



**MISKOLCI EGYETEM**  
**Kerpely Antal Anyagtudományok és**  
**Technológiák Doktori Iskola**  
**A Doktori Iskola vezetője: Prof. Dr. Mertinger Valéria**



# **KATALIZÁTOR FEJLESZTÉSE KLORÁTIONOK KATALITIKUS HIDROGÉNEZÉSÉHEZ**

## **Tézisfüzet**

*Készítette:*

**Sikora Emőke**

*okleveles anyag-és vegyészmérnök*

*Tudományos vezetők:*

**Dr. Vanyorek László**  
**Prof. Dr. Viskolcz Béla**

Miskolc  
2023



## 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 reakciót meggyújtásával 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 redukciójának 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 előállítása, fejlesztése volt a célom, mely hozzájárulhat ahhoz, hogy a jövőben leváltsák a jelenleg alkalmazott redukációs módszereket.

## 1. Irodalmi összefoglaló

Az irodalomkutatás során áttekintettem a katalizátorfejlesztés folyamatát, melyet az **1.1. ábrán** foglaltam össze.

**1.1. 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 rénium-, 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 előállítás.

Röviden összefoglalva, munkám célja egy olyan klorátion-mentesítésre alkalmazható hidrogénező katalizátor fejlesztése volt, mely 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.

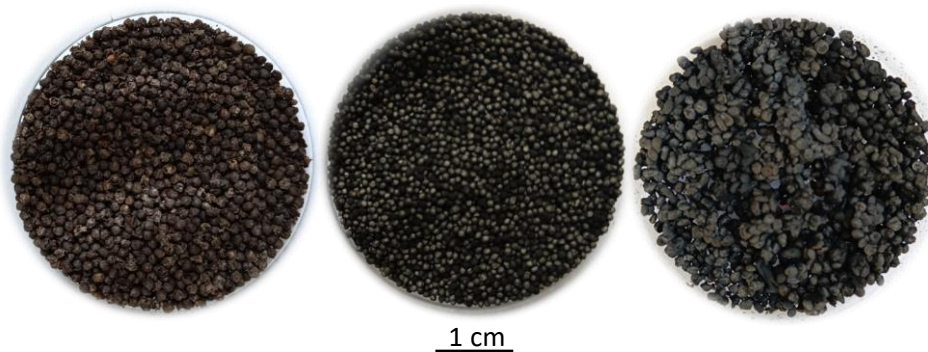
#### 3.1. Felhasznált anyagok

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), nikkell(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

Kutatóm 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 cellulóz-hordozós 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 **3.1. ábrán**.



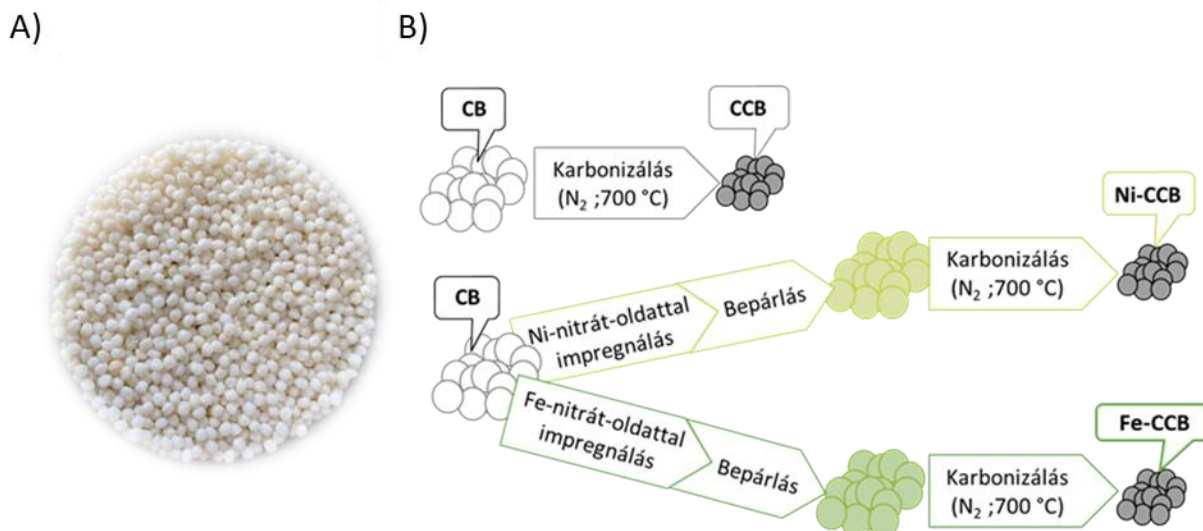
**3.1. ábra:** Három különböző hordozó felhasználásával készült palládium- és platinatartalmú katalizátorok, a mintanevek balról jobbra haladva Pd-Pt/CB, Pd-Pt/CCB, Pd-Pt/GCNC

### 3.2.1. Katalizátorhordozók előállítása

A CB hordozók gyakorlatilag a Mavicell gömbök (**3.2. ábra A**), nem került módosításra az alapanyag, csupán szárítás előzte meg a felhasználást (105 °C, 12 óra).

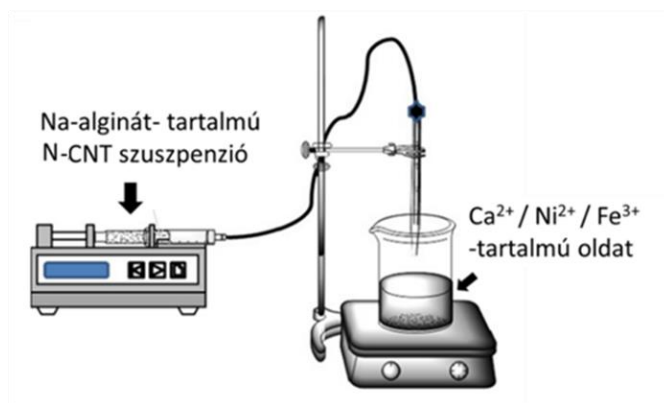
A CCB katalizátorhordozókat úgy állítottam elő, hogy a cellulózgyöngyöket nitrogén atmoszférában 1 órán keresztül 700 °C-on karbonizáltam. Ebből a típusból nikkel- és vas-oxid-tartalmú változatokat is készítettem. Ezen esetekben első lépésben impregnáltam a gyöngyöket (6-6 g) 50 ml, 0,43 g vas-nitrátot, vagy 0,30 g nikkel-nitrátot tartalmazó 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 **3.2. ábrán** látható.



**3.2. 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 (**3.3. ábra**). 100 ml desztillált vízben, 0,75 g Na-alginátot és 1 g nitrogén-dópolt szén nanocsövet diszpergáltattam Hielscher homogenizátor segítségével, továbbá 300 ml desztillált vízben oldottam Ca-, Ni- vagy Fe-tartalmú sót (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 ( $\text{N}_2$ ; 1 óra) 700 °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.



**3.3. ábra:** Granulált szén nanokompozit (GCNC) hordozók csepegtetési előállításának szemléltetése

### 3.2.2. Katalizátorok előállítása

A katalizátorokat egységesen a hordozók impregnálásával állítottam elő, úgy, hogy ideális esetben 4 % nemesfém tartalmazzanak. Első lépésként 0,8 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 g/l Pd és 0,1 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.

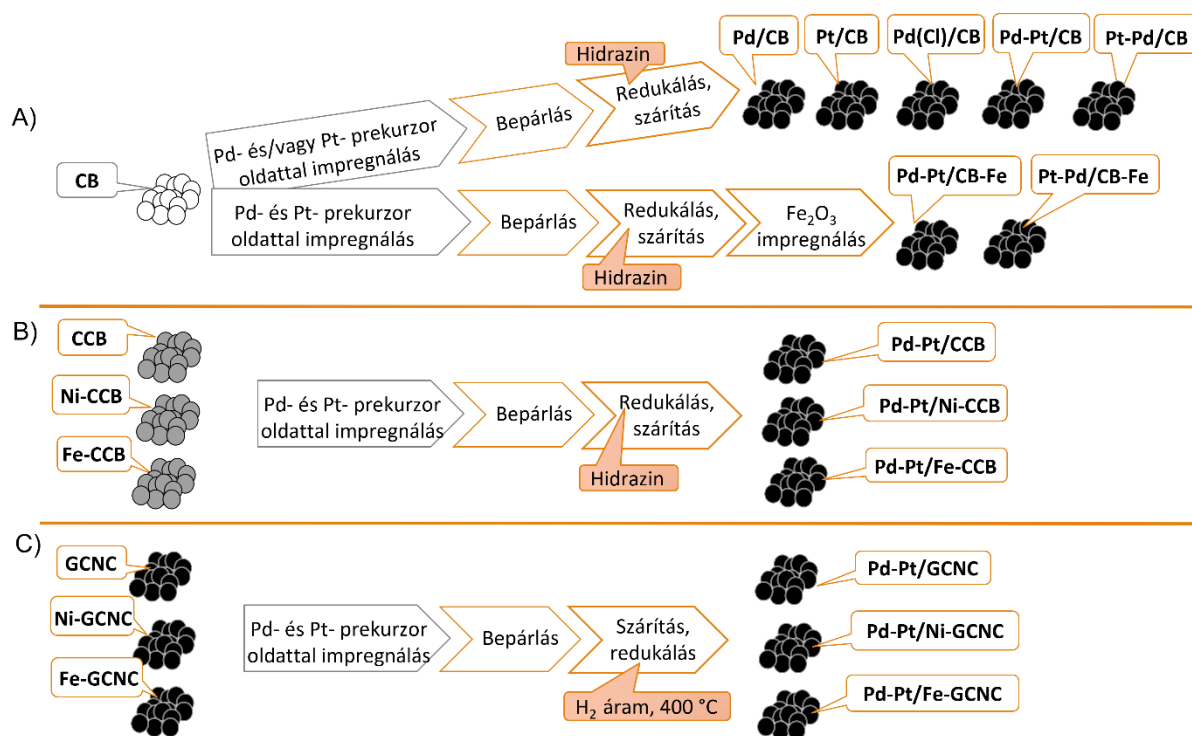
A folyamat lényege, hogy a hordozókat belemerítem a nemesfém tartalmú oldatba, majd fél órán keresztül kevertetem, amit vákuumbepárlás és szárítás (105 °C, 12 óra) követ. Egy további fontos lépés a redukálás, amivel a prekursor sókból a nemesfémeket elemi állapotúvá alakítom. Ezt munkám során 2 különböző 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 redukálható mintához 50 ml desztillált víz + 2 ml hidrazin monohidrát). Két esetben a redukálást követően vas-oxidat 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 redukálható 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 **3.4. ábrán** foglaltam össze.





**3.4. 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 (tranzmissziós 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 karbonzalagot 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.

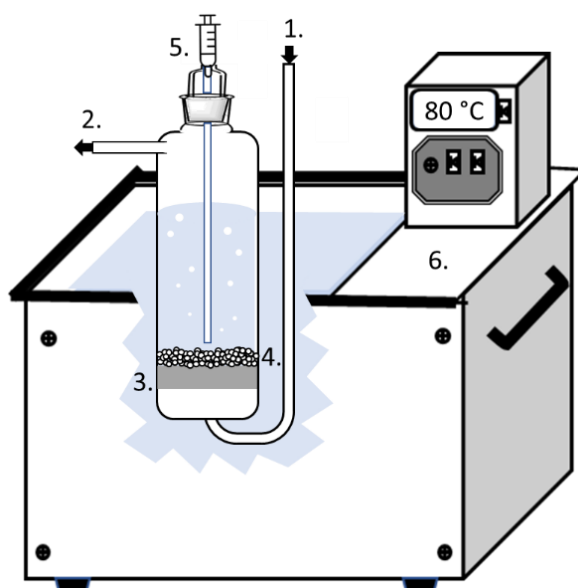
A katalizátorok fajlagos felületének meghatározása BET módszerrel Micromeritics TriStar 3000 készülékkel 77 K-en végzett nitrogén gőzadszorpciós izoterma felhasználásával történt.

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.

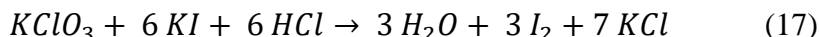
### 3.4. Katalitikus kísérletek

A katalitikus kísérleteket szakaszos hidrogénező rendszerben végeztem (3.5. ábra). Ennek központja az üveg reaktor, melynek alsó bevezető csövén áramlik be a hidrogén/nitrogén gázelegy (3.5. 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 (3.5. ábra/3.). Az üvegreaktor felső részén található kivezetés a gáz elvezetésére szolgál (3.5. ábra/2.). A mintavétel egy fecskendő és fecskendőtü segítségével megoldott a reaktor tetején keresztül (3.5. ábra/5.). A hőmérséklet szabályozását úgy oldottam meg, hogy a reaktort egy termosztált vízfürdőbe helyeztem (3.5. ábra/6.).



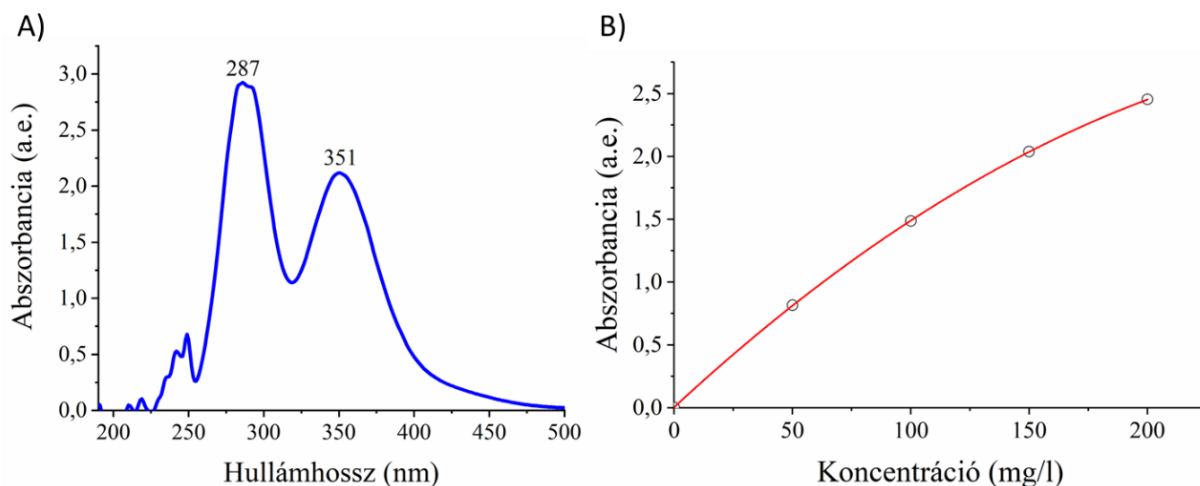
**3.5. ábra:** Szakaszos hidrogénező rendszer: 1) gáz bevezetés, 2) gáz elvezetés, 3) fritt, 4) katalizátor, 5) mintavételi pont fecskendővel, 6) termosztát

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 vizsgálathoz, 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 (3.6. 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 mintaelőkészítés 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 3.6./B ábrán. A kimutatási határ (vak minta átlaga + szórásának háromszorosa) 0,34 mg/l értéknek adódott.



**3.6. 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

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

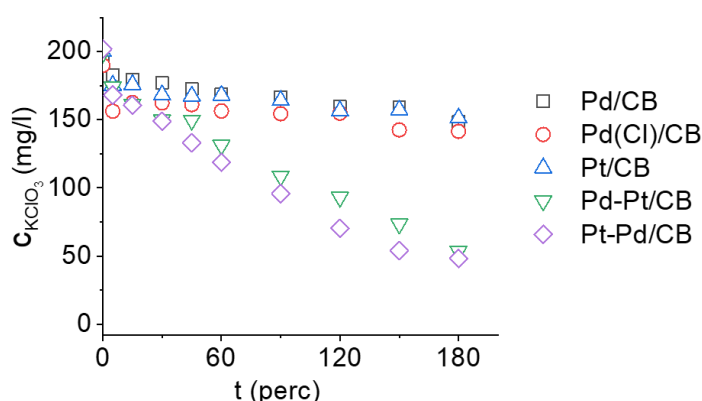
végeztem további kísérleteket. Ezekben az esetekben az oldatkonzentrációkon kívül minden más paraméter megegyezett az előzőekben leírtakkal. Az UV-VIS mérési módszert is a már leírtakhoz hasonlóan végeztem, annyi különbséggel, hogy mivel a kálium-klorát koncentrációját százszorosára növeltem, így a hígítás 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.

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

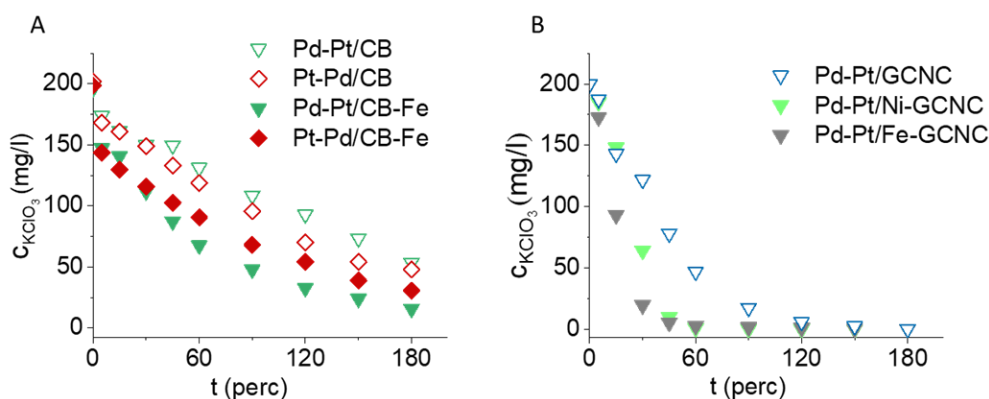
#### 4. Új tudományos eredmények

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 nemesfémtartalmú oldattal impregnálás, hidrazin-oldattal redukálás) mellett.



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

4. Megállapítom, hogy kálium-klorát oldat katalitikus hidrogénezése során a Pd-Pt kevertfém katalizátorok aktivitása fokozható Ni, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematit) vagy Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (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<sub>2</sub>, 100 ml/perc H<sub>2</sub>, 1 g katalizátor) során volt igazolva.



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

5. Megállapítom, hogy a karbonizált cellulózgyöngy-hordozókon jelenlévő nikkelt 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/CB-Fe	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	

## 5. Összefoglalás

Kutatásomat előkísérletekkel kezdtem, amelyek során kereskedelmi forgalomban kapható katalizátorokat vizsgáltam és alkalmaztam klorácionok katalitikus hidrogénezésében. Ezekből az előkísérletekből kiderült, hogy bár a vizsgált porkatalizátorok magas (10 tömeg %) nemesfém tartalmuknak köszönhetően aktívak katalitikus klorácion-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 ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ %)		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 nemesfémot kötöttek meg az impregnációs nemesfém felvitel 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 % klorácion konverzió), főleg, ha nemesfém tartalomra viszonyítunk, azonban egy sokkal aggasztóbb jelenséget, nagymértékű fém tartalom-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  $\text{KClO}_3$  oldat, 3 óra, 80 °C, 40 ml/perc  $\text{N}_2$ , 100 ml/perc  $\text{H}_2$ , 1 g katalizátor)

Név	Ciklus	Max. konverzió (%)	Max. konverzióhoz szükséges idő (perc)	Fém tartalom ( $\text{m}/\text{m} \%$ )			
				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 sajátságainak 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.

## 5. 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.

## 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.**; Pénzeli, 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/s11444-019-01705-7>. **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. Tavasz Szél Konferencia, Miskolci Egyetem, 2021. május 28-30.
10. **Sikora Emőke**; Farkas László; Viskolcz Béla; Vanyorek László: Klorátionok 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 előállítása 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.
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. Tavasz 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 Hrad, 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, Szilvásvárad, 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. Ledoux, M.J.; Pham-Huu, C. Carbon Nanostructures with Macroscopic Shaping for Catalytic Applications. *Catal. Today* **2005**, *102–103*, 2–14, doi:10.1016/J.CATTOD.2005.02.036.
2. Vanyorek, L.; Muránszky, G.; Sikora, E.; Pénzeli, X.; Prekob, Á.; Kiss, A.; Fiser, B.; Viskolcz, B. Synthesis Optimization and Characterization of Nitrogen-Doped Bamboo-Shaped Carbon Nanotubes. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2018**, *19*, 429–435, doi:10.1166/jnn.2019.15776.

