. Feng, Y. Xi, X. Lin, Supported Pt-Cu bimetallic catalysts: Preparation and synergic effects in their catalytic oxidative degradation of aniline, *RSC Adv.* 11 (2021) 34355–34368. <https://doi.org/10.1039/d1ra05762f>.
- [83] H. Wang, Q. Luo, W. Liu, Y. Lin, Q. Guan, X. Zheng, H. Pan, J. Zhu, Z. Sun, S. Wei, J. Yang, J. Lu, Quasi Pd<sub>1</sub>Ni single-atom surface alloy catalyst enables hydrogenation of nitriles to secondary amines, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12993-x>.
- [84] H.S. Kim, T.W. Kim, H.L. Koh, S.H. Lee, B.R. Min, Complete benzene oxidation over Pt-Pd bimetallic catalyst supported on  $\gamma$ -alumina: Influence of Pt-Pd ratio on the catalytic activity, *Appl. Catal. A Gen.* 280 (2005) 125–131. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.02.027>.
- [85] G.J. Kim, J.H. Shin, S. Chang Hong, Study on the role of Pt and Pd in Pt–Pd/TiO<sub>2</sub> bimetallic catalyst for H<sub>2</sub> oxidation at room temperature, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 17276–17286. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.062>.
- [86] R. Saxena, M. De, Enhanced performance of supported Pd-Pt bimetallic catalysts prepared by modified electroless deposition for butane dehydrogenation, *Appl. Catal. A Gen.* 610 (2021) 117933. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117933>.
- [87] K. Persson, A. Ersson, S. Colussi, A. Trovarelli, S.G. Järås, Catalytic combustion of methane over bimetallic Pd-Pt catalysts: The influence of support materials, *Appl. Catal. B Environ.* 66 (2006) 175–185. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.03.010>.
- [88] M.H. Jang, O. Kizilkaya, A.J. Kropf, R.L. Kurtz, J.W. Elam, Y. Lei, Synergetic effect on catalytic activity and charge transfer in Pt-Pd bimetallic model catalysts prepared by atomic layer deposition, *J. Chem. Phys.* 152 (2020) 024710. <https://doi.org/10.1063/1.5128740>.
- [89] A. Niquille-Röthlisberger, R. Prins, Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene and dibenzothiophene over alumina-supported Pt, Pd, and Pt-Pd catalysts, *J. Catal.* 242 (2006) 207–216. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2006.06.009>.

- [90] R. Martínez Guerrero, A. Hernández-Gordillo, V. Santes, J.R. Vargas García, J. Escobar, L. Díaz-García, L. Díaz Barriga Arceo, V. Garibay Febles, Monometallic Pd and Pt and bimetallic Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> for the HDS of DBT: Effect of the Pd and Pt incorporation method, *J. Chem.* 2014 (2014). <https://doi.org/10.1155/2014/679281>.
- [91] N. Matsubayashi, H. Yasuda, M. Imamura, Y. Yoshimura, EXAFS study on Pd-Pt catalyst supported on USY zeolite, *Catal. Today.* 45 (1998) 375–380. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00267-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00267-3).
- [92] S. Byun, Y. Song, B.M. Kim, B.M. Kim, Heterogenized Bimetallic Pd-Pt-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoflakes as Extremely Robust, Magnetically Recyclable Catalysts for Chemoselective Nitroarene Reduction, (2016). <https://doi.org/10.1021/acsami.6b05229>.
- [93] C. Micheaud-Especel, D. Bazin, M. Guérin, P. Marécot, J. Barbier, Study of Supported Bimetallic Pd-Pt Catalysts. Characterization and Catalytic Activity for Toluene Hydrogenation, *React. Kinet. Catal. Lett.* 2000 692. 69 (2000) 209–216. <https://doi.org/10.1023/A:1005623127174>.
- [94] W. Liu, Catalyst technology development from macro-, micro- down to nano-scale, *China Particuology.* 3 (2005) 383–394. [https://doi.org/10.1016/s1672-2515\(07\)60219-x](https://doi.org/10.1016/s1672-2515(07)60219-x).
- [95] G. Leofanti, G. Tozzola, M. Padovan, G. Petrini, S. Bordiga, A. Zecchina, Catalyst characterization: Characterization techniques, *Catal. Today.* 34 (1997) 307–327. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00056-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00056-9).
- [96] O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, T. Turek, Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, in: *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009. [https://doi.org/10.1002/14356007.a05\\_313.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a05_313.pub2).
- [97] M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts, *Catal. Today.* 77 (2003) 299–314. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00375-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00375-9).
- [98] C. Perego, P. Villa, Catalyst preparation methods, *Catal. Today.* 34 (1997) 281–305. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00055-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00055-7).
- [99] J. Rohonczy, Szervetlen Kémia I. Az s-és p-mező elemeinek kémiája Egyetemi jegyzet, Eötvös Lóránd Tudományegyetem TTK, Budapest, 2017. <https://doi.org/10.21862/>.
- [100] T. Brinkmann, G. Giner Santonja, F. Schorcht, S. Roudier, L. Delgado Sancho, Best Available Techniques Reference Document for the Production of Chlor-alkali, (2014). <https://doi.org/10.2791/13138>.
- [101] D. Bergner, Membrane cells for chlor-alkali electrolysis, *J. Appl. Electrochem.* 12 (1982) 631–644. <https://doi.org/10.1007/BF00617483>.
- [102] Chlorine, (n.d.). <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/chlorine.html> (accessed November 26, 2019).
- [103] L.R. Czarnetzki, L.J.J. Janssen, Formation of hypochlorite, chlorate and oxygen during NaCl electrolysis from alkaline solutions at an RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> anode, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 315–324. <https://doi.org/10.1007/BF01092683/METRICS>.
- [104] S. Lakshmanan, Y.L. Yung, Reduction of chlorate and regeneration of activated carbon used for chlorate adsorption, *Blue-Green Syst.* 1 (2019) 72–85. <https://doi.org/10.2166/bgs.2019.193>.
- [105] WHO, Chlorite and chlorate in drinking- water, *WHO Guidel. Drink. Water Qual.* (2005) 31.
- [106] F. Boano, S. Fiore, R. Revelli, Chlorate formation in water distribution systems: A modeling study, *J. Hydroinformatics.* 18 (2016) 115–125. <https://doi.org/10.2166/hydro.2015.079>.

- [107] B.D. Stanford, A.N. Pisarenko, S.A. Snyder, G. Gordon, Perchlorate, bromate, and chlorate in hypochlorite solutions: Guidelines for utilities, *J. Am. Water Works Assoc.* 103 (2011) 71–83. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.2011.tb11474.x>.
- [108] C. Topcu, Highly selective direct determination of chlorate ions by using a newly developed potentiometric electrode based on modified smectite, *Talanta*. 161 (2016) 623–631. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.09.018>.
- [109] G. Gunten<sup>swiss</sup>, B. Nowack, U. Von Gunten, Determination of chlorate at low  $\mu\text{g/l}$  levels by ion-chromatography with postcolumn reaction, *J. Chromatogr. A.* 849 (1999) 209–215. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00564-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00564-6).
- [110] S.G. Hosseini, S.M. Pourmortazavi, K. Gholivand, Spectrophotometric determination of chlorate ions in drinking water, *Desalination*. 245 (2009) 298–305. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.06.021>.
- [111] X. Yang, Understanding the Role of Chlorine Dioxide as Pre-oxidant and Disinfectant, *J. Civ. Environ. Eng.* 05 (2015). <https://doi.org/10.4172/2165-784x.1000172>.
- [112] World Health Organization, Guidelines for Drinking-Water Quality: Fourth Edition Incorporating the First Addendum, 2014. <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/254637/9789241549950-eng.pdf;jsessionid=C9942C5DBCC2BDC53A892D79B3844EE8?sequence=1%0Ahttp://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28759192> (accessed April 22, 2020).
- [113] B. Kettlitz, G. Kemendi, N. Thorgrímsson, N. Cattoor, L. Verzegnassi, Y. Le Bail-Collet, F. Maphosa, A. Perrichet, B. Christall, R.H. Stadler, Why chlorate occurs in potable water and processed foods: a critical assessment and challenges faced by the food industry, *Food Addit. Contam. - Part A Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.* 33 (2016) 968–982. <https://doi.org/10.1080/19440049.2016.1184521>.
- [114] E. Righi, P. Bechtold, D. Tortorici, P. Lauriola, E. Calzolari, G. Astolfi, M.J. Nieuwenhuijsen, G. Fantuzzi, G. Aggazzotti, Trihalomethanes, chlorite, chlorate in drinking water and risk of congenital anomalies: A population-based case-control study in Northern Italy, *Environ. Res.* 116 (2012) 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2012.04.014>.
- [115] P. Lai, S. Szymanski, N.L. Christensen, Removal of chlorate from electrolytic cell anolyte, (1979) US4,169,77. <https://patents.google.com/patent/US4169773A/en> (accessed December 6, 2019).
- [116] M. Gurol, K. Kim, Perchlorate removal methods, US10/023,573, 2003.
- [117] S.H. Moore, R.L. Dotson, Process for the removal of chlorate and hypochlorite from spent alkali metal chloride brines, (1983) US4609472. <https://www.google.hu/patents/US4609472?dq=4609472&hl=hu&sa=X&ved=0ahUKEwjJgPaNuJjXAhWHUIAKHVfeAvgQ6AEIJjAA> (accessed December 11, 2019).
- [118] D.E. Reynolds, J.D. Kilby, Process for removal of alkali metal chlorate from alkali metal chloride brines, US4609472, 1986.
- [119] G.E. Galecki, S.R. Oberson, Chlorate removal from alkali metal chloride solutions, US3891747, 1975. <https://patents.google.com/patent/US3891747A/en?q=US3891747> (accessed December 6, 2019).
- [120] V.N. Korenkov, V.I. Romanenko, S.I. Kuznetsov, J. V. Voronov, Process for Purification of Industrial Waste Waters from Perchlorates and Chlorates, (1976) US3,943,055.
- [121] N. Gonce, E.A. Voudrias, Removal of chlorite and chlorate ions from water using granular activated carbon, *Water Res.* 28 (1994) 1059–1069. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90191-0](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90191-0).
- [122] S.K. Gunatilake, Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater, *J. Multidiscip. Eng. Sci. Stud.* 1 (2015) 12–18. [www.jmess.org](http://www.jmess.org) (accessed February 22, 2019).

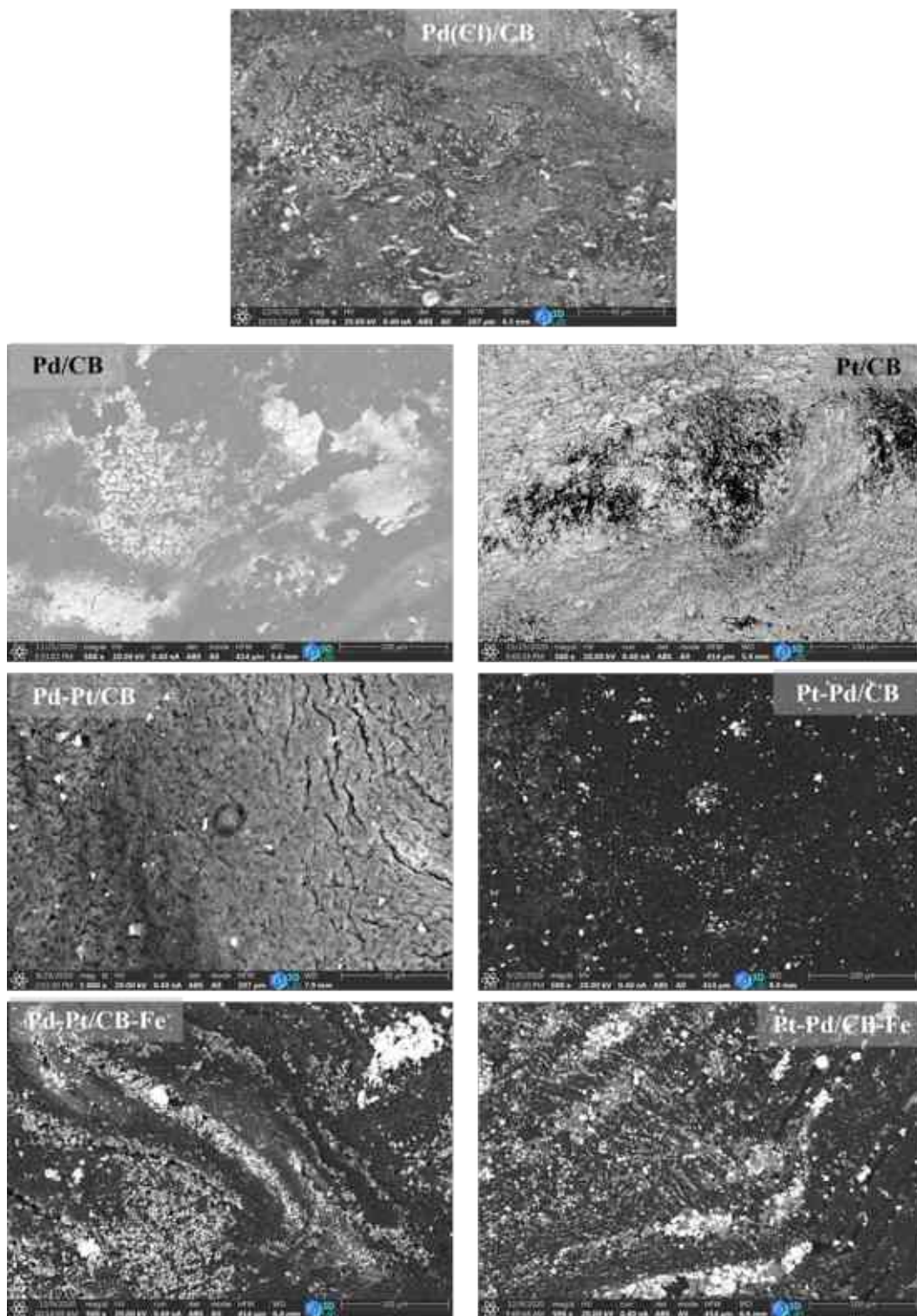
- [123] Y.B. Yin, S. Guo, K.N. Heck, C.A. Clark, C.L. Coonrod, M.S. Wong, Treating Water by Degrading Oxyanions Using Metallic Nanostructures, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 11160–11175. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02070>.
- [124] E. Weidner, F. Ciesielczyk, Removal of hazardous oxyanions from the environment using metal-oxide-based materials, *Materials (Basel)*. 12 (2019) 927. <https://doi.org/10.3390/ma12060927>.
- [125] K.D. Hurley, J.R. Shapley, Efficient heterogeneous catalytic reduction of perchlorate in water, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 2044–2049. <https://doi.org/10.1021/es0624218>.
- [126] X. Chen, X. Huo, J. Liu, Y. Wang, C.J. Werth, T.J. Strathmann, Exploring beyond palladium: Catalytic reduction of aqueous oxyanion pollutants with alternative platinum group metals and new mechanistic implications, *Chem. Eng. J.* 313 (2017) 745–752. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.058>.
- [127] B.P. Chaplin, M. Reinhard, W.F. Schneider, C. Schüth, J.R. Shapley, T.J. Strathmann, C.J. Werth, Critical Review of Pd-Based Catalytic Treatment of Priority Contaminants in Water, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 3655–3670. <https://doi.org/10.1021/es204087q>.
- [128] R. Srinivasan, G.A. Sorial, Treatment of perchlorate in drinking water: A critical review, *Sep. Purif. Technol.* 69 (2009) 7–21. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.06.025>.
- [129] V.S. Rutger, A. Klesing, G. Neuenfeldt, A. Ottmann, Method for removing chlorate ions from solutions, (2001). <https://patents.google.com/patent/US6270682B1/en>.
- [130] A. Becker, V. Koch, G. Neuenfeldt, H. Schindler, M. Sell, Method of removing chlorate and bromate compounds from water by catalytic reduction, EP0779880B1, 1995. <https://patents.google.com/patent/EP0779880B1/en> (accessed April 30, 2019).
- [131] J. Liu, X. Chen, Y. Wang, T.J. Strathmann, C.J. Werth, Mechanism and Mitigation of the Decomposition of an Oxorhenium Complex-Based Heterogeneous Catalyst for Perchlorate Reduction in Water, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 12932–12940. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03393>.
- [132] H. Chen, Z. Xu, H. Wan, J. Zheng, D. Yin, S. Zheng, Aqueous bromate reduction by catalytic hydrogenation over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 96 (2010) 307–313. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.021>.
- [133] A.E. Palomares, C. Franch, T. Yuranova, L. Kiwi-Minsker, E. García-Bordeje, S. Derrouiche, The use of Pd catalysts on carbon-based structured materials for the catalytic hydrogenation of bromates in different types of water, *Appl. Catal. B Environ.* 146 (2014) 186–191. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.056>.
- [134] J. Restivo, O.S.G.P. Soares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, Catalytic reduction of bromate over monometallic catalysts on different powder and structured supports, *Chem. Eng. J.* 309 (2017) 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.025>.
- [135] R. Rosei, L. Conte, A. Trovarelli, M. Boaro, S. Galucci, M. Centazzo, R. Toniolo, Method for the catalyzed reduction of halogen oxianions in aqueous solutions, (2016) US 2016/0347634.
- [136] L.I. Kuznetsova, N.I. Kuznetsova, S. V. Koscheev, V.I. Zaikovskii, A.S. Lisitsyn, K.M. Kaprielova, N. V. Kirillova, Z. Twardowski, Carbon-supported iridium catalyst for reduction of chlorate ions with hydrogen in concentrated solutions of sodium chloride, *Appl. Catal. A Gen.* 427–428 (2012) 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.024>.
- [137] C. Ren, P. Yang, J. Gao, X. Huo, X. Min, E.Y. Bi, Y. Liu, Y. Wang, M. Zhu, J. Liu, Catalytic Reduction of Aqueous Chlorate with MoO<sub>x</sub> Immobilized on Pd/C, *ACS Catal.* 10 (2020) 8201–8211. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02242>.

- [138] M. Feng, Z.H. Luo, G.P. Cao, H. Lu, Tunable growth of carbon nanotubes forests on nickel foam as structured support for palladium catalyst toward polystyrene hydrogenation, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 97 (2019) 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.02.030>.
- [139] B. Kraushaar-Czarnetzki, S.P. Müller, 9 Shaping of Solid Catalysts Objectives of Catalyst Shaping, in: K.P. de Jong (Ed.), *Synth. Solid Catal.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009: pp. 173–199.
- [140] G.T. Whiting, S.H. Chung, D. Stosic, A.D. Chowdhury, L.I. Van Der Wal, D. Fu, J. Zecevic, A. Travert, K. Houben, M. Baldus, B.M. Weckhuysen, Multiscale Mechanistic Insights of Shaped Catalyst Body Formulations and Their Impact on Catalytic Properties, *ACS Catal.* 9 (2019) 4792–4803. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00151>.
- [141] D.H. Moon, W.J. Chung, S.W. Chang, S.M. Lee, S.S. Kim, J.H. Jeung, Y.H. Ro, J.Y. Ahn, W. Guo, H.H. Ngo, D.D. Nguyen, Fabrication and characterization of Ni-Ce-Zr ternary disk-shaped catalyst and its application for low-temperature CO<sub>2</sub> methanation, *Fuel*. 260 (2020) 116260. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116260>.
- [142] L.A. Prince, Determination of Chloride, Hypochlorite, Chlorite, Chlorate, Perchlorate, and Chlorine Dioxide in Composite Mixtures, *Anal. Chem.* 36 (1964) 613–616. <https://doi.org/10.1021/ac60209a017>.
- [143] Y.J. Jung, K.W. Baek, B.S. Oh, J.W. Kang, An investigation of the formation of chlorate and perchlorate during electrolysis using Pt/Ti electrodes: The effects of pH and reactive oxygen species and the results of kinetic studies, *Water Res.* 44 (2010) 5345–5355. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.029>.
- [144] S. Sorlini, F. Gialdini, M. Biasibetti, C. Collivignarelli, Influence of drinking water treatments on chlorine dioxide consumption and chlorite/chlorate formation, *Water Res.* 54 (2014) 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.038>.
- [145] G.S. Kanberoglu, F. Coldur, C. Topcu, O. Cubuk, PVC-membrane potentiometric sensor for the determination of tamoxifen in pharmaceutical formulations, *IEEE Sens. J.* 15 (2015) 6199–6207. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2015.2454053>.
- [146] K. Hiirō, G.J. Moody, J.D.R. Thomas, A chlorate ion-selective electrode based on a poly(vinyl chloride)-matrix membrane, *Talanta*. 22 (1975) 918–919. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(75\)80196-2](https://doi.org/10.1016/0039-9140(75)80196-2).
- [147] T. Chuesaard, T. Wonganan, T. Wongchanapiboon, S. Liawruangrath, Reversed flow injection spectrophotometric determination of chlorate, *Talanta*. 79 (2009) 1181–1187. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.04.065>.
- [148] K. Tian, P.K. Dasgupta, Simultaneous flow-injection measurement of hydroxide, chloride, hypochlorite and chlorate in Chlor-alkali cell effluents, *Talanta*. 52 (2000) 623–630. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00399-4](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00399-4).
- [149] L. Vanyorek, G. Muranszky, E. Sikora, X. Pénezeli, Á. Prekob, A. Kiss, B. Fiser, B. Viskolcz, Synthesis Optimization and Characterization of Nitrogen-Doped Bamboo-Shaped Carbon Nanotubes, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 19 (2018) 429–435. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.15776>.
- [150] E. Sikora, G. Karacs, I. Kocserha, G. Muránszky, B. Fiser, B. Viskolcz, L. Vanyorek, Hydrogenation of chlorate ions by commercial carbon supported palladium catalysts—a comparative study, *React. Kinet. Mech. Catal.* 131 (2020) 129–137. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01829-1>.
- [151] H.A. Huy, T. Van Man, H.T. Tai, H.T.T. Van, Preparation and characterization of high-dispersed Pt/C nano-electrocatalysts for fuel cell applications., *J. Sci. Technol.* 54 (2016). <https://doi.org/10.15625/0866-708x/54/4/7308>.
- [152] L. Xu, X.C. Wu, J.J. Zhu, Green preparation and catalytic application of Pd nanoparticles, *Nanotechnology*. 19 (2008). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/30/305603>.

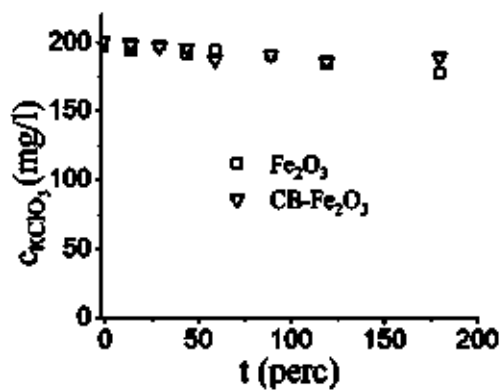


- [153] A.D. French, Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs, *Cellulose*. 21 (2014) 885–896. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0030-4>.
- [154] E. Sikora, K.K. Katona, G. Muránszky, O. Bánhidi, F. Kristály, J.T. Szabó, M. Windisch, B. Fiser, L. Vanyorek, Cellulose-based catalyst design for efficient chlorate reduction, *Arab. J. Chem.* 14 (2021) 103202. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103202>.
- [155] V. Mamleev, S. Bourbigot, J. Yvon, Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: The main step of mass loss, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 80 (2007) 151–165. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.01.013>.
- [156] Q. Wang, D. Xie, J. Chen, G. Liu, M. Yu, Superhydrophobic paper fabricated via nanostructured titanium dioxide-functionalized wood cellulose fibers, *J. Mater. Sci.* 55 (2020) 7084–7094. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04489-7>.
- [157] D.K. Shen, S. Gu, The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 6496–6504. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2009.06.095>.
- [158] H. Ida, H. Ohtani, S. Karagöz, Online fast pyrolysis of cellulose over titanium dioxide using tandem micro-reactor-GC-MS, *Sustain. Chem. Pharm.* 16 (2020) 100268. <https://doi.org/10.1016/J.SCP.2020.100268>.
- [159] M.A.A. Elmasry, A. Gaber, E.M.H. Khater, Thermal decomposition of Ni(II) and Fe(III) nitrates and their mixture, *J. Therm. Anal. Calorim.* 52 (1998) 489–495. <https://doi.org/10.1023/A:1010155203247>.
- [160] W. Brockner, C. Ehrhardt, M. Gjikaj, Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, in comparison to Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, *Thermochim. Acta.* 456 (2007) 64–68. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.01.031>.
- [161] L.H. Zhou, B. Zhang, S. Zhao, S. Asuha, Octyltrimethylammonium bromide-assisted synthesis of maghemite powder by thermal decomposition of ferric nitrate and its properties, *J. Therm. Anal. Calorim.* 146 (2021) 2403–2410. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10556-1>.
- [162] K. Wieczorek-Ciurowa, A.J. Kozak, Thermal decomposition of Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, *J. Therm. Anal. Calorim.* 58 (1999) 647–651.
- [163] E. Sikora, D. Koncz-Horváth, G. Muránszky, F. Kristály, B. Fiser, B. Viskolcz, L. Vanyorek, Development of nickel-and magnetite-promoted carbonized cellulose bead-supported bimetallic Pd–Pt catalysts for hydrogenation of chlorate ions in aqueous solution, *Int. J. Mol. Sci.* 22 (2021) 11846. <https://doi.org/10.3390/ijms222111846>.
- [164] D.S. Lee, D.J. Min, A Kinetics of Hydrogen Reduction of Nickel Oxide at Moderate Temperature, *Met. Mater. Int.* 25 (2019) 982–990. <https://link.springer.com/article/10.1007/s12540-019-00261-y> (accessed May 31, 2022).
- [165] E. Sikora, G. Muránszky, F. Kristály, B. Fiser, L. Farkas, B. Viskolcz, L. Vanyorek, Development of Palladium and Platinum Decorated Granulated Carbon Nanocomposites for Catalytic Chlorate Elimination, *Int. J. Mol. Sci.* 23 (2022). <https://doi.org/10.3390/ijms231810514>.
- [166] A. Jakab-Nácsa, E. Sikora, Á. Prekob, L. Vanyorek, M. Szőri, R.Z. Boros, K. Nehéz, M. Szabó, L. Farkas, B. Viskolcz, Comparison of Catalysts with MIRA21 Model in Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Aromatic Nitro Compounds, *Catalysts*. 12 (2022) 467. <https://doi.org/10.3390/catal12050467>.
- [167] MIRA21, (n.d.). <https://mira21.iit.uni-miskolc.hu/login> (accessed January 18, 2023).

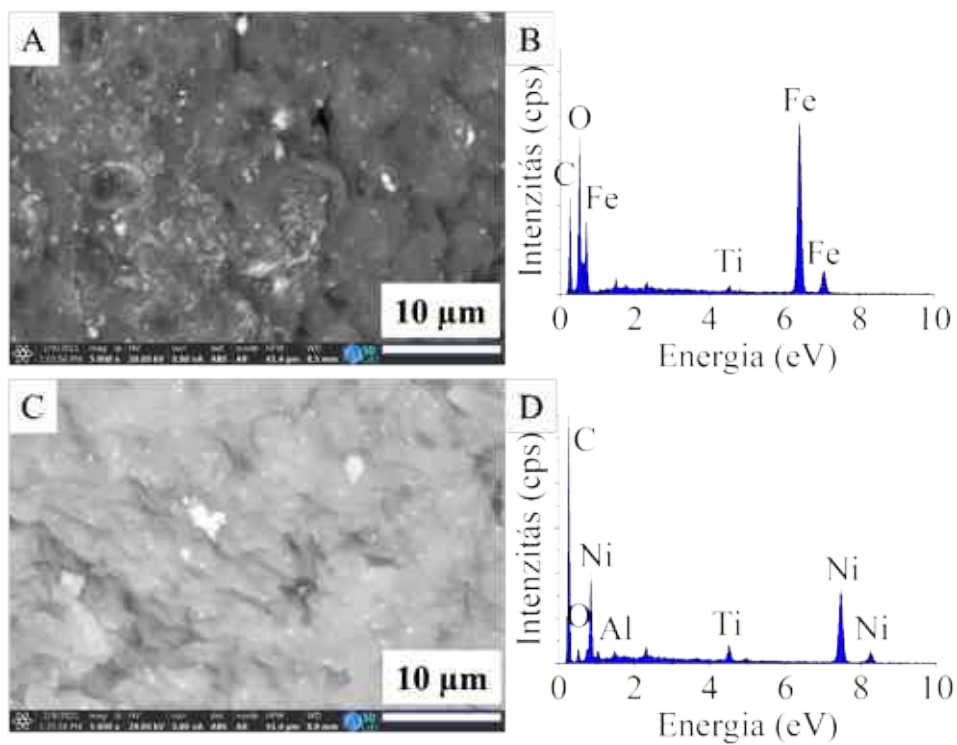
## Mellékletek



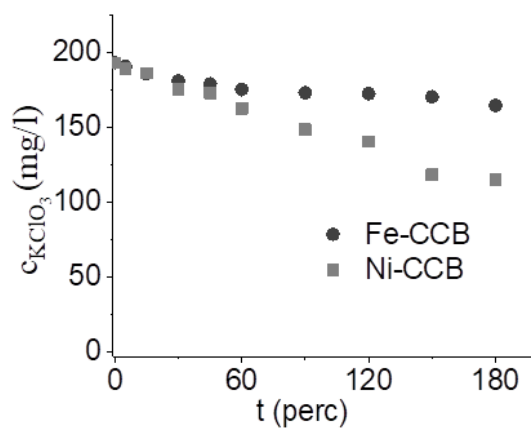
**M1. ábra:** CB-alapú katalizátorokról készült elektronmikroszkópos felvételek



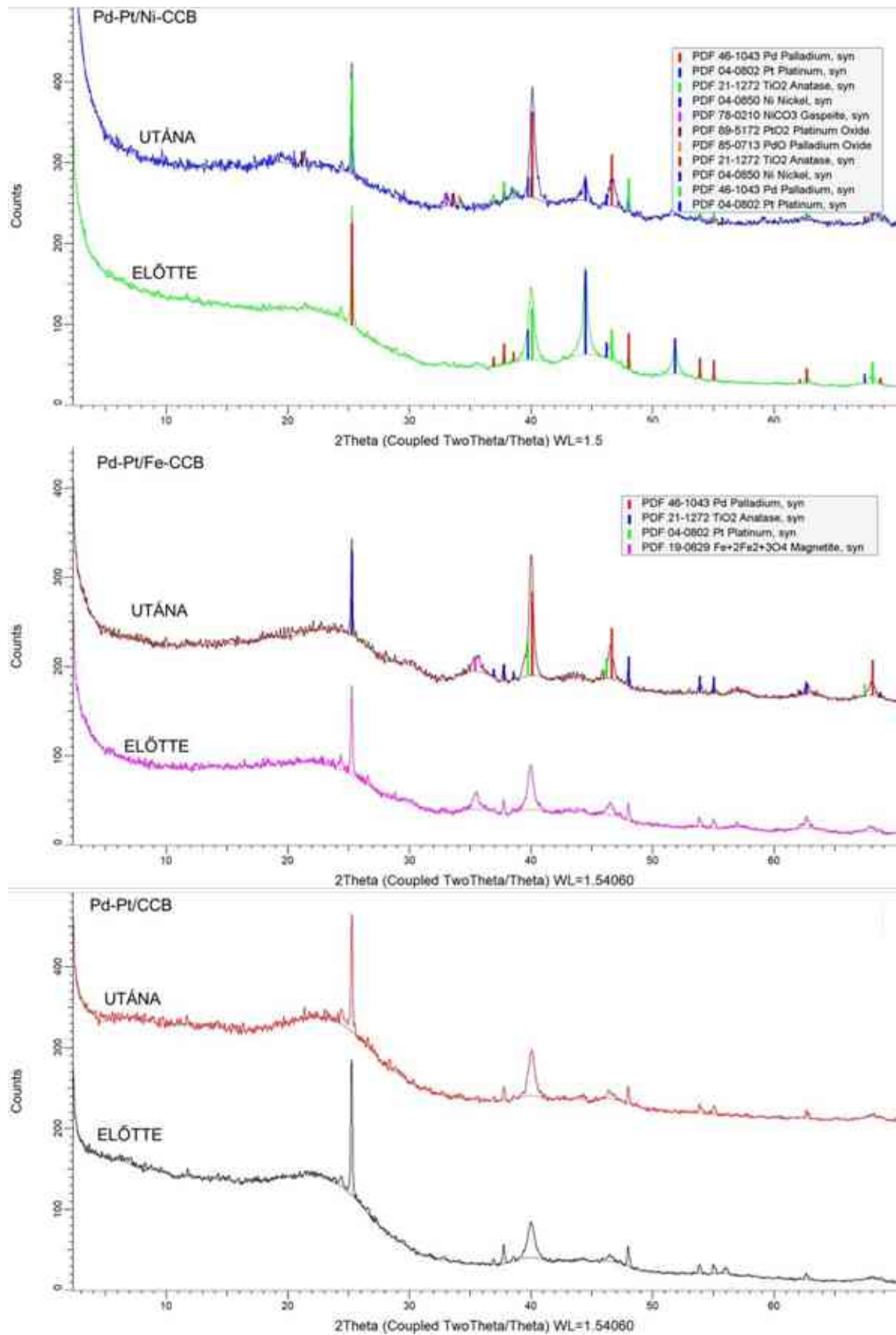
**M2. ábra:** Klorátkoncentráció változása az időben vas-oxid és CB-hordozóra impregnált vas-oxid jelenlétében (paraméterek: 100 ml, 200 mg/l KClO<sub>3</sub> oldat, 3 óra, 80 °C, 40 ml/perc N<sub>2</sub>, 100 ml/perc H<sub>2</sub>, 1 g katalizátor)



**M3. ábra:** SEM felvételek a karbonizált cellulóz hordozókról, valamint a hozzájuk tartozó EDS spektrumok: Fe-CCB (A-B), Ni-CCB (C-D)

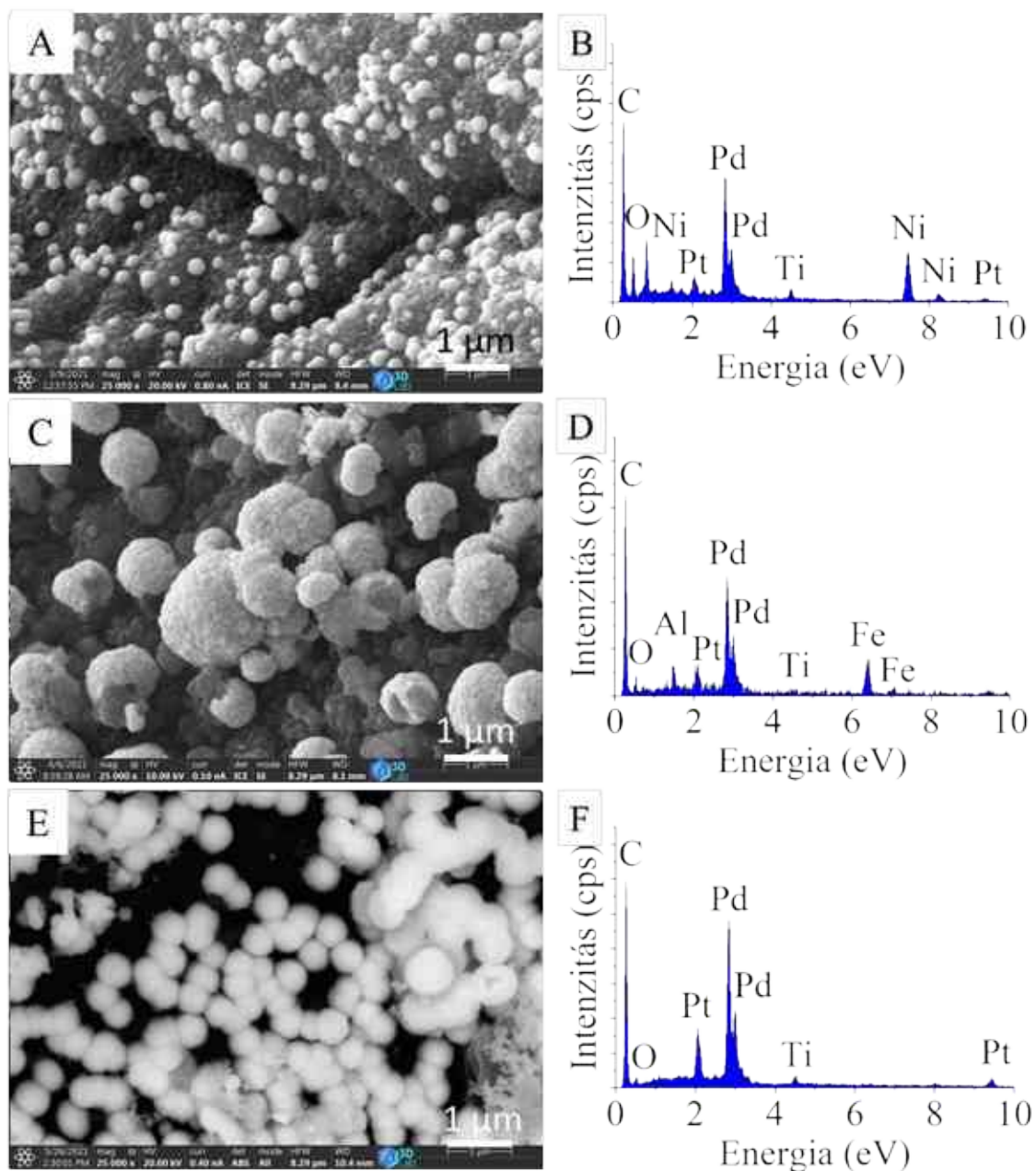


**M4. ábra:** A klorátkoncentráció változása az idő függvényében katalitikus hidrogénezés során Fe-CCB és Ni-CCB katalizátorhordozók jelenlétében (paraméterek: 100 ml, 200 mg/l  $\text{KClO}_3$  oldat, 3 óra, 80 °C, 40 ml/perc  $\text{N}_2$ , 100 ml/perc  $\text{H}_2$ , 1 g katalizátor)

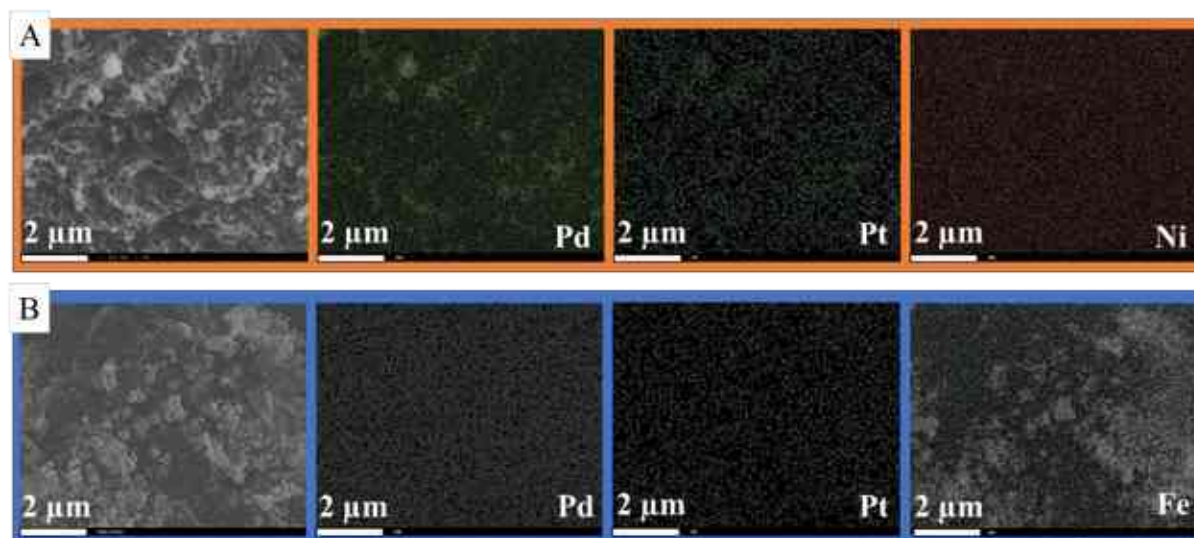


**M5. ábra:** XRD diffraktogramok a CCB alapú katalizátorokról, használat előtt és 5 használatot követően





**M6. ábra:** SEM felvételek és EDS spektrumok az 5 alkalommal használt CCB alapú katalizátorokról: Pd-Pt/Fe-CCB (A, B), Pd-Pt/Ni-CCB (C, D) és Pd-Pt/CCB (E, F)



**M7. ábra:** Elemtérképek a Pd-Pt/Ni-GCNC (A) és Pd-Pt/Fe-GCNC (B) katalizátorokról