



Szénhordozós katalizátorok előállítása és alkalmazása anilin szintézisében

TDK dolgozat



Szerző: Nagy Csenge¹

¹Hallgató, ME-AVK, Vegyészmérnöki képzés/BSc

Témavezetők: Dr. Prekob Ádám¹, Dr. Sikora Emőke¹

¹Tudományos munkatárs, Kémiai Intézet

Lezárva: 2024.12.16.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Célkitűzés	2
3. Irodalmi áttekintés	3
3.1. Katalizátorok jelentősége, heterogén katalízis	3
3.2. Aktív fém szerepe és felvitele a hordozóra	5
3.2.1. A palládium hidrogén adszorpció készsége	6
3.2.2. Aktív fém felvitele a hordozóra.....	7
3.3. Nitrobenzol hidrogénezéshez alkalmazott katalizátorhordozók.....	7
3.3.1. Korom hordozó jellemzése, előállítása és alkalmazása.....	8
3.3.2. Szén nanocsövek jellemzése, előállítása, hordozóként való alkalmazása.....	10
3.3.2.1. Általános jellemzők.....	10
3.3.2.2. Szerkezetileg módosított szén nanocsövek jellemzői	11
3.3.2.3. Szén nanocsövek előállítása	12
3.3.2.4. Szén nanocsövek alkalmazása, mint katalizátor hordozó	13
3.3.3. Aktív szén hordozó jellemzése, előállítása és alkalmazása, mint katalizátor hordozó	15
3.3.3.1. Általános jellemzők, előállítás	15
3.3.3.2. Aktív szén hordozóként való alkalmazása	16
3.4. Anilinszintézis jelentősége, reakciómechanizmus	17
3.5. Nitrobenzol folyadékfázisú katalitikus hidrogénezését befolyásoló főbb tényezők	19
4. Kísérleti rész.....	23
4.1. Felhasznált anyagok	23
4.2. Alkalmazott módszerek	23
4.2.1. Katalizátorok előállítása	23
4.2.2. Katalitikus hidrogénezés	25
4.3. Karakterizálási módszerek	26

4.3.1. Gázkromatográfia (GC).....	26
4.3.2. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)	26
4.3.3. Nitrogén adszorpció - BET módszer.....	27
5. Eredmények.....	29
5.1. A katalizátorok vizsgálata.....	29
5.2. Nitrobenzol hidrogénezési eredmények	31
5.2.1. Hőmérsékletfüggés vizsgálata.....	31
5.2.1.1. Metanolban végzett kísérletek.....	31
5.2.1.2. Izopropanolban végzett kísérletek.....	34
5.2.2. Oldószerhatás vizsgálata	36
5.2.3. Katalizátorok összehasonlítása katalitikus aktivitás szempontjából	39
5.2.3.1. Metanol oldószerben végzett kísérletek	39
5.2.3.2. Izopropanol oldószerben végzett kísérletek	40
5.2.4. Újrahasználási kísérletek, aktivitás romlásának vizsgálata.....	42
5.2.4.1. Metanolban végzett újrahasználási kísérletek	42
5.2.4.2. Izopropanolban végzett újrahasználási kísérletek	44
6. Összefoglalás.....	48
7. Köszönetnyilvánítás	51
Irodalomjegyzék.....	52

1. Bevezetés

Az aromás nitrovegyületek katalitikus hidrogénezése jelentős szerepet játszik a vegyiparban, közülük az egyik legjelentősebb az anilinszintézis, amely az építőipar egyik alapanyagának, az MDI gyártásának kiindulási lépése. Az anilinszintézis leggyakoribb technológiai eljárása a nitrobenzol katalitikus hidrogénezése, melyhez leggyakrabban hordozóval ellátott Pd, Pt katalizátorokat használnak, de gyakoriak a kétfémes (bimetál) katalizátorok is [1]. A poliuretánok előállításához szükséges di-, illetve poliizocianátok egyik alapanyagát az anilinnél és formaldehidből savas közegben képződő N-(p-aminobenzil) - anilin (PABA) köztitermék átrendeződésével keletkező MDA (metilén-difenil-diamin) adja. Az MDA foszfénnel való reakciója során, majd a karbamoil-klorid köztitermék hőbontását követően MDI (metilén-difenil-diizocianát) képződik [2]. Az MDI fontos alapanyaga az építőipar, a csomagoló- és szigetelőanyagipar által igényelt poliuretán haboknak. MDI-ből ragasztóanyagokat, tömítő és bevonó anyagokat is gyártanak [3].

A Wanhua-BorsodChem Zrt. az 1990-es évek óta foglalkozik MDA, illetve MDI gyártásával. Miután megvalósult a Borsodchem integrációja a Wanhua vállalatba, létrejött a világ harmadik legnagyobb izocianát gyártója. Mivel a Wanhua fő terméke az MDI, ezért nagy hangsúlyt fektetnek a gyártási folyamat optimalizálására, költséghatékonnyá tételére [4]. Az MDI legfőbb alapanyaga az anilin, melyet eddig a BorsodChem csehországi leányvállalatától, illetve Kínából importáltak. A BorsodChem Zrt. új beruházása az Anilin Üzem, mely segítségével lehetővé válik az anilin telephelyen történő előállítása. A Borsodchemben az anilint nitrobenzol katalitikus hidrogénezésével állítják elő, amelyhez szükséges katalizátorokat külföldi cégektől importálják, viszont már megkezdődtek a katalizátorfejlesztéssel kapcsolatos kísérletek [3]. 2023-as adatok szerint a Wanhua Borsodchem Zrt. anilint 200 Kt/év, MDI-t 400 Kt/év, TDI-t 250 Kt/év mennyiségben gyárt.

A 2021-es adatok szerint a világ gyártási kapacitásának körülbelül $\frac{1}{4}$ -ét teszi ki az európai gyártás. 2021-es adatok alapján Európa MDI gyártási kapacitása 2,86 millió tonna/év, TDI gyártási kapacitása 0,85 millió tonna/év. Európa anilinexportja 535 000 tonna/év anilinimportja 836 000 tonna/év. Az elmúlt évekre vonatkozó gyártási adatok és az Európára jellemző export és import mennyisége alátámasztják az anilingyártás fontosságát.

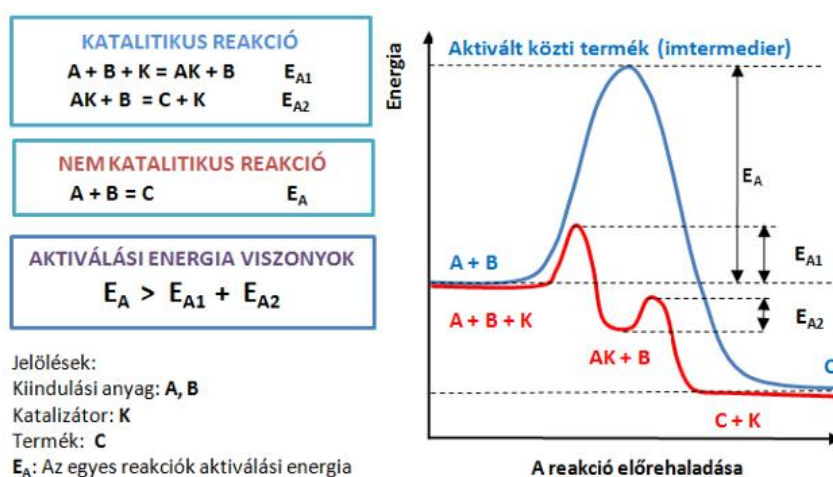
2. Célkitűzés

A kísérleti munkám célja, hogy létrehozzak egy akár iparilag is alkalmazható, magas termékhozamot eredményező, makroszkópikus szerkezetű katalizátort nitrobenzol katalitikus hidrogénezéséhez. A kísérleteim során korom-, bambusz szerkezetű N-dópolt szén nanocső- (BCNT), illetve aktív szén hordozós nikkel és palládiumtartalmú katalizátorokat állítottam elő. A katalizátorok morfológiáját pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) segítségével vizsgáltam. Gázadszorpciós analízis segítségével a BET módszer felhasználásával, meghatároztam az általam előállított katalizátorok fajlagos felületét, illetve átlagos pórusátmérőjét. A katalizátorok fémtartalmát induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrométer (ICP-OES) segítségével határoztam meg. Az előállított katalizátorokat nitrobenzol folyadékfázisú katalitikus hidrogénezése során teszteltem, teljesítményüket az időintervallumként meghatározott 4 óra alatt átalakult nitrobenzol és a keletkező anilin mennyisége alapján jellemeztem. A reakció közben vett mintákon gázkromatográfiás vizsgálatokat végeztem, ezáltal nyomon követtem a nitrobenzol konverziót, és az anilin hozamot. A kísérleteket 60 °C, 50 °C, 30 °C, illetve 20 °C fokon végeztem, ezzel vizsgálva a hőmérséklet hatását a reakcióra. A reakciókat 20 bar nyomáson, metanol, illetve izopropanol oldószerben is elvégeztem. Kísérleteim során vizsgáltam, hogy melyik hordozótípus esetén a legnagyobb a katalitikus aktivitás, milyen mértékű a fémlimosódás, illetve melyek a legkedvezőbb reakciókörülmények a hidrogénezéshez.

3. Irodalmi áttekintés

3.1. Katalizátorok jelentősége, heterogén katalízis

A katalizátorok alacsonyabb aktiválási energiájú alternatív reakcióutak megnyitásával, a reakciómechanizmus megváltoztatásával, növelik a reakciósebességet, lehetővé teszik a sebesség-meghatározó lépés megkerülését. A hozzáadott katalizátor valamelyik reaktánsal átmeneti komplexet képez, így az alacsonyabb aktiválási energiájú reakcióúton keresztül a rendszer hamarabb elérheti a termodinamikai egyensúlyt (1. ábra). A rendszer egyensúlyi helyzetét nem befolyásolják, a reakció végbemenetele után változatlanul visszanyerhetők [5–7].



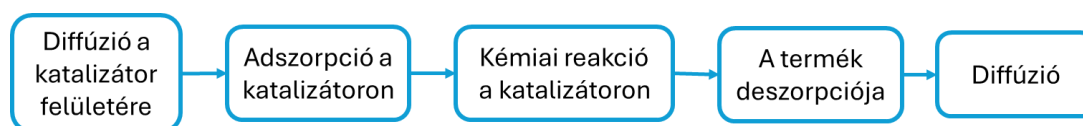
Egy optimális katalizátor a választott reakcióban nagy aktivitással, hosszú élettartammal rendelkezik, emellett szelektivitás, és regenerálhatóság szempontjából is megfelelő. Fontos, hogy stabilitása megfelelő legyen, ha mechanikai erőhatásoknak, vagy magas hőmérsékletnek van kitéve. Optimális esetben katalizált reakció során a céltermék hozama viszonylag nagy, kevés melléktermékképződés mellett [7].

A vegyiparban alkalmazott katalizátorokat főleg platinafémek, ezüst, illetve többféle átmenetifém (Fe, Co, Ni, Cu, Cr, V, Mo) felhasználásával állítják elő. Elterjedtek a korom, illetve aktív szén hordozós katalizátorok, melyekre aktív fémként gyakran platina, illetve palládium kerül. Egyéb ipari hordozótípusok a különböző fémek, félfémek oxidjai (Al_2O_3 , SiO_2), illetve a természetes és mesterséges zeolitok [8].

A katalízist számos szempont szerint csoportosíthatjuk, leggyakoribb a reakcióközegben kialakult fázisok szerinti csoportosítás, mely szerint a katalízis lehet homogén vagy heterogén. Homogén katalízis esetén a katalizátor és a reaktánsok azonos fázisban vannak. Ebben az esetben a katalizátor nehezen elválasztható a terméktől, így nagyobb eséllyel történik termékszennyezés. Homogén katalízist aldehidek, alkoholok előállításánál alkalmaznak, illetve különféle oxidációs folyamatokhoz. Ilyen reakció például a propilén hidroformilezése, ahol butil-aldehid kerül előállításra kobalt-karbonil katalizátor segítségével [9].

Heterogén katalízis során kettő vagy több fázis van jelen a rendszerben [5]. Az esetek többségében folyadék és/vagy gáz halmazállapotú reakcióközegben alkalmaznak szilárd halmazállapotú katalizátort. Emiatt a heterogén katalízis során használt katalizátorok egyszerűbben visszanyerhetők szűréssel vagy mágneses elválasztással a reakció után [5,10]. A heterogén katalízisnek számos előnye van a homogén katalízissel szemben, mely a heterogén katalizátorok stabilitásában, kiemelkedő aktivitásában, az alkalmazható reakciókörülmények széles skálájában nyilvánul meg. Továbbá a heterogén katalizátorok magas katalitikus aktivitásuk miatt alkalmazhatók nehezen redukálható funkciós csoportok, mint például aromás vegyületek, szterikusan gátolt csoportok hidrogénezésére, illetve a C-C kötések hidrogenolízisére [11,12].

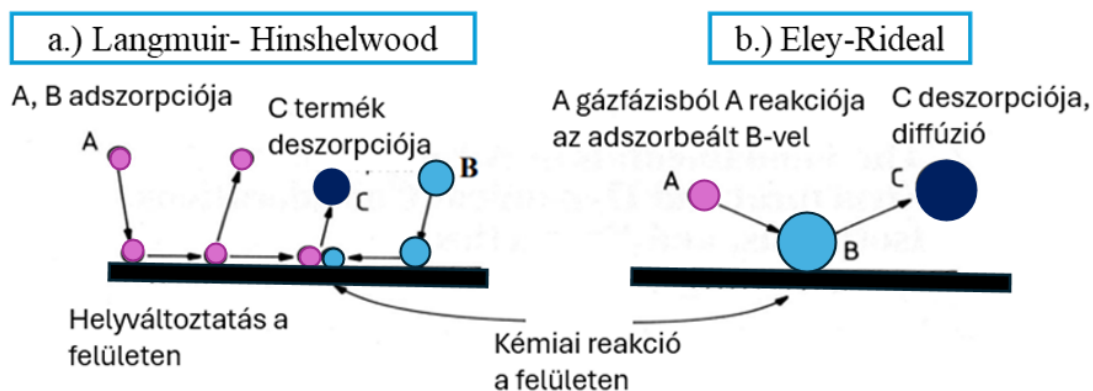
A heterogén katalízis során a reaktánsok a reakcióelegy fő áramából diffúzióval eljutnak a katalizátor felületéhez, majd azon adszorbeálódnak, illetve a reaktánsok részecskéi bejutnak a katalizátor pórusaiba. Adszorpció után megtörténik a kémiai reakció a katalizátor felületén. A képződött termék deszorbeálódik a felületről, majd visszadiffundál a folyadék fázisba. A heterogén katalitikus reakciók alapvető 5 részlépése a 2. ábrán látható [6].



2. ábra: Heterogén katalízis főbb lépései

Adszorpció során a reaktánsok a felületen megkötődhetnek fiziszorpcióval, vagy kemiszorpcióval, illetve ez a két jelenség egymással párhuzamosan is történhet. Fiziszorpció esetén a van der Waals erők hatnak, több fedőréteg kialakulása lehetséges, míg kemiszorpció esetén kovalens kötések alakulnak ki és egy fedőréteg képződik.

Katalízis során elsősorban kemiszorpció történik, melynek szorpciós mechanizmusa leírható a Langmuir-Hinshelwood, illetve az Eley-Rideal mechanizmussal (3. ábra) [13].



3. ábra: Adszorpció mechanizmusa

A legtöbb katalitikus reakció esetében a Langmuir-Hinshelwood modellt részesítik előnyben, melynél a két reaktáns a reakció előtt kemisorbeálódik a felületre, ahol komplexet képez, amely ezután termékké esik szét. A termék deszorbeálódik a felületről, majd a reakcióközegbe diffundál. A Langmuir-elmélet szerint a katalizátor felületén egy fedőréteg alakul ki, azzal a feltétellel, hogy az adszorpciós felület energetikailag egyenletes, illetve az adszorbeált molekulák között elhanyagolható a kölcsönhatás. Ezzel ellentétben az Eley-Rideal mechanizmus során a gázfázisban lévő reaktáns reakcióba lép a katalitikusan aktív felületen kemisorbeált reaktánssal, terméket képez, majd a késztermék deszorbeálódik a felületről [14].

3.2. Aktív fém szerepe és felvitele a hordozóra

A heterogén katalizátorok esetén általában egy nagy fajlagos felületű hordozóra diszpergáltatják a katalitikus tulajdonsággal rendelkező aktív fémet. A hordozóra adszorbeált fémionok legtöbbször a d mezőbe (Pd, Pt, Fe, Co, Ni, Cu, Cr, V, Mo) tartozó fémek kationjai. A platina csoport 6 tagját (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) széles körben alkalmazzák hidrogénező katalizátorok előállításához, melyek közül a Pd és Pt katalizátorok a legelterjedtebbek a nitrovegyületek hidrogénezési reakcióiban. Az adott katalitikus reakcióban nagyrészt a hordozóra felvitt aktív fém katalitikus tulajdonságaitól, illetve mennyiségétől függ a katalizátor aktivitása. A fémkristályokban lévő rácshibák, diszlokációk, az oxidokban előforduló szennyezők megváltoztatják az adszorpciós készséget, ezáltal befolyásolják az aktív fém katalízisben való hatékonyságát [6][7].

3.2.1. A palládium hidrogén adszorpció készsége

Aktív fémként főleg a palládium játszik jelentős szerepet a hidrogénezési reakciókban. A palládium a platinafémek csoportjába tartozó ezüstfehér színű jól megmunkálható nehézfém. Elektronszerkezete nem a Madelung szabálynak megfelelő $4d^8 5s^2$ konfigurációt veszi fel, hanem az energiaminimumra való törekvés elve szerint az s pálya megszűnésével, 2 elektron a d pályára kerül, így kialakul a $4d^{10}$ vegyértékelektron szerkezet. Leggyakrabban 0 és +2-es oxidációs számmal (Pd^0 , Pd^{+2}) vesz részt a reakciókban. A két oxidációs állapot közötti alacsony energiagát miatt könnyen képez komplexet [15].

A palládium hidrogén abszorpció készsége kiemelkedő, szobahőmérsékleten, légköri nyomáson saját térfogatának 900-szorosát is képes abszorbeálni [16]. A hidrogén disszociál a palládium felületén, illetve a fémfelszín alatti rétegekbe diffundál, ezáltal palládium-hidridet képez. A gázfázisban lévő hidrogénmolekulák és a felületen adszorbeált hidrogénatomok egyensúlyban vannak, illetve az adszorbeált és az abszorbeált hidrogénatomok között is egyensúly alakul ki. A palládium-hidrid a palládium hidrogénnel alkotott interstíciós ötvözetének mondható (képlete: PdH_x).

F.D. Manchester és társai, kísérleteik alapján megállapították, hogy a H-Pd rendszerben két féle fázis jelenik meg az α -, illetve a β - hidrid fázis, ahol a hidrogénatomok intersticiális oktaéderes pozíciókba rendeződnek a Pd lapcentrált kockarácsában. Az α -fázis a rendszer alacsony koncentrációjú fázisa, melyet egy kevert α - β -fázis választ el a β -fázistól. 25°C-on a hidrogén oldhatósága az α -fázisban $X=0,017$ (1,68 at% H), míg a β -fázis $X>0,60$ (37,6 at% H) ($X=H$ és Pd aránya az oldatban) koncentrációnál van jelen. Az α -fázis egy oldatfázisnak mondható, aminek közel azonos rácsállandója van, mint a fém palládiumnak. Ahogy az oldott hidrogén mennyisége nő a fémbe a rácsállandó lineárisan nő a nyomással, majd megjelenik a β -fázis. A β -fázis megjelenését követően a Pd rácsban megtelnek az üres vakanciák, a kristályrács kitágul és újabb üres vakanciák keletkeznek, így a rács tágulásával rendelkezésre álló szorpció helyek száma folyamatosan növekszik [17]. A. Benedetti, és kutatócsoportja kísérleti munkájuk alapján, azt a következtetést vonták le, hogy a palládium katalitikus viselkedése a β -hidrid kristályszerkezet megjelenésével magyarázható, mely „hidrogéntartályként” funkcionál [17–19].

3.2.2. Aktív fém felvitele a hordozóra

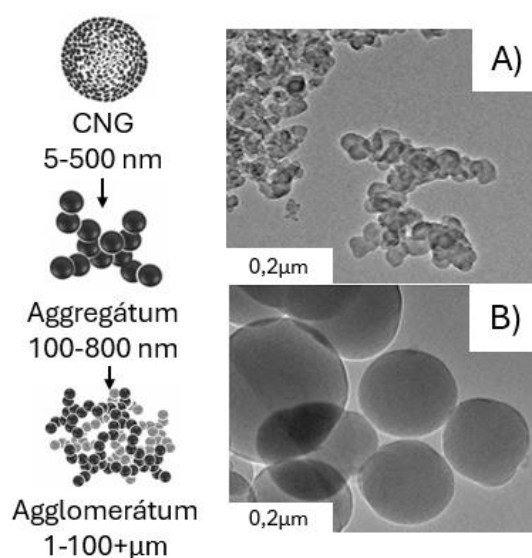
Az aktív fém felvitele a hordozóra többféleképpen történhet: impregnálással, ioncserével, csapadékképzéssel, illetve adszorpcióval. Leggyakoribb előállítási módszer az impregnálás [20,21], mely során a palládiumot oldott só (például palládium(II)-nitrát-hidrát, palládium(II)-klorid) formájában viszik fel a felületre. Használhatnak dihidrogén-hexakloropalladátot is melyhez redukció, vagy csapadékképzés előtt sósavat adnak. Az oldott só hordozóra való rászárítását redukció követi annak érdekében, hogy az aktív fém elemi állapotba kerüljön [22]. A szükséges mennyiségű hordozót az oldathoz adják, majd az oldószerfelesleget szárítással vagy bepárlással eltávolítják. A hordozóra felvitt fémsót kalcinálják, a megkötött szennyeződések eltávolítása érdekében, így fém-oxid marad vissza. Az oxidokat ezután hidrogén atmoszférában 400 °C-on, vagy alkoholos redukcióval redukálják. A hordozóra került aktív fémrészecskék eloszlása függ a előállítási folyamattól, a kiindulási fémsó tulajdonságaitól, illetve attól, hogy a hordozó milyen porozitással és fajlagos felülettel rendelkezik [23,24].

3.3. Nitrobenzol hidrogénezéshez alkalmazott katalizátorhordozók

A katalizátorok legnagyobb részét térfogatban és tömegben is a hordozók adják. Fontos, hogy a hordozó megfelelő porozitással, szemcsemérettel, nagy fajlagos felülettel rendelkezzen, annak érdekében, hogy a felület kiváló diszperzitást és stabilitást biztosítson az aktív fémrészecskéknek. A hordozóval ellátott katalizátorok viszonylag nagy aktív fémfelülettel rendelkeznek, ellenállóak a katalizátormérgeknek, illetve a hordozó jelenléte megkönnyíti a fém visszanyerését. Hordozók alkalmazásával hatékonyabban elérhető a kívánt szelektivitás [7]. Gyakori hordozótípus a korom, egy- vagy többfalú szén nanocső, aktív szén, grafit, Al_2O_3 , szilikagél, alumínium-, magnéziumszilikátok stb. A szénelapú hordozók elterjedésének oka, hogy a szén alapanyagból kialakítható számos különböző porozitású szénszerkezet felületi kémiai tulajdonságai szabályozhatók, mint például a kémiai inertsége, mely fontos erős savas vagy erős bázikus közeg esetén. A vegyiparban leginkább alkalmazott szénelapú hordozók az aktív szén (AC), egy-, vagy többfalú szén nanocső (MWCNT, CNT), és a korom (CB) [7].

3.3.1. Korom hordozó jellemzése, előállítása és alkalmazása

A korom (carbon black = CB) előállítása finomkémiai, petrokémiai úton történik, szénhidrogének és egyes olajfrakciók pirolízisével. A CB hamutartalma nagyon alacsony, megközelítőleg 1 m/m%. A korom (CB) grafityszerű nanoszerkezetű anyag, melyben a szén nanogömbök (CNG) háromdimenziós aggregátumokat képeznek. Az előállítási eljárás módjától függően a korom gyakoribb fajtái: a kemencekorom, acetilénkorom, illetve a termikus korom. Koromtípustól függően a nanogömbök átmérője 5-500 nm. A nanogömbök aggregátumainak mérete körülbelül 100-800 nm (4. ábra). A korom típusokat a CNG átlagos mérete, az aggregáció mértéke, fajlagos felület és előállítási mód szerint karakterizálhatjuk [25].



4. ábra: CB szerkezeti felépítése; Korom mintákról (P145-A; T900-B) készült TEM felvételek [25]

Az ipari korom hordozók rendkívül nagy fajlagos felületük, és az ebből eredő kiváló adszorpciós készségük miatt, jelentős szerepet játszanak a heterogén katalízisben. A folyékony szénhidrogén alapanyagból, oxidatív pirolízissel gyártott korom esetén a nanogömbök átlagos átmérője 10-80 nm közötti és a fajlagos felület 100-1500 m²/g. Míg a földgáz nem oxidatív pirolízise során képződött koromfajták esetén a nanogömbök átmérője 150-500 nm-ig terjed és a fajlagos felület 15 m²/g alatt van [25].

Az ipari korom földgáz, különböző kőolaj eredetű fő- és melléktermékek keverékének hőbontása során keletkezik. A korom szerkezeti, morfológiai tulajdonságai, illetve összetétele, az előállítási eljárástól függően különböző lehet. Nagy része (átlagosan 95-98%-a) finom eloszlású szén, valamint a felhasznált alapanyagok összetételétől függően tartalmazhat kémiaiailag kötött hidrogént, oxigént, nitrogént és ként [26].

A kemence eljárás a koromgyártás leggyakoribb ipari eljárása. A kemencében történő koromgyártás során a kiindulási anyagot (gáz- vagy folyékony szénhidrogének) kemencében, szabályozott levegőáramoltatással égetik (1200-1800 °C). A szénhidrogének krakkolása és dehidrogénezése gömb alakú szén részecskéket eredményez. A gázáramot vízpermetezéssel hűtik 200-250 °C-ra, így megakadályozható a korom további reakciója a kemencében lévő gázok oxidáló komponenseivel. Bizonyos mértékű oxidáció azonban történik, ami felületi oxidcsoportok kialakulásához vezet. Hűtés után a kormot elválasztják a füstgázoktól. A korom több felületi oxidcsoporttal, nagyobb oxigéntartalommal rendelkezhet mint az aktív szén, oxigéntartalma elérheti akár a 15 m/m%-ot is [25,26]. A legfőbb ipari koromgyártási eljárások közé tartozik a termikus bontáson alapuló eljárás, mely során a széntartalmú vegyületeket (a használt nyersanyag főleg földgáz) hevítéssel (1200-1400 °C) bontják, így korom és hidrogéngáz képződik. Acetilénes eljárás során gyengébb aktivitású korom állítható elő a kemencekoromhoz képest. Exoterm reakció folyamán közepes nyomáson az acetilén szénre és hidrogénre bontható [26].

A szerves vegyületek katalitikus hidrogénezése során az egyik leggyakoribb hordozótípus a korom, melyre szakirodalmakban számos példa található. Például a 2,4-diaminotoluol gyártása 2,4-dinitrotoluol hidrogénezésével történik, Pd/CB katalizátorok alkalmazásával.

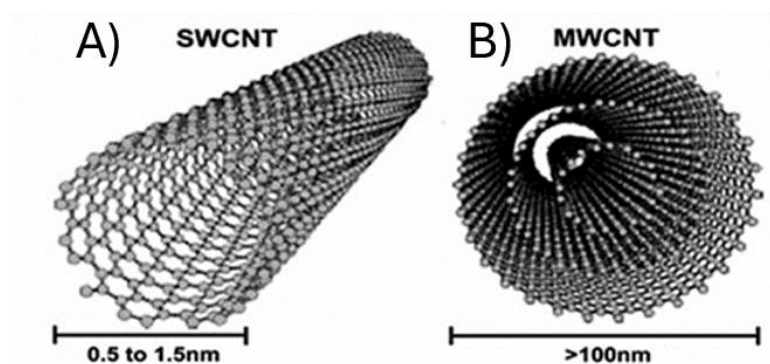
Jiawei Xia és munkatársai Ni-NPs/CB katalizátorokat állítottak elő, illetve ezek aktivitását tesztelték nitrofenolok hidrogénezése során. A katalitikus hidrogénezést atmoszférikus nyomáson és 30 °C hőmérsékleten végezték, NaBH₄ jelenlétében. A kísérletekhez 50 ml para-nitrofenol (0,5 mM) oldatot használtak 10 ml ionmentes vízzel keverve melyhez 5 mg katalizátort, illetve 0,1 g NaBH₄-et mértek be. A p-nitrofenol katalitikus hidrogénezését négy különböző hőmérsékleten (20, 30, 40 és 50 °C) végezték a hőmérséklet hatásának vizsgálata érdekében. 30 °C-on kiemelkedő aktivitást tapasztaltak, melynek oka valószínűsíthető, hogy a speciális nanoszerkezet, illetve a nikkel nanorészecskék és a korom hordozó szinergikus hatása. Előnyös, hogy a korom hordozó sok felületi oxigéntartalmú funkciós csoporttal rendelkezik, melyek kedvezőek a nikkel részecskék diszperziójának, a szerves vegyületek erős adszorpciójának, illetve az elektrontranszfer tulajdonságnak a részecskék között [27].

3.3.2. Szén nanocsövek jellemzése, előállítása, hordozóként való alkalmazása

3.3.2.1. Általános jellemzők

A szén nanocsövek széntartalmú gázok pirolízise során képződő szálás szénszerkezetek. A fullerének (C₆₀) olyan szénszerkezetek, melyekben 20 hatszögű és 12 ötszögű gyűrű alakít ki gömb szerkezetet. A szén nanocsövek a fullerének harmadik allotróp módosulatai, melyekben a grafitrétegek hengerekbe rendeződnek egyfalú (SWCNT) vagy többfalú (MWCNT) szén nanocsöveket formálva [28,29].

Az egyfalú szén nanocsövek (SWCNT) poliaromás, monoatomos rétegeket alkotó, sp²-es elektronszerkezetű, hibridizált szénatomokat tartalmazó hexagonális rácsból épülnek fel. Átmérőjük átlagosan 0,4-2 nm között változhat, attól függően, hogy milyen eljárással, és milyen körülmények között történt a szintézis. A nanocső szerkezete szintén az előállítási eljárástól függ (pl. cikk-cakk, spirális, királis vagy karosszék elrendezés). Az egyfalú szén nanocsövek fajlagos felülete rendkívül nagy, akár 1300 m²/g is lehet. A többfalú nanocsövet grafitrétegekből álló koncentrikus hengerek alkotják, melyek egy üreges magot vesznek körül (5. ábra). Az MWCNT-k külső átmérője 2-100 nm, belső átmérője 1-3 nm közötti érték, hosszuk pedig több mikrométer nagyságú is lehet. A hengerek között kialakuló kölcsönhatásokért az sp²-es hibridizáció és a delokalizált elektronfelhő felelős. A szerkezetük a grafitrétegek elrendeződése alapján kétféle lehet: az egyik lehetséges szerkezet a pergamen típus, amelyben egy maga köré feltekert grafitréteg adja a többfalú szerkezetet, a másik lehetséges szerkezet az „orosz babamodell”, ahol több grafitlemez koncentrikus köröket alkotva helyezkedik el [30,31].



5. ábra: Egyfalú- (A), és többfalú (B) szén nanocső sematikus ábrája [32]

A szén nanocsövek nagy fajlagos felületük miatt kiváló katalizátorhordozók. Jellemzően az SWCNT fajlagos felülete 400 és $900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ között van, míg az MWCNT esetében a teljes felület $200\text{-}400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Az SWCNT kötegben az adszorpciós helyek lehetnek a csövek belsejében lévő pórusok, illetve a csövek közti intersticiális csatornák, a köteg külső felülete, vagy a csövek szomszédos érintkezésénél kialakult barázdák. Az MWCNT pórusai kis átmérőjű, szűk eloszlású, belső üregekre ($3\text{-}6 \text{ nm}$) és aggregált pórusokra ($20\text{-}40 \text{ nm}$) oszthatók fel, így az adszorpció történhet az aggregált pórusokban, a cső belsejében, vagy a külső falakon [33,34].

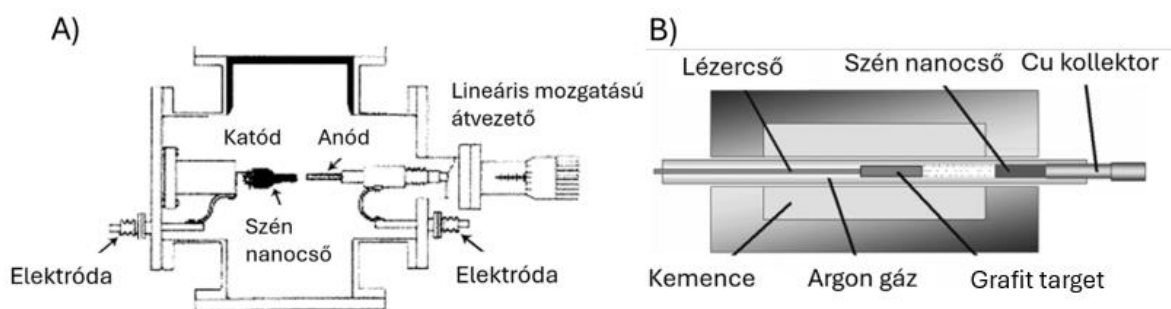
A szén nanocsövek számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek, például jól vezetik a hőt és az elektromosságot, illetve jó mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek. A többfalú szén nanocsövek vezető, és félvezető tulajdonságokkal rendelkeznek. Az MWCNT vezetőképessége $10^3\text{-}10^5 \text{ S/m}$, az SWCNT esetében megközelítőleg $10^2\text{-}10^6 \text{ S/m}$. Hővezetőképességük is kiváló, az MWCNT hővezetőképessége szobahőmérsékleten elérheti a 3000 W/mK -t, míg az SWCNT megközelíti a 6000 W/mK értéket [30].

3.3.2.2. Szerkezetileg módosított szén nanocsövek jellemzői

A szén nanocsövek tulajdonságai és szerkezeti adottságai külső vagy belső felületen adszorbeált gázokkal, heteroatomok (például nitrogén, bór, foszfor) beépítésével, dópolással módosíthatók [35]. Katalitikus reakcióknál, a hordozó dópolása azért előnyös, mivel a szerkezetbe beépült heteroatomok stabil kötést alakítanak ki az aktív fémrészecskékkel, illetve elektrondonorként is viselkedhetnek [36]. N-dópolás során a nitrogén beépül a hexagonális rácsba, kötést alakít ki a szén atomokkal. A nitrogén atom beépülése torzítja a szabályos kristálysírkészletet, hibahelyek, vakanciák kialakulását eredményezve. A beépült nitrogén atomok kötést alakítanak ki az adszorptívummal, mely katalízis esetén növeli a katalizátor stabilitását, aktivitását, illetve egyéb katalitikus tulajdonságokat [37]. A beépített heteroatomok nitrogénatomok a CNT szerkezetében való elhelyezkedésük alapján lehetnek pirrolos, piridines, pirrazolos, vagy grafitos helyzetűek. Ha az elhelyezkedés pirrolos helyzetű, a beépülő nitrogén két szén atommal alakít ki kötést, így beépülve egy pentagonális rácsba [38]. Az BCNT felületén lévő pirrol helyzetű nitrogén katalitikusan aktív helyként funkcionál, ami nagyban kedvez a hidrogénmolekulák kemisorpciójának és disszociációjának. A nitrogénatomok jelenléte a CNT-k felületén módosítja a nanocsövek adszorpciós képességét és befolyásolhatja az aktív fémrészecskék diszperzióját. A szintézis körülményeitől, azaz a nitrogénforrás jellegétől, a reagensek C-N atom arányától és a katalizátor jellegétől függően különböző mikroszerkezetű és szabályozott felületi tulajdonságokkal rendelkező BCNT-k nyerhetők [39].

3.3.2.3. Szén nanocsövek előállítása

A nanocsövek szintézise történhet egyenáramú ívkisüléssel, lézerablációval és CVD módszerrel [28]. Az elektromos ívkisülés során két nagy tisztaságú grafit rudat alkalmaznak anódként és katódként. A rudakat hélium atmoszférába helyezik, feszültséggel érik el a stabil ívet. Ahogy az anód elhasználódik, az anód helyzetének beállításával állandó hézag marad az anód és a katód között. Az anyag a katódon rakódik le és egy külső héjat formál az olvasztott anyagnak és a lágyabb rostos szerkezetű nanocsöveknek, illetve szénrészecskéknek [40]. Lézerabláció során lézert használnak egy szabályozott légkörű kemencében ($T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$), inert atmoszférában, a kvarccsőbe helyezett grafit target elpárologtatására. Az egyfalú nanocsövek előállításához a grafit targetet például kobalt, nikkel katalizátorokkal adalékolják. A szén egy szilárd grafitkorong felületéről fókuszált impulzuslézer segítségével nagy sűrűségű hélium vagy argon áramlás mellett párolog el. A kondenzált anyagot vízhűtéses készüléken gyűjtik össze [29,40]. Az egyenáramú ívkisülésnél és a lézeres ablációs módszereknél kis mennyiségű fémkatalizátor szükséges az előállításhoz. A szintézis magas hőmérsékleten (ívkisülés: $T = 5000\text{--}20\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$, lézeres abláció: $T = 4000\text{--}5000\text{ }^{\circ}\text{C}$) megy végbe, mely megnehezíti a nanocsövek kiralításának és átmérőjének szabályozását. A szénforrás az ívkisülésnél az anód, a lézeres ablációban a target szerepét tölti be (6. ábra) [28].



6. ábra: Egyenáramú ívkisülés, lézerabláció [28]

A gázfázisú eljárások során a szénforrást folyamatosan áramló gáz helyettesíti. Az átáramló gáz lehet szén-monoxid vagy különféle szénhidrogén gázok [29]. Gázfázisú technika például a kémiai gőzleválasztás, a CVD módszer, mely során a széntartalmú gáz bomlásával történik a nanocsövek szintézise katalizátor segítségével. A széntartalmú alapanyagot gáz fázisba viszik, így az elpárologtatott részecskék önmaguktól felvehetik a csőszerű szerkezetet a katalizátorfém felületén. A CVD-technikákkal lehetséges szabályozott átmérőjű és hosszúságú szén nanocsövek előállítása [41]. A nitrogén dópolt szén nanocsövek előállítása leggyakrabban

CCVD (catalytic chemical vapor deposition) eljárással történik, amely során nitrogéntartalmú szénforrást bontanak el katalizátor jelenlétében emelt hőmérsékleten, inert közegben.

3.3.2.4. Szén nanocsövek alkalmazása, mint katalizátor hordozó

Számos szakirodalom szerint a szén nanocsövek kiváló katalizátor hordozónak bizonyulnak. Például Chun-Hua Lia és társai szén nanocső hordozós platina katalizátorokat állítottak elő, melyek felületére az aktív fémeket impregnálással, illetve redukciós-kicsapásos módszerrel vitték fel. Az előállításához kloroplatinásavat használtak fém prekursoroként. Az előállított eltérő platinatartalmú katalizátorok aktivitását nitrobenzol hidrogénezési reakciójában (20 °C, 1 atm) tesztelték. A hidrogénezéshez 1:100 térfogatarányú nitrobenzol-alkohol elegyet használtak, melyet 0,025 g katalizátorral a reaktorba adagoltak [42].

Fém tartalom (m/m%)		Reakció körülmények				Aktivitás			Köztermék
		T_{red}/t_{red} (°C/h)	$T_{reakció}$ [°C]	H_2 áram [ml/min]	M_{kat} [g]	V_{Ph-NO_2} (ml)	t_1^a (min)	t_2^b (min)	
Pt/CNT	1	50/1	20	50	0.025	0.25	180	180	<chem>c1ccc(cc1)/N=N/c2ccccc2</chem>
Pt/CNT	3	50/1	20	50	0.025	0.25	40	40	<chem>c1ccc(cc1)/N=N/c2ccccc2</chem>
Pt/AC	3	50/1	20	50	0.025	0.25	–	–	–
Pt/AC	1	100/3	25	50	0.025	0.25	300	600	<chem>c1ccc(cc1)NHOH</chem>
Pt/ACC	1	50/1	0	50	0.1	0.49	100	600	<chem>c1ccc(cc1)NHOH</chem>

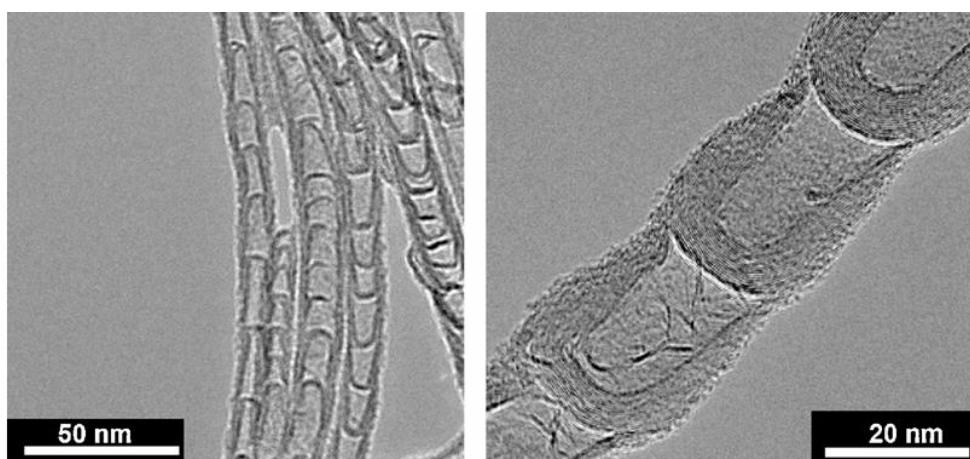
a: Nitrobenzol teljes konverziójának ideje
b: 90% anilinhozam elérésének ideje

7. ábra: Reakció körülmények, eltérő fémtartalmú katalizátorok jellemzői, összehasonlítása aktivitás szempontjából [42]

A szerzők az elkészített katalizátorok aktivitását más szakirodalomban megtalálható értékekhez viszonyították (7. ábra). Az általuk készített korom hordozós katalizátorok nem mutattak aktivitást enyhe körülmények között, melyet a heterogén fém részecskeeloszlásnak és a nagy Pt részecskeméretnek tulajdonítottak. Az 1 m/m% Pt-tartalmú katalizátorokat összehasonlítva, a Pt/CNT sokkal nagyobb aktivitást mutatott ugyanolyan körülmények között, mint a Pt/AC vagy a Pt/ACC (activated carbon cloth - aktív szénszövet hordozós Pt katalizátor). A fémtartalom növelésével a Pt/CNT katalizátorok aktivitása jelentősen nőtt. Az összefonódott szén nanocsövek (CNT-k) közötti aggregált pórusok, melyek sugara 2-100 nm között van, a pórustérfogat nagy részét elfoglalják. Ezek a pórusok nem akadályozzák jelentősen a reaktánsok diffúzióját az aktív komponensek felszínére, így szinte az összes platina (Pt) részecske hozzáférhető a reaktánsok számára. A CNT hordozós katalizátorok kiemelkedő aktivitása a Pt részecskék homogén eloszlásával, és a hordozó mikroporózus szerkezetével magyarázható [42].

R. S. Oosthuizen és V. O. Nyamori Pd/AC és a Pd/MWCNT katalizátorok aktivitását hasonlították össze nitrobenzol hidrogénezése során. Az eredmények alapján a Pd/MWCNT aktivitása nagyobbak bizonyult, annak ellenére, hogy az AC fajlagos felülete nagyobb, mint a többfalú szén nanocső fajlagos felülete. Azt feltételezték, hogy az MWCNT katalizátor esetében a folyadék fázisban létrejövő konvekció megnövelte a szubsztrát ütközését a H₂ molekulákkal, így növelve az aktivitást [43].

Kambicz Chizari és társai nitrogén dópolt szén nanocsöveket állítottak elő CVD eljárással, illetve az elkészített Pd/BCNT és a Pd/CNT katalizátorok aktivitását vizsgálták a fahéjaldehid folyadék fázisú hidrogénezése során [39]. A BCNT hordozóról készült TEM felvételek a 8. ábrán láthatók, melyen megfigyelhető a szén nanocső bambusz szerkezete [39].



8. ábra: TEM képek az BCNT bambusz jellegű szerkezetéről [39]

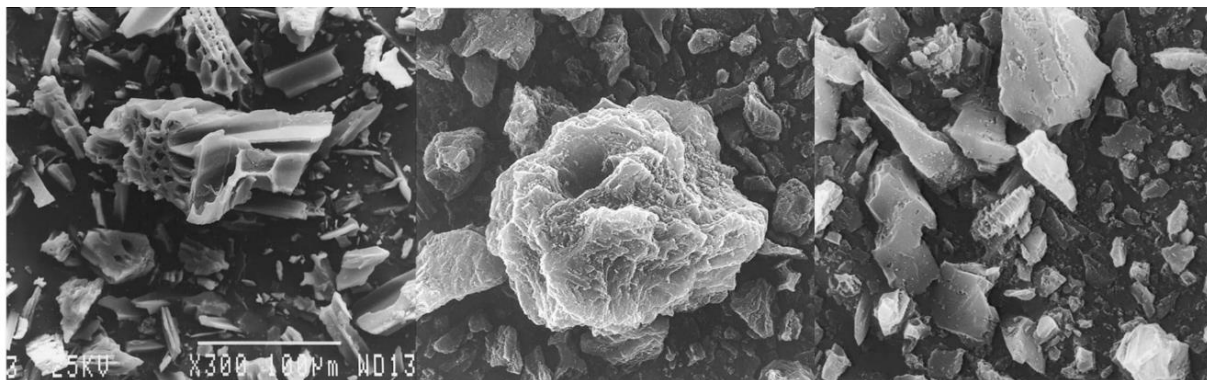
Megfigyelték a hordozó hatását az aktivitásra és megállapították, hogy a BCNT hordozós katalizátorok nagyobb aktivitást mutatnak a hidrogénezési reakcióban, mint a nem nitrogén dópolt CNT minták. Az BCNT-k nagy mennyiségű felületi kötő hellyel rendelkeznek, amelyek lehetővé teszik a fém részecskék rögzítését és magas diszperzióját a hordozó felületén. A magas aktivitást részben a nagymértékű Pd diszperziónak tulajdonították. Az átlagos Pd részecskeméret 3 nm volt a Pd/BCNT katalizátor esetében, míg a Pd/CNT katalizátor esetén 10 nm. A kisebb fémrészecskék nagyobb fajlagos felületet biztosítanak a reakcióhoz, így több aktív hely áll rendelkezésre a katalitikus reakciók lejátszódásához. Ez a megnövekedett felület hozzájárulhat a hatékonyabb katalizátor aktivitásához. A különböző katalitikus aktivitás a BCNT hordozók esetében összefüggésben lehet a szénhálózatba beépített nitrogénatomok elektrondonor sajátosságával [39].

3.3.3. Aktív szén hordozó jellemzése, előállítása és alkalmazása, mint katalizátor hordozó

3.3.3.1. Általános jellemzők, előállítás

Az aktív szén porózus szerkezete és nagy fajlagos felülete miatt jó adszorpciós képességgel rendelkezik. A katalizátorgyártáshoz felhasznált aktív szénfajták megközelítőleg 0,9-1,3 ml/g pórusmérettel, és 800-1200 m²/g fajlagos felülettel rendelkeznek. Savas, illetve lúgos közegben is megmarad stabilitásuk, ami nem mondható el az alumina vagy szilika hordozókról. Az aktív szén hordozós katalizátorokat főleg a folyadékfázisú katalitikus hidrogénezésben, dehidrogénezésben, valamint oxidációs reakciókban alkalmazzák finomkémiai területeken. Az aktív szén felületkémiaili tulajdonságai funkciós csoportok (karboxil-, fenil-, étercsoportok), oxidok és egyéb heteroatomok beépítésével módosíthatók [44].

Az aktív szén előállítása számos nyersanyagból lehetséges például fa, szén, lignit, kókuszhéj, tőzeg, szintetikus polimerek, kőolajfeldolgozási maradványok stb. (9. ábra). Az aktív szenek különböző hamutartalommal rendelkeznek a nyersanyagok ásványi összetevői miatt, amelyek befolyásolják az előkészített anyagok kémiai tulajdonságait. Katalitikus alkalmazásokhoz csak a lehető legalacsonyabb hamutartalmú aktív szén használható [44].



9. ábra: Fa-, tőzeg, kókuszhéj alapú aktív szén vizsgálata pászázó elektronmikroszkóppal (SEM) [44]

A legelterjedtebb aktív szén előállítási módszerek során fizikai vagy kémiai aktiválást alkalmaznak. A szén forrásától függően különböző előkezelési lépések szükségesek a karbonizálás/pirolízis és a prekursor anyagok aktiválása előtt. Például a biomassa szén-prekursoraként való felhasználása gyakran további mosási lépéseket igényel a szennyeződések eltávolítása érdekében. A szabad nedvességtartalom eltávolítása érdekében az anyagot körülbelül 100 °C-on meghatározott ideig szárítják. A megfelelő kiindulási anyagméret eléréséhez a nyersanyagokat őrlik, illetve szitálják. A prekursor anyagokból az aktív szén

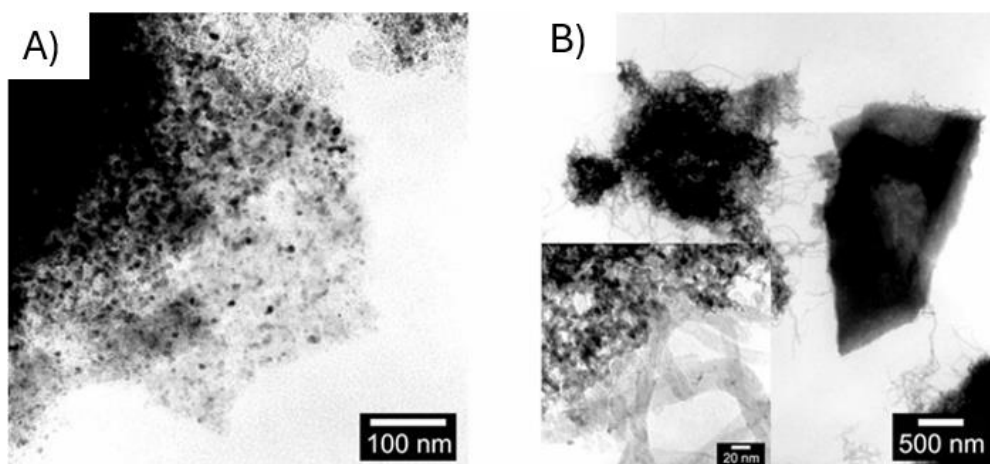
előállítására előtt savas vagy lúgos oldatokkal történő kioldással csökkentik a hamu és ásványi anyagok mennyiségét [83]. A minták ásványi anyag tartalmának, illetve fém-oxidok, szilikátok eltávolítását többnyire tömény sósavval és hidrogén-fluoriddal végzik [45].

Az aktív szén hordozók előállítása történhet kémiai, vagy fizikai aktiválással. A kémiailag aktív szén gyártása során a szén prekuzort impregnálással vagy keveréssel a választott aktiválószerrel (például H_3PO_4 , ZnCl_2 , KOH , NaOH , AlCl_3) érintkezésbe hozzák, majd a keveréket karbonizálják 600-800 °C-on, mely porózus aktív szenet eredményez. Számos tényező befolyásolhatja a kémiai aktiválással előállított aktív szén hordozó porozitását, például a használt aktiválószer, az impregnálási/keverési módszer, a karbonizálás során az inert gázáram, vagy a pirolízis hőmérséklete [45].

A fizikai aktiválás során a kiindulási anyagot karbonizálják 600-800 °C-on (levegőmentes közegben, vagy kontrollált levegőáramoltatás közben), így termikus bomlás következik be. Az aktiválás CO_2 atmoszférán történik 800-1100 °C hőmérsékleten. A végtermék különböző porozitással, felületi tulajdonságokkal rendelkezhet, előállítási eljárás, aktiválási módszer, illetve nyersanyagtípustól függően [44][46].

3.3.3.2. Aktív szén hordozóként való alkalmazása

A Pd/AC, valamint a Pd-Pt/AC katalizátorokat gyakran alkalmazzák nitrovegyületek katalitikus hidrogénezési reakciójában. Lubomír Pikna és társai Pd/AC és Pd/AC/MWCNT katalizátorokat állítottak elő, illetve ezek aktivitását vizsgálták nitrobenzol hidrogénezése során, a hordozó aktivitására gyakorolt hatásának vizsgálata érdekében. A Pd/AC katalizátor tiszta aktív szén hordozóból készült (AC; Norit Americal, USA), míg a másik katalizátor hordozó több falú szén nanocső (MWCNT; Timesnano, China) és AC 1:1 tömegarányú keveréke volt [47].



10. ábra: Pd/C és Pd/C/CNT katalizátorokról készült TEM felvétel [47]

A katalitikus hidrogénezés egy Parr típusú kevert autoklávban történt (Parr, USA; 600 ml), 20g nitrobenzol 200 ml metanol eleggyel, illetve 1,6 mg Pd-tartalomnak megfelelő katalizátormennyiség hozzáadásával. A hidrogénezés 6 MPa nyomáson és 50 °C hőmérsékleten történt. A nitrobenzol konverzió alapján a Pd/AC katalizátor nagyobb katalitikus aktivitást mutatott, mint a Pd/AC/MWCNT. Ennek oka, hogy a Pd/AC/MWCNT katalizátornak kisebb a fajlagos felülete ($531 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), a Pd/AC katalizátorhoz ($692 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) képest. Másik lehetséges ok az MWCNT felületi szerkezete, mivel kevesebb mikropórust tartalmaz, mint az aktív szén, és valószínűleg kevésbé teszi lehetővé a Pd részecskék diszperzióját a felületen. Ezt a TEM mérések igazolják, mivel a Pd részecskék átlagos átmérője Pd/AC esetén 5,4 nm és Pd/AC/MWCNT esetén 7,8 nm [47].

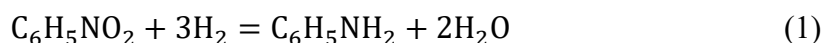
M.C. Macias Perrez és munkatársai aktív szén szövet (ACC) hordozós Pt katalizátorokat állítottak elő impregnálással, illetve ezek aktivitását vizsgálták nitrobenzol hidrogénezése során. Az aktív szénszövet nagy fajlagos felülettel, adszorpciós képességgel és mikropórusos szerkezettel rendelkezik, emiatt kiváló katalizátorhordozó. A szövetszálak közötti terek lehetővé teszik, hogy a gáz vagy az oldat könnyebben áthaladjon egy szálkötegen, mint egy granulált szénágyon, ami az adszorptívum hatékonyabb érintkezését, a nagyobb reakciósebességet és a nagy folyadékáteresztő képességet biztosítja. Az impregnálás során 1 g ACC-t és 3 m/m% platinatartalomnak megfelelő mennyiségű hexakloroplatinásav prekuzort használtak. A nitrobenzol katalitikus hidrogénezése 273 K hőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson történt. A reakció során 0,1 g katalizátort, illetve etanol-nitrobenzol elegyet használtak. A mikropórusos szerkezetű Pt/ACC katalizátorok felületén a platina részecskék nagyobb diszperzitása figyelhető meg, amely kihat a katalitikus aktivitásra [48].

3.4. Anilinszintézis jelentősége, reakciómechanizmus

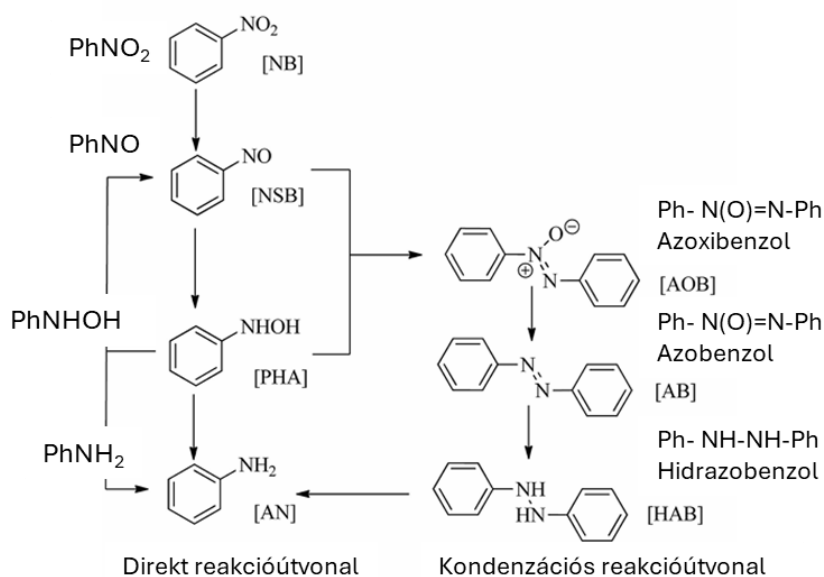
Az nitrovegyületek NO_2 -csoportjának folyadékfázisú hidrogénezése, illetve az aromás szénhidrogének (benzol, etilbenzol, toluol) katalitikus hidrogénezése fontos kutatási terület a szerves kémiában. Az aromás nitrovegyületek redukálása során aromás aminok képződnek melynek számos ipari felhasználási lehetősége van. Ilyen felhasználási terület a pigmentek, festékek szintézise, gumi antioxidánsok, növényvédő szerek, biokémiai anyagok és gyógyszerek gyártása [49,50]. Az aromás mono- és poliaminok alapanyagok a különböző szintetikus festékek gyártása során, melyeket a ruhaipar hasznosít. A nitrovegyületek folyadékfázisú hidrogénezése, a gőzfázisú hidrogénezéssel szemben, lehetővé teszi a reakció alacsonyabb hőmérsékleten való kivitelezését, és az enyhébb reakciókörülményeket [51].

A folyadékfázisú heterogén katalízishez a vegyiparban Pt, Pd, Ru, Ni tartalmú, leginkább korom, aktív szén vagy szén nanocső hordozós katalizátorokat alkalmaznak. A hordozóval ellátott Pd tartalmú katalizátorok a leghatékonyabbak a nitrovegyületek folyadék fázisú katalitikus hidrogénezésében, így jelentős szerepet játszanak az anilingyártásban.

A tiszta, frissen desztillált anilin (C_6H_7N) színtelen, olajos, édes illatú folyadék, amely fény és levegő hatására sárgul/barnul be. Moláris tömege 93,13 g/mol, sűrűsége 1,022 g/ml 20 °C-on, illetve forráspontja 101,3 kPa nyomáson 184,4 °C. Az aromás aminok hidrogénezése a reakciókörülményektől és az alkalmazott katalizátortól függően cikloalkilaminok, illetve dicikloalkilaminok képződéséhez vezet. Az anilinszintézis leggyakoribb technológiai eljárása a nitrobenzol katalitikus hidrogénezése [52]. A reakció az 1-es számú reakcióegyenlet szerint játszódik le.



A nitrovegyületek hidrogénezésének mechanizmusa a Haber-mechanizmus szerint írható le, amely során a reakció direkt úton vagy kondenzációs úton mehet végbe. A direkt út három lépésre bontható, amely során először nitrozobenzol és hidroxilamin közti termékek képződnek, majd további hidrogénezéssel a hidroxilamin köztitermékéből anilin képződik. A kondenzációs reakcióút során a két köztitermék (PhNHOH és PhNO) kondenzációját követően azobenzol, azobenzol vagy hidrazobenzol képződik, melyből lépésenkénti hidrogénezéssel anilin képződik. A nitrozobenzolt mindkét út elsődleges köztitermékének tekintik [53,54].

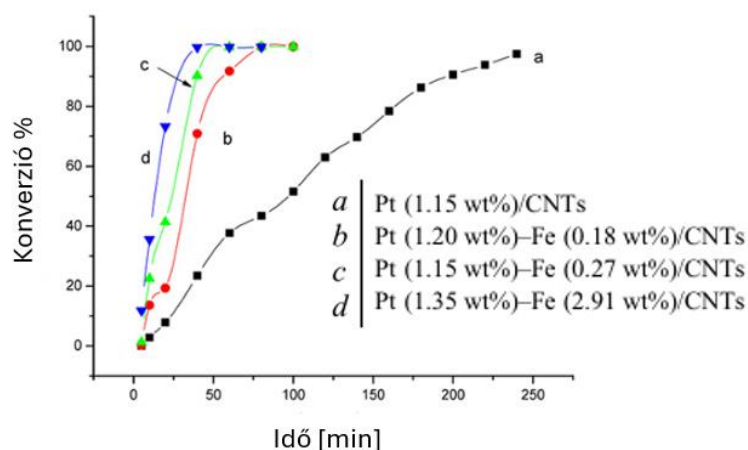


11. ábra: Haber-féle reakciómechanizmus [58]

Nitrobenzol hidrogénezése során a preferált reakcióút a nitrozobenzol, és fenilhidroxilamin köztitermékeken keresztül megy végbe, viszont a köztitermékek egyéb mellékreakciókban vehetnek részt. A kondenzációs reakcióút esetén azoxibenzol és azobenzol köztitermék képződése történik, amely bázikus reakciókörülmények között valószínűbb, míg erősen savas természetű reakciók esetén az N-fenil-hidroxilamin Bamberger-féle átrendeződése aminofenol köztitermékeket eredményez. (A Bamberger-féle átrendeződés az aromás nukleofil szubsztitúciók egy fajtája, mely során N-fenilhidroxilaminok átrendeződésével 4-aminofenolok képződnek [55]). Megfelelő savas körülmények között az N-fenil-hidroxilamin anilinnel való reakciója során aminodifenilamin képződik. Az azobenzol és a hidrazobenzol direkt hidrogénezése során anilin képződik. Az anilin további reakciója során, például az aromás gyűrű túlhidrogénezésekor ciklohexil-amin képződik, mely átrendeződik iminné. Ha víz jelenlétében zajlik a reakció ciklohexanon és egyéb melléktermékek képződhetnek [56].

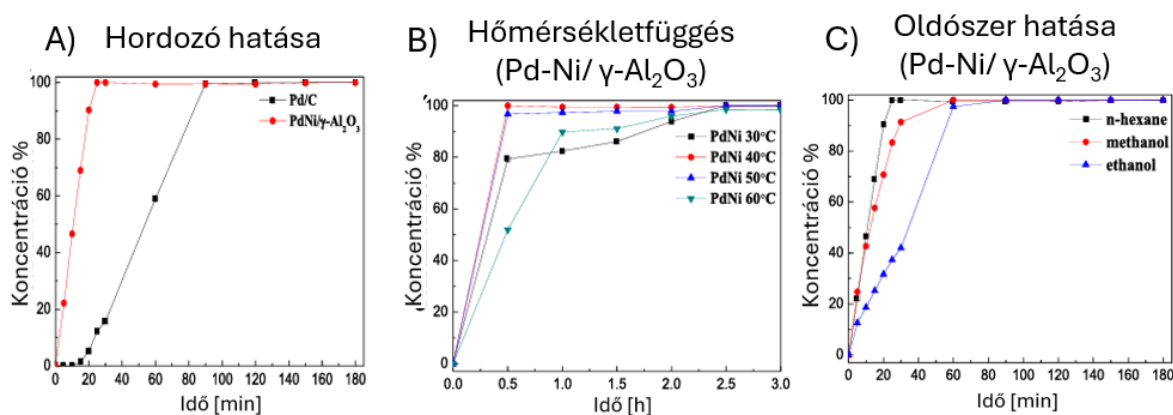
3.5. Nitrobenzol folyadékfázisú katalitikus hidrogénezését befolyásoló főbb tényezők

A katalizátor aktivitását és az ezzel összefüggésben lévő reakciósebességet számos tényező befolyásolhatja. A katalizátor aktivitása nagyban függ a hordozóra felvitt aktív fém sajátosságaitól, a hidrogénezésnél alkalmazott oldószertől, valamint a beállított hőmérséklet, és nyomás értékétől. A hordozóra felvitt aktív fémek mennyiségét és arányát számos szakirodalom vizsgálja. Például Liang Hao és kutatócsoportja eltérő platina-, és vastartalmú Pt-Fe/CNT katalizátorok előállításával foglalkoztak és a katalitikus aktivitásukat tesztelték nitrobenzol hidrogénezésében (20 °C, 1 atm). A hidrogénezést 2 órás időintervallumban, 25 mg katalizátorral végezték 0,001 V/V% NB-etanol oldattal. Eredményeik alapján a Pt (1,15 wt%) - Fe (0,27 wt%) bimetál katalizátor magasabb aktivitást mutatott a Pt (1,15 wt%) /CNT katalizátorhoz képest. Megfigyelhető, hogy a vastartalom növelésével nő a katalizátor aktivitása. A 12. ábrán a NB konverzió látható az idő függvényében. Megfigyelhető, hogy a fémpromóter rávitele a katalizátorra jelentősen megnövelte a katalitikus aktivitást, viszont a bimetál katalizátorok esetében a vastartalom növelése során nem változott jelentős mértékben a katalizátor aktivitása. A legnagyobb aktivitása annak a katalizátornak volt, mely mindkét fémből a legnagyobb V/V%-ot tartalmazta (12. ábra, d-jelű katalizátor) [57].



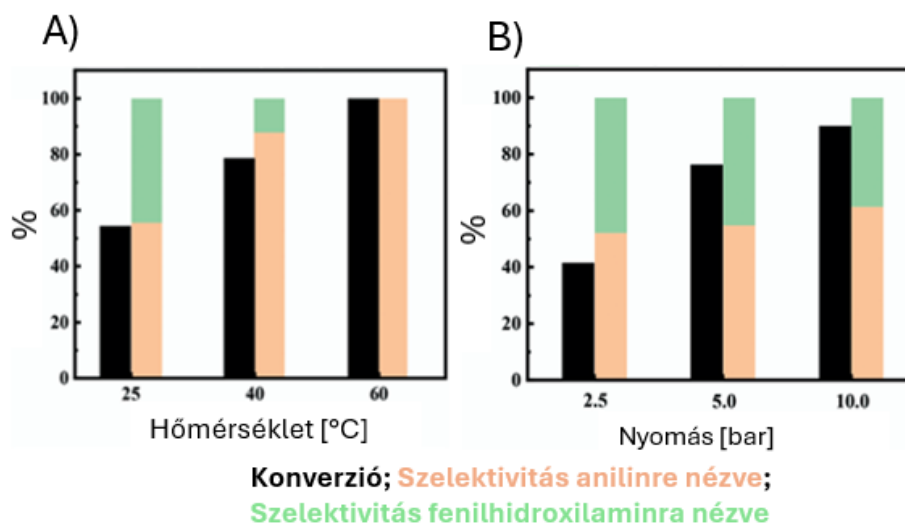
12. ábra: Nitrobenzol konverzió idő függvényében a-d jelű katalizátorok esetében [57]

Yang Jiang és társai Pd-M (M= Ni, Co, Fe, Cu, Ag) bimetál katalizátorok előállításával foglalkoztak és az előállított Pd-Ni/ γ -Al₂O₃ katalizátorok aktivitását tesztelték nitrobenzol folyadék fázisú hidrogénezése során. A hidrogénezéshez 0,001 V/V%-os NB oldatot használtak, illetve 0,0798 g katalizátort mértek be és oldószerként metanolt, etanolt, illetve n-hexánt használtak. A Pd-Ni/ γ -Al₂O₃ katalizátor alkalmazása során jelentősen nagyobb reakciósebességet tapasztaltak, mint a Pd/C katalizátor esetén (13.A ábra). A nikkel felvitele, megváltoztatja az elektronszerkezetét és a fém konfigurációját a fém palládiumnak, ami kedvező az aktív helyek keletkezésének. Az oldószerek közül az n-hexán bizonyult hatékonyabbnak, mivel alkalmazása során a nitrobenzol konverzió 25 perc alatt elérte a 100%-ot (13.C ábra). Megállapították, hogy az n-hexán sokkal előnyösebb a reaktánsok diffúziója és az AN (anilin) szeparációja szempontjából. Vizsgálták a hőmérséklet hatását a reakciósebességre, mivel bizonyos mértékig a hőmérséklet növelése javít a reaktánsok diffúzióján, illetve a reakciósebességen. Viszont a reakciósebesség nagymértékű növekedésével, a rövid idő alatt képződő nagy mennyiségű AN molekula nem képes leválni a katalizátor felületéről, emiatt nem áll rendelkezésre annyi aktív hely, ami a reakciósebesség csökkenését idézi elő. A legkedvezőbb hőmérséklet a 40 °C volt reakciósebesség szempontjából (13.B ábra). Összességében a nitrobenzol konverziója és a szelektivitás közel 100%-os volt, alacsony hőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson. A stabilitás tesztelése során 10 újra használás után a nitrobenzol konverzió 99% feletti volt [58].



13. ábra: Anilin koncentráció változása idő függvényében különböző hordozóval ellátott katalizátorok esetén (A), különböző hőmérsékleten (B), illetve különböző oldószerek alkalmazása során (C)

Qingjie Tang, Ziliang Yuan és társai Ni/C katalizátorokat állítottak elő gyapot-Ni(NO₃)₂ kompozit pirolízisével, és ezek aktivitását, az oldószerhatást, nyomás-, illetve hőmérsékletfüggést vizsgálták nitrobenzol folyadék fázisú hidrogénezése során, 1 mmol nitrobenzol, 10 ml oldószer és 20 mg Ni/C katalizátor alkalmazásával. Az oldószerhatást 40 °C-on és 10 bar nyomáson vizsgálták. Megállapították, hogy az aktivitást nagymértékben befolyásolja az oldószer polaritása. Az apoláris oldószerekben (hexán, diklórmétán) történő hidrogénezés során jelentősen kisebb nitrobenzol konverziót tapasztaltak, melyet a Ni/C katalizátor részecskék rossz diszperziójával magyaráztak, mely rontja a szubsztrát és az aktív helyek közti kölcsönhatást. A nitrobenzol konverzió az oldószer polaritásának növekedésével nőtt, 4 órás időintervallumban vizsgálva, etanol oldószer használata során 70%, metanol oldószerrel 90,2%, vízben pedig 100% nitrobenzol konverziót tapasztaltak. Vizsgált oldószerek: hexán, diklórmétán, tetrahidrofurán, izopropanol, acetonitril, etanol, metanol, illetve víz (az alábbi sorrendet követte a nitrobenzol konverzió növekedése is) [59]. A Ni/C katalizátorok kiváló aktivitást mutattak szobahőmérsékleten, illetve 2 óra elteltével 54,4% nitrobenzol konverziót tapasztaltak. A hőmérséklet emelésével 40 °C-on a 2 óra időintervallum végén a nitrobenzol konverzió 78,6% volt, 60 °C-on pedig teljes konverziót értek el (14. A ábra). Szobahőmérsékleten vizsgálták a nyomás hatását a nitrobenzol konverzióra. A tapasztalatok szerint a nyomás növelésével nő a nitrobenzol konverzió. 2,5 bar H₂ nyomás esetén 41,5%, 5 bar nyomáson 76,3%, 10 bar esetén pedig 90%-os nitrobenzol konverziót értek el (14. B ábra) [59].



14. ábra: Nitrobenzol konverzió hőmérséklet (A) és nyomás (B) függvényében

Clara Sá Couto és munkatársai Pd- és Ni-tartalmú Al_2O_3 és SiO_2 hordozós katalizátorokat használtak nitrobenzol hidrogénezése során. A kísérletek folyamán vizsgálták az oldószer, illetve a nyomás hatását a katalitikus aktivitásra. A nyomásfüggés vizsgálatakor 6-30 bar tartományban dolgoztak. A reaktorban a teljes nyomás a hidrogénnyomás növekedése miatt növekszik, több hidrogén lesz jelen a folyadék feletti gázfázisban, és következésképpen oldódik a reakcióelegyben. Ezért várható, hogy a katalitikus aktivitás a teljes nyomással nő. Tapasztalataik szerint a nyomás növelésével a nitrobenzol konverzió nőtt [60], viszont túl magas nyomásértékek esetén, jelentős melléktermékképződés tapasztalható (ciklohexilamin, ciklohexanol, ciklohexanon) [61]. A hőmérséklet hatásának vizsgálata során, a hőmérséklet emelésével nőtt a katalitikus aktivitás, viszont egy bizonyos hőmérséklet elérésekor túlhidrogéneződés következhet be, a szelektivitás romlása figyelhető meg, ciklohexil-amin és diciklohexil-amin keletkezhet. Túlzottan magas hőmérséklet esetén bekövetkezhet túlzott melléktermékképződés, a képződött anilin túlhidrogéneződése (gyűrűtelítés), vagy az aminocsoport hidrogenolízise (ammóniaképződés), esetleg a reakciólánc valamely köztitermékének jelentősen lassabb tovább alakulása [62]. Megállapítható, hogy a hőmérséklet nagyobb hatással van az összes katalizátor teljesítményére, mint a nyomás a vizsgált tartományokban, és a hőmérséklet és nyomás növelésével nő a katalitikus aktivitás [60].

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

- ❖ A koromhordozós (CB-Carbon Black) katalizátorok előállításához N-660 kódjelű kormot használtam, melyet a Birla Carbon Hungary Kft. forgalmaz.
- ❖ A karbonizált Pd/Ni/BCNT katalizátorok előállításához nitrogén-dópolt szén nanocsövet (BCNT- Bambusz szerkezetű szén nanocső) használtam, melyet a Miskolci Egyetem Kémiai Intézetében állítottak elő CCVD szintézissel, vagyis katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztás segítségével. A részletes előállítási folyamatot a megjelölt irodalom tartalmazza [63].
- ❖ Az aktív szén hordozós katalizátorok előállításához Norit RBAA-3, rod típusú (Sigma Aldrich) aktív szenet (AC-Activated Charcoal) használtam, melyet összeporítottam
- ❖ A katalizátorok előállítása során nikkell (II)-nitrát-hexahidrátot ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), nátrium-alginátot ($\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$, Sigma Aldrich), illetve palládium (II)-nitrát-dihidrátot ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar) használtam.
- ❖ Az alginát gyöngyök karbonizálása nitrogén (N_2 , SIAD, tisztaság: 4.0) atmoszférában történt.
- ❖ A Pd-tartalmú katalizátor redukálásához hidrogén atmoszférát (H_2 tisztaság: 4.5) használtam.
- ❖ A hidrogénezési tesztekhez 5.0 tisztaságú hidrogén (H_2) gázt alkalmaztam (SIAD)
- ❖ A nitrobenzol hidrogénezéséhez használt vegyszerek: Nitrobenzol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, 99,5%, Thermo scientific, reaktáns), Izopropanol (technikai, VWR Chemicals, oldószer), Metanol (technikai, VWR Chemicals, oldószer), p-Xilol (C_8H_{10} , GPR Rectapur, VWR Chemicals, belső standard gázkromatográfiás méréshez)

4.2. Alkalmazott módszerek

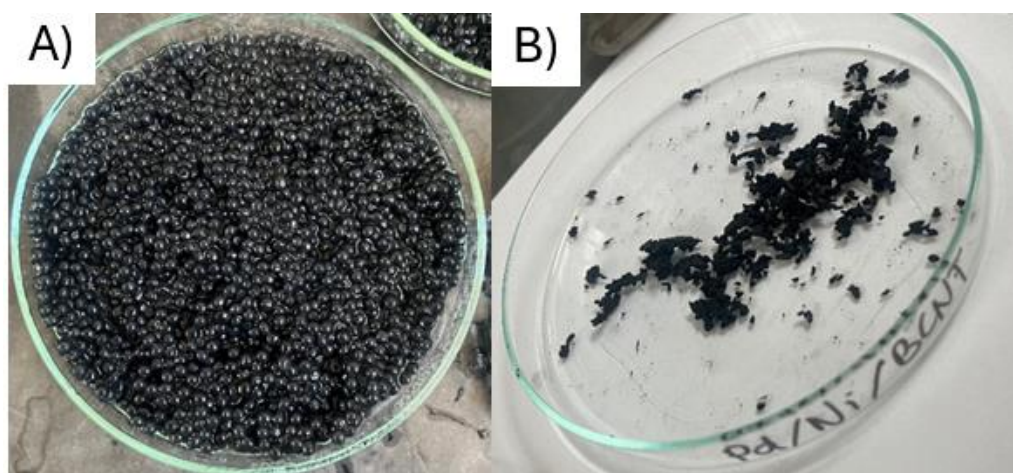
4.2.1. Katalizátorok előállítása

A széngyöngyök előállításához első lépésként kimértem 0,75 g Na-alginátot, valamint 7,5 g nikkell-nitrát-hexahidrátot. A nikkelsót 300 ml, az alginátot 100 ml desztillált vízben feloldottam. Az alginát-oldathoz hozzáadtam 1 g szénhordozót (CB, BCNT, AC), melyet Hielscher homogenizátor segítségével diszpergáltattam. Ezt követően egy infúziós pumpába helyeztem fecskendő és cső kombinálásával folyamatos keverés mellett belecsepegtettem az alginátos diszperziót 150 ml/óra sebességgel a nikkell-oldatba (15. ábra).



15. ábra: Katalizátorok előállításának módszere

A folyamat során a nátrium-alginát kationjai nikkel ionokra cserélődtek, gél gyöngyöket képezve (16. ábra). Ezt a lépést egy szűrés és desztillált vizes mosás követte, majd a mintát szárítószekrénybe tettem.

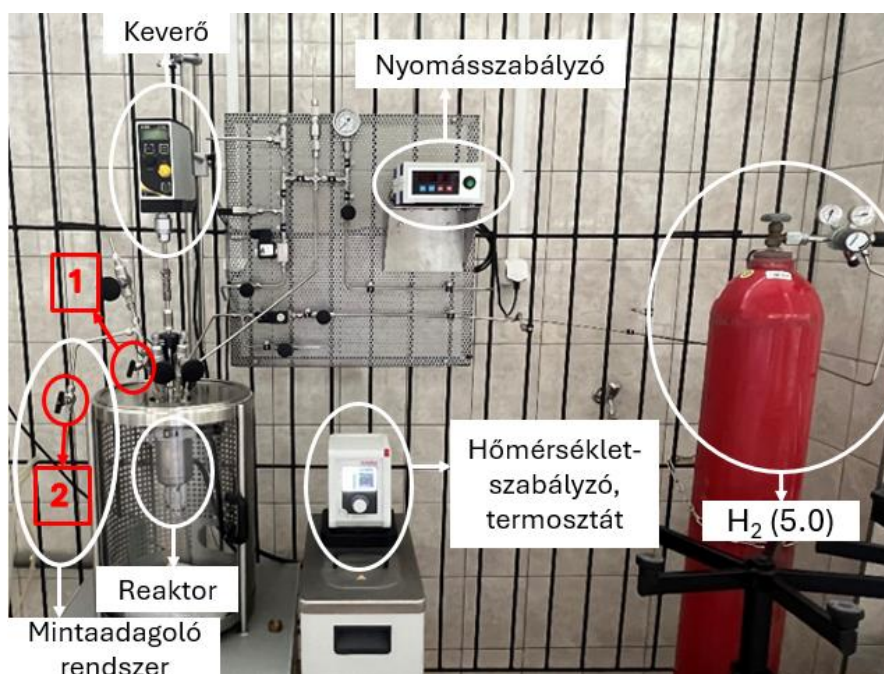


16. ábra: Mosás utáni gél gömbök (A), szárítás utáni minta (B)

A hordozó karbonizálása során a szárított anyagot kvarccsónakba tettem, majd nitrogén áramban 800 °C-on hevítettem 1 órán át. Ez a lépés a nikkel-alginát bomlását szolgálta. A palládiumot impregnálással vittem fel a hordozóra. Kimértem 0,1143 g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ -ot, melyet feloldottam 100 ml desztillált vízben. 1,15 g hordozóhoz öntöttem hozzá az elkészített palládium-oldatot. A prekuzort vákuumbepárlással szárítottam rá a hordozóra, majd szárítószekrénybe helyeztem a mintákat. A szárítást követően a felvitt palládiumsót elemi állapotba redukáltam. A redukálás során 400 °C-on 30 percig előbb nitrogénben, majd újabb 30 percig H_2 áramban hőkezeltam az anyagot [64].

4.2.2. Katalitikus hidrogénezés

A nitrobenzol katalitikus hidrogénezését egy Büchi Uster Picoclave típusú reaktorral végeztem (17. ábra). A kísérletekhez kimértem 150 ml 0,1 mol/dm³ koncentrációjú nitrobenzol-metanol, illetve nitrobenzol-izopropanol oldatot, és 0,1 g katalizátort. A megfelelő hőmérsékletet az ábrán szemléltetett termosztát segítségével állítottam be, így vizsgáltam a reakció hőmérsékletfüggését 20 °C, 30 °C, 50 °C és 60 °C-on. A méréseket 20 bar hidrogénnyomáson végeztem. A megfelelő nyomásértéket egy nyomásszabályzó és a vele összeköttetésben lévő nyomásszabályzó szelepek segítségével állítottam be. Az egyenletes hidrogénellátást a rendszer áramlásszabályzó biztosítja. A reaktor keverőjéhez tartozik egy speciális, gázbeszívó csatorna, amely elősegíti a gázok beoldását a folyadékba. A keverő 1000 l/perc keverési sebességgel lehetővé teszi a folyadéktér feletti hidrogéngáz folyadékfázisba történő diszpergálását. Végeztem újrahasználati kísérleteket is a használt katalizátorokkal regenerálási lépés beiktatása nélkül. Két ciklus között mindössze szárítószekrényben szárítottam a mintákat. Az újrahasználati kísérletekkel megállapítható a katalizátor stabilitása, illetve az esetleges aktivitás romlása. Minden katalizátoron további két újrahasználati tesztet végeztem.



17. ábra: Hidrogénező rendszer ismertetése

A vizsgálatot 240 percen keresztül végeztem. A kísérlet során 4 órás időintervallumban meghatározott időközönként mintákat vettem (5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80, 120, 180, és 240 percnél), illetve kimértem egy mintát a kiindulási oldatból is. A mintavétel során az 1-es számú csap kinyitásával a nyomás hatására a folyadék feltölti a csapok közti csőszakaszt, majd a csap

visszazárását követően, a 2-es csap kinyitásával a mintatartóba engedem az elegyet. A gázkromatográfiás vizsgálathoz minden minta előkészítése során 1 ml folyadékot pipettáztam az ehhez szükséges fiolákba, illetve Hamilton fecskendővel 10 µl p-xilolt adtam hozzá, mint belső standard. A mintákban lévő nitrobenzolt, anilint és a képződő melléktermékeket gázkromatográfiás méréssel vizsgáltam.

Az eredményekből nitrobenzol konverziót (X_{NB} ; %) és anilin hozamot (Y_{AN} ; %) az alábbi egyenletekkel számoltam, ahol n az adott komponens anyagmennyiségét [mol] jelöli.

$$X_{NB} (\%) = \frac{n_{elreagált NB}}{n_{kezdeti NB}} \cdot 100 \quad (2)$$

$$Y_{AN} (\%) = \frac{n_{képződött AN}}{n_{elméleti AN}} \cdot 100 \quad (3)$$

4.3. Karakterizálási módszerek

4.3.1. Gázkromatográfia (GC)

Gázkromatográfiával gáz vagy folyadékfázisú minták vizsgálhatók. A folyadékfázisú mintát tartalmazó fiolát a készülékbe helyezve, a készülék egy kapillárison keresztül felszívja a mintát, majd elpárologtatja, így a képződő gőz, inert vivőgáz segítségével keresztülhalad a termosztált kolonnán. A mintában lévő különböző komponensek eltérő mértékben lépnek kölcsönhatásba az állófázissal, így eltérő idő alatt (retenciós idő) érnek végig a kolonnán a detektorig. A készülékhez széleskörűbb meghatározás érdekében hozzákapcsolható például tömegspektroszkóp (MS), amely segítségével kis mennyiségű mintából is meghatározhatók az adott komponensek spektrumkönyvtárak segítségével. A mérés eredményeként kromatogramot kapunk, melyen a retenciós idő jelzi a komponensek anyagi minőségére jellemző adatot, és a csúcs alatti terület jellemző az adott komponens mennyiségére [65].

Az általam végzett mérésekhez Agilent 88 GC, FID detektorral rendelkező gázkromatográfot és HP-5 típusú kolonnát (30 m x 0,320 mm x 0,25 µm) alkalmaztam.

4.3.2. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A katalizátorok morfológiáját pásztázó elektronmikroszkóp segítségével (SEM) vizsgáltam. A felvételek Helios G4 PFIB CXe típusú plazmafókuszált ionsugaras pásztázó elektronmikroszkóppal (PFIB-SEM) készültek melyhez EDAX Octane Elect EDS-rendszer (energiadiszerzív spektroszkópia) és APEX elemző szoftver tartozik. A minta előkészítéséhez vezető karbonszalagot használtam.

Az elektronmikroszkópokban az elektronok forrása az elektronágyú. A katódból kilépő elektronokat az elektromos tér gyorsítja. A forrásból kilépő elektronsugár nyalábot, elektromágneses elven működő lencse fókuszálja. Az objektív lencsével összeépített pásztázó tekercsek segítségével a nyaláb végigpásztázza a minta felületét. A pásztázó mikroszkópokban általában a szekunder elektron képet használják mely elsősorban a felület közeli vékony rétegről hordoz információt, így felületi morfológia vizsgálatára használják [64,66,67].

4.3.3. Nitrogén adszorpció - BET módszer

A katalizátorok fajlagos felületének meghatározását, és a pórustérfogat vizsgálatát gázadszorpciós analízissel, BET (Brunauer–Emmett–Teller) módszerrel végeztem. A használt készülék típusa: Micromeritics TriStar 3000.

A mérés során ismert térfogatú mintatérbe nitrogéngázt adagolnak. A nitrogén molekulák adszorbeálódnak a minta felületén, míg a nyomást fokozatosan növelik és az adszorbeált gáz mennyiségét különböző relatív nyomásokon (P/P_0) mérik, ahol P_0 a telített gőznyomás. Alacsony nyomású adszorpciós kísérleteknél a hőmérséklet-nyomás paraméterek az alkalmazott fluid kritikus pontja alatt vannak. Az adszorpciós folyamat során a gáz mennyiségét mérik, és adatok alapján egy adszorpciós izotermát kapnak, ahol az x tengelyen a relatív nyomást, az y tengelyen az adszorbeált gázmennyiséget ábrázolják. A mérés során különböző izotermamodellek alkalmazásával információt nyerhetünk a minták pórusméretéről, pórustérfogatáról, és a fajlagos felület nagyságáról [68]. A BET egyenlet az adszorpciós izoterma $P/P_0 = 0,05-0,3$ tartományában alkalmazható, mely lehetővé teszi a monoréteg kapacitás meghatározását. A BET-elmélet feltételezi, hogy a gázmolekulák több rétegben adszorbeálódnak a felületen és minden réteg független az előzőektől. Az adszorbatum először a felület legnagyobb energiájú pontjain kezd adszorbeálódni. A nyomás növekedésével az adszorpció a következő, kisebb energiájú helyeken lesz megfigyelhető [69,70].

4.3.3. Induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrométer (ICP-OES)

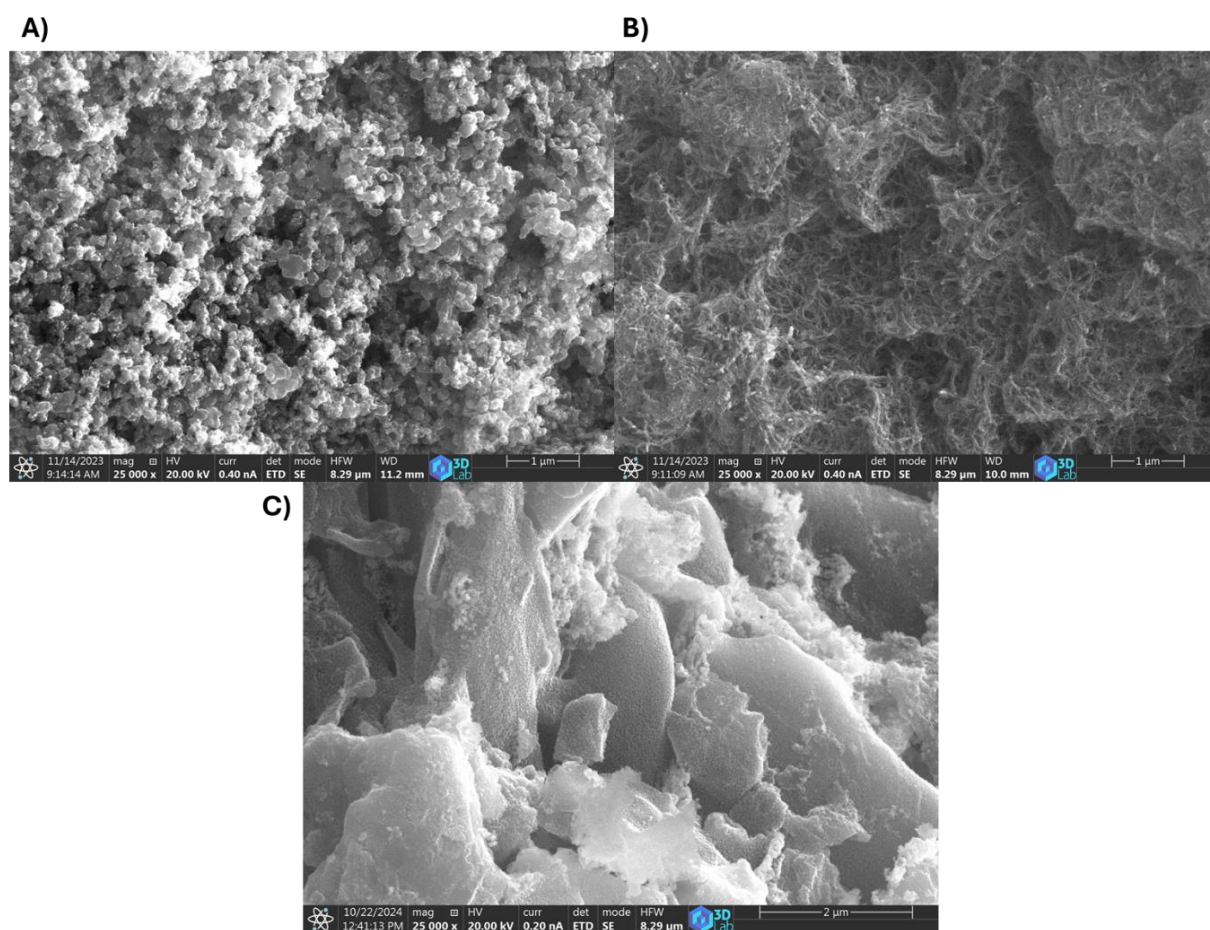
A katalizátorok palládium- és nikkeltartalmát Varian 720-ES ICP-OES (induktív csatolású plazma atomemissziós spektrométer) készülékkel mértem. Az eszközben létrehozott plazma a minta termikus gerjesztését és atomizációját végzi. A gerjesztés folyamata argon atmoszférában zajlik, amely elsősorban folyékony minták vizsgálatára alkalmas. Az argon plazma a plazmaégőben jön létre, amelyet egy nagyfrekvenciás erősítő kimeneti tekercse vesz körül, amit általában vízzel hűtenek. A plazma begyújtása nagyfeszültségű transzformátor segítségével történik. A plazma magas hőmérséklete miatt a minta gerjesztődik, atomokra és ionokra bomlik.

Az atomok és ionok az alapállapot és a gerjesztett állapot közötti energiakülönbséget az anyagra jellemző hullámhosszúságú fény formájában bocsátják ki. Ennek detektálásával meghatározható, hogy milyen elemek vannak jelen a mintában, és a Lambert-Beer törvény alkalmazásával kiszámítható azok koncentrációja [64,71]. Szilárd fázisú minták esetén az anyagot savakkal, lúgokkal, vagy mikrohullámú kezeléssel roncsoljuk, oldatba vesszük, majd kalibráló oldatsorozatot készítünk. A kalibráláshoz Sigma-Aldrich „Transition metal mix 3” sztenderdet használtam. Körülbelül 0,1 g katalizátort kemencébe helyezve 900 °C-on elégettem, majd a visszamaradt fémtartalmat királyvízben (sósav és salétromsav 3:1 arányú elegye) feloldottam hevítés közben. Az oldatok szűrését követően egységes térfogatra hígítottam a mintákat.

5. Eredmények

5.1. A katalizátorok vizsgálata

Az általam készített katalizátorok morfológiáját pásztázó elektronmikroszkóp segítségével vizsgáltam. A vizsgálatokhoz 25 000-szeres nagyítást alkalmaztam. Az elkészült felvételek a 18. ábrán láthatók. Mindhárom minta esetén a hordozó anyagára jellemző, irodalmi forrásokban is gyakran bemutatott morfológiát láthatunk. A Pd/Ni/CB minta esetén megfigyelhető, hogy a katalizátor apró (50-300 nm-es) gömbszerű részecskék aggregátumaiból áll. A Pd/Ni/BCNT mintánál ezzel szemben a szén nanocsőre jellemző sűrű szálak szerkezet látható. A Pd/Ni/AC katalizátor esetében az aktív szén pellet formájában állt rendelkezésemre, ennek porított formáját alkalmaztam a kísérleteimhez. Valószínűleg a mozsárban történt előkészítésnek is köszönhető, hogy összetettebb, nem teljesen egységes felület látható. A mintán egyes helyeken éleesebb, tört morfológia a jellemző, máshol amorf és sima felületek váltakoznak.



18. ábra: Elektronmikroszkópos (SEM) felvételek az elkészített katalizátorokról

A gőzadszorpciós analízis segítségével a BET módszer felhasználásával, meghatároztam az általam előállított katalizátorok fajlagos felületét, valamint átlagos pórusátmérőjét, melyet a 2. táblázatban foglaltam össze. Az eredmények az aktív szén hordozós katalizátorok esetében tükrözik a mikropórusos szerkezet jellemzőit, míg a többi katalizátor esetében az átlagos pórusátmérő a mezopórusos tartományba esik.

1. táblázat: Minták fajlagos felületének vizsgálata (BET módszer)

Minta	BET fajlagos felület [m ² /g]	Átlagos pórusátmérő [nm]
Pd/Ni/CB	41,9	13,2
Pd/Ni/BCNT	118,4	19,9
Pd/Ni/AC	447,0	2,9

A katalizátorok fémtartalmát ICP segítségével állapítottam meg, az eredményeket a 2. táblázatban foglaltam össze. A nikkeltartalom láthatóan arányos a katalizátorok fajlagos felületével, a palládiumtartalomra pedig hasonló mennyiségeket mértünk. A nikkeltartalomnak egy része a nanocsövek belsejében található, mivel a szén nanocsövek előállításához nikkeltartalmú katalizátort használtunk és a nanocsövek tisztításakor alkalmazott savas mosás nem távolította el a katalizátor teljes egészét. Legmagasabb nikkel-, és palládiumtartalma a Pd/Ni/AC katalizátornak van.

2. táblázat: Katalizátorok fémtartalmának meghatározása ICP-vel

Minta	Ni [m/m%]	Pd [m/m%]
Pd/Ni/CB	10,33	3,02
Pd/Ni/BCNT	23,77	2,97
Pd/Ni/AC	29,77	3,14

5.2. Nitrobenzol hidrogénezési eredmények

Az elkészített katalizátorokat nitrobenzol hidrogénezési reakciójában teszteltem, a hőmérsékletfüggés, és a hordozó hatásának vizsgálata érdekében. A hidrogénezést a 4.2.2. pontban részletezett hidrogénező rendszerrel végeztem, az ismertetett módszerrel. A kísérleteket 20 bar nyomáson, különböző hőmérsékleten (20 °C, 30 °C, 50 °C, 60 °C), metanol, illetve izopropanol oldószerben végeztem. A kísérletekhez 0,1 g katalizátort, és 150 ml, 0,1 mol/dm³ koncentrációjú nitrobenzol-metanol, illetve nitrobenzol-izopropanol oldatot mértem be a reaktorba. A termosztátot beállítva a megfelelő hőmérsékletre, 20 bar hidrogénnyomáson a keverő indításával megkezdtem a mérést. A mérés során meghatározott időszakokban történő mintavételt követően gázkromatográfiás vizsgálatokkal nyomon követtem a nitrobenzol konverziót és az anilin hozamot.

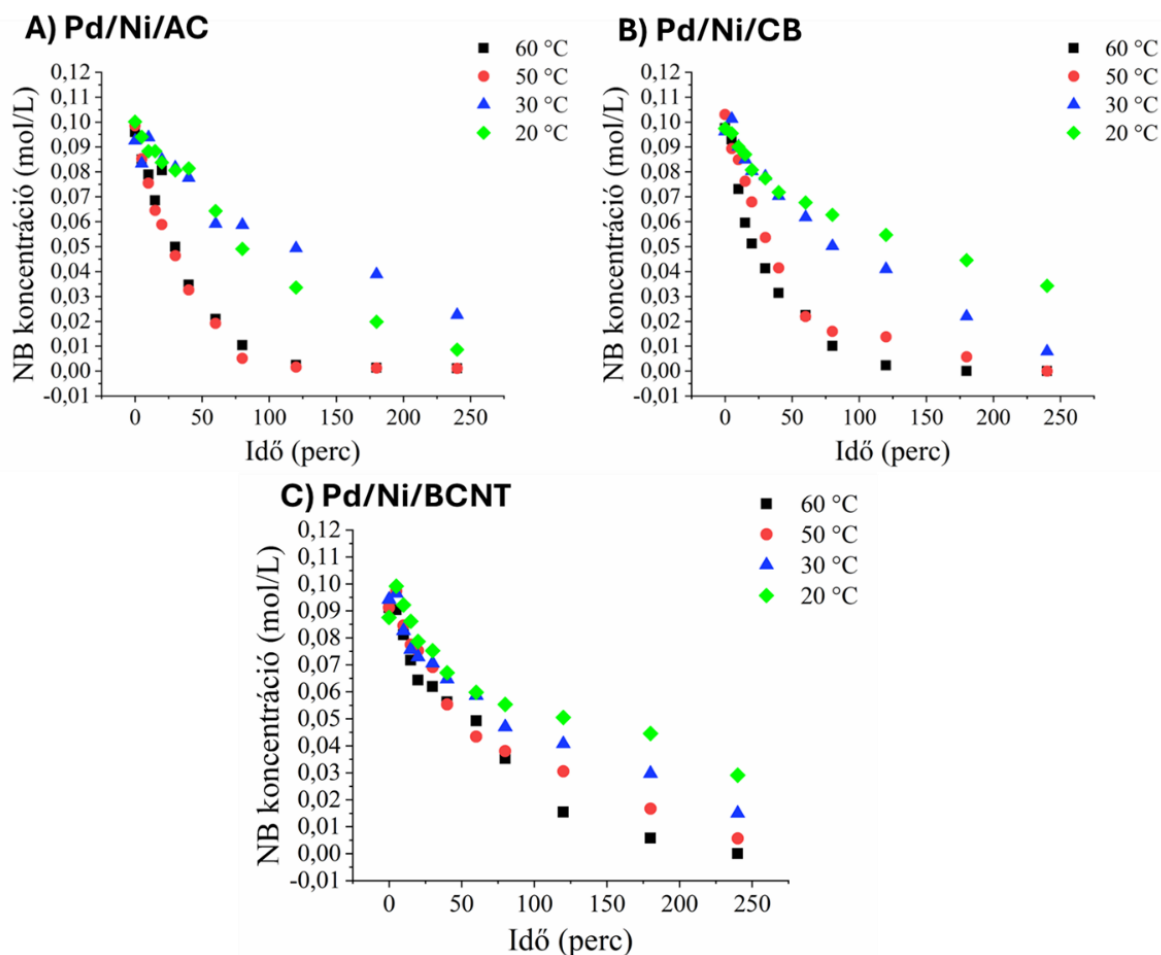
5.2.1. Hőmérsékletfüggés vizsgálata

A nitrobenzol konverzió és az anilinhozam hőmérsékletfüggését az aktív szén, korom, illetve BCNT-hordozós katalizátorok esetében 20 °C-, 30 °C-, 50 °C-, 60 °C-on vizsgáltam 20 bar nyomáson metanol, illetve izopropanol oldószerben.

5.2.1.1. Metanolban végzett kísérletek

A metanol oldószerben végzett katalitikus hidrogénezés eredményeit a 19. ábrán látható diagramokon ábrázoltam. A diagramokon az időközönként vett mintákban gázkromatográfiás vizsgálatokkal mért nitrobenzol koncentrációt ábrázoltam az idő függvényében. A görbék lefutásából is látható, hogy a legjobb katalitikus eredményeket 50 °C és 60 °C-on értem el. A hőmérséklet csökkentésével mindhárom katalizátor esetén csökkenő katalitikus aktivitást, illetve alacsonyabb hőmérsékleten lényegesen kisebb nitrobenzol konverziót tapasztaltam.

60 °C-on és 50 °C-on közel azonos nitrobenzol konverzió és anilin hozam figyelhető meg mindhárom katalizátor esetében, viszont 60 °C-on nagyobb mértékű a melléktermékképződés (N-metil-anilin, amely a metanol metilező képességéből ered), így anilin előállítás szempontjából az 50 °C-ot választottam optimálisnak.



19. ábra: Hőmérsékletfüggés vizsgálata metanol oldószerben; nitrobenzol koncentráció ábrázolása idő függvényében

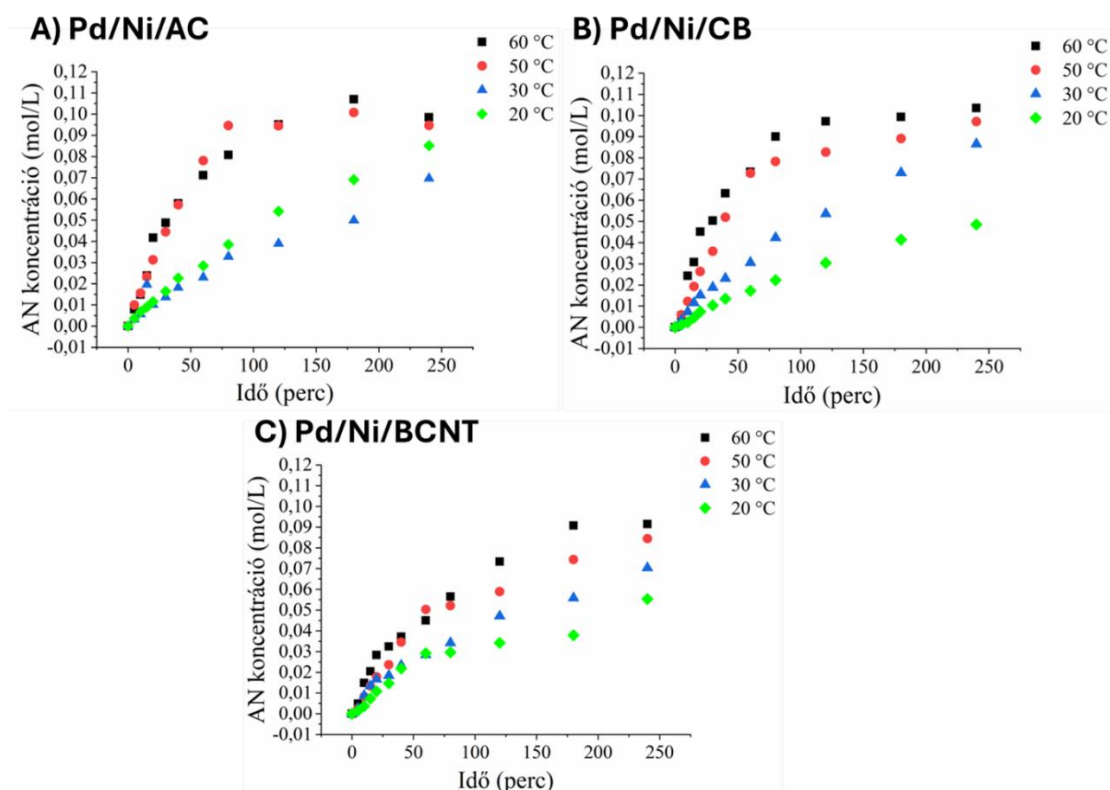
50 °C-on a Pd/Ni/AC katalizátor esetében a 240. percben a nitrobenzol konverzió 98,9 n/n%, míg az anilin hozam 96,1 n/n%-os. A Pd/Ni/CB katalizátor esetében a nitrobenzol konverzió 100 n/n%-os, és az anilin hozam 94,3 n/n%-os. A Pd/Ni/BCNT katalizátor alkalmazása során 93,8 n/n%-os nitrobenzol konverziót, és 92,6 n/n%-os anilin hozamot tapasztaltam.

A vizsgált legalacsonyabb hőmérséklet 20 °C volt. 20 °C-on Pd/Ni/AC katalizátorral végzett mérés során a nitrobenzol konverzió 91,3 n/n%, az anilin hozam 85,0 n/n%. A Pd/Ni/CB katalizátor esetében a 240. percben számolt nitrobenzol konverzió 64,8 n/n%, míg az anilin hozam 49,8%. A Pd/Ni/BCNT katalizátor alkalmazása során a nitrobenzol konverzió 66,8 n/n%, és az anilin hozam 63,2 n/n% volt.

A 20 °C-os és a 30 °C-os kísérleteket vizsgálva a Pd/Ni/AC katalizátor esetében a mérés újra ismétlése szükséges, mivel valószínűsíthető, hogy mérési hibából ered a 30 °C-os mérés során tapasztalható alacsonyabb konverzió.

A Pd/Ni/CB és a Pd/Ni/AC katalizátorok palládiumtartalma közel azonos, mely megmagyarázza a hasonló katalitikus aktivitást. Továbbá az aktív szén katalizátor kiemelkedő teljesítményét a lényegesen magasabb fajlagos felületével magyarázhatjuk.

A hőmérsékletfüggés vizsgálata során az időközönként vett mintákban mért anilin koncentráció változását ábrázolja a 20. ábra.

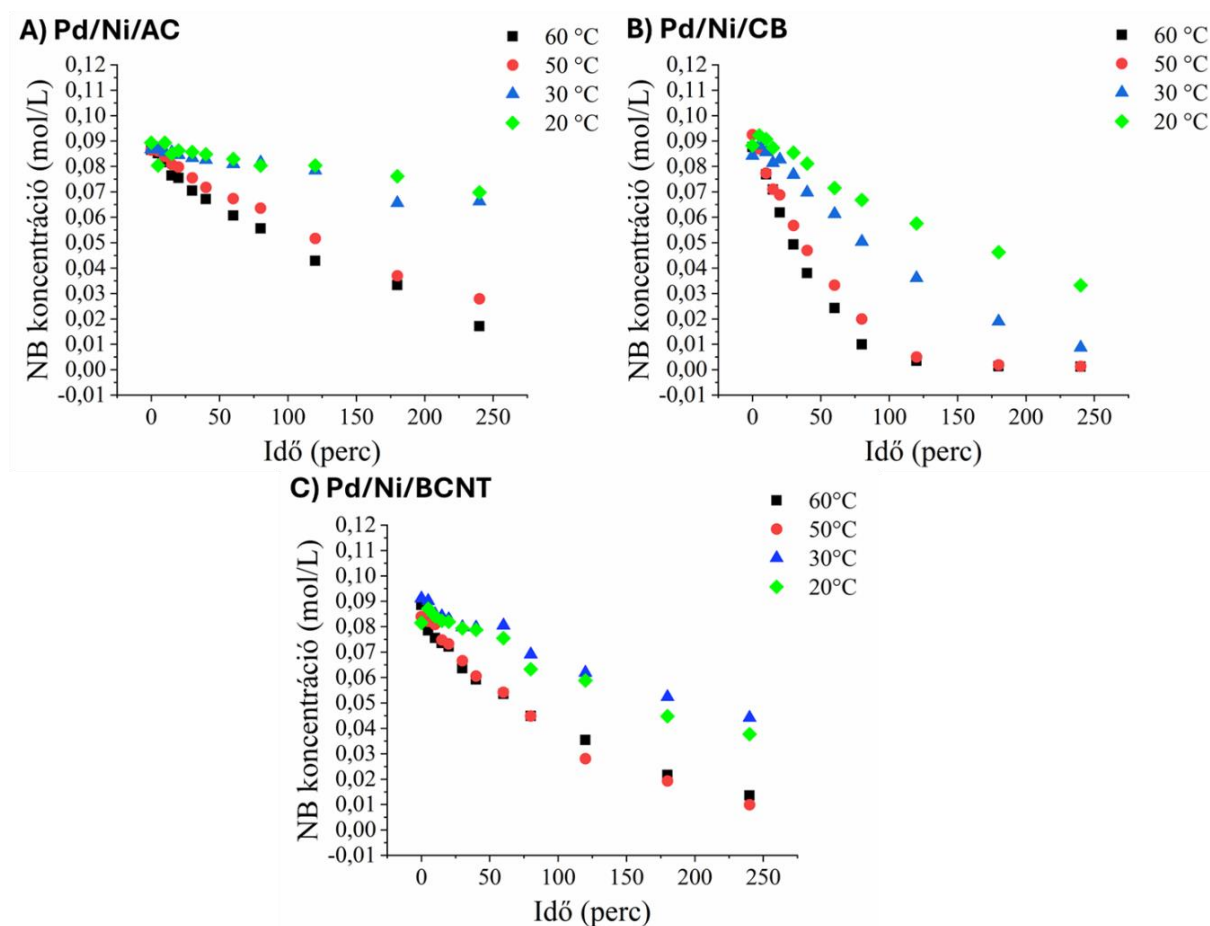


20. ábra: Hőmérsékletfüggés vizsgálata metanol oldószerben; anilin koncentráció ábrázolása idő függvényében

A katalitikus aktivitás a hőmérséklet emelésével növekszik egy adott hőmérsékletig, mely felett már nem változik jelentős mértékben. Az általam feldolgozott irodalmak alapján adott nyomáson a túl magas hőmérséklet alkalmazása melléktermékképződéshez (pl. ciklohexilamin, diciklohexilamin), túlhidrogénezéshez (N-metil-anilin képződéséhez), illetve a szelektivitás romlásához vezet [60–62]. A 50 °C-os kísérletek esetében nem tapasztaltam jelentős melléktermékképződést. A metanolban végzett kísérletek során, azon reakciók esetében melyek nem mentek teljesen végbe, a 240. percben vett mintákban azobenzol és azoxibenzol közti terméket mértem. Illetve azt tapasztaltam, hogy a legtöbb mérésben már a 80. perces mintában is jelen van N-metil-anilin.

5.2.1.2. Izopropanolban végzett kísérletek

A hőmérsékletfüggés vizsgálatát mindhárom katalizátor esetében izopropanol oldószerben is elvégeztem. A nitrobenzol koncentráció idő szerinti változását a 21. ábrán szemléltetem.

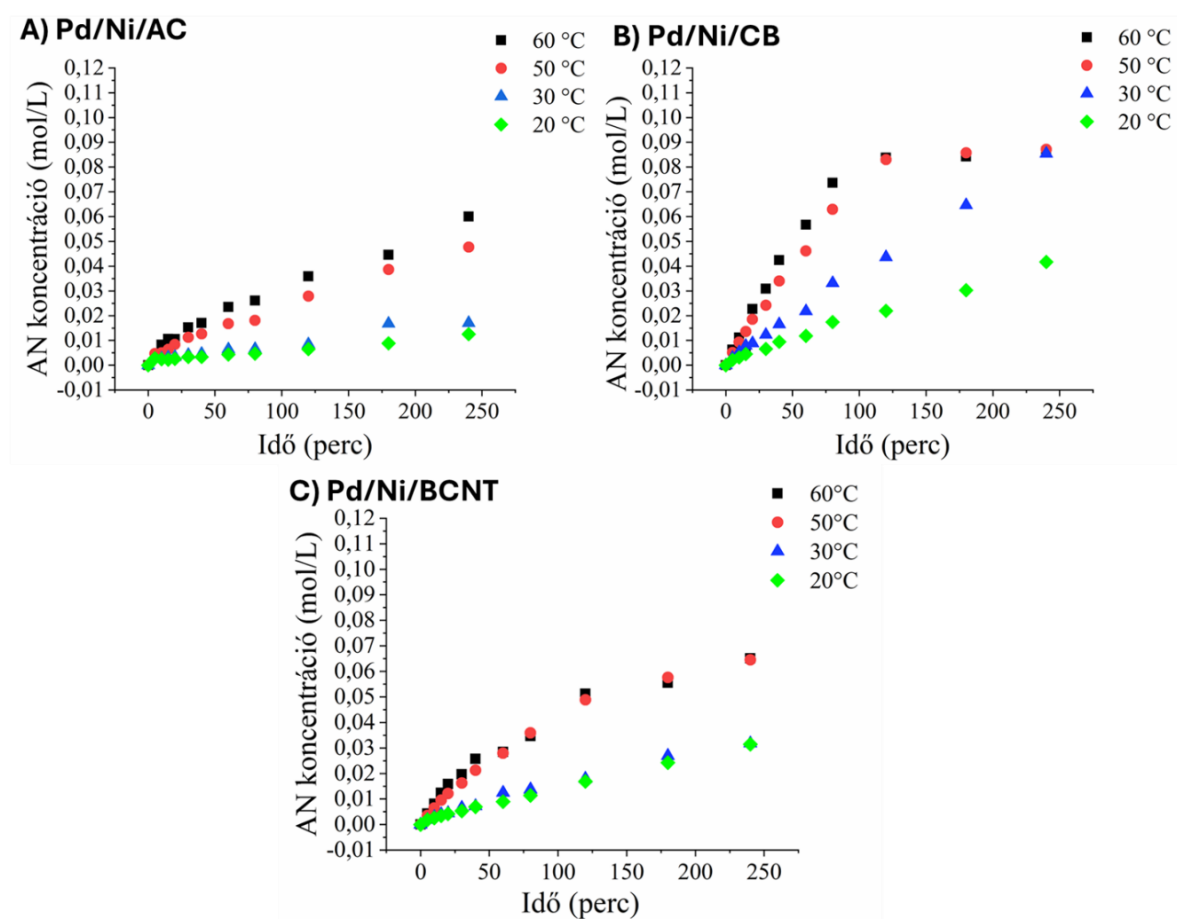


21. ábra: Hőmérsékletfüggés vizsgálata izopropanol oldószerben; nitrobenzol koncentráció ábrázolása idő függvényében

Az izopropanolban végzett mérések során szintén a hőmérséklet csökkentésével jelentős aktivitás csökkenést tapasztaltam. 50 °C-on a Pd/Ni/AC katalizátor alkalmazása során 67,7 n/n%-os nitrobenzol konverziót, illetve 55,2 n/n%-os anilin hozamot tapasztaltam. A Pd/Ni/CB esetén a nitrobenzol konverzió 98,6 n/n%-os, míg az anilin hozam 94,2 n/n%-os volt. A Pd/Ni/BCNT katalizátorral végzett kísérletek során a nitrobenzol konverzió 88,2 n/n%-os, és az anilin hozam 76,9%-os volt. Az emelt hőmérsékletű mérésekben itt is kis mennyiségben megtalálható az N-metilanilin melléktermékként, amely az izopropanol tisztaságával magyarázható, ugyanis kis mennyiségben metanolt is tartalmaz (többszöröse mennyiségben ahhoz képest, amennyiből N-metilanilin képződött).

A legalacsonyabb alkalmazott hőmérsékletet (20 °C) vizsgálva a Pd/Ni/AC katalizátorral végzett kísérletek során 21,9 n/n%-os nitrobenzol konverziót és 14,1 n/n%-os anilin hozamot, míg a Pd/Ni/CB katalizátor esetében 62,3 n/n%-os nitrobenzol konverziót és 47,3 n/n%-os anilin hozamot tapasztaltam. A Pd/Ni/BCNT esetében pedig 53,7 n/n%-os nitrobenzol konverziót, valamint 38,6 n/n%-os anilin hozamot kaptam.

A mintákban mért anilin koncentrációt az idő függvényében a 22. ábrán ábrázoltam mindegyik katalizátor esetében.



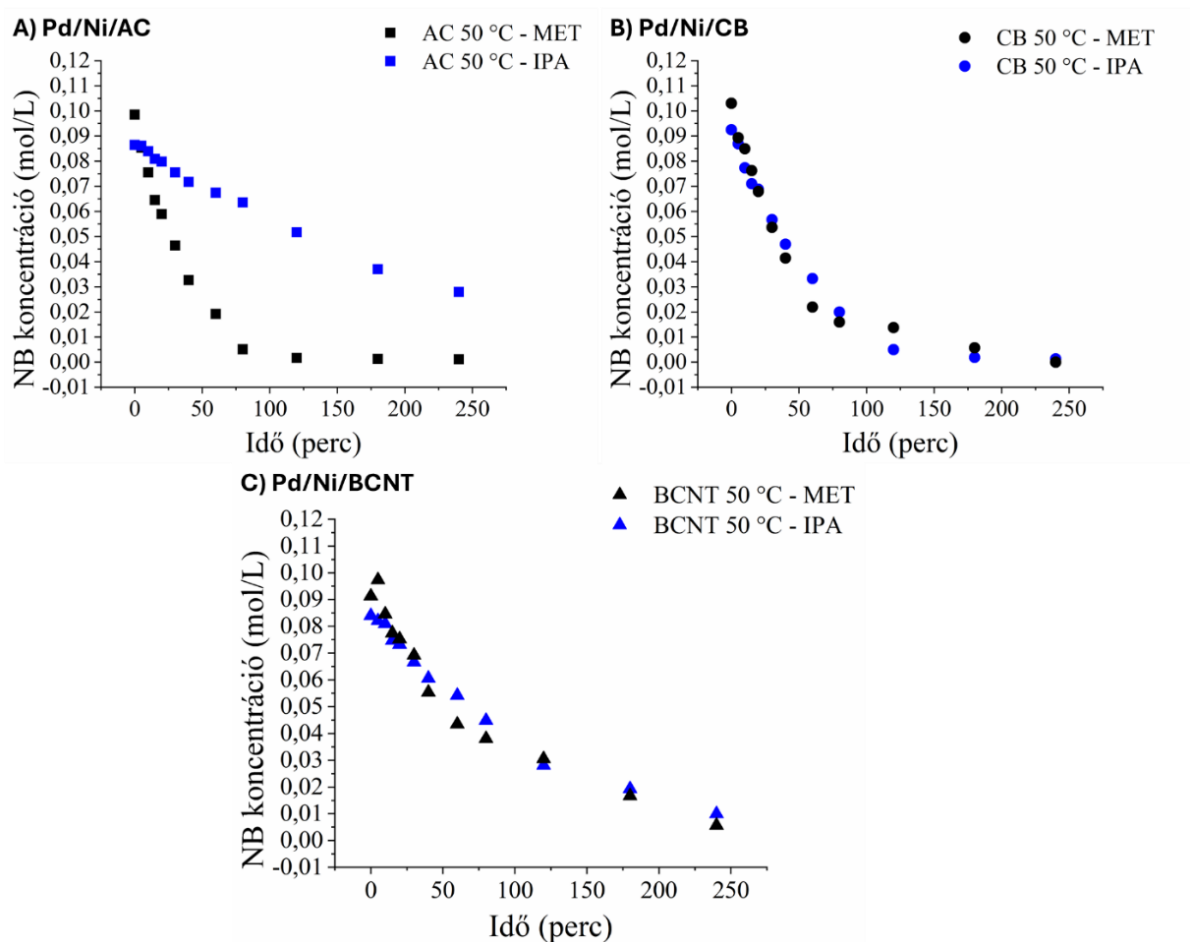
22. ábra: Hőmérsékletfüggés vizsgálata izopropanol oldószerben; anilin koncentráció ábrázolása idő függvényében

Izopropanolos közegben tehát az aktív szén katalizátor teljesített a leggyengébben, amelyre a magyarázat feltételezhetően az oldószer polaritása és a felületi polaritás közötti összefüggésben keresendő. A kísérleti eredmények alapján izopropanol oldószerben a Pd/Ni/CB katalizátor mutatta a legnagyobb aktivitást. Összességében elmondható, izopropanol oldószer alkalmazása esetében kisebb nitrobenzol konverziót és anilin hozamot tapasztaltam. A korom hordozós katalizátorral végzett kísérletek során a nitrobenzol konverziót nem befolyásolta jelentős mértékben az oldószer megváltoztatása.

5.2.2. Oldószerhatás vizsgálata

A vizsgálataim során két féle oldószert alkalmaztam: metanolt, illetve izopropanolt. Korábbi mérések szerint nagyobb nitrobenzol konverzió, illetve anilin hozam tapasztalható a metanol oldószerben végzett kísérletek esetében. Irodalomkutatásom, illetve kutatócsoportunk korábbi mérései alapján elmondható, hogy poláris oldószerekben magasabb katalitikus aktivitás, illetve nagyobb nitrobenzol konverzió és anilin hozam mutatható ki, mint apoláris oldószerekben [59–62].

Kísérleteim során 50 °C-on, 20 bar nyomáson az ismertett hidrogénezési módszer alkalmazásával vizsgáltam a nitrobenzol konverziót és az anilin hozamot metanol és izopropanol oldószerben. A 23. ábrán az időközönként vett mintákban lévő nitrobenzol koncentrációt ábrázoltam az idő függvényében, mindhárom katalizátor esetében.

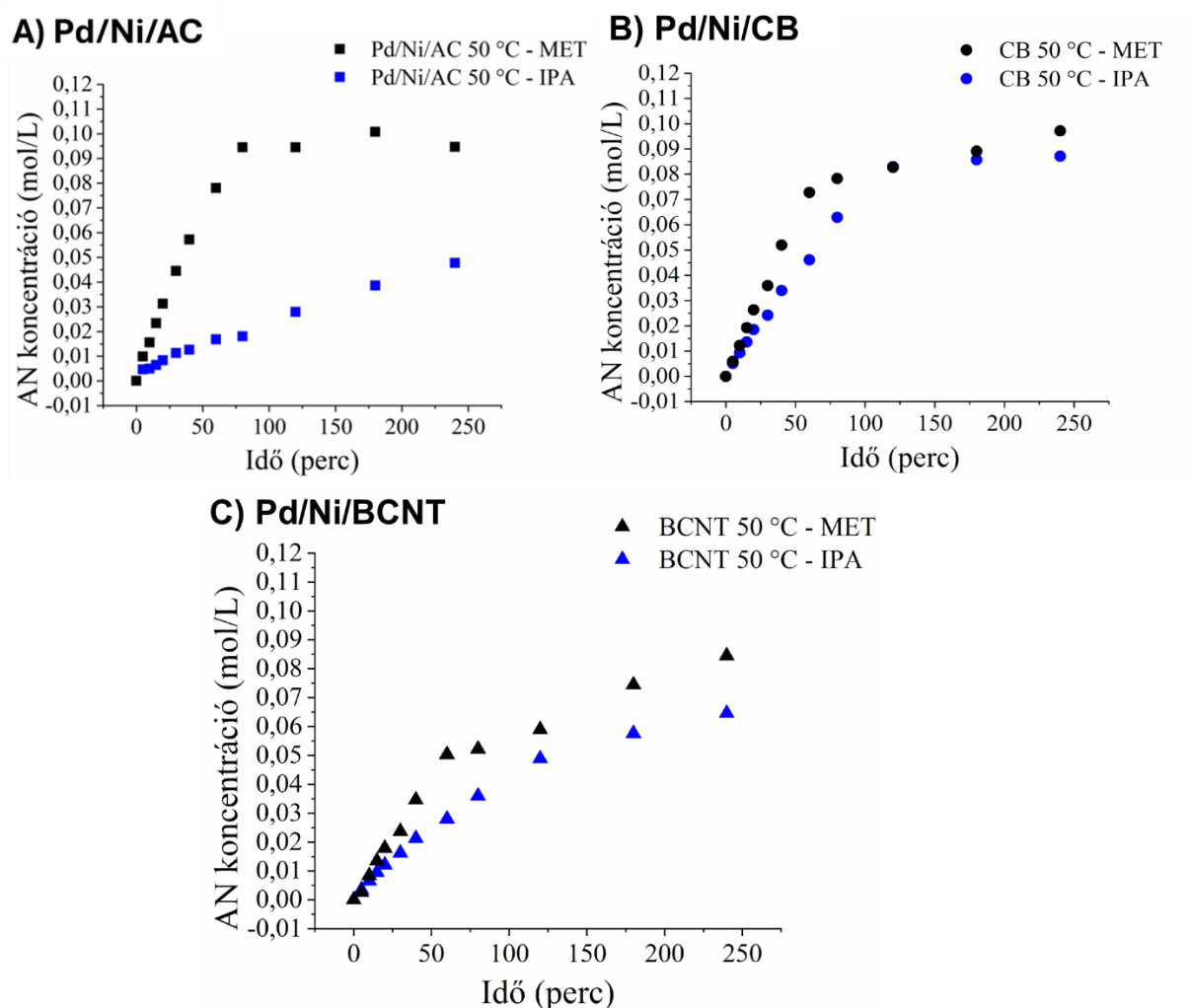


23. ábra: Oldószerhatás vizsgálata; nitrobenzol koncentráció ábrázolása idő függvényében

Megfigyelhető, hogy a korom, illetve a BCNT hordozós katalizátor esetében az átalakult nitrobenzol mennyiség, illetve a görbék jellege mindkét oldószer alkalmazásakor közel azonos (Metanol oldószerben Pd/Ni/CB esetén 100 n/n%, Pd/Ni/BCNT esetében 93,8 n/n%-os, izopropanolban az előbbi sorrend szerint 98,6 n/n%-os, és 88,2 n/n%-os nitrobenzol konverziót tapasztaltam). Ezzel ellentétben a Pd/Ni/AC eredményeit ábrázolva (23. A ábra) a metanolban és izopropanolban végzett kísérletek során tapasztalt átalakult nitrobenzol mennyisége és a görbe jellege jelentősen eltér. A Pd/Ni/AC katalizátor alkalmazása során metanol oldószerben, 98,9 n/n%-os nitrobenzol konverziót és 96,1 n/n%-os anilin hozamot tapasztaltam. Ezzel ellentétben izopropanol oldószerben az említett katalizátor esetében 67,7 n/n%-os nitrobenzol konverziót, illetve 55,2 n/n%-os anilin hozamot tapasztaltam.

A 24. ábrán a két oldószer esetében, a mintákban mérhető anilin koncentrációt ábrázoltam az idő függvényében, mindhárom katalizátor alkalmazása során. A Pd/Ni/AC katalizátor alkalmazása során metanolban 96,1%, Pd/Ni/CB esetében 94,3%, illetve a Pd/Ni/BCNT használatakor 92,6%-os anilin hozamot tapasztaltam. Izopropanol oldószer alkalmazása során az előbbi sorrendet követve az anilin hozam 55,2%, 94,2%, 76,9% volt. Megállapítható tehát, hogy az aktív szén alapú katalizátorra nagyobb befolyással bírt az oldószer (és ezzel a közeg polaritásának) megváltoztatása.

A két oldószert összehasonlítva metanolban magasabb hőmérsékleteken N-metil-anilin képződést tapasztaltam, mely az anilin metileződésével magyarázható. Sok esetben viszont a vizsgált 4 órás időintervallum során a reakció nem ment teljesen végbe, így a gáz-kromatográfiás vizsgálatok során az utolsó mintában is kimutatható volt azobenzol, illetve azoxibenzol köztitermékek jelenléte. Izopropanolban az átalakult nitrobenzol mennyisége lényegesen kevesebb volt minden esetben, így az utolsó mintában jelentősen több köztiterméket mértem, mint a metanolos mérések esetén. Az izopropanol oldatban végzett mérések során is kimutatható volt N-metil-anilin melléktermék képződése, mely a felhasznált izopropanol metanol tartalmával magyarázható.



24. ábra: Oldószerhatás vizsgálata; anilin koncentráció ábrázolása idő függvényében

Összességében elmondható, hogy a metanol oldószerben végzett kísérletek során lényegesen magasabb nitrobenzol konverzió, illetve anilin hozam tapasztalható, melynek oka az oldószer polaritására vezethető vissza. Pd/Ni/AC esetében a két oldószerben végzett kísérlet eredménye jelentősen eltér, izopropanol oldószerben jelentős aktivitás romlást tapasztaltam.

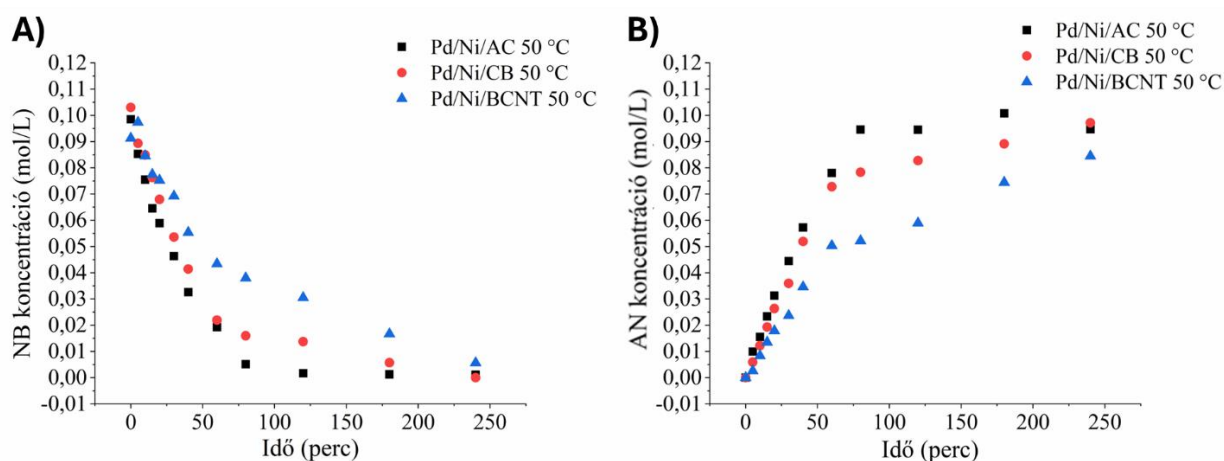
Kochetova és munkatársai etanolban és izopropanolban vizsgálta a reakció sebességét. Számításaik szerint a két oldószerben eltérő a reakciósebességet meghatározó lépés (izopropanolban a nitrobenzol hidrogénezése, etanolban a nitrozobenzol átalakulása). Ezek az eredmények összefüggésbe hozhatók a mérési eredményeinkkel, miszerint izopropanolban lassabb reakciósebességet tapasztalunk, mint metanolban [72].

5.2.3. Katalizátorok összehasonlítása katalitikus aktivitás szempontjából

5.2.3.1. Metanol oldószerben végzett kísérletek

A hordozó hatásának vizsgálata érdekében a kísérleteket 50 °C-on, 20 bar nyomáson és metanol oldószerben végeztem a 4.2.2. pontban meghatározott mérési módszerrel (21. ábra). A legnagyobb katalitikus aktivitást az aktív szén, illetve a korom hordozós katalizátor esetében figyeltem meg. Az említett két katalizátor nitrobenzol konverziója közel azonos. Ilyen reakciókörülmények között a legalacsonyabb aktivitást a Pd/Ni/BCNT katalizátor mutatta. Habár a korom alapú katalizátor kisebb fajlagos felülettel rendelkezik, palládiumtartalma az aktív szén hordozós katalizátorral közel azonos volt. A BCNT alapú katalizátornak volt a legkisebb palládiumtartalma, amely részben megmagyarázza a gyengébb teljesítményt. Fontos kiemelni, hogy a három katalizátor palládiumtartalma hasonló, így az aktivitásbeli különbséget egyéb paraméterek, mint például az oldószer-hordozó kölcsönhatás, polaritásbeli különbségek okozzák.

A 25. ábrán a nitrobenzol, illetve az anilinkoncentráció látható az idő függvényében.



25. ábra: Hordozó hatásának vizsgálata metanol oldószerben; nitrobenzol- és anilinkoncentráció ábrázolása idő függvényében

A pontosabb összehasonlítás érdekében 3 időpillanatban vizsgáltam meg a nitrobenzol konverziót, és az anilin hozamot (40. perc, 120. perc és 240. perc) melyet a 3. táblázatban foglaltam össze.

3. táblázat: Számított nitrobenzol konverzió és anilin hozam a vizsgált 3 időpillanatban

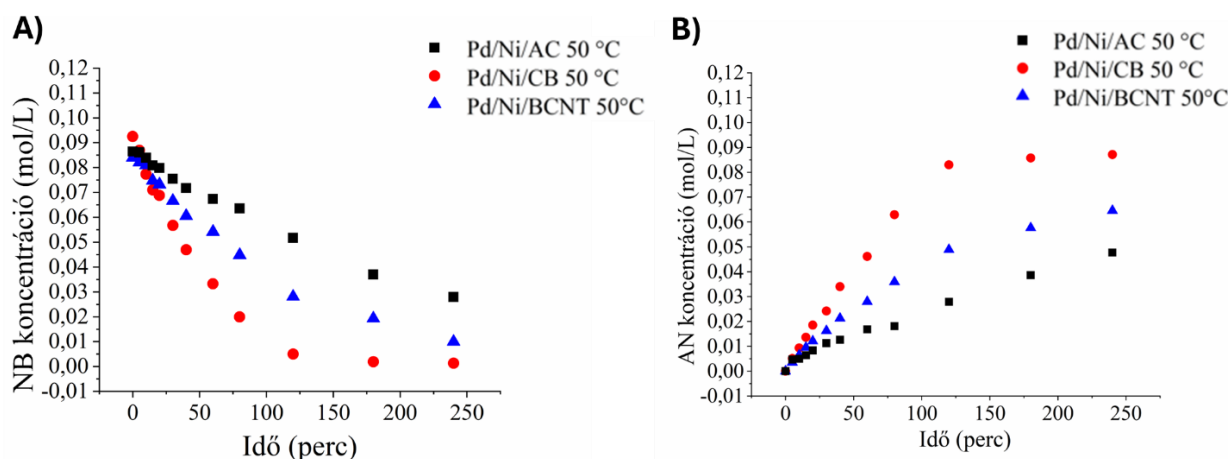
50 °C	NB konverzió [n/n%]			AN hozam [n/n%]		
Időpillanat	40. perc	120. perc	240. perc	40. perc	120. perc	240. perc
Pd/Ni/AC	66,9%	98,3%	98,9%	58,1%	95,9%	96,1%
Pd/Ni/CB	59,8%	86,7%	100,0%	50,4%	80,3%	94,3%
Pd/Ni/BCNT	39,3%	66,6%	93,8%	37,9%	64,6%	92,6%

A Pd/Ni/AC vizsgálata során 98,9 n/n%-os, a Pd/Ni/CB katalizátor esetében 100 n/n%-os, illetve a Pd/Ni/BCNT katalizátor esetében 93,8 n/n%-os nitrobenzol konverziót tapasztaltam. Anilin hozam tekintetében a 3 vizsgált időpillanatban kapott eredmények a következők: 96,1 n/n%, 94,2 n/n%, 92,6 n/n%.

Az eredmények alapján elmondható, hogy a metanolban végzett kísérletek eredményei alapján a 3 katalizátor aktivitása közel azonos. Mindegyik katalizátor esetében 90 n/n% feletti nitrobenzol konverziót és anilin hozamot számítottam a 240. perces mintában. A legnagyobb aktivitása ilyen körülmények között a Pd/Ni/CB katalizátornak volt, illetve a Pd/Ni/AC katalizátornak volt. Az anilinhozam értékének időbeli változásából láthatjuk, hogy az aktív szén esetében a reakció sebessége nagyobb volt, amelyet jól alátámaszt a nagyon nagy fajlagos felület különbség. A 240. perces mintában viszont már a két katalizátor között hibahatáron belüli eltérés van.

5.2.3.2. Izopropanol oldószerben végzett kísérletek

A katalizátorok összehasonlítását elvégeztem izopropanol oldószerben is. A mintákban lévő nitrobenzol-, és anilinkoncentrációját az idő függvényében a 26. ábrán ábrázoltam.



26. ábra: Hordozó hatásának vizsgálata izopropanol oldószerben; nitrobenzol- és anilinkoncentráció ábrázolása idő függvényében

A részletes összehasonlítás érdekében a választott 3 időpillanatban számított nitrobenzol konverziót és anilin hozamot a 4. táblázatban foglaltam össze.

4. táblázat: Számított nitrobenzol konverzió és anilin hozam a vizsgált 3 időpillanatban

50 °C	NB konverzió [n/n%]			AN hozam [n/n%]		
Időpillanat	40. perc	120. perc	240. perc	40. perc	120. perc	240. perc
Pd/Ni/AC	17,0%	40,2%	67,7%	14,6%	32,3%	55,2%
Pd/Ni/CB	49,2%	94,6%	98,6%	36,8%	89,7%	94,2%
Pd/Ni/BCNT	27,9%	66,6%	88,2%	25,3%	58,2%	76,9%

Izopropanol oldószerben a legnagyobb aktivitása a Pd/Ni/CB katalizátornak volt. 50 °C-on 2 bar nyomáson a 40. percben 49,2 n/n%-os, a 120. percben 94,6 n/n%-os, és a 240. percben 98,6 n/n%-os nitrobenzol konverziót tapasztaltam. Az anilin hozam az előbbi sorrendet követve 36,8 n/n%, 89,7 n/n%, illetve 94,2 n/n% volt. A konverzió és hozam értékek esetében is hasonló arányú, jelentős eltérést látunk a katalizátorok teljesítménye között.

Izopropanolban az aktív szén hordozós katalizátor aktivitása jelentősen romlott, a vizsgált katalizátorok közül a Pd/Ni/AC katalitikus aktivitása a legkisebb ilyen körülmények között. Megfigyelhető az is, hogy a Pd/Ni/AC és a Pd/Ni/BCNT esetében a reakciósebesség is lényegesen kisebb a korom hordozós katalizátor eredményeihez képest. Az említett tapasztalatok lehetséges oka az oldószer-hordozó kölcsönhatásban keresendő.

5.2.4. Újrahasználási kísérletek, aktivitás romlásának vizsgálata

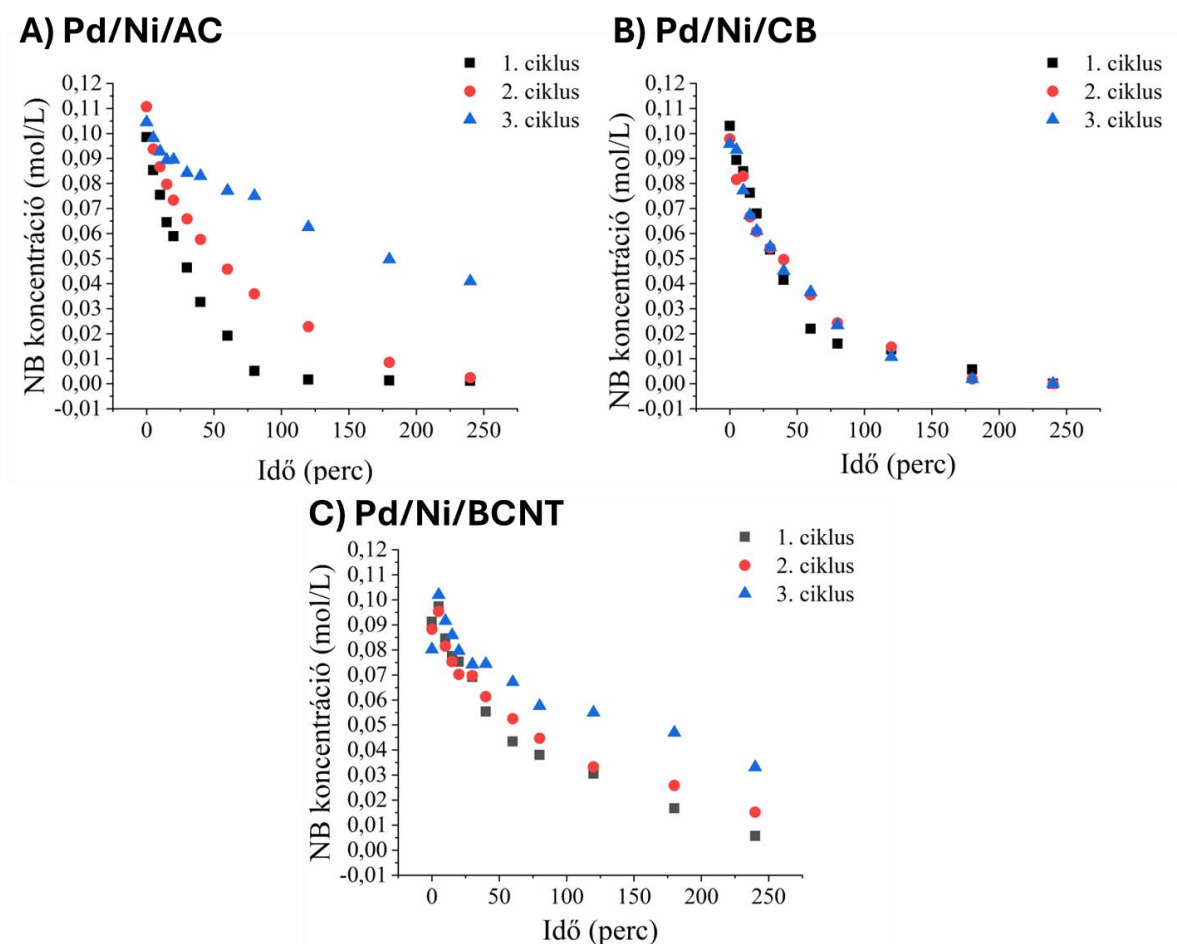
A katalitikus aktivitás romlásának és az esetleges fémlemosódás vizsgálata érdekében újrahasználási vizsgálatokat végeztem. Az újrahasználási kísérleteket a 4.2.2. pontban leírt hidrogénezési módszerrel 50 °C-on 20 bar nyomáson végeztem 0,1 g katalizátorral, illetve 0,1 mol/dm³ koncentrációjú nitrobenzol-metanol, és nitrobenzol-izopropanol oldat alkalmazásával. Az 1. ciklus mérései a még nem használt katalizátorral történtek. A 2. ciklus során az egyszer már használt katalizátort szárítást követően, regenerálás nélkül újra használtam. A 3. ciklushoz pedig a 2. ciklusból visszanyert katalizátort mértem be, szintén regenerálás nélkül.

Újrahasználat során valószínűsíthető, hogy a reakciókörülmények (elsősorban a nagysebességű kevertetés okozta mechanikai igénybevétel) függvényében a gyengébb fém-hordozó kölcsönhatás miatt, fémvesztés történik. A reakció során a katalizátor pórusait, illetve felületét a különböző szennyeződések eltömíthetik, így kevesebb aktív hely áll rendelkezésre a reakció során. Az újrahasználási kísérletekkel információt nyerünk a katalizátor stabilitásáról, a reakciók során az esetleges aktivitás romlásáról.

5.2.4.1. Metanolban végzett újrahasználási kísérletek

A metanolban végzett újrahasználási kísérletek eredményei a 27. ábrán láthatóak.

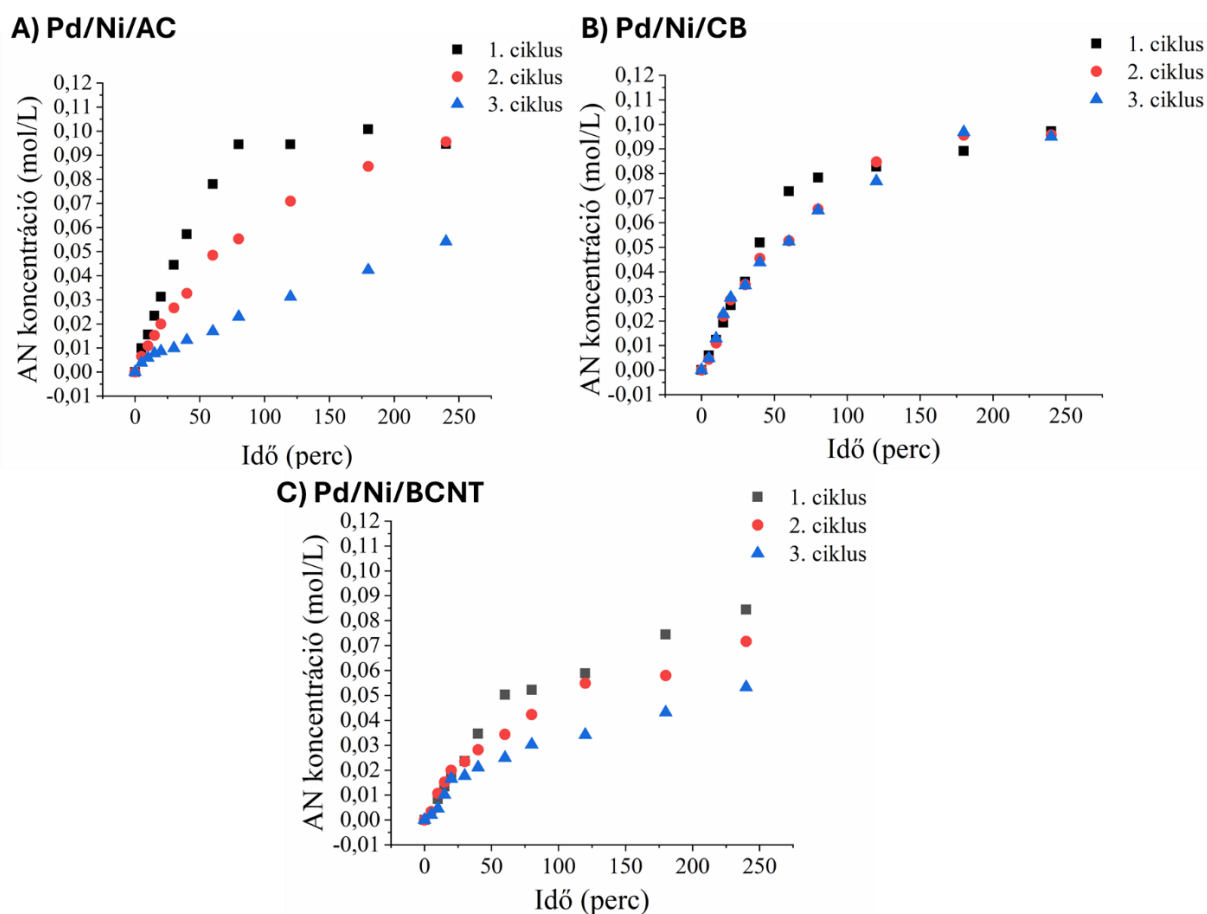
A Pd/Ni/AC katalizátor esetén a nitrobenzol konverzió az 1. ciklusban 98,9 n/n%, a 2. ciklusban 97,8 n/n%, míg a 3. ciklusban 60,8 n/n% volt. Jelentősebb aktivitás romlás csak a 3. ciklus esetében volt érzékelhető. A Pd/Ni/CB katalizátor használata során az 1. ciklusban a nitrobenzol konverzió 100 n/n%-os, a 2. ciklusban és a 3. ciklusban szintén 100 n/n%-os volt. A korom hordozós katalizátor esetén többszöri újrahasználat esetén sem történt aktivitás csökkenés. A Pd/Ni/BCNT katalizátor esetében az 1. ciklusban 93,8 n/n%, a 2. ciklusban 82,8 n/n%, míg a 3. ciklusban 58,7 n/n% nitrobenzol konverziót számítottam. Újrahasználat során a Pd/Ni/BCNT katalizátor esetében történt jelentős aktivitás romlás.



27. ábra: Metanolban végzett újrahasználati kísérletek eredményei (50°C, 20 bar); nitrobenzol koncentráció ábrázolása idő függvényében

Fontos kiemelni, hogy az előállított szén gömbök közül mechanikailag az aktív szén alapú mutatkozott a legkevésbé ellenállónak, amely a kevertetés hatására aprózódni kezdett, amely nem csak fémvesztéssel de a fajlagos felület változásával is járt. A korom és a szén nanocső alapú hordozók lényegesen ellenállóbbnak mutatkoztak, megtartották alakjukat, ezt jól tükrözik az újrahasználatos tesztek eredményei is (nem változott jelentősen a teljesítményük).

Az anilin hozamot vizsgálva a Pd/Ni/AC esetében az 1., 2., és 3. ciklus sorrendjét követve 93,8 n/n%, 82,8 n/n%, 58,7 n/n% értékeket kaptam. A Pd/Ni/CB katalizátor esetén 94,3 n/n%, 97,9 n/n%, 99,2 n/n%, míg Pd/Ni/BCNT esetén 92,6 n/n%, 81,2 n/n%, és 66,4 n/n% anilin hozam értékeket számítottam (28. ábra).



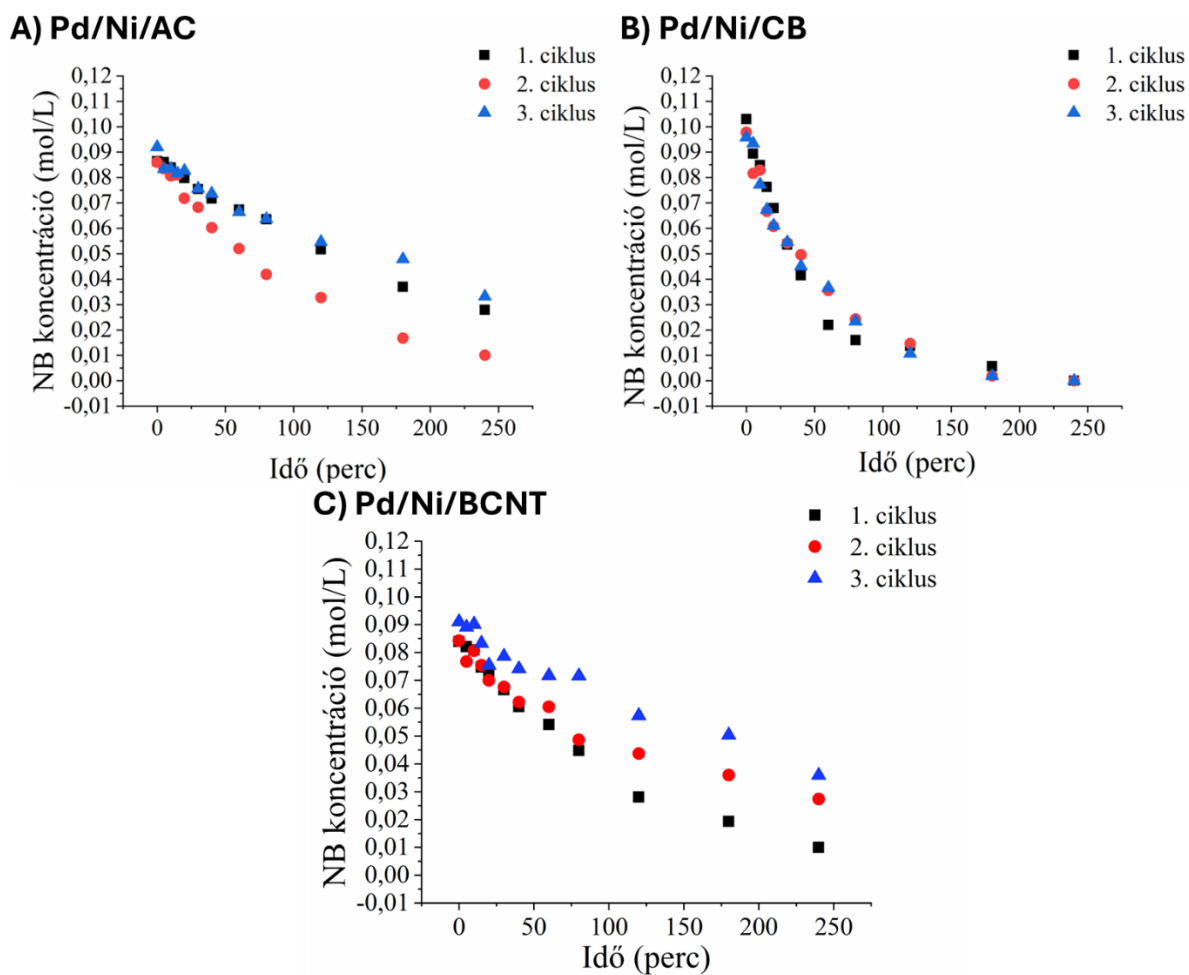
28. ábra: Metanolban végzett újrahasználási kísérletek eredményei (50°C, 20 bar); nitrobenzol koncentráció ábrázolása idő függvényében

5.2.4.2. Izopropanolban végzett újrahasználási kísérletek

Izopropanolban is elvégeztem az újrahasználási kísérleteket ugyanolyan reakciókörülményeket biztosítva.

A Pd/Ni/AC katalizátor alkalmazása során az 1. ciklusban 67,7 n/n%, a 2. ciklusban 88,3 % illetve a 3. ciklusban 64 % nitrobenzol konverziót kaptam. A Pd/Ni/CB katalizátor esetén 98,6 n/n%-os, 97,3 n/n%-os, és 97,0 n/n%-os, valamint a Pd/Ni/BCNT katalizátor használata során 88,2 n/n%-os, 67,5 n/n%-os és 60,6 n/n%-os nitrobenzol konverziót tapasztaltam.

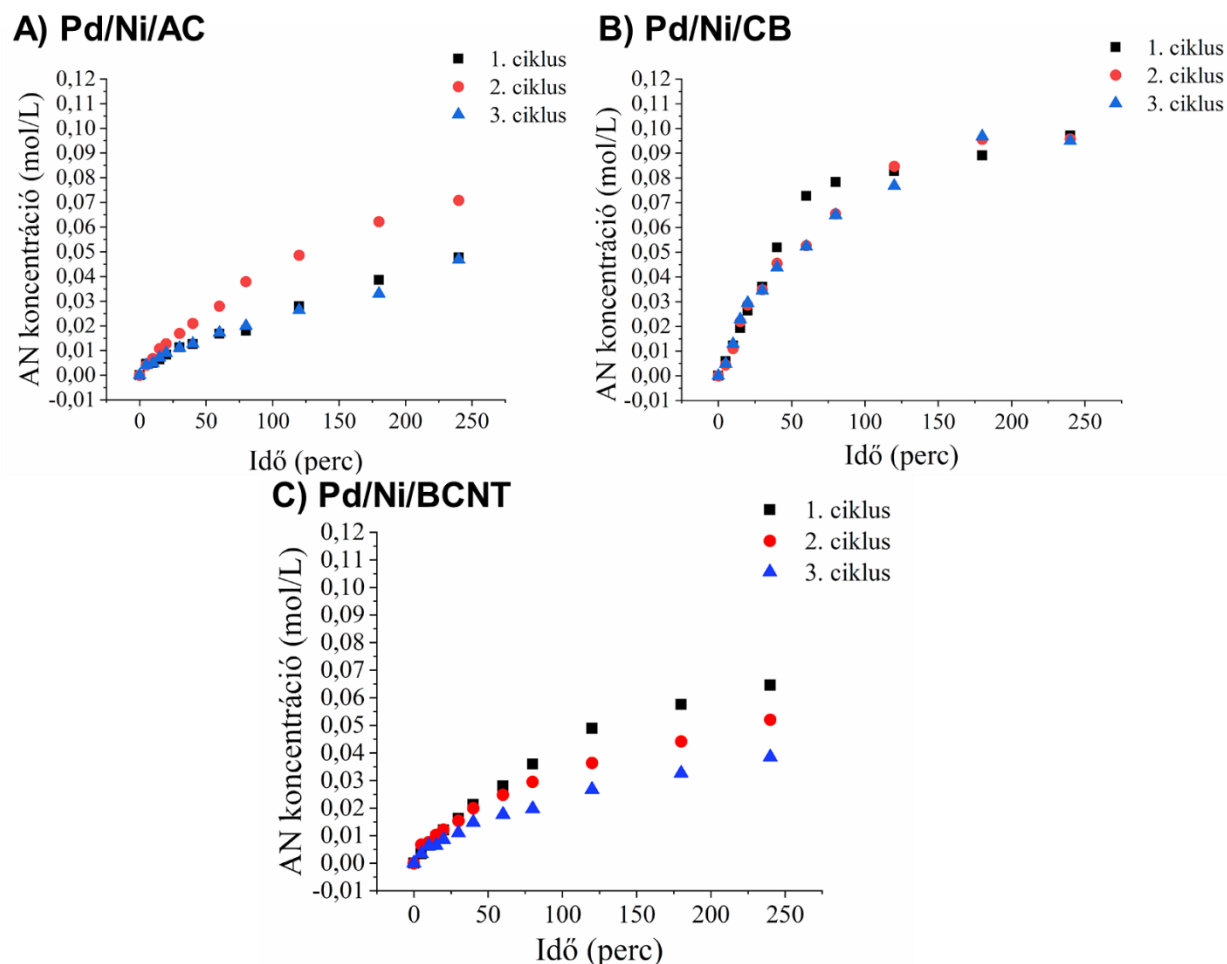
A mintákban lévő anilin koncentráció változását az idő függvényében a 29. ábrán ábrázoltam.



29. ábra: Izopropanolban végzett újrahasználási kísérletek eredményei (50°C, 20 bar); nitrobenzol koncentráció ábrázolása idő függvényében

(Megfigyelhető, hogy az aktív szén hordozós katalizátor esetében a 2. ciklusban nagyobb nitrobenzol konverziót számítottam, mint az 1. ciklus során. Ennek oka valószínűleg egy mérési hiba, melyet még nem sikerült korrigálni.)

Az anilin hozam a Pd/Ni/AC katalizátor alkalmazása során az 1., 2., és 3. ciklus sorrendjét követve 55,2 n/n%, 82,3 n/n%, 50,9 n/n% értékeket kaptam. A Pd/Ni/CB katalizátor esetén 94,2 n/n%, 96,1 n/n%, 88,6 n/n%. A Pd/Ni/BCNT használata során 76,9 n/n%, 61,7 n/n%, és 42,3 n/n% anilin hozam értékeket számítottam (30. ábra-anilinkoncentráció ábrázolása idő függvényében).



30. ábra: Izopropanolban végzett újrahasználási kísérletek eredményei (50°C, 20 bar); nitrobenzol koncentráció ábrázolása idő függvényében

A kísérleti eredmények alapján megfigyelhető, hogy a Pd/Ni/CB katalizátor esetén az újrahasználás során nem tapasztaltam jelentősebb aktivitásbeli romlást, míg a többi katalizátor esetében a katalitikus aktivitás csökkent.

Általánosságban a katalitikus aktivitás romlása az újrahasználás során történő fémvesztésre vezethető vissza. A fémleemosódás mértékét a még nem használt, és a 3. ciklus után visszanyert katalizátorok feltárása esetében, ICP segítségével végzett mérések alapján állapítottam meg (5. táblázat). Valószínűsíthető, hogy a fémvesztést esetemben az oldószer milyensége nem befolyásolja, mivel pH és polaritás szempontjából is nagyon hasonló oldószereket alkalmaztam.

5. táblázat: Fémvesztés vizsgálata

Katalizátor	Eredeti Pd tartalom (használat előtt) [m/m%]	3. ciklus után a katalizátor Pd tartalma [m/m%]	Fémleemosódás mértéke [%]
Pd/Ni/AC	3,14	2,91	7,32%
Pd/Ni/CB	3,02	1,34	55,63%
Pd/Ni/BCNT	2,97	2,96	0,34%

Az újrahasználat során a Pd/Ni/AC katalizátor 7,32% palládiumot veszített. A Pd/Ni/BCNT fémvesztése elhanyagolható mértékű (0,34%), ezzel ellentétben a Pd/Ni/CB palládium veszítése jelentős. A Pd/Ni/CB katalizátor újrahasználat során 55,63% aktív fémot veszített. Az újrahasználati görbékkel összevetve a kapott eredményt, az a következtetésem, hogy annak ellenére, hogy a korom hordozós katalizátor esetében nagymértékű fémvesztés volt tapasztalható, az aktivitása a katalizátornak nem romlott. Az újrahasználat során mindegyik ciklusban 90 n/n% feletti nitrobenzol konverziót tapasztaltam.

A fémleemosódás mértéke esetünkben nem befolyásolta jelentősen a katalitikus aktivitást. A katalizátor aktivitását jelentősen befolyásolja a katalizátor és az oldószer közti kölcsönhatás (pl. nedvesíthetőség, polaritás). A katalizátorok eltérő viselkedést mutatnak metanolban és izopropanolban, az aktivitásuknak a változása valószínűleg ezzel magyarázható.

További vizsgálataink során nedvesíthetőségi tesztek és zétapotenciál méréseket tervezünk elvégezni.

6. Összefoglalás

Kutatómunkám során szén hordozós katalizátorokat állítottam elő. Az előállítás során ioncserével gél gömböket képeztem, így előállítottam a nikkeltartalmú hordozót, majd impregnálással felvittem a hordozóra az aktív fémeket. Meghatároztam a katalizátorok fajlagos felületét, és átlagos pórusátmérőjét, gőzadszorpció analízis segítségével (BET módszer). A katalizátorok morfológiáját pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) segítségével vizsgáltam.

- ❖ A Pd/Ni/AC katalizátor fajlagos felülete $447,0 \text{ m}^2/\text{g}$, átlagos pórusátmérője $2,9 \text{ nm}$. A hordozó felületén megkötött palládium mennyisége: $3,14 \text{ m/m}\%$
- ❖ A Pd/Ni/CB katalizátor fajlagos felülete $41,9 \text{ m}^2/\text{g}$, átlagos pórusátmérője $13,2 \text{ nm}$. A hordozó felületén megkötött aktív fém mennyisége: $3,02 \text{ m/m}\%$
- ❖ A Pd/Ni/BCNT katalizátor fajlagos felülete $118,4 \text{ m}^2/\text{g}$, valamint átlagos pórusátmérője $19,9 \text{ nm}$. A hordozó felületén megkötött aktív fém mennyisége: $2,97 \text{ m/m}\%$

Az eredmények alapján legnagyobb fajlagos felülettel, illetve legnagyobb palládiumtartalommal a Pd/Ni/AC katalizátor rendelkezik. Továbbá elmondható, hogy mindhárom katalizátor esetében közel azonos mennyiségű aktív fémeket sikerült felvinnem a hordozó felületére.

A katalizátorok aktivitásának tesztelését nitrobenzol hidrogénezési reakciójában végeztem. A kísérleteim során a 4.2.2. pontban részletezett hidrogénező rendszert használtam. A kísérletekhez $0,1 \text{ g}$ katalizátort, illetve 150 ml nitrobenzol-metanol, és nitrobenzol-izopropanol oldatot mértem be. Vizsgáltam a hőmérséklet és az alkalmazott oldószer hatását a katalitikus aktivitásra. Az összes elvégzett katalitikus mérés eredményeit a 6. táblázatban foglaltam össze.

6. táblázat: Katalitikus mérések eredményei

Katalitikus mérések						
Oldószer	Metanol					
	NB konverzió			AN hozam		
	Pd/Ni/AC	Pd/Ni/CB	Pd/Ni/BCNT	Pd/Ni/AC	Pd/Ni/CB	Pd/Ni/BCNT
60 °C	98,90%	~100,00%	~100,00%	~100,00%	~100,00%	~100,00%
50 °C (1. ciklus)	98,90%	~100,00%	93,80%	96,10%	94,30%	92,60%
30 °C	75,60%	91,80%	84,10%	75,30%	89,90%	74,70%
20 °C	91,30%	64,80%	66,80%	85,00%	49,80%	63,20%
50 °C (2. ciklus)	97,80%	~100,00%	82,80%	86,30%	97,90%	81,20%
50 °C (3. ciklus)	60,80%	~100,00%	58,70%	51,80%	99,20%	66,40%
Oldószer	Izopropanol					
	NB konverzió			AN hozam		
	Pd/Ni/AC	Pd/Ni/CB	Pd/Ni/BCNT	Pd/Ni/AC	Pd/Ni/CB	Pd/Ni/BCNT
60 °C	80,30%	98,70%	84,70%	69,40%	98,50%	73,60%
50 °C (1. ciklus)	67,70%	98,60%	88,20%	55,20%	94,20%	76,90%
30 °C	23,60%	89,60%	51,50%	19,70%	~100,00%	34,90%
20 °C	21,90%	62,30%	53,70%	14,10%	47,30%	38,60%
50 °C (2. ciklus)	88,30%	97,30%	67,50%	82,30%	96,10%	61,70%
50 °C (3. ciklus)	64,00%	97,00%	60,60%	50,90%	88,60%	42,30%

A vizsgálataim alapján a következőket tapasztaltam:

- ❖ A katalitikus aktivitás a hőmérséklet növelésével nő. Egy adott hőmérséklet felett, adott nyomáson már nem változik jelentős mértékben a katalitikus aktivitás, viszont a túl magas hőmérséklet a szelektivitás romlásához vezet.
- ❖ Magasabb hőmérsékleten (60 °C) nagyobb mennyiségben tapasztaltam az N-metil-anilin melléktermék jelenlétét, amely a metanol jelenlétével magyarázható

(metileződés). Az emelt hőmérsékletű mérésekben izopropanol oldószerben is kis mennyiségben megtalálható az N-metilanilin melléktermékként, amely az izopropanol tisztaságával magyarázható, mivel kis mennyiségben metanolt is tartalmaz

- ❖ A 60 °C-on és 50°C-on történt mérések között, valamint a 20 °C és 30 °C-os kísérletek eredményei között nem tapasztaltam jelentős különbséget a katalitikus aktivitás vizsgálatakor, illetve a nitrobenzol konverzió és az anilin hozam is közel azonos volt.
- ❖ Az eredmények alapján elmondható, hogy a metanolban végzett kísérletek esetében a 3 katalizátor aktivitása közel azonos. A legnagyobb aktivitása ilyen körülmények között a Pd/Ni/CB, illetve a Pd/Ni/AC katalizátornak volt.
- ❖ 50°C-on mind metanol, mind izopropanolban történő mérések során a Pd/Ni/CB katalizátor mutatta a legnagyobb aktivitást.
- ❖ A metanolban történő mérések eredményeiből megállapítható, hogy a Pd/Ni/CB és a Pd/Ni/AC katalizátor esetében közel azonos nitrobenzol konverzió tapasztalható. Mivel a Pd/Ni/AC katalizátorral történő mérések során már a 120. percben 98,3%-os nitrobenzol konverziót tapasztaltam, így elmondható, hogy a reakciósebesség ezen katalizátor esetében nagyobb, melynek oka a kiemelkedően nagy fajlagos felület.
- ❖ Az izopropanolban és metanolban végzett kísérleteket összevetve 50 °C-on a Pd/Ni/CB és a Pd/Ni/BCNT katalizátor aktivitása az oldószercserét követően alig változik. Ezzel ellentétben a Pd/Ni/AC eredményeit ábrázolva (22.A ábra) a metanolban végzett kísérletekhez képest, az izopropanolban végzett kísérletek nitrobenzol konverziója és a görbe jellege jelentősen eltér. Izopropanolos közegben tehát az aktív szén katalizátor teljesített a leggyengébben, amelyre a magyarázat feltételezhetően az oldószer polaritása és a felületi polaritás közötti összefüggésben keresendő.
- ❖ A metanol oldószerben végzett kísérletek során lényegesen magasabb nitrobenzol konverzió, illetve anilin hozam tapasztalható. Az aktivitásbeli különbséget például az oldószer-hordozó kölcsönhatás, és a polaritásbeli különbségek okozhatják. (Általában a polárisabb oldószerekben magasabb katalitikus aktivitás, illetve nagyobb nitrobenzol konverzió és anilin hozam mutatható ki, mint apoláris oldószerekben.)
- ❖ Metanol és izopropanol oldószerben az újrahasználási kísérletek során a korom hordozós katalizátor esetén többszöri újrahasználat esetén sem történt aktivitás csökkenés.

További terveim közt szerepel:

- ❖ A Pd/Ni/AC katalizátor esetén feltételezett sarzsok közötti fémtartalom eltérés okának vizsgálata
- ❖ A Pd/Ni/AC katalizátor esetében a 20 °C-os és 30 °C-os kísérletek során tapasztalt hibák miatt, a hőmérsékletfüggéses kísérletek ismétlése metanol oldószerben
- ❖ Pd/Ni/AC katalizátor esetében az újrahasználasos mérések megismétlése izopropanol oldószerben
- ❖ Az újrahasználas mérések során történő aktivitás romlás vizsgálata nedvesíthetőségi tesztek és zétapotenciál mérések segítségével
- ❖ A katalizátorok tesztelése további oldószerekben (etanol, tetrahidrofurán) és oldószerhatás vizsgálata

7. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom Dr. Muránszky Gábornak (egyetemi docens, Kémiai Intézet) a gázkromatográfiás mérések során nyújtott útmutatásáért és támogatásáért.

Szeretném megköszönni Gráczer Kittinek (tudományos segédmunkatárs, Kémiai Intézet) az ICP-s mérésekben nyújtott segítségét, amely nagyban hozzájárult a munka sikeres megvalósításához.

Hálával tartozom Ferenczi Tibornak (mérnök-tanár, Fémelőállítási és Öntészeti Intézet) a segítségéért a fajlagos felület mérésekben, illetve Dr. Koncz-Horváth Dánielnek (tudományos főmunkatárs, Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet, 3D lab) a készített elektronmikroszkópos felvételekért. Külön köszönet a Miskolci Egyetemen működő 3D lab-nak, hogy lehetővé tette a mikroszkópos felvételek elkészítését.

A Kulturális és Innovációs Minisztérium Egyetemi Kutatói Ösztöndíj Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.



Irodalomjegyzék

- [1] Benedetti, A.; Fagherazzi, G.; Pinna, F.; Rampazzo, G.; Selva, M.; Strukul, G. The Influence of a Second Metal Component (Cu, Sn, Fe) on Pd/SiO₂ Activity in the Hydrogenation of 2,4-Dinitrotoluene. *Catal. Letters* 1991, 10, 215–223, doi:10.1007/BF00772074.
- [2] Zsolt, F. Szerves Kémiai Technológiák. *Miskolci Egyetem, Anyag-és Vegyészmérnöki Kar, Kémiai Intézet* 2023, 2–13.
- [3] Borsodchem Index @ Borsodchem.Com. Elérés: <https://borsodchem.com/>.
- [4] Borsodchem MDI termelő Korlátolt Felelősségű Társaság Biztonsági Jelentés Nyilvános Változata (Lakossági Tájékoztató). 2016, 1–23.
- [5] Vanyorek, L. Bevezetés a Katalízis Alapjaiba. *Miskolci Egyetem, Anyag - és Vegyészmérnöki Kar, Kémiai Intézet*.
- [6] Prof, S.; Sándor, B. *Fizikai Kémia Műszakiaknak*; Miskolci Egyetem, Anyag- és Vegyészmérnöki kar;
- [7] Campanati, M.; Fornasari, G.; Vaccari, A. Fundamentals in the Preparation of Heterogeneous Catalysts. *Catal. Today* 2003, 77, 299–314, doi:10.1016/S0920-5861(02)00375-9.
- [8] Ern, K. Hogyan Lett a Katalízis Egzakt Tudomány? 393–401.
- [9] Parshall, G.W. Industrial Applications of Homogeneous Catalysis. A Review. *J. Mol. Catal.* 1978, 4, 243–270, doi:10.1016/0304-5102(78)85023-8.
- [10] Pátzay, G.; Tungler, A.; Mika, L.T. Kémiai Technológia. *Budapesti Műszaki Egyetem, Kémia és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék* 2011, 1–100.
- [11] Chichester, N.Y.; Brisbane, W.; Toronto, S. *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis*; Tokyo University of Agriculture and Technology, 2001; ISBN 0471396982.
- [12] Nakagawa, Y.; Tomishige, K. Total Hydrogenation of Furan Derivatives over Silica-Supported Ni-Pd Alloy Catalyst. *Catal. Commun.* 2010, 12, 154–156, doi:10.1016/j.catcom.2010.09.003.
- [13] Reakciókinetika És Katalízis, Oktatási Jegyzet. *Miskolci Egyetem, Anyag-és Vegyészmérnöki Kar, Kémiai Intézet* 2014.
- [14] Baxter, R.J.; Hu, P. Insight into Why the Langmuir-Hinshelwood Mechanism Is Generally Preferred. *J. Chem. Phys.* 2002, 116, 4379–4381, doi:10.1063/1.1458938.
- [15] Meek, T.L.; Allen, L.C. Configuration Irregularities: Deviations from the Madelung Rule and Inversion of Orbital Energy Levels. *Chem. Phys. Lett.* 2002, 362, 362–364, doi:10.1016/S0009-2614(02)00919-3.
- [16] Lee, H.; Phan, D.; Kim, M.; Sohn, D.; Oh, S.; Kim, S.H.; Kim, I.S. The Chemical Deposition Method for the Decoration of Palladium Particles on Carbon Nanofibers with Rapid Conductivity Changes., doi:10.3390/nano6120226.
- [17] Jewell, L.L.; Davis, B.H. Review of Absorption and Adsorption in the Hydrogen – Palladium System. 2006, 310, 1–15, doi:10.1016/j.apcata.2006.05.012.

- [18] Coq, B.; Figueras, F. Bimetallic Palladium Catalysts : Influence of the Co-Metal on the Catalyst Performance. *Elsevier* 2001, *173*, 117–134, doi:[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00148-0](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00148-0).
- [19] Ivan S. Maksymov, M.K. The H-Pd (Hydrogen-Palladium) System. 1994, *15*, 62–83, doi:<http://dx.doi.org/10.3390/chemosensors10020049>.
- [20] Pen Chou, M.A.V. Benzene Hydrogenation over Supported and Unsupported Palladium: I. Kinetic Behavior. 1987, *139*, 129–139, doi:[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90278-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90278-8).
- [21] Jen, P.; Hsu, Y.; Lin, S.D. The Activity and Stability of Pd / C Catalysts in Benzene Hydrogenation. 2007, *123*, 133–141, doi:10.1016/j.cattod.2007.01.033.
- [22] Nishimura, S. *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis*; ISBN 0471396982.
- [23] Hutchings, G.J.; Védrine, J.C. Heterogeneous Catalyst Preparation. *Springer Ser. Chem. Phys.* 2004, *75*, 215–258, doi:10.1007/978-3-662-05981-4_6.
- [24] Jambhulkar, D.K.; Ugwekar, R.P.; Bhanvase, B.A.; Barai, D.P. A Review on Solid Base Heterogeneous Catalysts: Preparation, Characterization and Applications. *Chem. Eng. Commun.* 2022, *209*, 433–484, doi:10.1080/00986445.2020.1864623.
- [25] Mironenko, R.M.; Belskaya, O.B.; Likholobov, V.A. Carbon Black as a Support in Palladium Catalysts for Hydrogenation of Organic Compounds. *Solid Fuel Chem.* 2020, *54*, 362–367, doi:10.3103/S0361521920060087.
- [26] Judit, N.D.S. Vegyipari És Petrolkémiai Technológiák, Általános És Szervetlen Kémiai Technológia. *Miskolci Egyetem, Anyag-és Vegyészmérnöki Kar*.
- [27] Xia, J.; He, G.; Zhang, L.; Sun, X.; Wang, X. Applied Catalysis B : Environmental Hydrogenation of Nitrophenols Catalyzed by Carbon Black-Supported Nickel Nanoparticles under Mild Conditions. *Applied Catal. B, Environ.* 2016, *180*, 408–415, doi:10.1016/j.apcatb.2015.06.043.
- [28] Chatterjee, A.; Deopura, B.L. Carbon Nanotubes and Nanofibre: An Overview. *Fibers Polym.* 2002, *3*, 134–139, doi:10.1007/BF02912657.
- [29] Thostenson, E.T.; Ren, Z.; Chou, T.W. Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and Their Composites: A Review. *Compos. Sci. Technol.* 2001, *61*, 1899–1912, doi:10.1016/S0266-3538(01)00094-X.
- [30] Pandey, P.; Dahiya, M. Carbon Nanotubes : Types , Methods of Preparation and Applications Carbon Nanotubes : Types , Methods of Preparation and Applications. 2016.
- [31] Barron, A.R.; Khan, M.R. Carbon Nanotubes: Opportunities and Challenges. *Adv. Mater. Process.* 2008, *166*, 41–43, doi:[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01558-8](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01558-8).
- [32] Ribeiro, B.; Botelho, E.C.; Costa, M.L.; Bandeira, C.F. Carbon Nanotube Buckypaper Reinforced Polymer Composites : A Review. 2017, *27*, 247–255, doi:<http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.03916>.
- [33] Esteves, L.M.; Oliveira, H.A.; Passos, F.B. Carbon Nanotubes as Catalyst Support in Chemical Vapor Deposition Reaction: A Review. *J. Ind. Eng. Chem.* 2018, *65*, 1–12, doi:10.1016/j.jiec.2018.04.012.

- [34] Serp, P.; Corrias, M.; Kalck, P. Carbon Nanotubes and Nanofibers in Catalysis. *Appl. Catal. A Gen.* 2003, 253, 337–358, doi:10.1016/S0926-860X(03)00549-0.
- [35] Melchionna, M.; Marchesan, S.; Prato, M.; Fornasiero, P. Carbon Nanotubes and Catalysis: The Many Facets of a Successful Marriage. *Catal. Sci. Technol.* 2015, 5, 3859–3875, doi:10.1039/c5cy00651a.
- [36] Villalpando-Páez, F.; Romero, A.H.; Muñoz-Sandoval, E.; Martínez, L.M.; Terrones, H.; Terrones, M. Fabrication of Vapor and Gas Sensors Using Films of Aligned CNx Nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 2004, 386, 137–143, doi:10.1016/j.cplett.2004.01.052.
- [37] Philippe Serp, J.L.F. *Carbon Materials for Catalysis*; ISBN 9780470178850.
- [38] Li, Z.; Li, J.; Liu, J.; Zhao, Z.; Xia, C.; Li, F. Palladium Nanoparticles Supported on Nitrogen-Functionalized Active Carbon: A Stable and Highly Efficient Catalyst for the Selective Hydrogenation of Nitroarenes. *ChemCatChem* 2014, 6, 1333–1339, doi:10.1002/cctc.201301037.
- [39] Chizari, K.; Janowska, I.; Houllé, M.; Florea, I.; Ersen, O.; Romero, T.; Bernhardt, P.; Ledoux, M.J.; Pham-Huu, C. Tuning of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as Catalyst Support for Liquid-Phase Reaction. *Appl. Catal. A Gen.* 2010, 380, 72–80, doi:10.1016/j.apcata.2010.03.031.
- [40] Journet, C.; Maser, W.K.; Bernier, P.; Loiseau, A.; Lamy de la Chapelle, M.; Lefrant, S.; Deniard, P.; Lee, R.; Fischer, J.E. Large-Scale Production of Single-Walled Carbon Nanotubes by the Electric-Arc Technique. *Nature* 1997, 388, 756–758, doi:10.1038/41972.
- [41] Qin, L. C., NEC Corporation, Fundamental Research Laboratories, Tsukuba, Ibaraki 305, J. CVD Synthesis of Carbon Nanotubes. *J. Mater. Sci. Lett.* 1997, 6, 457–459.
- [42] Li, C.H.; Yu, Z.X.; Yao, K.F.; Ji, S.F.; Liang, J. Nitrobenzene Hydrogenation with Carbon Nanotube-Supported Platinum Catalyst under Mild Conditions. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2005, 226, 101–105, doi:10.1016/j.molcata.2004.09.046.
- [43] Oosthuizen, R.S.; Nyamori, V.O. Carbon Nanotubes as Supports for Palladium and Bimetallic Catalysts for Use in Hydrogenation Reactions. *Platin. Met. Rev.* 2011, 55, 154–169, doi:10.1595/147106711X577274.
- [44] Auer, E.; Freund, A.; Pietsch, J.; Tacke, T. Carbons as Supports for Industrial Precious Metal Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* 1998, 173, 259–271, doi:10.1016/S0926-860X(98)00184-7.
- [45] Iwanow, M.; Gärtner, T.; Sieber, V.; König, B. Activated Carbon as Catalyst Support : Precursors , Preparation , Modification and Characterization. 2020, 1188–1202, doi:10.3762/bjoc.16.104.
- [46] Jüntgen, H. Activated Carbon as Catalyst Support. A Review of New Research Results. *Fuel* 1986, 65, 1436–1446, doi:10.1016/0016-2361(86)90120-1.
- [47] Pikna, L.; Heželová, M.; Demčáková, S.; Smrčová, M.; Plešingerová, B.; Štefanko, M.; Turáková, M.; Králik, M.; Puliš, P.; Lehocký, P. Effect of Support on Activity of Palladium Catalysts in Nitrobenzene Hydrogenation. *Chem. Pap.* 2014, 68, 591–598, doi:10.2478/s11696-013-0497-3.

- [48] Macías Pérez, M.C.; Salinas Martínez De Lecea, C.; Linares Solano, A. Platinum Supported on Activated Carbon Cloths as Catalyst for Nitrobenzene Hydrogenation. *Appl. Catal. A Gen.* 1997, *151*, 461–475, doi:10.1016/S0926-860X(96)00303-1.
- [49] Figueras, F.; Coq, B. Hydrogenation and Hydrogenolysis of Nitro-, Nitroso-, Azo-, Azoxy- and Other Nitrogen-Containing Compounds on Palladium. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2001, *173*, 223–230, doi:https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00151-0.
- [50] Huang, L.; Lv, Y.; Wu, S.; Liu, P.; Xiong, W.; Hao, F. Applied Catalysis A , General Activated Carbon Supported Bimetallic Catalysts with Combined Catalytic Effects for Aromatic Nitro Compounds Hydrogenation under Mild Conditions. *Appl. Catal. A, Gen.* 2019, *577*, 76–85, doi:10.1016/j.apcata.2019.03.017.
- [51] Chimie, R.R. De; Sassykova, L.; Otzhan, U.; Kurmansitova, A. Investigation of Selective Hydrogenation of Aromatic Nitrocompounds and Hydrocarbons. 2019, *64*, 561–567, doi:10.33224/rch.2019.64.7.02.
- [52] Anjalin, M.; Kanagathara, N.; Baby Suganthi, A.R. A Brief Review on Aniline and Its Derivatives. *Mater. Today Proc.* 2020, *33*, 4751–4755, doi:10.1016/j.matpr.2020.08.358.
- [53] Zhang, L.; Shao, Z.; Cao, X.; Hu, P. C : Surfaces , Interfaces , Porous Materials , and Catalysis Insights into Different Products of Nitrosobenzene and Nitrobenzene Hydrogenation on Pd (111) under the Realistic Reaction Condition Insights into Different Products of Nitrosobenzene and Nitr. 2018, doi:10.1021/acs.jpcc.8b05364.
- [54] Zhang, L.; Jiang, J.; Shi, W.; Xia, S.; Ni, Z.; Xiao, X. RSC Advances Nitrobenzene to Aniline on Pd 3 / Pt (111): A Density. *RSC Adv.* 2015, *5*, 34319–34326, doi:10.1039/C5RA02389K.
- [55] Jerry March *Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structure*; ISBN <https://hu.wikipedia.org/wiki/Speci%C3%A1lis:K%C3%B6nyvt%C3%A1r/0471854727>.
- [56] Turakova, M. Catalytic Hydrogenation of Aromatic Compounds in the Liquid Phase. 2012.
- [57] Hao, L.; Jiao, Q.; Hu, Y.; Li, H.; Zhao, Y. Carbon Nanotube-Supported Bimetallic Pt-Fe Catalysts for Nitrobenzene Hydrogenation. *Micro Nano Lett.* 2014, *9*, 97–99, doi:10.1049/mnl.2013.0624.
- [58] Jiang, Y.; Li, Q.; Li, X.; Wang, X.; Dong, S.; Li, J.; Hou, L.; Jiao, T.; Wang, Y.; Gao, F. Three-Dimensional Network Pd-Ni/ γ -Al₂O₃ Catalysts for Highly Active Catalytic Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline under Mild Conditions. *ACS Omega* 2021, *6*, 9780–9790, doi:10.1021/acsomega.1c00441.
- [59] Tang, Q.; Yuan, Z.; Jin, S.; Yao, K.; Yang, H. Reaction Chemistry & Engineering. 2020, 58–65, doi:10.1039/c9re00366e.
- [60] Ara, N.P.; Nunes, P.; Ara, P. *Commercial Catalysts Screening for Liquid Phase Nitrobenzene Hydrogenation*; Elsevier B.V., 2016; ISBN 3512250815.

- [61] 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, *125*, 583–593, doi:10.1007/s11144-018-1481-2.
- [62] Redner, H.; Dondale, D. Kinetics of the Catalytic Hydrogenation of Nitro Group on Platinum. *Dep. Chem. Univ. Tennessee, Knoxville*. 1966, *49*, 1–2.
- [63] 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*, 37–46, doi:10.1007/s11144-018-1422-0.
- [64] Nagy Csenge; Pd És Ni Tartalmú Katalizátorok Előállításának és Vizsgálata Nitrobenzol Hidrogénezésében, Tudományos Diákköri Dolgozat. *Miskolci Egyetem, Anyag-és Vegyészmérnöki Kar, Kémiai Intézet* 2023.
- [65] Gábor, M. Szerves Kémiai Analízis. *Miskolci Egyetem, Anyag-és Vegyészmérnöki Kar, Kémiai Intézet*.
- [66] Havancsák Károly, D.Z. Pásztázó Elektronmikroszkópia. *ELTE, Anyagfizikai Tanszék* 1960, 1–17.
- [67] Galbács, G.; Ilisz, I.; Felinger, A.; Csóka, B. Illusztrált Segédanyag a Modern Műszeres Analitikai Kémia Oktatásához. 2013.
- [68] Ferenc, Z. Nanorészecskék Porozitásának Vizsgálata ICP-MS Spektrometriával. *Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar* 2011, 544212.
- [69] Anovitz, L.M.; Cole, D.R. Characterization and Analysis of Porosity and Pore Structures. *Pore Scale Geochemical Process*. 2015, 61–164, doi:10.2138/rmg.2015.80.04.
- [70] Hanaor, D. A. H., Ghadiri, M., Chrzanowski, W., Gan, Y. Scalable Surface Area Characterization by Electrokinetic Analysis of Complex Anion Adsorption., doi:https://doi.org/10.1021%2F1a503581e.
- [71] Pokol György, Gyúrcsányi E. Róbert, Simon András, Bezúr László, Horvai György, Horváth Viola, D.K.M. Analitikai Kémia. *Budapesti Műszaki Egyetem*. 2018.
- [72] Kochetova L.B., Klyuev M.V. Quantum Chemical Modelling of the Solvent influence on reactivity of nitrobenzene and products of its incomplete reduction in hydrogenation, *Journal of Molecular Liquids*, 2001, 91(1-3), 255-260 doi: 10.1016/s0167-7322(01)00170-2