



Kovaföld alkalmazása palládium katalizátorhordozóként

TDK dolgozat

Szelecski Balázs

G27UDU

ME-AVK, VEGYÉSZMÉRNÖK MESTERSZAK

I. ÉVFOLYAM

TÉMAVEZETŐK:

Dr. Kristály Ferenc

Prof. Dr. Viskolcz Béla

ME-MFK, ÁSVÁNY- ÉS KÖZETTANI INTÉZETI TANSZÉK

ME-AVK, KÉMIAI INTÉZET

MISKOLC, 2023. NOVEMBER 20.

Eredetiségi nyilatkozat

„Alulírott Szeleccki Balázs, a Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Karának hallgatója büntetőjogi és fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem és aláírással igazolom, hogy ezt a dolgozatot saját magam készítettem, a benne leírt vizsgálatokat – ha ezt külön nem jelzem – magam végeztem el, és az ismertetett eredményeket magam értem el. Adatokat, információkat csak az irodalomjegyzékben felsorolt forrásokból használtam fel. Minden olyan részt, melyet szó szerint, vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.”

Miskolc, 2023. november 20.

.....
hallgató aláírása

Konzulensi nyilatkozat

Alulírott Dr. Kristály Ferenc, a Miskolci Egyetem Ásvány- és Kőzettani Intézetének tudományos főmunkatársa a TDK dolgozatot beadásra alkalmasnak ítélem.

Alulírott Prof. Dr. Viskolcz Béla, a Miskolci Egyetem Kémiai Intézet Intézetigazgatója a TDK dolgozatot beadásra alkalmasnak ítélem.

Egyéb megjegyzések, ajánlás:

Miskolc, 2023. november 20.

.....
a konzulens aláírása

.....
a konzulens aláírása

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS	1
2. SZAKIRODALMI ÖSSZEFOGLALÁS.....	2
2.1. Kovaföld.....	2
2.2. Erdőbényei medence.....	4
2.3. Az erdőbényei kovaföld alkalmassága felületaktív folyamatokra	4
2.3.1. Fajlagos felület BET mérés	4
2.3.2. Kationmegkötő képesség metilénkék tesztje.....	5
2.4. Ásványi katalizátorhordozók.....	6
2.5. Katalizátor	6
3 VIZSGÁLATI MÓDSZEREK	8
3.1. Mintaelőkészítés	8
3.2. FT-IR spektroszkópia.....	9
3.3. Zéta potenciál	9
3.4. Röntgen pordiffrakció (XRD).....	10
3.5. Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM-EDX)	10
3.6. Gázkromatográfia-tömegspektrometria (GC-MS).....	11
4 KÍSÉRLETEK.....	11
4.1. Katalizátor előállítása	11
4.2. Katalizátor tesztelése	15
4.3. Katalizátor stabilitásának ellenőrzése.....	16
5 DISZKUSSZIÓ.....	19
6. KÖVETKEZTETÉSEK.....	20
7. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	21
8. IRODALOMJEGYZÉK	22
9. MELLÉKLETEK.....	23

1. BEVEZETÉS

Dolgozatom célja heterogén katalizátorok előállítása kovaföld hordozóra, amely a lehető legnagyobb hatékonyság mellett előállításukkal alacsony környezetterhelő hatást fejtenek ki. Az ásványi alapú hordozók között találni olyan anyagokat, amelyek minimális feldolgozást és előkészítést igényelnek, például a kovaföld, amely alkalmas hordozó a magnetit-palládium katalizátorok készítéséhez. A kis előállítási költség és alacsony ökológiai terheléssel történő kinyerése mellett a kovaföld külszíni, kisléptékű bányászattal kinyerhető és minimális előkezelést igényel. A katalizátorok szerepének fontosságát az is mutatja, hogy a szerves vegyipari folyamatok jelentős részéhez elengedhetetlen az alkalmazásuk, kiemelten a heterogén katalizátoroké, amelyek a reakciók költséghatékony végbemenetele mellett sok esetben nélkülözhetetlenek a reakciók kiváltásához. Az Erdőbénye-Ligetmajori kovaföld nagy tisztaságú (szelektált) anyagát használtam, mint természetes katalizátorhordozót. A hordozó felületére történő magnetit felviteléhez 400 ml desztillált vízben 5 g Fe^{3+} citrátot oldottam fel. A kapott oldatban 5 g kovaföldet ultrahangos fürdőben diszpergáltam, majd a kapott keveréket vákuum bepárlóban kiszáritottam a 400 °C-os nitrogén közegben történő aktiválásra. Az aktiválást követően sikerült magnetitet (Fe_3O_4) kialakítani a hordozó felületén, amelyet XRD és SEM-EDX vizsgálatokkal igazoltam. Ezt követően, palládium nitrátból kiindulva, 1 g aktivált mintára 5 m/m% Pd-ot vittem fel. Az elkészült katalizátor teljesítőképességét nitrobenzol hidrogénezésével vizsgáltam. A hidrogénezés során vett minták összetételét GC-MS készülékkel határoztam meg, amelyekből a katalizátor hatékonyságára lehetett következtetéseket levonni. A katalizátorkészítés részfolyamatainak követésére, valamint az elkészült és használt katalizátor jellemzésére XRD, SEM-EDX és FT-IR anyagszerkezeti vizsgálatokat végeztem. A kapott információk alapján megállapítást tudtam tenni a részfolyamatok hatékonyságára a szerkezetváltozások alapján, valamint az elkészült termék minőségére. A kutatás alapján megállapítható, hogy az Erdőbénye-Ligetmajori kovaföld nagytisztaságú formában alkalmas heterogén katalizátorok hordozó anyagaként.

2. SZAKIRODALMI ÖSSZEFOGLALÁS

2.1.Kovaföld

A kovaföld nemfémes ipari ásvány, amely nagy fajlagos felülettel, porozitással, kémiai semlegességgel és kis sűrűséggel rendelkezik. A legidősebb előfordulásai a felsőkrétába tehetőek, de gazdaságosan a miocén-pleisztocén korú képződményeiből nyerhető ki. A világon sok helyen megtalálhatóak kovaföld telepek, de gazdaságilag a nagy tisztaságú telepek száma, mint Erdőbénye kevés. A kovaföldek jellegét, minőségét és karakterisztikáját az aljzaton található kőzetek határozzák meg. A kovaföldet legnagyobb mértékben kovagél építi fel 20-50 nm átmérőjű SiO_2 szferoidok 1-20% víztartalommal, amelyet hevítés hatására elveszíthet a szilikagél. A kvarchoz képest kisebb keménységgel és sűrűséggel rendelkezik, optikai vizsgálatoknál izotrópiát mutat. Hőmérséklet, nyomás és pH változására a SiO_2 oldatból kicsapódik. A kovaföld nagyrésze amorf, de tartalmazhat: kvarcot, opált, cristobalitot, agyagásványokat, karbonátot és földpátokat tartalmazhat. A nagy tisztaságú szilícium-dioxid rétegek rendelkeznek 70,8-99,8% SiO_2 tartalommal. Az agyag- és vasásványok jelenlétét az Al_2O_3 és az Fe_2O_3 jelzi. A szilícium-dioxid gazdag friss vulkáni kőzetanyag esetenként lagúnákban és nagyobb tavakban történt felhalmozódása és oldódása történt (Halyag N., 2017).

A kovaföld az algák vázából épül fel, amelynek magas amorf SiO_2 tartalmát a vizes környezetbe (tavak, lagúnák) beoldódott $[\text{SiO}_4]^{4-}$ adja. Puha, könnyen aprózható, mezo és nano pórusos fehér, sárgás-szürke esetenként barna üledékes kőzet, amelynek őrlési pora fehér. A barna színt az elhalt növényi maradványok bomlásából visszamaradt szerves alkotók eredményezik. A kovamoszatok vázának sok alakja lehet, mint például: korong, tűs, tömött félkör és lyukacsos félkör, amelyet az algák faja határoz meg. Az algák vázait két fő típusba lehet sorolni: korongszerű és megnyúlt, méretük 1 μm -1000 μm között változik. Amikor az élőlények elhalnak nem az összes váz halmozódik fel, jelentős rész feloldódik (Halyag N., 2017).

A víz magas szilícium-dioxid tartalma a vulkáni tevékenység hatására megnő, amely a vulkáni üveg és tufák (riolit) hidrolíziséből, valamint az agyagásványok kristályosodásából származik. A létrejött szilícium-dioxidban gazdag vizes közeg jó életkörülményeket biztosít az algák számára. Az életkörülmények megváltozása esetén

tömeges pusztulás figyelhető meg, amelyből a telepek képződtek. A kovaföld telepekben megfigyelhetőek járulékos ásványok gipsz, kvarc, agyag, csillám, kalcit és földpátok. Ritka ásványokként a pirit, halit, kén, mangán-oxidok, vivianit és egyéb foszfátok. Biogén eredetű alkotórészekként halsontvázak, levél maradványok, faágak, szivacsok és kagylóhéjak fordulhatnak elő (Halyag N., 2017).

A kovaföld keménysége nem számottevő, mivel a több milliónyi üreges mikrométeres váz egy puha masszát alkotva a legkisebb nyomás hatására finom porrá esik szét. Sűrűsége 1,95-2,3 g/cm³, a térfogatsűrűsége 0,8 g/cm³ körül mozog. A sósvízi közegből származó kovaföld általános kémiai összetétele 86 tömeg% szilícium-dioxid, 5 tömeg% nátrium, 3 tömeg% magnézium és 2 tömeg% vas. Az édesvízi kovaföld alacsonyabb szilícium-dioxidot tartalommal rendelkezik, SiO₂: 65-80%, Al₂O₃ 14-18% (agyag), Fe₂O₃ 2,5-4% (vas), CaO 1,5-2,2%, K₂O 0,9-1,2%, TiO₂ 0,65-0,85%, MnO₂ 0,04-0,06%, P₂O₅ 0,04-0,08%. A kovaföld általában kvarc formájában nem tartalmaz szilícium-dioxidot, vagy más módosulatát, mint a krisztobalit és tirdimit. Az anyag porozitása nagyon magas mivel az algák üregei összekapcsolódnak egymással a vázon belül, valamint a víz áramlását és felszívódását is segíti a kapilláris erő megjelenése (Halyag N., 2017).

A hazai kovaföldek nagy porozitású, biogén eredetű üledékek kovaalgák vázából keletkeztek, amely magas amorf SiO₂ tartalma a környező területeken végbemenő miocén (szarmata) korú andezites-riolitos vulkanizmusból származik. Kialakulásukat befolyásolja a kovaalgák előfordulása, amely a hideg sarkkörűli tengermedencék, beltengerek, tavak lápok és hévforrások adják. Megjelenése fehér, sárgásfehér esetenként barnás árnyalatú, lemezes rétegzett laza anyag, nagy porozitású, kis sűrűségű. Pozitív tulajdonságai és alacsony költsége miatt számos ipari tevékenységben felhasználják, mint mérgező és maró folyadékok szállítása, gyógyszer és kozmetikai ipar, vízüveg- és szilikagél-gyártás, építőiparban tűzbiztos, hő- és hangszigetelő falak és a vegyipari eljárásoknál katalizátorhordozóként. Hazai előfordulását tekintve kettő az ipar számára is jelentős bányája ismert, a szurdokpüspöki-gyöngyöspatai és az erdőbényei. Az Északi-magyarországi középhegységhez tartozó erdőbényei előfordulás mellett a felsőmiocén korú süllyedékekben kialakult előfordulások megtalálhatóak Tállyán, és Cekeházán is (Hahn, G. et. al.1998)

2.2. Erdőbényei medence

Az erdőbényei medencében lejátszódó vulkanizmus több szakaszra bontható. Elsőre egy savas riolit lávakitöréssel kezdődött, amely piroxén andezittel végződött. A folyamatok során két típusú kőzet keletkezett különböző kitörési helyekről viszont egy időben. Fúrómag minták K-Ar radiometrikus kormeghatározás segítségével a fő vulkáni tevékenység a középső szarmata idejére tehető (11,9-12,4 millió év). A korai szarmata vulkanizmus idején beltenger és brakkvízű lagúnák voltak jellemzőek a területre, amely kedvezett a diatóma telepek kialakulásának. A tokaji hegységben lejátszódó korai vulkanizmus során a SiO_2 -ban gazdag mészkalkáli vulkanizmus volt megfigyelhető. A későbbi szakaszban az intermediér típusú vulkanizmus kezdett kifejlődni egy andezit-dácitos összetételben. A bazaltos vulkanizmus megkezdődése, amelyet a térségben nem találunk meg, az intermediér vulkanizmus befejeződése után történhetett, amely a szubdukciós lemez letörésével és dekompressziós újra olvadásával magyarázható (Pécskay et al., 1987).

2.3. Az erdőbényei kovaföld alkalmassága felületaktív folyamatokra

2.3.1. Fajlagos felület BET mérése

A BET mérések segítségével meghatározható az anyag teljes felülete tömegegységre vonatkoztatva m^2/g , amelynek mértéket befolyásolja a szemcsék mérete és nyitott pórusok mértéke. Ez egy származtatott elméleti érték, mivel közvetlenül nem lehet mérni. A meghatározása N_2 gázmolekuláknak az anyag felületén végbemenő adszorpciójának és deszorpciójából számított izotermáinak értelmezéséből származtatható. Az adszorpció során a molekulák, ionok és atomok közel kerülnek a határfelülethez ott fizisorpciót vagy kemisorpciót alakítanak ki. A fizisorpció során az adszorbeálható gáz érintkezik a felülettel míg kemisorpció során intermolekuláris erők kémiai kötéseinek kialakulása megy végbe. A mérés során kapott izotermák az abszorbensre adszorbeált gáz térfogatának mértéke a gáznyomás függvényében. A különböző adszorbensek fajlagos felületét a BET egyenlettel számíthatjuk a nitrogén-adszorpció-deszorpció izotermákból,

amelyek mérését 77 °K- en végzik. A BET egyenlettel történő számítás a többrétegű adszorpció is számítható, míg a Langmuir felület meghatározás csak az egyrétegű adszorpciót veszi figyelembe. A többrétegű adszorpció során a már adszorbeálódott molekulákon továbbiak adszorbeálódhatnak. A pórusok osztályozása alapján a makropórusok 50 nm-nél nagyobb, a mezopórusok 2-50 nm és mikropórusok 2 nm- nél kisebbek. A mikropórusokban elsődlegesen fizisorpció játszódik le, amelyen megkülönböztetünk szűk és széles mikropórusokat. A szakirodalmi leírások alapján a kovaföld nagy mezopórusokkal rendelkező anyag, amelyet az abszorben-adszorpciós és kondenzált állapotban lévő molekulák között fellépő kölcsönhatás fog jellemezni. A kovaföld mezopórusosságából adódóan alkalmas a nagy szerves molekulák adszorbeálására. Az erdőbényei kovaföld szakirodalomban fellelhető BET mérései alapján mikropórusos hiszterézist nem sikerült kimutatniuk, valamint az elérhető felület mértéke egyrétegű adszorpcióra 1,1868 m²/g és 12,9681 m²/g között változik míg a Langmuir meghatározás alapján 1,7543-18,9954 m²/g között mozog az értéke, a nagy tisztaságú kovaföldre a nagyobb értékekkel jellemzően (Halyag N. 2017).

2.3.2. Kationmegkötő képesség metilénkék tesztje

A kovaföld mátrixa opálos és víztartalmú szilícium-dioxidból épül fel, a felületét szilanol csoportok borítják, amelyek alkalmasak poláros szerves vegyületekkel történő reagálásra. Az anyag pórusainak felszínét OH és oxigén híd funkciós csoportok borítják, amelyek elősegítik az adszorpciót. Az OH csoportok az adszorpció során hidrogén kötést alakítanak ki az adszorbátummal. Ezek feloszthatóak szabadon izolált szilanolra, geminált szilanolra és vicinált szilanolra. Az OH csoportok eltávolítása esetén csökken az adszorpciós képességük. Az OH csoportok izolált vagy hidrogénes kötésként találhatóak meg a felületen. Két adszorpciós mechanizmus létezik a külső felületen történő adszorpció és a Coloumb elektrosztatikus adszorpció. A metilén kék (C₁₆H₁₈N₃SCl) nagy poláros szerves kationos festék, amely híg vizes oldatokban 675 nm-en nyeli el a látható fényt. Jó adszorpciós képessége és könnyen mérhető koncentrációja miatt alkalmazzák adszorpciós vizsgálatok elvégzésére. A kovaföld nagy mennyiségű pórussal és specifikus felülettel rendelkezik így képes adszorbeálni a festéket. Ha a kovaföld nagyobb mennyiségű agyagot tartalmaz a metilén molekulák gyorsan adszorbeálódnak a felületén. Az agyagásványok

befolyásolják a folyamat során lejátszódó színváltozást. Az erdőbényei kovaföldön elvégzett szakirodalmi adatok alapján az anyag átlagos adszorpciós kapacitása mmol/100 g nyers kovaföld esetében 8,334 míg az összetört minták esetében lecsökkent 1,769-re. A magasabb rétegekből vett minták esetében 3-5 egységnyi különbség is megfigyelhető a minták között (Halyag N. 2017).

2.4. Ásványi katalizátorhordozók

A kovaföld jó tulajdonságokkal rendelkezik katalizátorhordozóként történő felhasználáshoz. Az amorf szilícium dioxidból álló anyag, beszerzési költsége alacsony, kovamoszatok vázának mintázata lyukacsos szerkezetű, amely jelentős porozitást eredményez ezzel növelve az adszorpciós képességét, kémiai reakciókkal szemben stabil-inert és a felületi aktivitása alapján új rétegek kialakítására alkalmas. A fentiekben leírt tulajdonságai alapján több mint 100 éve használják különböző ipari folyamatokban Pl.: adszorbensek, szűrőanyagok, töltőanyagok és katalizátorhordozók (Manuel J. M et al., 2022). Az ázsiai országokban, már folytak kísérletek növényi és állati zsírokból történő biodízel gyártási folyamat során használt $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ és $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ anyagok katalizátorhordozója ként történő felhasználásra. Az anyagok impregnálásával a hordozó felületére és pórusaiba (Chen, W. et al., 2023) Az előnyeit felismerve használják más hordozók teljesítményének növelésére is például szén nanocsövek (CNT) esetében. A cikkben vizsgált kovaföld finom porózus szerkezete, alacsony hővezető képessége és az aktív amorf szilícium dioxid tartalma miatt alkalmas hordozóként való alkalmazásra. A Co és Ni katalitikusan aktív fémek stabilitását és mennyiségi változásait vizsgálták a kovaföldekre felvitt szén nanocsövek felületén különböző hőmérsékleteken (Nazhipkyzy, M. et al, 2022)

2.5. Katalizátor

Katalizátorok alkalmazásával a kémiai rendszer egyensúlyi helyzetéhez vezető reakciók sebességét lehet megnövelni. A kémiai reakció bekövetkezéséhez szükséges az aktivált komplex kialakulása, ehhez az aktiválási energiát (E_a) kell csökkentenie a

katalizátornak. Minél alacsonyabb aktiválási energiát képes kialakítani a katalizátor annál gyorsabban megy végbe a reakció. A reakció során alkalmazott katalizátorok a folyamat során nem bomolhatnak el. (Link1)

A rendszer a katalizátorok és a reaktánsok halmazállapota szerint két csoportba sorolható, homogén és heterogén. A homogén katalízis során a katalizátor a reaktánsokkal, vagy azok oldószerével az adott reakciókörülményekben egy homogén fázist alkotnak. A homogén katalízis eljárások lehetnek folyadék-folyadék és gáz-gáz típusúak. Az eljárás előnyei, hogy alacsony hőmérsékleten, kis reakciósebesség mellett, jó szelektivitással megy végbe. Ennek ellenére alkalmazása drága, valamint a katalizátor leválasztása is nehézséget okoz a közegből. A heterogén katalízis során a katalizátor és reaktánsok között fázishatár található, a két közeg nem elegyedik. A reakciók jelentős részében a katalizátor szilárd, ritkán folyadék, míg a reaktáns folyékony, esetenként gáz fázisban található. A folyamat magas hőmérsékleten megy végbe, ahol kisebb a szelektivitás, nagy reakciósebességgel. A katalizátor leválasztás egyszerűen kivitelezhető a közegből szűrési, mágneses vagy centrifugálási elválasztással. (Perczel, A. et al., 1993)

A heterogén katalizátorok fő komponense az aktív fázis, amelynek a felületén lejátszódik a kemisorpció, disszociáció és kialakul az átmeneti komplex, majd a termék. Az aktív fázist a katalizátorhordozóra felvitt d- mező elemeiből képzett fém vagy fém-oxid rétegek. A felvitt fémek általában lapcentrált köbös kristályszerkezetűek. A katalitikusan aktív fémek erős kemisorpció kialakítására képesek, amelyre a párosítatlan d-elektronnal rendelkező átmeneti fémek képesek. A katalizátorok működését segíthetik promotorok, amelyek a katalizátorhoz kis mennyiségben hozzáadott adalékanyagok. A promotorok növelik a katalitikusan aktív fémek aktivitását, stabilitását és szelektivitását. A katalizátorok katalitikus hatását csökkentik vagy meg is szüntethetik az inhibitorok, amelyek megkötődnek a katalizátor felületén megszüntetve a reagensek abszorbeálódását. Az inhibitorok lehetnek reverzibilisek, vagyis a katalizátor felületéről eltávolíthatóak, vagy irreverzibilisek, ahol a katalizátorok felületéről nem távolíthatóak el (Ponec, V., and Bond, G. C., 1995).

A heterogén katalízis során a fajlagos felület mértéke nagyban befolyásolja a folyamat hatékonyságát. A nagy fajlagos felület elérése érdekében kis szemcseméretű katalizátorokat alkalmaznak, amelyek stabil diszperziót képeznek a reakcióközegben. A leválasztásuk a hagyományos centrifugálással vagy szűrési eljárásokkal is történhet,

amelyek anyagvesztéssel játszódnak le. Ennek elkerülése érdekében mágneses leválasztás alkalmaznak. A mágnesezhető katalizátorok előállításához mágneses tulajdonságú hordozót alkalmaznak, mint a ferritek, króm-dioxid, magnetit és a hematit. A mágneses fém-oxid katalizátorhordozós nanorészecskék a reakcióközegben agglomerálódnak ennek megelőzése érdekében, hogy jól diszpergálódjanak szükséges a felületen lévő funkciós csoportok módosítása. Ezzel megelőzve az inhibitorok hatásának a kifejtését. A funkciós csoportok jelenléte növeli a katalitikusan aktív fémek megkötődését a felületen (Hajdu V. et al., 2022).

A nitrogénnel dópolt szén nanocsövekre felvitt palládium katalizátor vizsgálatát benzofenom hidrogénezésével végezték, amely során sikerült megállapítani, hogy Pd-N komplexeket alkotnak a hordozó felületén. Ezek a komplexek növelik a szelektivitást, csökkentik a katalitikusan aktív fém szintereződését, javítják a stabilitást és diszperzióját (Prekob, Á. et al., 2023)

3. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

3.1. Mintaelőkészítés

Az erdőbényei Ligetmajorból származó minta terepi begyűjtése során a legfehérebb és legkönnyebben málló rétegből gyűjtöttem a felszínhez közel. A minta szerkezetében nem volt fellelhető tufás vagy agyagos képződmény, így nagytisztaságú kovaföldnek tekinthető. A laboratóriumi vizsgálatok megkezdése előtt 48 órára 120 °C-on szárítószekrénybe helyeztem, a minta felületén megkötött nedvesség miatt. Ezt követően előkészítettem XRD és SEM-EDX vizsgálatokra. A kiszáradt mintát porcelán mozsárba helyezve enyhe nyomás mellett apróztam, amíg el nem értem a por állagot és alkalmas lett a mintatartóba történő betöltésre. A katalizátor készítés folyamata során nem volt szükség porítási eljárásra mivel a katalizátor por állagú volt, ezért a 24 h-ás 120 °C történő szárításon kívül csak orientált szilícium lapkára kellett felpreparálni, hogy az XRD mérésekre alkalmas legyen. A SEM-EDX vizsgálatokhoz alumínium lemezekre felragasztott szénkorongokra preparáltam fel az anyagokat enyhe nyomás mellett, valamint egyenletes eloszlással. Az ATR-FTIR mérésekhez a kiszáritott pormintákat használtam.

3.2. FT-IR spektroszkópia

Az ATR-FTIR mérésekre a bányanyers, kezeletlen a kovaföld mintát kiszárítottam 120°C-on 48 órán keresztül, a légkörből abszorbeált víz eltávolítására. Az ATR feltét használatával a műszer alkalmas a porminta kötőanyag nélküli mérésére, azaz nem kellett KBr-pasztyillás előkészítést elvégezni. A szakirodalom alapján az achát mozsárral történő homogenizálás is szükséges egyenletes nyomás alkalmazásával (Kovács I et. al. 2015). A kovaföld minta esetében körültekintően kellett a feltárást végezni, a diatóma vázak aprózódásának elkerülése érdekében. A minta laza szerkezetéből következően a legkisebb erőbehatásra szétesik az anyag, így nem igényelt speciális feltárási eljárást, a dörzsölés nélkül előállított porállagú minta alkalmas volt a mérés elvégzésére.

Az FT-IR méréseket a Kémiai intézetben végeztem a Bruker Vertex 70 spektrométerhez kapcsolt Platinum ATR feltéttel. Az ATR-FTIR nyers spektrumait OPUS elemző szoftverben dolgoztam fel, ahol a mérés felbontása 4 cm^{-1} , a minta szkennelési ideje 64 sec, a háttér szkennelési ideje 16 sec. A műszer mérési tartománya $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ -ig optimális. A kapott spektrumokon alapvonal korrekciót végeztem az OPUS szoftver konkvá „gumi - kötél” korrekcióját alkalmazva, Polynomes illesztőponttal és 1-3-as iterációval.

A katalizátor kialakítási folyamatai során az anyagok kova+ Fe^{3+} -citrát, kova+ Fe_3O_4 és kova+ Fe_3O_4 +Pd por frakcióban voltak, így további anyagelőkészítési eljárást nem kellett alkalmazni a mérések elvégzése érdekében.

3.3. Zéta potenciál

A mérés elvégzéséhez kolloid állapotot kell kialakítani desztillált vizes közegben, a DTS1070-es eldobható küvettában. A mintán 50ml-es főzőpohárban desztillált vízzel ultrahangos fürdőben diszpergálást végzek, amíg a megfelelő opálos kolloid állapotot el nem érem. A kész szuszpenziót fecskendővel buborék mentesen a küvettába fecskendezve készen áll a mérésre.

A Zéta potenciál méréseket a Kémiai Intézet Malver Zetasizer NanoZs típusú dinamikus fényszórást mérő műszerén végeztem. Fényforrása egy 4 mW teljesítményű, 633 nm hullámhosszú hélium-neon lézer, a szórtfény detektálását 173°-nál, visszaszórási módban zajlik. A mérést DTS1070-es eldobható küvettával desztillált vizes közegben végeztem. A mérési beállítások során smoluchowski coagulation egyenlettel SiO₂ anyagra, vizes közegben 25 °C-on történt a Zéta potenciál átszámítás. A mérést háromszoros ismétléssel végezte műszer, amelyeket a Zetasizer Softwareben lehetett értékelni.

3.4. Röntgen-pordiffrakció (XRD)

Méréseimet a Miskolci Egyetemen egy Bruker D8 Discover (Cu-Kα) gépen végeztem (5. ábra), Cu K-alfa sugárzással, 40 kV és 40 mA generátor beállításokkal. A készüléket Bragg-Brentano geometriában használtuk, primer és szekunder 2,5°-os axiális Soller résekkel. A rögzítést LynxEye XE-T helyzetérzékelő detektorral (PSD) végzi, 1D és nagy energiafelbontású üzemmódban. A mérés a 2-70 °(2θ) szögtartományban, 0,007 ° (2θ) /24 sec rögzítési közökkel történt. A kiértékelést DiffracPlus EVA szoftverében, Search/Match algoritmussal, az ICDD PDF2 2005 adatbázisa alapján történt. Az azonosított fázisok mennyiségi összetételét Rietveld illesztéssel, TOPAS4 nevű szoftverben határoztam meg. A kiértékelés során a mért görbére, a korábban azonosított fázisok alapján modellgörbét illesztünk. A két görbe közötti eltéréseket a fázisok részarányának és krisztallitméretének változtatásával kell megszüntetni. Az illesztést addig kell végezni, amíg a két görbe közötti eltérés értéke minimálisnak tekinthető. A vizsgálatok elvégzésében és a kapott diffraktogramok és Rietveld illesztések kiértékelésében Dr. Kristály Ferenc tudományos főmunkatárs segített.

3.5. Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM-EDX)

Az energiadiszperzív spektrométerrel felszerelt pásztázó elektronmikroszkópos (SEM+EDX) vizsgálatok Jeol 8600 JXA Superprobe elektronmikroszkóppal, 20kV gyorsító feszültséggel, 20 nA mintaárammal és 60 s-os spektrumok mérésével történtek, karbon vezetőréteggel bevont mintákon. A mérések Dr. Kristály Ferenc segítségével

történtek. A kapott eredményekből információt nyertem a minták szerkezetére, valamint a hordozó és arra felvitt fázisok kémiai összetételére.

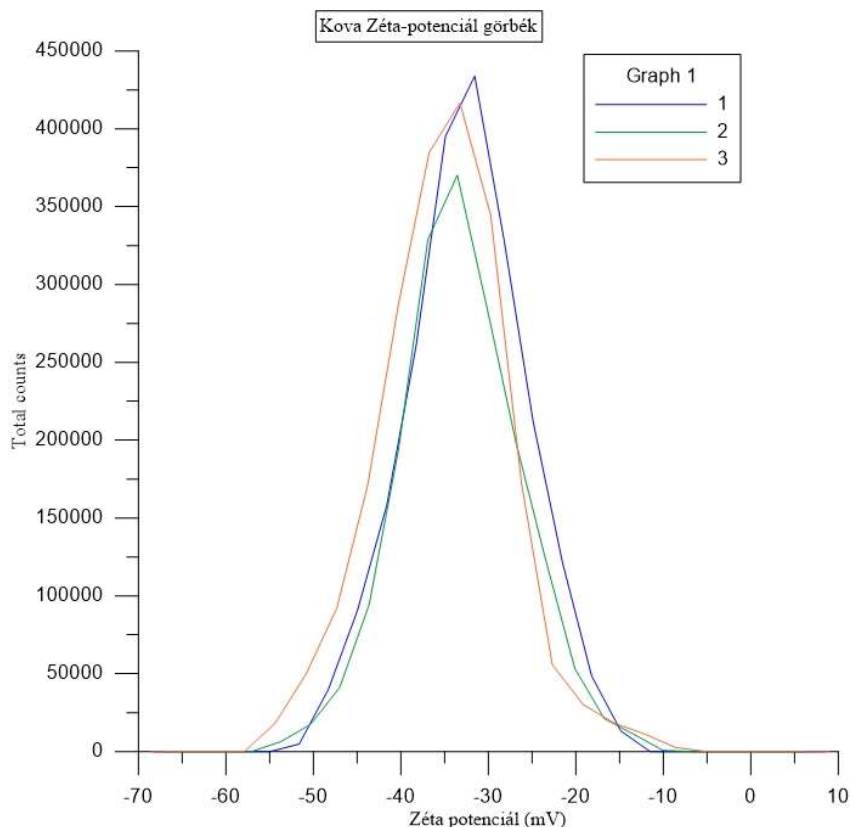
3.6. Gázkromatográfia-tömegspektrometria (GC-MS)

A katalizátor hatékonyságának meghatározására Agilent 7890A típusú gázkromatográfot alkalmaztam. Az Agilent 5975C tömegspektroszkóp használatával további információt lehetett szerezni az anyag minőségéről. Az elválasztás során egy RTX-624-es ($60\text{ m} \times 0,25\text{ m} \times 1,4\text{ }\mu\text{m}$) kolonnát használtam.

4. KÍSÉRLETEK

4.1. Katalizátor előállítása

A kovaföld, mint természetes katalizátorhordozó jellemzésére Zéta-potenciál, ATR-FTIR, XRD és SEM-EDX anyagszerkezeti vizsgálatokat végeztem. A mérések célja az anyag szerkezeti és összetételi jellemzése, valamint katalizátorhordozóként való alkalmassági paramétereinek meghatározása. Zéta potenciál mérések alapján, a felvett három görbe középértékeinek átlaga -35 mV potenciált állapítottam meg $\pm 7,33\text{ mV}$ mérési bizonytalansággal az 1. ábra alapján. A zéta potenciál alapján az anyag felületén kialakult elektromos töltésekre és a szemcsék stabilitására kapunk információt. A szemcsék felületén mért -35 mV elektromos potenciál a kationok számára erős megkötődést biztosít, így jó alapot adva a felületen növesztetni kívánt részecskék számára. ATR-FTIR mérések során az abszorpciós görbéken megjelennek 400 cm^{-1} - 1800 cm^{-1} -nél a nagy tisztaságú, amorf SiO_2 sávok 3. ábrán látható, egybevágóan az XRD diffraktogrammon megjelenő egy amorf púppal a 2. ábrán.

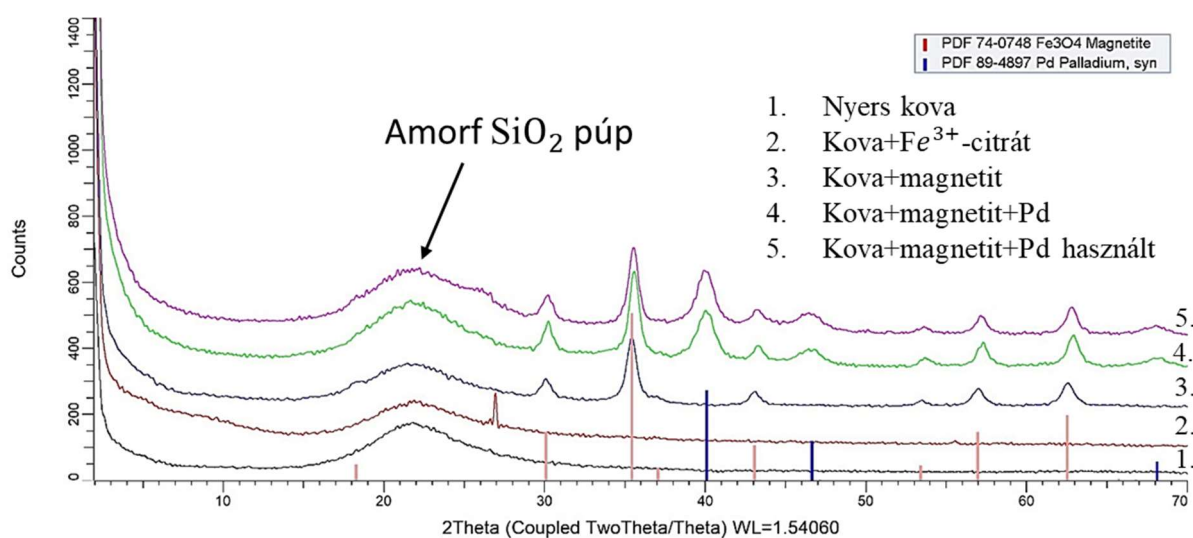


1. ábra: Zéta potenciál meghatározásához felvett lefutási görbék

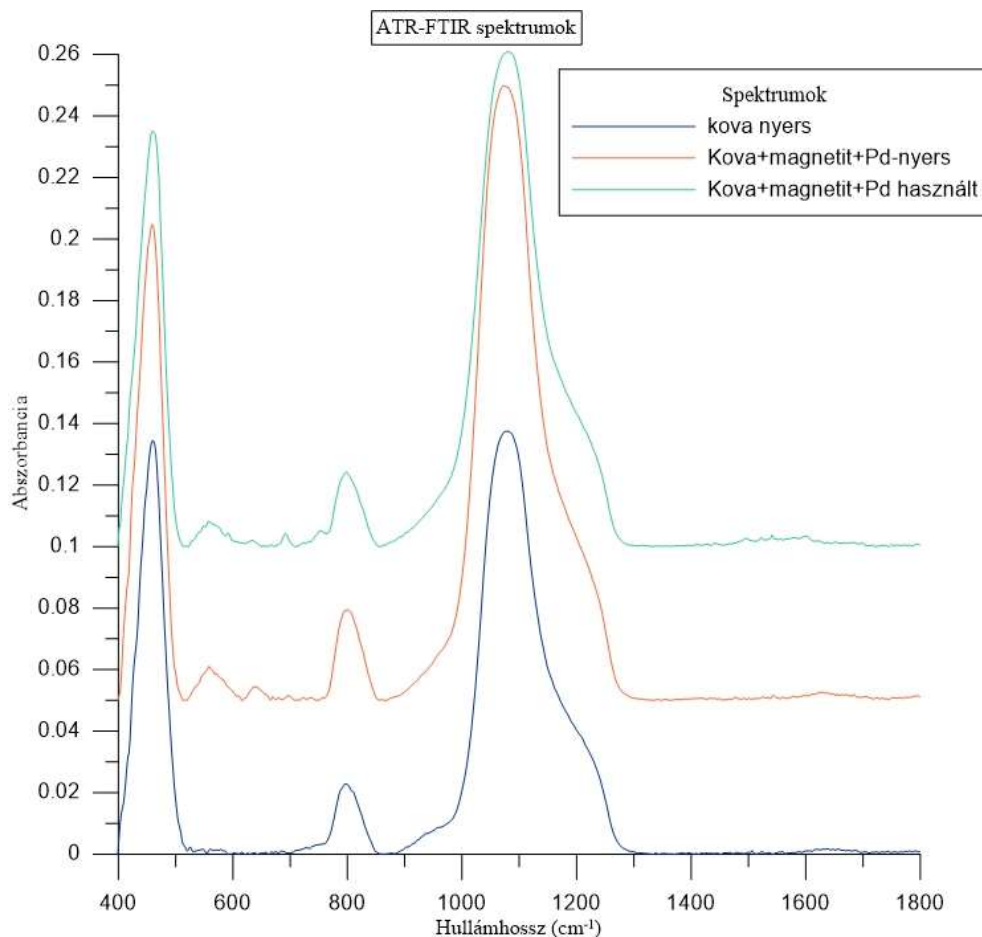
Az kovaföld katalizátorhordozón első lépésben Fe^{3+} citrát bevonatot alakítok ki, ehhez 5 g vas citrátot 400 ml desztillált vízben feloldok fűthető mágneses keverőn, ami 70 °C-on közepes kevertetési frekvencián 2 óra alatt feloldódik. A feloldást követően 5 g kovaföld hordozót diszpergálok az oldatban ultrahangos fürdőben 20 percig. A diszpergált hordozót vákuum bepárlóban 250 mbar-os nyomáson 80 °C-on 3-4 óra alatt bepárolom. A folyamat gyorsítása érdekében, a reakció függvényében egyenletesen csökkentem a nyomást. A bepárlás végeztével a lombikból spatula használatával kikapárom a terméket, amit 3 napig 120 °C-on szárítószekrénybe szárítottam. A fázisokban bekövetkező változást XRD és SEM-EDX mérésekkel detektálok. A kellő minőségben kiszáradt mintát nitrogén közegben 400 °C-os csökemencében kvarccsónakban aktiválok és kialakítom a kovaföld felületén a magnetit. A kialakult magnetit mennyiségét és minőségét XRD mérésekkel támasztom alá, míg a diatóma vázakon való megoszlását SEM-EDX mérésekkel igazolom.

A magnetit kialakítását követően 1 g anyagra viszonyítva palládium nitrátból 5 m/m% palládiumot vittem fel a minta felületére. Egy 50 ml-es főzőpohárba kimért 0,1282 g palládium nitrátot feloldottam 10 ml desztillált vízben. Az 1 g magnetites kovaföldet 150 ml-es főzőpohárba helyezem, amelyet felöntök 100 ml pataszollal állandó kevertetés

mellett diszpergáltam. A diszpergált anyagot összekeverem a feloldott 0,1282 g palládium nitráttal. Az oldatot fűthető mágneses keverőn 80 °C-on, közepes fokozatú kevertetéssel 1 órán keresztül elegyítettem. A keletkezett oldatban mágnes segítségével leválasztom a mágnesezhető részt, amely a kovára tapadt magnetit és palládium tartalmú szemcsék. Az üvegedény falára összegyűlt mágneses szemcséket desztillált vízzel lemosom, a folyamatot addig ismétlem, amíg a szennyezők le nem válnak a minta felületéről. Az anyag palládium tartalmának megkötődését, eloszlását és mennyiségét XRD és SEM-EDX szerkezetvizsgálatokkal igazoltam az 2. és 5-8. ábrákon láthatóak.



2. ábra: katalizátor előállítás egységeinek értékelt diffraktogramjai



3. ábra: ATR-FTIR spektrumok abszorbania értékeknél a kova+magnetit+Pd nyers 0,05-al, a kova+magnetit+Pd használt 0,1-gyel lettek korrigálva a jobb ábrázolás érdekében

Az 2. ábrán látható XRD diffraktogrammok alapján megállapíthatók a katalizátor készítésének részfolyamataiban bekövetkezett fázisváltozások. A nyers mintán látható tiszta SiO_2 amorf púp jelenléte 16° - 26° 2Theta között. Utána további reflexió nem figyelhető meg a mintában. A Fe^{3+} -citráttal elegyített vákuum bepárlási eljárás utáni anyagon megfigyelhető egy vastartalmú szerves fázisnak a reflexiója 17° (2Th) -nál, amely igazolja a vas megkötődését a kova felületén. A 400°C -on nitrogén áramban történt aktiválást követően jól láthatóan megjelentek a magnetit csúcsai 30° , $35,5^\circ$, 43° , $53,5^\circ$, 57° , $62,5^\circ$, (2Th) -nál. A kovaföld felületén tiszta magnetit képződött, nem szennyezett sem hematittal sem goethittel. A jó minőségű magnetit kialakulásának alapja és irányítója a Zéta potenciál mérések során kapott -35mV elektromos potenciál, amely elősegítette a vas megkötődését és a magnetit kialakulását.

A magnetites kova felületére sikerült felvinni 5 m/m%-os katalitikusan aktív palládium fém, amely az 2. ábrán látható XRD diffraktogrammon a 40° , $46,5^\circ$, $68,2^\circ$ 2(Th)-nál megjelenő csúcsokból is látszik. Az 7. ábrán látható SEM-EDX spektrum és BSE kép

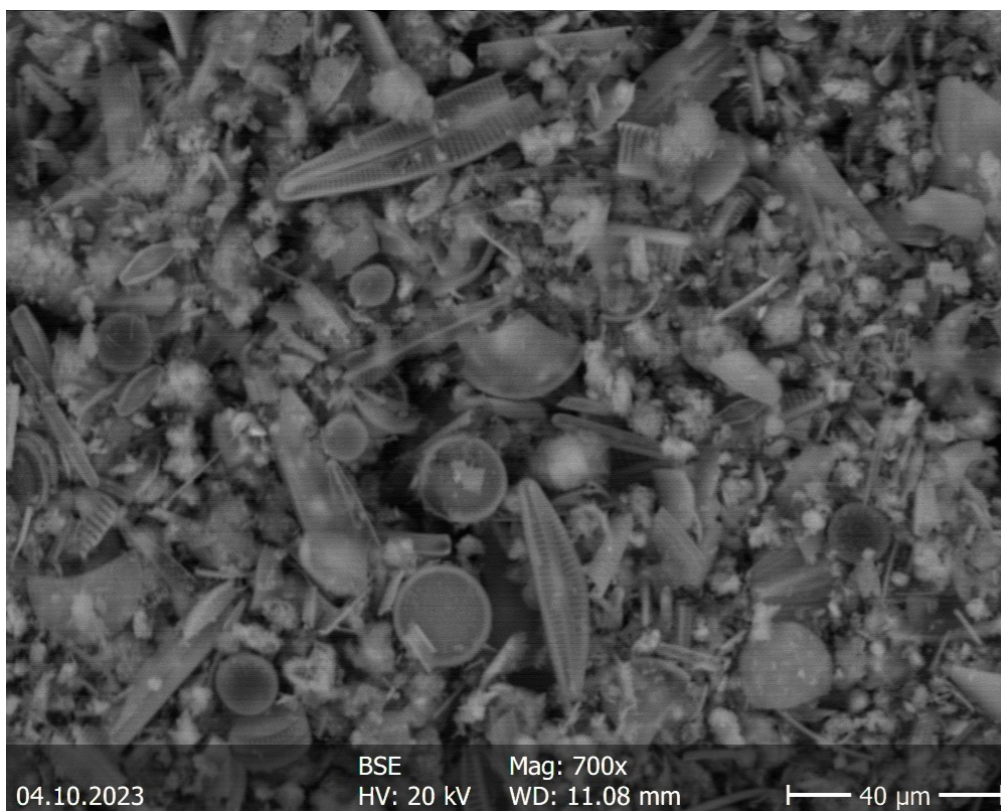
alapján látható a felvitt palládium szemcsék/aggregátumok megkötődése a magnetiten és a kován. Az EDX spektrumok mérése igazolta a palládium megkötődését. A képen látható részen jelentősebb palládium dúsulás figyelhető meg, amely eléri a 4,6 wt%-os mértéket is. A mátrixban megfigyelhető átlagos eloszlás 1. melléklet 1. és 2. ábrája alapján látható viszont 3,2 wt% körüli értéknek felel meg átlagolva.

4.2. Katalizátor tesztelése

A katalizátor működésének tesztelésére hidrogénező reaktort használtam. A reaktoredénybe elhelyeztem 0,1 g palládiumos kovaföld katalizátort, majd 150 ml 0,25 mol/dm³ nitrobenzol metanolos oldattal megtöltöttem. Ezt követően lezárom a reaktoredényt és 1000/perc-es kevertetéssel 30 °C-on, 20 bar nitrogénárammal elindítom a reakciót. A reakció megkezdését követően 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80, 120 percenként a mintavételi pont szelepein keresztül 1 ml mintát veszek. A termékeken GC-MS mérések alapján megállapítható a reakció nitrobenzol konverzió és anilinhozam időfüggése az adott hőmérsékleten, amelyből következtetést lehet levonni a katalizátor minőségi paramétereire. Az XRD és SEM-EDX szerkezetvizsgálatokkal ellenőrizhetők a Pd lemosódás, valamint a szerkezet és fázis változások. A kova+magnetit+Pd fázisban jól láthatóan a palládium nitrátból történő palládium felvitel sikeres volt 40°, 46,5° és 69,3° 2(Th)-nál megjelentek a palládium csúcsok/reflexiók. A minta használatát követően jól látható, hogy nagy mértékű szerkezet és fázisváltozás nem figyelhető meg az anyagon 2. ábra alapján, viszont kis mértékű intenzitás csökkenés megfigyelhető, amit a 2. melléklet 1. ábráján látható Rietveld illesztések is igazolnak egy minimális palládium lemosódás (elhasználódás?) és amorf anyag növekedés figyelhető meg a reakciót követően, amit a 2. melléklet 1. táblázatában lehet látni. A GC-MS mérés alapján megállapítható, hogy a reakció gyorsan lejár szódott, mivel a nitrobenzol hidrogénezése során a palládium magnetites kova katalizátor jelenlétében 15 percnél vett mintában szinte teljesen végbement, ami a 3. melléklet 1. táblázatában látható. A mérések alapján minimális melléktermék jelent meg a folyamat során.

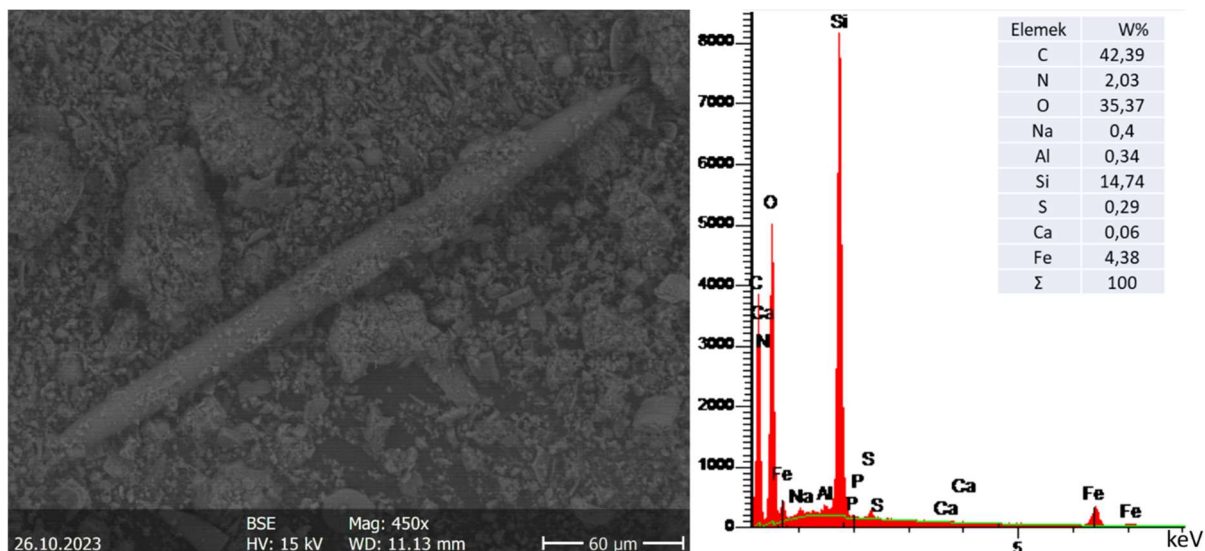
4.3. Katalizátorok stabilitásának ellenőrzése

A katalizátorok stabilitását SEM-EDX mérésekkel igazoltam. Mivel a BSe képek vizsgálatával megállapításokat tudok tenni a szerkezetben bekövetkezett változásokra, valamint az EDX spektumok és hozzá tartozó oxidos tömegszázalékokkal az anyagban bekövetkezett mennyiségi változásokra is. A 4. ábrán láthatóak a természetes kovaföldben megtalálható a megnyúlt, kör alakú koncentrikus és félkör alakú lyukacsos szerkezetű kovaalgák vázai. A képen láthatóvázak jelentős része épp és töredezett állapotban maradt meg. A megjelenő fehér agglomerátumok nem agyagszemcsék, hanem finomra töredezett kovavázak.



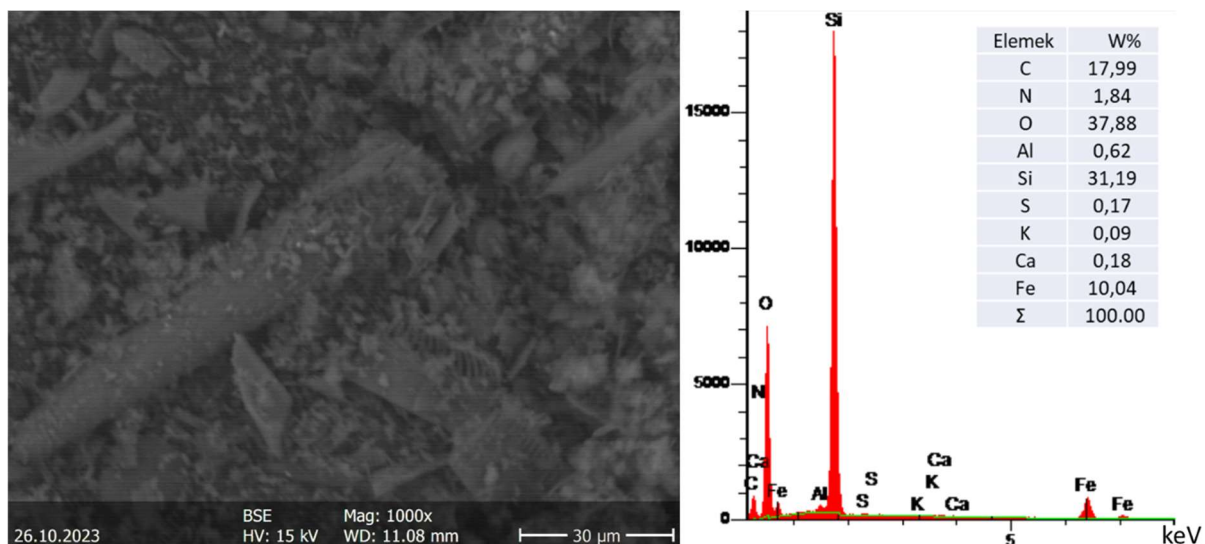
4. ábra: Kovaföld kiindulási mintája, visszaszórt elektronkép

Az 4. ábrán látható kovaföldre első lépésben felvitt Fe^{3+} -citrát nem egyenletes eloszlásban tapadt meg a vázak felületén. A nagyobb, épp vázak felületén egyenletlen mennyiségben oszlik meg, míg kisebb vagy töredezett vázakon egyenletesebb, vastagabb borítottsággal rendelkeznek. Az EDX mérések alapján látható, hogy 4,38 tömegszázalék Fe, 43,39 tömegszázalék C és 2,03 tömegszázalék N sikerült felvinni a folyamat során felületre.



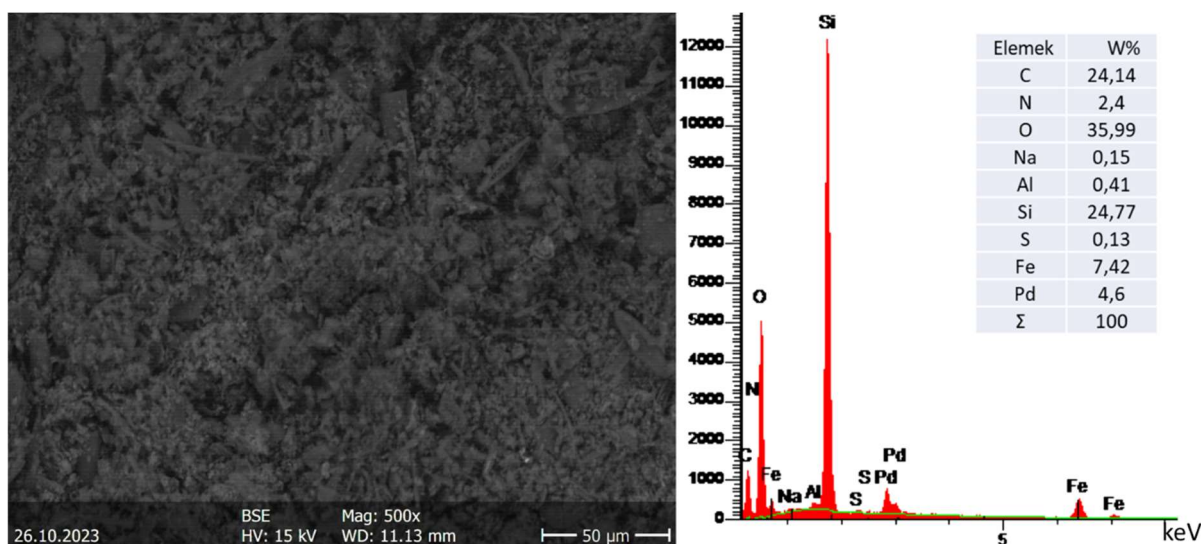
5. ábra: kova+Fe³⁺-citrát visszaszórt elektronképe a rajta elvégzett EDX mérés spektrumával és az elemek oxidos tömegszázalékával.

Az 6. ábrán látható a vas citrátos kován elvégzett nitrogén atmoszférában 400 °C-on történt aktivitás hatására kialakult a tiszta magnetit. Eloszlása egyenlőtlen a vázak felületén, valamint a vákuum bepárlást követő lombikból történt mechanikai visszanyerés során a vázak töredezettsége megnövekedett. Az EDX spektrumok alapján látható, hogy a szén jelenléte redukálódott az anyagban, míg a vas megduplázódott az aktiválás hatására történő szervesanyag kiegészítével.



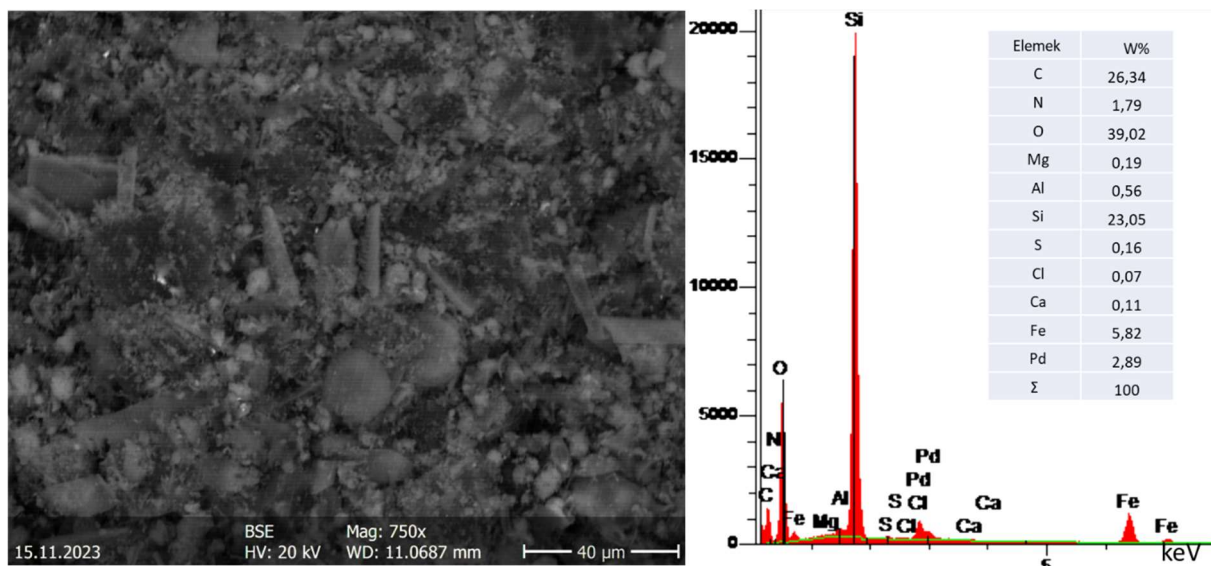
6. ábra: kova+Fe³⁺-citrát+ 400N (magnetit) aktiválás utáni visszaszórt elektronképe a rajta elvégzett EDX mérés spektrumával és az elemek oxidos tömegszázalékával.

Az 7. ábrán látható kovavázakra kialakított magnetitre történő palládium felvitele sikeres volt. Az EDX spektrumok alapján megállapítható, hogy helyenként 4,6 tömegszázalék palládiumot sikerült bevinni a rendszerbe. A vas értéke csökkent míg a szén értéke növekedett. A visszaszórt elektronképen látható a palládium felvitele egyenletes, nem látszik adott pontokon történő dúsulás-kikristályosodása.



7. ábra: kova+magnetit+palládium visszaszórt elektronképe a rajta elvégzett EDX mérés spektrumával és az elemek oxidos tömegszázalékával.

A 8. ábrán a 30 °C-os nitrobenzolban, hidrogénes közegben elvégzett teszten használt katalizátor látható. A visszaszórt elektronképeken tovább növekedett a vázak töredezettsége. A magnetit és a palládium nem mosódott le a kovavázak szerkezetéről. Az EDX spektrum mérése alapján szennyezők akkumulálódtak a katalizátorban, mint a kén, a klór és a magnézium. A folyamat során megfigyelhető a palládium és a vas csökkenése. Az anyagban lévő elemek mennyiségi eloszlását az 1. melléklet 3. ábráján lévő elemtérképen szemléletesen ábrázoltam. Az elemtérkép megfigyelhető, hogy a vas és a palládium részecskék egyes pontokban nagyobb mennyiségben dúsulnak, ezzel koncentrált aktív centrumokat hoznak létre. A katalitikusan aktív fémek a kovavázak felületének dúsulása mellett a szerkezetben is megtalálhatóak egyenletesebb eloszlásban.



8. ábra: kova+magnetit+palládium 30 °C-on történt használat utáni visszaszórt elektronképe a rajta elvégzett EDX mérés spektrumával és az elemek oxidos tömegszázalékával.

Az EDS-EDX mérések alapján megállapítható, hogy szerkezetileg stabil katalizátort sikerült létrehozni az erdőbényei kovaföld felületén, amely a használatot követően sem veszítette el jelentős mértékben a palládium és magnetit tartalmát.

5. DISZKUSSZIÓ

A szakirodalmi leírások alapján a BET és metilén kék vizsgálatokkal megállapítható, hogy az erdőbényei nyers kovaföld nagy fajlagos felülettel és adszorpciós képességgel rendelkezik. Ez a kovaföld szerkezeti adottságaiból adódik, mivel amorf szilícium-dioxidból épül fel és a kovaalgák vázai nagymértékű nyílt porozitással rendelkeznek. Az előnyös fajlagos felületen és adszorpciós képességen kívül jelentős felületi negativitással is rendelkeznek, amely kedvezően befolyásolja a kationok megkötődését. A felületi negativitás az $[\text{SiO}_4]^{4-}$ vázából következik, amit a zéta potenciál mérések is igazoltak. A nagy felületi negativitás kedvező felületet biztosít a Fe^{3+} kationok számára, így erős megkötődést tud biztosítani a vázak felületén. A nitrogén atmoszféra részleges redukáló hatására a felületen magnetit alakul ki. A nitrogén áramból a felületen megkötődött nitrogén a palládium felvitele során segíti annak megkötődését és Pd-H komplexek kialakítására képes, amely növeli a katalizátor szelektivitását, valamint csökkenti a szintereződés bekövetkezését, amivel a katalizátor élettartalma növelhető meg.

A szakirodalmi leírások alapján a szén nanocsöveknél alkalmazzák az eljárást. A magnetit kialakítása segít a palládium megkötésében, valamint a szuszpenziókból történő leválasztást is megkönnyíti, mivel egy mágnes használatával leválaszthatóvá teszi az anyagot. A mágneses leválasztás során veszteség nélkül nyerhető vissza a katalizátor, amely nagy előnyt jelent az ipar számára a gazdaságos ritkaföldfém visszanyerésben. A folyamat során a mágneses nanoszemcsés katalizátorhordozók agglomerálódnak a reakcióközegben ennek megelőzése érdekében szükséges a felületi funkciós csoportok kialakítása-növelése, amit nitrogén felületen történő megkötődésével végeztem el. A felületi funkciós csoportok változása jól követhető az ATR-FTIR mérések során, ahol a nitrogén közegben történt aktiválás és palládium felvitel következtében megnövekedett az abszorbancia értéke, majd a katalizátor használatát követően csökkenés volt megfigyelhető. A nitrogén megkötődésének a mértéke és változása jól láthatóan nyomon követhető az EDX spektrumokon, valamint az ATR-FTIR méréseken.

6. KÖVETKEZTETÉSEK

A szakirodalmi leírások alapján az erdőbényei kovaföld kedvező tulajdonságokkal rendelkezik, mint a fajlagos felület mértéke, amely 1,1868-12,968 m²/g között változik a mezopórusos anyagban, valamint a magas adszorpciós kapacitás is segítette a magnetit és palládium megkötődését az anyag felületén. A nagytisztaságú amorf szilícium-dioxid kovavázak felületén Fe³⁺-citrátból kiindulva könnyen kialakítható a magnetit a felületen. A kialakulást segíti a felület negatív töltése is, amit a zéta potenciál mérések is igazoltak. A magnetit mágnesezhetőségéből adódóan a katalizátor könnyen leválasztható. Az SEM-EDX mérések alapján látható, hogy az előállítás és tesztelés során a kovaföld vázak elkezdtek összetöredezni, amely a fajlagos felület növelését jelenti viszont az adszorpciós képesség csökkenését okozza. Az EDX spektrumok alapján megállapítható volt a felületre felvitt magnetit és palládium eloszlásának inhomogenitása. A katalizátor tesztelése során megfigyelhető volt a palládium mértékének a csökkenése, amelyet az elvégzett Rietveld mérések is igazolnak. A tesztelés során magas hatékonysággal ment végbe a reakció, amely köszönhető a magas palládium megkötődésnek, valamint a kovaföld előnyös szerkezeti tulajdonságainak is. Az elvégzett tesztek és szerkezetvizsgálati mérések alapján a nagytisztaságú amorf szilícium-dioxidból felépülő erdőbényei kovaföld alkalmas katalizátorhordozóként történő alkalmazásra.

7. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretném köszönetemet kifejezni témavezetőimnek Dr. Kristály Ferencnek és Prof. Dr. Viskolcz Bélának, akik segítségükkel, tanácsaikkal és a szakmai vezetésükkel nagyban hozzájárultak dolgozatom létrejöttéhez. Külön szeretném kifejezni köszönetemet Dr. Vanyorek Lászlónak, aki a katalizátor elkészítésének lépéseiben szakmai tanácsaival és útmutatásával segített a katalizátor elkészítésében. Külön köszönöm Prekob Ádámnak a műszerek kezelésének megismerésében nyújtott segítségét, valamint mindig szakmai tanácsokkal látott el. Illetve köszönöm Sikora Emőkének a laboreszközök és mintaelőkészítésben nyújtott tanácsait és Szegedi Máténak a katalizátor tesztelésnél nyújtott segítségét. A Miskolci Egyetem Kémiai Intézetének, hogy helyet és lehetőséget biztosított a kísérletek elvégzéséhez, valamint Családomnak, barátaimnak és mindenkinek, aki segítségemre volt a dolgozat elkészítéséhez.

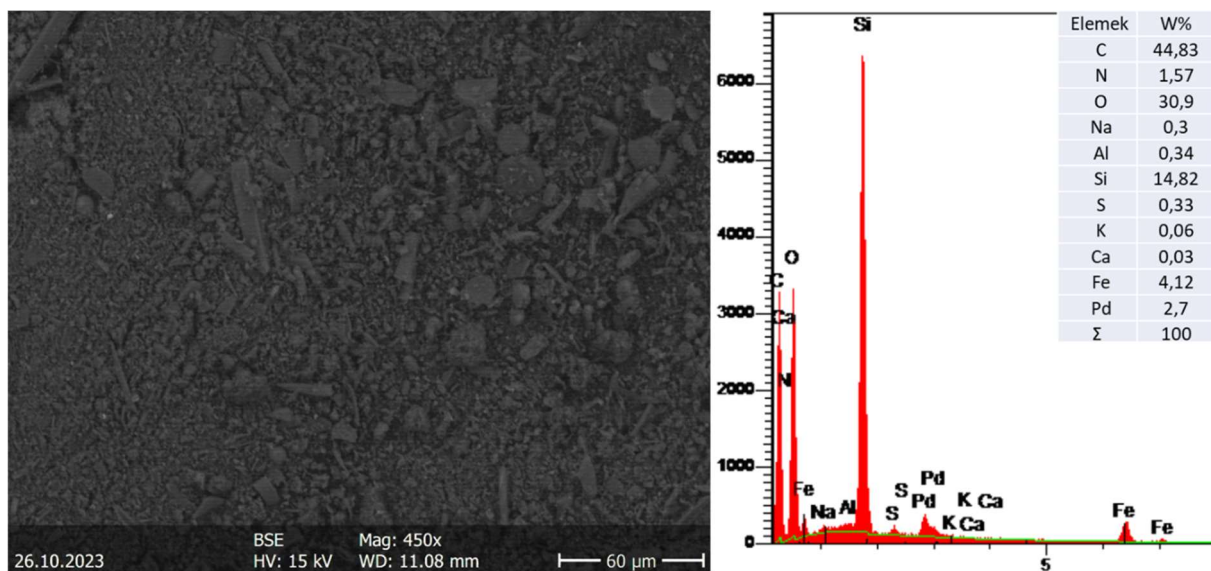
8. IRODALOMJEGYZÉK

- Chen, W., Wu, Z., Peng, R., Wu, W., Li, X., Cao, D., ... & Niu, K. (2023). Low-cost diatomite supported binary transition metal sulfates: an efficient reusable solid catalyst for biodiesel synthesis. *RSC advances*, 13(9), 6002-6009.
- Hahn, G., Hudák, É., & Loboda, Z. (1998). Az Észak-magyarországi-középhegység ásványi nyersanyagai és bányászata. *Földrajzi értesítő*, 47(3), 317-358.
- Hajdu, V., Sikora, E., Kristály, F., Muránszky, G., Fiser, B., Viskolcz, B., ... & Vanyorek, L. (2022). Palladium Decorated, Amine Functionalized Ni-, Cd-and Co-Ferrite Nanospheres as Novel and Effective Catalysts for 2, 4-Dinitrotoluene Hydrogenation. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(21), 13197.
- Halyag N. (2017). Characterization of diatomite from Erdőbénye-Ligetmajor deposit: mineralogy, petrography and adsorption properties. Miskolci Egyetem MSc szakdolgozat.
- Kovács, I. J., Udvardi, B., Falusi, G., Földvári, M., Fancsik, T., Kónya, P., ... & Turza, S. (2015). Az ATR FTIR spektrometria gyakorlati alkalmazása néhány—elsősorban földtani—esettanulmány bemutatásával. *Földtani Közöny*, 145(2), 173-173.
- Manuel, J. M., Jacinto, A., & Carmen, M. (2022). Zeolitization of Diatomite Residues by a Simple Method [J]. *Applied Sciences*, 12, 10977.
- Nazhipkyzy, M., Nemkayeva, R. R., Nurgain, A., Seitkazinova, A. R., Dinistanova, B. K., Issanbekova, A. T., ... & Mamatova, G. U. (2022). The Use of Diatomite as a Catalyst Carrier for the Synthesis of Carbon Nanotubes. *Nanomaterials*, 12(11), 1817.
- Perczel, A., Laczkó, I., & Hollósi, M. (1994). Peptidek térszerkezet-vizsgálata, A kémia újabb eredményei 77.
- Pécskay, Z., Balogh, K., Székyné Fux, V., & Gyarmati, P. (1987). A Tokaji hegység miocén vulkánosságának K/Ar geokronológiája. *Bulletin of the Hungarian Geological Society*, 117(3), 237.
- Poncz, V., & Bond, G. C. (1995). *Catalysis by metals and alloys*. Elsevier.
- Prekob, Á., Hajdu, V., Fejes, Z., Kristály, F., Viskolcz, B., & Vanyorek, L. (2023). Preparation and Testing of a Palladium-Decorated Nitrogen-Doped Carbon Foam Catalyst for the Hydrogenation of Benzophenone. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(15), 12211.

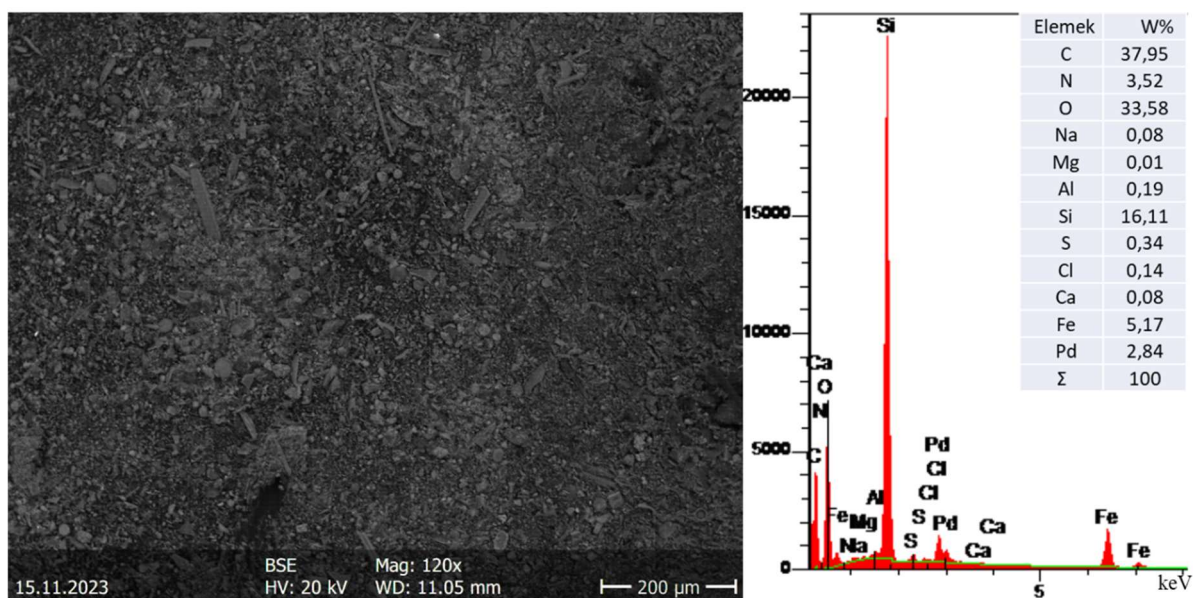
Link1: https://technologia.chem.elte.hu/hu/techn_lab_bsc/Katalizis.pdf (utolsó letöltés 2023.11.19.)

9. MELLÉKLETEK

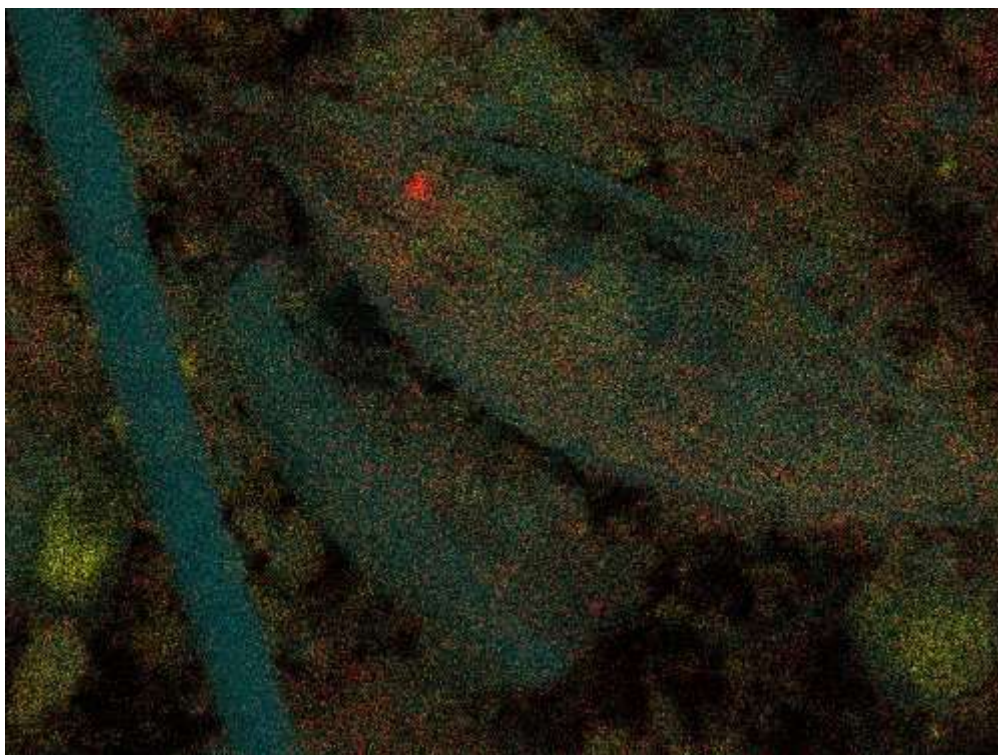
1. melléklet



1. ábra: $kova+FE_3O_4+Pd$



2. ábra: $kova+FE_3O_4+Pd$ használt 30°C mátrix mérés

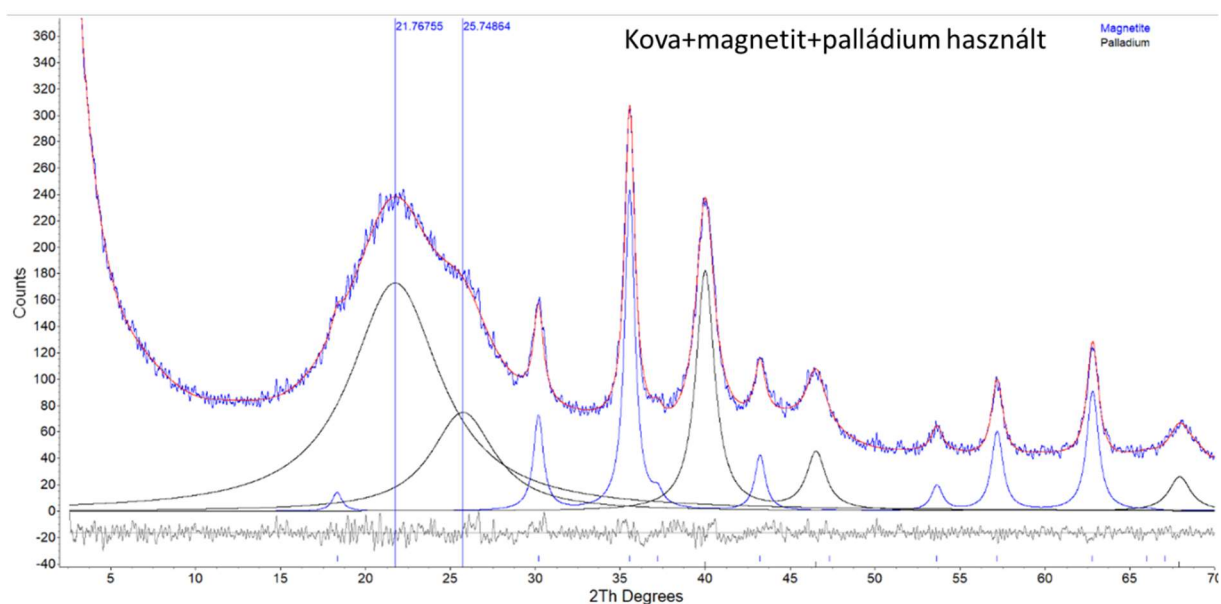
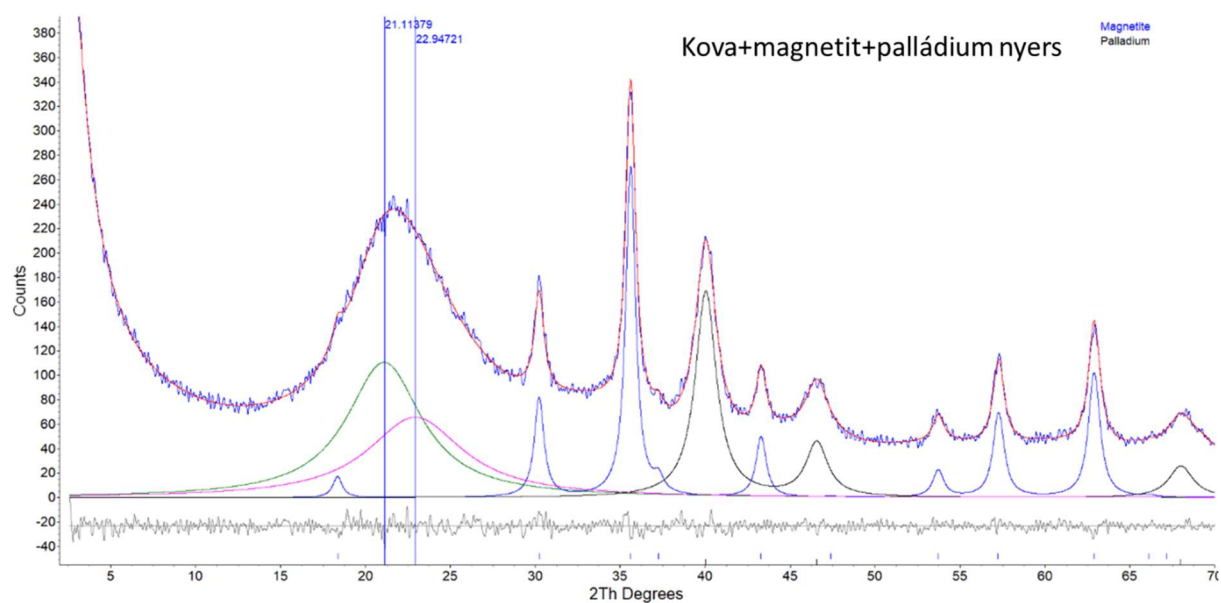


3. ábra: 30 °C-on használt palládium katalizátor hamis színű elem térképe: zöld Si, sárga Fe, piros Pd

2. melléklet

1.táblázat: Használt és nyers palládium katalizátor Rietveld mérései

Fázis	EB5+Fe ₃ O ₄ +Pd	EB5+Fe ₃ O ₄ +Pd_használt
magnetit	33,6	25,9
Palládium	11,6	9,3
amorf	54,8	64,8
Σ	100	100



1.ábra: Használt és nyers palládium Rietveld illesztések diffraktogramjai

3. melléklet

1 táblázat: GC-MS mérések alapján történt anilin kihozatal (g/dm³) az idő függvényében. A táblázatban a közti és melléktermékek mennyisége nincsen feltüntetve.

	Anilin	Nitrobenzol
0	0,02686	16,718
5 min	8,015	5,842
10 min	12,749	0,399
15 min	12,377	0,156
20 min	11,255	0,065
30 min	12,412	0,022
40 min	12,869	0,043
60 min	12,36	0,089
80 min	12,307	0,04
120 min	12,208	0,02