

Miskolci Egyetem

Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola

Doktori Iskola vezetője: Prof. Dr. Mertinger Valéria



Anilinszintézisre alkalmas katalizátorok fejlesztése

Tézisfüzet

Készítette: Prekob Ádám, okleveles anyag- és vegyészmérnök

Konzulensek: Dr. Viskolcz Béla, egyetemi tanár

Dr. Vanyorek László, egyetemi docens

Miskolc, 2024

Bevezetés

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

Célkitűzés

Kutatómunkám során nitrobenzol katalitikus hidrogénezésére alkalmas új és hatékonyabb katalizátorok fejlesztését tűztem ki célul. Az elsődleges célom olyan alternatív katalizátorhordozók előállítása, amelyek a legelterjedtebb aktív szén hordozóktól előnyösebb tulajdonságokkal rendelkeznek. Ennek eléréséhez speciális szerkezetű szeneket állítok elő, anyagvizsgálati módszerekkel jellemeztem őket, majd palládiumrészecskékkel a felületükön

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

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

Felhasznált anyagok

A Norit hordozós katalizátorhoz:

- Norit RBAA-3 aktív szén, Merck

A szén nanocsövek előállításához:

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

A szénhab előállításához:

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

A nikkelnitrát előállításához:

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

Az aktív fém felviteléhez:

- palládium-nitrát dihidrát ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 99,8%), Merck
- nitrogén (N_2 , 4.5 tisztaságú), Messer
- hidrogén (H_2 , 4.0 tisztaságú), Linde

A hidrogénezési teszthez:

- nitrobenzol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, 99%), Acro Organics
- metanol (CH_3OH , technikai), VWR
- hidrogén (H_2 , 5.0 tisztaságú), Messer

A hordozók előállítása

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

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

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

A szénhab hordozót 4-nitroanilin és kénsav elegyének hevítésével állítottam elő (13. ábra). Kimértem 1,5 g 4-nitroanilint, majd dörzsmozsárba finomra porítottam. A porhoz 1 ml kénsavat adtam, majd az elegyet Bunsen-égő felett kis lángon hevítettem. Amikor az elegy forrásnak indult, a reakció felgyorsult, és egy kis sűrűségű, fekete, habszerkezetű szénforma keletkezett. A habot vízbe áztattam, majd desztillált vízzel többször átmostam a kénsav és egyéb szennyezők eltávolítása érdekében. Szárítást követően a habot dörzsmozsárban porítottam, majd csökemencében 400 °C-on nitrogénatmoszférában kalcináltam, végül 900 °C-on széndioxid atmoszférában aktiváltam. A kalcinálás hatására a kénsav, mint égést aktiváló komponenst eltávolítottam, így magasabb hőmérsékleten nagyobb volt a kitermelés. A széndioxidos kezelést 10 percig végeztem. Az aktivált szénhab hordozó a továbbiakban a „CSA” nevet viseli, amely az „aktivált kígyószerű szén” (Carbon Snake Activated) elnevezésből ered.

A könnyű elválaszthatóság érdekében a szénhabot mágnesezhető nanorészecskékkel kombináltam. Az aktivált szénhabból, illetve a másik esetben a bambusz szerkezetű szén nanocsövből 10 g-ot 2 liter etilén-glikolba kevertem 49,22 g nátrium-acetát kíséretében (a pH beállítás érdekében), majd ultrahangos homogenizátor segítségével 8 percen át homogenizáltam. A keverékhez 400 ml etilén-glikolos oldatot adtam, amelyben előzőleg 11,63 g nikkell(II)-nitrátot és 32,32 g vas(III)-nitrátot oldottam fel. Az aminfunkcionalizálást 140 ml etanol-amin hozzáadásával valósítottam meg. A keveréket ezt követően emelt

hőmérsékleten (200 °C) 12 órán keresztül kevertetem, majd desztillált vízzel többször átmostam, centrifugáltam és végül szárítószekrényben tömegállandóságig 105 °C-on szárítottam. A mágneses szénhab (NiFe₂O₄-CSA) és szén nanocső (NiFe₂O₄-BCNT) mágnes segítségével gyorsan és hatékonyan elválasztható volt a folyadékközegtől.

A katalizátorok előállítása

A katalizátorokra egységesen elméleti 5 m/m% palládiumot vittem fel a katalizátor teljes tömegére vonatkozóan, mivel jellemzően a kereskedelemben kapható katalizátorok is 5-10 m/m% katalizátorfémet tartalmaznak, és szerettem volna ezekkel összehasonlítható katalizátorokat előállítani. Az aktív szén, az MWCNT, a BCNT, és a CSA hordozós katalizátorok esetén egységesen 1,5 g katalizátort készítettem. A hordozókból 1,425 g-ot desztillált vízben ultrahangos homogenizátorral felfuszpendáltam, majd hozzáadtam a 0,075 g Pd-nak megfelelő palládium-nitrát dihidrát tartalmú desztilláltvízes oldatot (0,1878 g). A szuszpenzióból ezután vákuumbepárlással a vizet eltávolítottam, majd a katalizátort szárítószekrényben tömegállandóságig szárítottam 105 °C-on. Az előállítást követően 400 °C-on nitrogénatmoszférás kalcinálást (30 perc), majd hidrogénatmoszférás aktiválást (30 perc) végeztem.

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

A katalizátorok vizsgálatára és tesztelésére alkalmazott módszerek

A hordozók fajlagos felületének mérései Micromeritics ASAP 2020 típusú készülékkel készültek 0 °C hőmérsékleten, szén-dioxid adszorpcióval. A fajlagos felület meghatározása a Dubinin-Radushkevich módszerrel történt.

A Pd elemi állapotának megerősítésére és a kompozit hordozók mágneses fázisainak vizsgálatára Bruker D8 Advance röntkedi-fraktométert használtunk Cu-K α forrással (40 kV,

40 mA, 1,5406 Å hullámhossz). A fázisösszetétel meghatározásához Rietveld analízist használtunk, amelyet a TOPAS4 szoftverben végeztünk el.

A hordozók morfológiájának vizsgálatára és a Pd nanorészecskék méretanalíziséhez FEI Technai G2 típusú elektronmikroszkópot használtunk (200 kV gyorsítófeszültség, 30 mm² detektor terület) egy Ametek EDAX Octane Elect Plus berendezéssel kiegészítve, ami elemtérképek készítését tette lehetővé. A mintákat réz grideken vizsgáltuk (Ted Pella).

A dópolt szénformák esetén a N atomok beépülésének vizsgálatához Kratos XSAM-800 röntgen-fotoelektron spektroszkópot használtunk (120 W, 12 kV, 10 mA), MgK α röntgenforrással. A nagy felbontású C 1s és N 1s spektrumok gyűjtése 0,1 eV lépésközzel történt (40 eV).

A hidrogénezési reakciók során vett minták összetételének elemzéséhez Agilent 7890A típusú gázkromatográfot RTX-624-es (60 m \times 0,25 mm \times 1,4 μ m) kolonnával felszerelve és Agilent 5975C tömegspektroszkóppal összekötve használtam. A tömény oldat vizsgálatához 200:1 arányú hígítást alkalmaztam 200 °C-os kolonnahőmérséklettel.

A Pd mennyiségi meghatározásához induktív csatolású plazma optikai emissziós spektroméert használtam (Varian 720 ES). A mintákat 900 °C-os égetést követően sósav és salétromsav 3:1 arányú elegyében oldottam fel, majd 10 mikronos szűrőpapíron szűrtem le. Az oldatot 100 ml-re hígítottam. A méréshez „Transition metal mix 3” (Sigma Aldrich) sztenderdet használtam.

A hordozók tisztaságát, illetve széntartalmát Tarsus TG 209 típusú termograviméterrel határoztam meg. A mérésekhez 6 ml/perc oxigént és 14 ml/perc nitrogént használtam a 20 ml/perc nitrogén védőgáz mellett (30-900 °C, 10 °C/perc).

A minták funkcionálizáltságát BrukerVertex 70 típusú készülékkel vizsgáltam. A mintákból 1 mg-ot 200 mg KBr-dal összedörzsöltem dörzsmozsárban, majd 10 tonna terheléssel (1,25 GPa) összepréseltem 1 cm átmérőjű pasztillává. A méréseket 4 cm⁻¹-es felbontással és 16 1/s-os szkennelési sebességgel végeztem 400-4000 cm⁻¹ hullámszám tartományban.

A minták zéta potenciáljának méréséhez Malvern Zeta Sizer Nano Zs típusú készüléket használtam (He-Ne lézer, 633 nm). A hordozókat DTS 1070-es küvettában, 6,2-es pH-n mértem.

A katalizátorok tesztelése nitrobenzol katalitikus hidrogénezésében

A hidrogénezési tesztek egy Büchi Uster Picoclave típusú reaktorban végeztem. A kísérletek előtt a reaktorba 150 ml 0,25 mol/dm³ koncentrációjú nitrobenzol metanolos oldatát mértem be, majd hozzáadtam 0,1 g katalizátort. A reaktor segítségével megvizsgáltam a katalizátor hőmérsékletfüggését, amelyet a reaktorrendszer termosztátja tett lehetővé. Minden kísérletet 20 bar hidrogénnyomáson végeztem, amelyet egy nyomásszabályzó biztosított. Az optimális nyomás értékét kutatócsoportunk egy korábbi publikációban határozta meg [1]. A kutatásban 5-től 40 bar-ig végeztük a kísérleteket, és megállapítottuk, hogy hatékonyság tekintetében 20 bar felett nem volt számottevő változás, ezért a biztonságosabb mintavételezés érdekében ezt az értéket állapítottuk meg optimálisnak. A reaktor egy speciális, gázbeszívó csatornával ellátott keverővel rendelkezik, amely elősegíti a gázok beoldását a folyadékba, és nagy kevertetési sebesség mellett (1000 1/perc) közel tökéletes kevertetést tesz lehetővé a gáz, a folyadék, és a szilárd fázis között, ezáltal hatékonyan diszpergálható a folyadéktér felett levő hidrogén a folyadékfázisban. Az újrahasználati tesztek esetében a használt katalizátorokat regenerálás nélkül szárítószekrényben 105 °C-on kiszárítottam, majd újra elvégeztem rajtuk a mérést, annak érdekében, hogy megvizsgáljam a katalizátor stabilitását.

Katalizátoronként 4 hőmérsékleten végeztem tesztek, minden esetben 50, 30, 20, és 10 °C-on, minden reakciót 240 percen keresztül vizsgáltam. A 4 óra folyamán mintákat vettem 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80, 120, 180, és 240 percnél, illetve egyet a kiindulási oldatból, amely nem érintkezett a katalizátorral. A mintákat gázkromatográfiás méréssel vizsgáltam.

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

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

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

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

Felhasznált irodalom

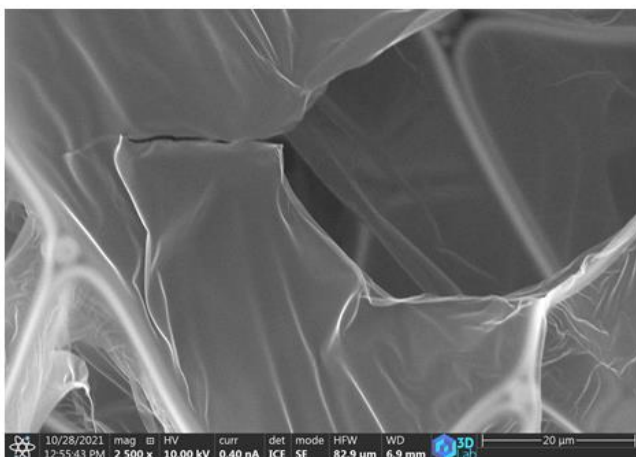
[1] Prekob, Á.; Muránszky, G.; Hutkai, Z.G.; Pekker, P.; Kristály, F.; Fiser, B.; Viskolcz, B.; Vanyorek, L. Hydrogenation of Nitrobenzene over a Composite Catalyst Based on Zeolite Supported N-Doped Carbon Nanotubes Decorated with Palladium. React. Kinet. Mech. Catal. 2018, doi:10.1007/s11144-018-1481-2.

Új tudományos eredmények

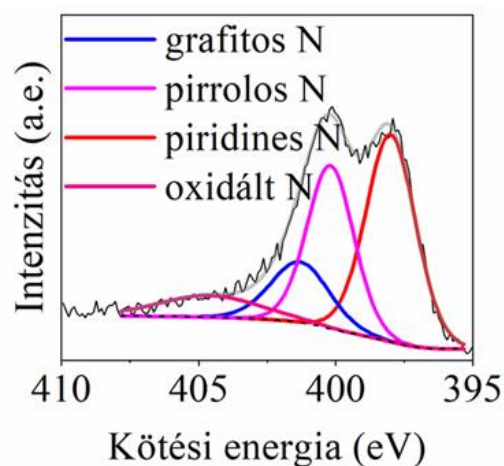
1. tézis

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

A



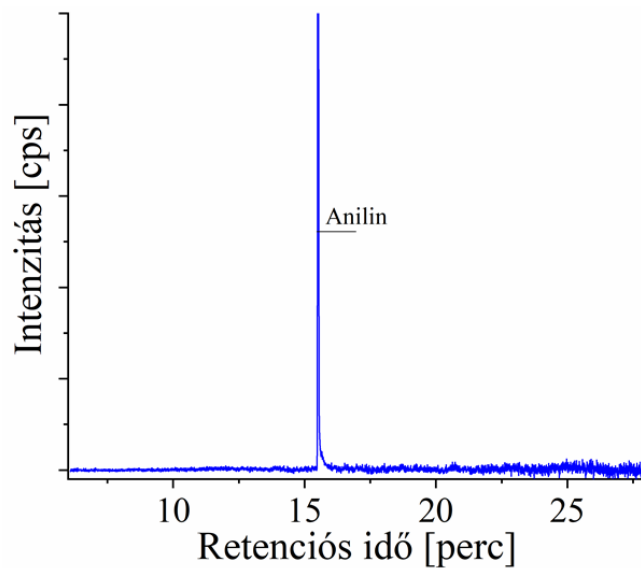
B



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

2. tézis

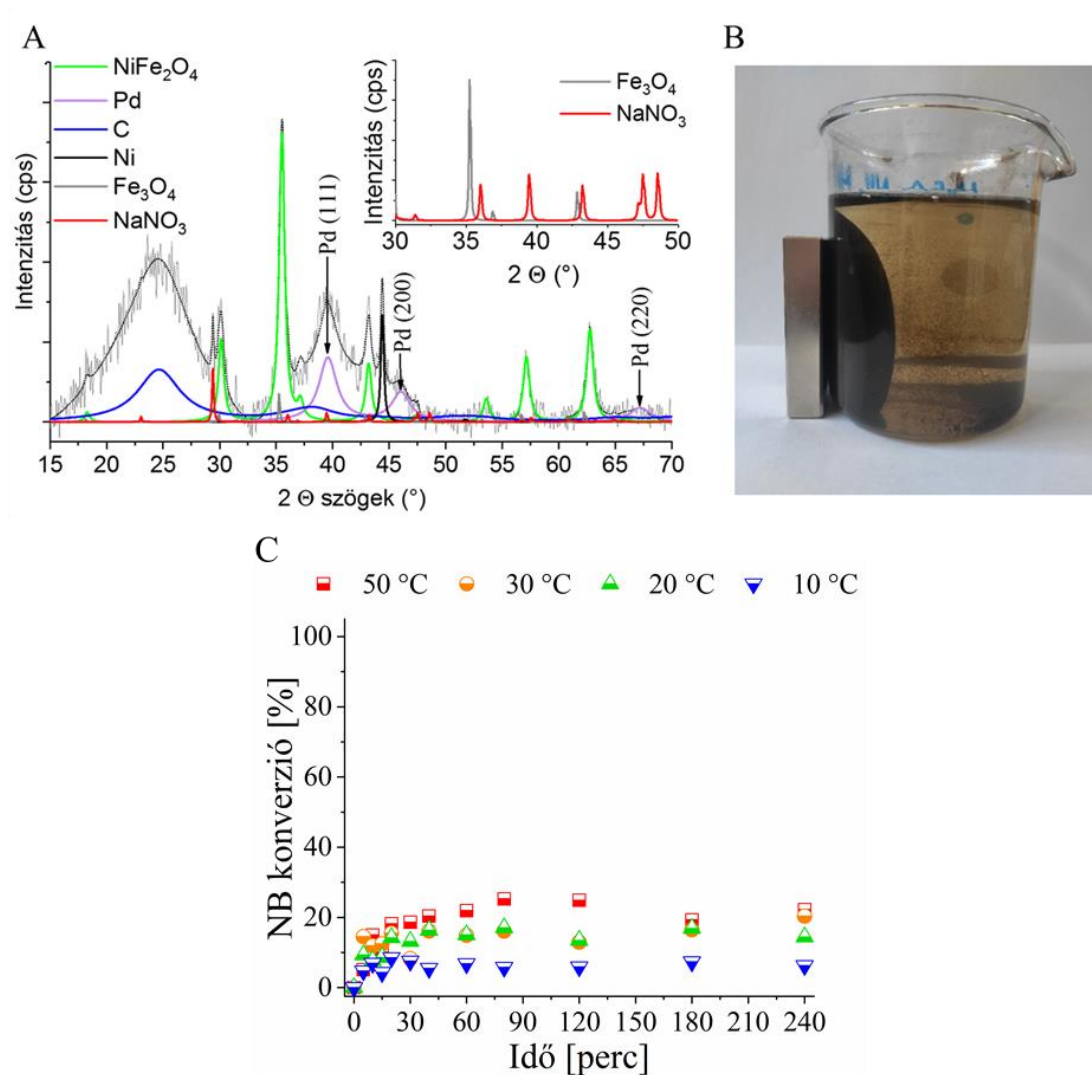
Megállapítom, hogy a 4-nitroanilin tömény kénsav jelenlétében történő elszenesítésével előállított szén 900 °C hőmérsékleten, szén-dioxiddal végzett aktiválását követően 3,6 m/m% Pd tartalom biztosítása mellett 20-30 °C hőmérséklettartományban és 20 bar hidrogénnyomáson kiemelkedően magas anilinszelektivitást (>99,9%) eredményez nitrobenzol metanolos oldatában (c: 0,25 mol/dm³) történő hidrogénezése során. A gázkromatogramon az anilin csúcson kívül semmilyen egyéb komponens nem volt megtalálható (T2 ábra).



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

3. tézis

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



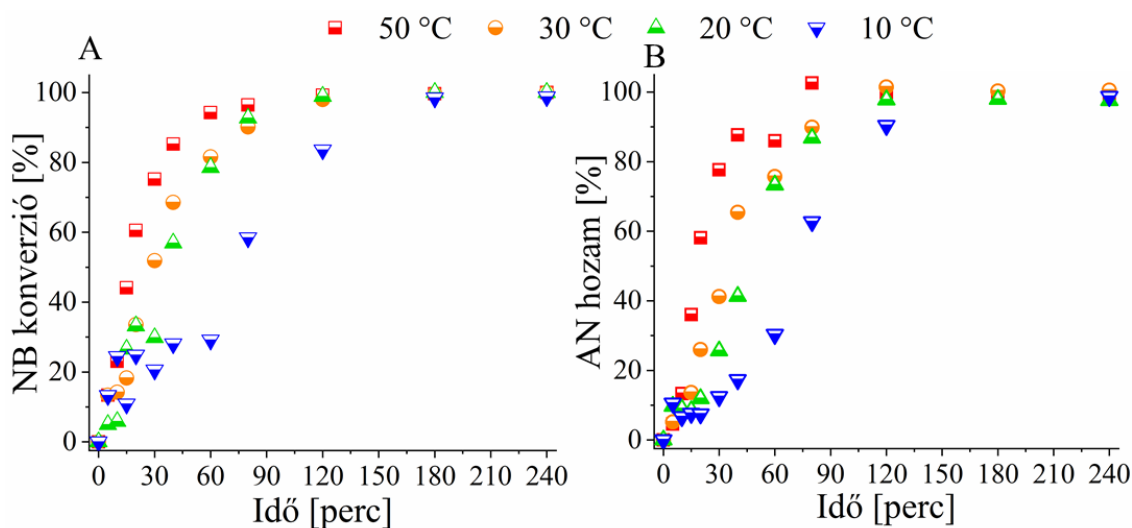
T3 ábra: A Pd/NiFe₂O₄-NH₂ CSA hordozó XRD felvétele (A) az elválaszthatósága mágnes segítségével (B) és a NB konverziójára gyakorolt hatása (C)

4. tézis

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

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

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



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

Összefoglalás

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

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

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

3) A BCNT hátránya elsősorban a fajlagos felület (jellemzően 100-200 m²/g), mivel az aktívszének ennek többszörösével (akár 3000 m²/g) is rendelkezhetnek. A CSA hordozó előállításakor az volt a célom, hogy egy olyan dópolt szénformát állítsak elő, amely rendelkezik az eddigi fejlesztésekben elért előnyökkel, tehát a gyors anyagtranszporttal, és a N dópolás előnyeivel, de nagyobb fajlagos felülettel rendelkezik. A CSA szénhab hártyszerű szerkezete elősegíti a molekulák könnyű transzportját a folyadék és a katalizátor között, szerkezete jellemzően piridines elrendezésű N atomokat tartalmaz, ezen kívül az előállításakor alkalmazott

szén-dioxidos kezelés hatására a Norit aktív szénél is nagyobb fajlagos felülettel ($511 \text{ m}^2/\text{g}$) rendelkezik. Katalitikus szempontból ráadásul kiemelkedően magas anilinszelektivitást biztosított, a kromatogramon a termék csúcsát leszámítva más komponenst nem láthatunk.

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

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

Summary

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

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

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

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

pyridine arrangement, and it also has a higher specific surface area ($511 \text{ m}^2/\text{g}$) than Norit activated carbon due to the carbon dioxide treatment used in its preparation. Moreover, from a catalytic point of view, it has a very high aniline selectivity, with no other component visible in the chromatogram except the product peak.

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

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

Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

1. **Ádám Prekob**, Máté Péter Szegedi, Gábor Muránszky, Ferenc Kristály, Miklós Nagy, Gyula Halasi, Ákos Szamosvölgyi, Béla Fiser, Béla Viskolcz, László Vanyorek: Development of Magnetizable, Nickel–Ferrite-Decorated Carbon Nanocomposites as Hydrogenation Catalyst for Aniline Synthesis, *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24(24), 17547; Q1 (D1), **Impact factor: 5,6 Doi: 10.3390/ijms242417547**
2. **Ádám Prekob**, Ákos Szamosvölgyi, Gábor Muránszky, János Lakatos, Zoltán Kónya, Béla Fiser, Béla Viskolcz, László Vanyorek: Palladium Decorated N-doped Carbon Foam as Highly Active and Selective Catalyst for Nitrobenzene Hydrogenation, *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23 (3) 1281, **Q1 (D1) Impact factor: 6,208 Doi: 10.3390/ijms23126423**

Egyéb a témában publikált közlemények

3. **Ádám Prekob**, Gábor Muránszky, Zsuzsa G. Hutkai, Péter Pekker, Ferenc Kristály, Béla Fiser, Béla Viskolcz, László Vanyorek: Hydrogenation of nitrobenzene over a composite catalyst based on zeolite supported N-doped carbon nanotubes decorated with palladium *React. Kinet. Mech. Catal.* 2018, 125:583-593. **Impact factor: 1,428 Q3 Doi: 10.1007/s11144-018-1481-2**
4. Vanyorek, L.; **Prekob, Á.**; Sikora, E.; Reizer, E.; Muránszky, G. Kristály, F.; Viskolcz, B.; Fiser, B.: Application of carbon nanotube coated aluminosilicate beads as “support on support” catalyst for hydrogenation of nitrobenzene. *J. Ind. Eng. Chem.* 2019, 79, 307-313. **Impact factor: 4,978 Q1 Doi: 10.1016/j.jiec.2019.07.006**
5. Viktória Hajdu, **Ádám Prekob**, Gábor Muránszky, István Kocserha, Zoltán Kónya, Béla Fiser, Béla Viskolcz, László Vanyorek: Catalytic activity of maghemite supported palladium catalyst in nitrobenzene hydrogenation. *React. Kinet. Mech. Catal.* 2019, 129 (1), 107-116. **Impact factor: 1,515 Q3 Doi: 10.1007/s11144-019-01719-1**
6. **Ádám Prekob**, Gábor Muránszky, István Kocserha, Béla Fiser, Ferenc Kristály, Gyula Halasi, Zoltán Kónya, Béla Viskolcz, László Vanyorek: Sonochemical Deposition of Palladium Nanoparticles Onto the Surface of N-Doped Carbon Nanotubes: A Simplified One-Step Catalyst Production Method, *Catalysis Letters*, 2020, 150 (2), 505-513. **Impact factor: 3,186 Q2 Doi: 10.1007/s10562-019-03074-1**
7. László Vanyorek, **Ádám Prekob**, Viktória Hajdu, Gábor Muránszky, Béla Fiser, Emőke Sikora, Ferenc Kristály, Béla Viskolcz: Ultrasonic Cavitation Assisted Deposition of Catalytically Active Metals on Nitrogen-doped and Non-doped Carbon Nanotubes-A Comparative Study, *Journal of Materials Research and Technology*, 9 (3), 2020, 4283-4291. **Impact factor: 5,039 Q1 Doi: 10.1016/j.jmrt.2020.02.054**
8. **Ádám Prekob**, Viktória Hajdu, Gábor Muránszky, Béla Fiser, Anna Sycheva, Tibor Ferenczi, Béla Viskolcz, László Vanyorek: Application of Carbonized Cellulose-based Catalyst in Nitrobenzene Hydrogenation, *Materials Today Chemistry*, 2020, 17, 100337. **Impact factor: 8,301 Q1 (D1) Doi: 10.1016/j.mtchem.2020.100337**
9. **Ádám Prekob**, Gábor Muránszky, Gábor Karacs, Ferenc Kristály, Béla Fiser, Béla Viskolcz, László Vanyorek: Preparation of Highly Effective Carbon Black Supported Pd-Pt Bimetallic Catalysts for Nitrobenzene Hydrogenation, *Nanotechnology*, 2021, 32, 42, **Q1, Impact factor: 3,874 Doi: 10.1088/1361-6528/ac137d**
10. **Ádám Prekob**, Mahitha Udayakumar, Gábor Karacs, Ferenc Kristály, Gábor Muránszky, Katalin Anett Leskó, Zoltán Németh, Béla Viskolcz, László Vanyorek: Development of Highly Efficient, Glassy Carbon Foam Supported Palladium Catalysts for Hydrogenation of Nitrobenzene, *Nanomaterials*, 2021, 11, (5) 1172 **Q1, Impact factor: 5,719 Doi: 10.3390/nano11051172**
11. Alexandra Jakab-Nácsa, Emőke Sikora, **Ádám Prekob**, László Vanyorek, Milán Szőri, Renáta Zsanett Boros, Károly Nehéz, Martin Szabó, László Farkas, Béla Viskolcz: Comparison of Catalysts with MIRA21 Model in Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Aromatic Nitro Compounds, *Catalysts*, 2022, 12, (5) 467 **Q2, Impact factor: 4,146 Doi: 10.3390/catal12050467**
12. Viktória Hajdu, Gábor Muránszky, **Ádám Prekob**, Ferenc Kristály, Béla Fiser, János Lakatos, Béla Viskolcz, László Vanyorek: Palladium decorated nickel and zinc ferrite spinel nanoparticles applied in aniline synthesis – Development of magnetic catalysts, *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 19, 3624-3633 **Q1 Impact factor: 5,039 Doi: 10.1016/j.jmrt.2022.06.113**

13. Viktória Hajdu, **Ádám Prekob**, Gábor Muránszky, Ferenc Kristály, Lajos Daróczy, Lajos Harasztosi, Zoltán Kaleta, Béla Viskolcz, Miklós Nagy, László Vanyorek: Amine Functionalization Leads to Enhanced Performance for Nickel- and Cobalt-Ferrite-Supported Palladium Catalysts in Nitrobenzene Hydrogenation, *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24(17), 13347; Q1 (D1), **Impact factor: 5,6 Doi: 10.3390/ijms241713347**

Egyéb témákban publikált közlemények

14. Sikora, E.; **Prekob, Á.**; Halasi, G.; Vanyorek, L.; Pekker, P.; Kristály, F.; Varga, T.; Kiss, J.; Kónya, Z.; Viskolcz, B.: Development and Application of Carbon-Layer-Stabilized, Nitrogen-Doped, Bamboo-Like Carbon Nanotube Catalysts in CO₂ Hydrogenation. *ChemistryOpen* 2018, 7 (10), 789–796. **Impact factor: 2,801 Q1 Doi: 10.1002/open.201800162**
15. 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. **Impact factor: 1,354 Q3 Doi: 10.1166/jnn.2019.1577**
16. Vanyorek, L.; Bánhidi, O.; Muránszky, G.; Sikora, E.; **Prekob, Á.**; Boros, Z.; Farkas, L.; Viskolcz, B.: Chlorate Elimination by Catalytically Hydrogenation, Catalyst Development and Characterization. *Catal. Letters* 2019, 149 (1), 196–202. **Impact factor: 2,482 Q2 Doi: 10.1007/s10562-018-2602-2**
17. László Vanyorek, Ádám Prekob, Máté Baráth, Zoltán Németh, Béla Fiser, Béla Viskolcz: Development of nitrogen-doped bamboo-like carbon nanotubes coated zeolite beads as “support on support” catalyst for the catalytic hydrogenation of olefins, *React. Kinet. Mech. Catal.* 2019. 127 (2), 705-714. **Impact factor: 1,515 Q3 Doi: 10.1007/s11144-019-01592-y**
18. **Ádám Prekob**, Viktória Hajdu, Gábor Muránszky, István Kocserha, Béla Fiser, Béla Viskolcz, László Vanyorek: Application of carbonized ion exchange resin beads as catalyst support for gas phase hydrogenation processes. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2019. 129 (1), 85-94. **Impact factor: 1,515 Q3 Doi: 10.1007/s11144-019-01694-7**
19. László Vanyorek, Dávid Kiss, **Ádám Prekob**, Béla Fiser, Attila Potyka, Géza Németh, László Kuzsela, Dirk Drees, Attila Trohák, Béla Viskolcz: Application of nitrogen doped bamboo-like carbon nanotube for development of electrically conductive lubricants, *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8, 3, 3244-3250., **Impact factor: 5,289 Q1 Doi: 10.1016/j.jmrt.2019.05.012**
20. László Vanyorek, Ágnes Maria Ilosvai, Emma Szőri-Dorogházi, Csaba Váradi, Ferenc Kristály, **Ádám Prekob**, Béla Fiser, Tamás Varga, Zoltán Kónya, Béla Viskolcz: Synthesis of iron oxide nanoparticles for DNA purification, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2019, 1-8., **Impact factor: 1,701 Q2 Doi: 10.1080/01932691.2019.1708380**
21. László Vanyorek, **Ádám Prekob**, Emőke Sikora, Gábor Muránszky, Bilal El Mrabate, Mahitha Udayakumar, Péter Pekker, Béla Viskolcz, Zoltán Németh: Development of N-doped bamboo-shaped carbon nanotube/magnesium oxide nanocomposites, *Journal of Composite Materials*, 2020, 54, 6, 857-863. **Impact factor: 2,591 Q2 Doi: 10.1177/0021998319870**
22. **Ádám Prekob**, Viktória Hajdu, Béla Fiser, Ferenc Kristály, Béla Viskolcz, László Vanyorek: Carbon nanotube-zeolite composite catalyst-characterization and application, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2020, 42, 5, 701-706., **Impact factor: 2,02 Q2, Doi: 10.1080/01932691.2019.1708381**
23. **Ádám Prekob**, Viktória Hajdu, László Vanyorek: Preparation and Characterization of Selenium Nanoparticles, *Materials Science and Engineering*, 2020, 45, (1) 233.
24. Ágnes Mária Ilosvai, Emma Szőri-Dorogházi, **Ádám Prekob**, László Vanyorek: Synthesis and Characterization of Magnetic Nanoparticles for Biological Separation Methods, *Materials Science and Engineering*, 2020, 45, (1) 163.
25. **Ádám Prekob**, Viktória Hajdu, László Vanyorek, Gábor Muránszky, Zsolt Fejes: Activity and selectivity of noble metal decorated nitrogen-doped carbon nanotubes supported on zeolite spheres in catalytic hydrogenation of benzophenone, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2020, 1-6. **Impact factor: 2,02 Q2 Doi: 10.1080/01932691.2020.1775639**

26. Bilal El Mrabate, **Ádám Prekob**, László Vanyorek, Emília Csiszár, Ferenc Kristály, Máté Leskó, Zoltán Németh: Catalytic hydrogenation of n-butene with nanosized Pt/NBCNT hybrid membranes reinforced with bacterial cellulose, *Journal of Materials Science*, 2020, 56 (1), 927-935. **Impact factor: 4,22 Q1**
Doi: 10.1007/s10853-020-05310-1
27. **Ádám Prekob**, László Vanyorek, Zsolt Fejes: Hydrogenation of Benzophenone by Carbon Supported Pd Catalysts, *Materials Today Chemistry*, 2021, 19, 100409. **Impact factor: 8,301 Q1 (D1)**
Doi: 10.1016/j.mtchem.2020.100409
28. Medet Junussov, Mádai Ferenc, Kristály Ferenc, Tóth Tivadar, Fintor Krisztián, Muránszky Gábor, **Prekob Ádám**, Hámor-Vidó Mária: Preliminary analysis on roles of metal–organic compounds in the formation of invisible gold, *Acta Geochimica*, 2021, 1-23. **Q3, Impact factor: 2,08 Doi: 10.1007/s11631-021-00494-y**
29. **Ádám Prekob**, Viktória Hajdu, Zsolt Fejes, Ferenc Kristály, Béla Viskolcz, László Vanyorek: Preparation and testing of a palladium decorated nitrogen-doped carbonfoam catalyst for the hydrogenation of benzophenone, *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, 24 (15), 12211 Q1 (D1), **Impact factor: 5,6 Doi: 10.3390/ijms241512211**