

Pannon Egyetem,
Vegyészmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskola



A szulfid katalizátorokon kötött kén mozgékonyságának hatása a
tiofén kéntelenítés folyamatára

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

DOI: 10.18136/PE.2014.531

Készítette:

Ollár Tamás
Okleveles Kémia - Környezettan középiskolai tanár

Konzulens:

Tétényi Pál
a kémia tudományok doktora
a Magyar Tudományos Akadémia tagja



**Magyar Tudományos Akadémia
Energiatudományi Kutatóközpont
Budapest**

2013

A szulfid katalizátorokon kötött kén mozgékonyságának hatása a tiofén kéntelenítés folyamatára

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:
Ollár Tamás

Készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki Tudományok doktori iskolája keretében
Konzulens: Dr. Tétényi Pál, MTA rendes tagja

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....
(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton % -ot ért el,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem

.....
(aláírás)

Bíráló neve: igen /nem

.....
(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján.....% - ot ért el

Veszprém,

.....
a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

.....
Az EDT elnöke

Tartalomjegyzék

Köszönetnyilvánítás	4
Kivonat	5
Abstract	6
Auszug.....	6
Jelölések	7
1. Bevezetés.....	8
2. A kéntelenítés kutatásának történeti áttekintése.....	9
2.1. Kénvegyületek kőolajokban	9
2.2. Gázolajpárlatok kéntelenítése	11
2.3. A hidrogénező kéntelenítés katalizátorai	12
2.3.1. Periodikus hatás.....	13
2.3.2 Promótor hatás.....	15
2.3.3. Katalizátorhordozók	19
2.3.4. Nemesfém tartalmú katalizátorok	20
2.3.5. A katalizátorok előállítása	21
2.3.6. A katalizátorok szulfidálása	21
2.4. A hidrogén adszorpció mechanizmusa a katalizátor felületén	22
2.5. Tiofén adszorpciója a szulfid katalizátorokon	24
2.6. A hidrogénező kéntelenítés folyamata	25
2.6.1. A katalitikus kéntelenítés folyamatát gátló tényezők.....	27
2.6.1.1. A kénhidrogén hatása a kéntelenítés folyamatára	28
2.6.2. A HDS katalizátorok aktív centrumai (a katalitikusan aktív felületi helyek)	30
2.7. A katalizátoron kötött kén („katalizátorkén”) mozgékonyága	34
3. Összefoglalás, a kutatási célok meghatározása	38
4. Kísérleti rész.....	40
4.1. A katalizátorok előállítása és tulajdonságaik	40
4.1.1. Katalizátorminták jellemzése XPS módszerrel	41
4.2. A szulfidálás során alkalmazott H ₂ ³⁵ S előállítása	42
4.3. A katalizátorok szulfidálása	43
4.3.1. A kénfelvétel mérése és számítása	44
4.3.2. A katalizátorok kénizotóp cserélő kapacitásának mérése	46

4.4. Katalitikus mérések	49
4.4.1. A katalizátorok tiofén hidrodeszulfuráló aktivitásának vizsgálata.....	49
4.4.2. A butadién konverzió vizsgálata	50
4.5. A vizsgálatok során felhasznált anyagok	51
5. Kísérleti eredmények.....	52
5.1. A katalizátorok kénfelvételének mértéke	52
5.2. A katalizátorok kéncserélő képességének vizsgálata	54
5.3. Katalitikus vizsgálatok	56
5.3.1. A katalizátorok HDS aktivitása.....	56
5.3.2. A katalizátor kénfelvétel mértékének és a kéncserélő kapacitásának összefüggése a HDS aktivitással	59
5.3.3. A vizsgált katalizátorok szelektivitásának meghatározása tiofén HDS reakcióban.....	61
5.4. A katalizátorkén mozgékonyasága a tiofén HDS reakcióban	63
5.5. Butadién + kénhidrogén reakció vizsgálata	68
5.6. A butadién konverziója szulfidált katalizátorokkal.....	71
5.7. A butadién→tiofén átalakulás hidrogénfölöslegben	74
5.8. A butadién + S_{kat} kölcsönhatás impulzus rendszerben.....	78
5.9. Kereskedelmi forgalomban kapható, nagyüzemi eljárással előállított katalizátorok vizsgálata.....	80
5.9.1. Az ipari katalizátorok kénfelvételi és kéncsere tulajdonságai és HDS aktivitásuk	82
5.9.2. Az ipari katalizátorok felületi kéntartalmának mozgékonyasága, butadién + S_{irr} kölcsönhatás	83
6. Összefoglalás.....	87
Következtetések, tézisek	89
Theses.....	91
Irodalomjegyzék.....	93
Megjelent közlemények, konferencia előadások, poszterek	102
Függelék	105

Köszönetnyilvánítás

Hálás vagyok a teremtő Gondviselésnek (vagy az ősrobbanásnak, kinek - kinek véleménye szerint), hogy ilyen nagyszerű, titkokkal teli világot teremtett (robbantott), és alkalmat és társakat adott ennek a világnak a szemlélésére.

Köszönetem fejezem ki Dr. Tétényi Pál professzornak, hogy annak idején elhívott, munkatársának az Izotóp Intézetbe, és témavezetésével megtettem az első lépéseket az izotóp nyomjelzéses technika alkalmazásával a kéntelenítés terén, és köszönöm, hogy megosztotta velem a kutatással kapcsolatos és azon kívüli tapasztalatait, történeteit. Köszönettel tartozom Dr. Szarvas Tibornak az alkalmazott nyomjelzés technikai módszer fejlesztésében elvülhetetlen érdemeiért, a jó beszélgetésekért, a finom borokért, a jókedvéért. Dr. Tétényi Pál és Dr. Szarvas Tibor közreműködése nélkül ez a dolgozat ebben a formában nem jöhetett volna létre.

Köszönöm Dr. Paál Zoltán professzornak, hogy mindig fordulhattam hozzá tudományos, szakmai és nyelvhelyességi (angol) kérdésekkel és köszönöm, hogy támogatta munkámat. Köszönöm Kovács Attilának és Túri Lászlónak a műszereink és egyéb technikai eszközök terén nyújtott a hathatós segítségét. Köszönöm Dr. Borkó László, Dr. Vargáné Beck Andrea, Dr. Chamam Mounir és az Energiatudományi Kutatóközpont, Felületkémiai és Katalízis Laboratórium (és elődei) minden munkatársának a segítségét.

Köszönöm Dr. Gaál Zoltán professzor úrnak irányomba tanúsított jó szándékát.

Köszönöm a családomnak, szüleimnek, hogy felneveltek és támogattak, köszönöm feleségemnek, Danusiának a segítséget és röviden mindent, a fiaimnak pedig, hogy segítségükkel felnőttem végre.

„A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú *Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program* című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.”

Kivonat

Hidrogénező katalitikus eljárásokat több mint 80 éve alkalmaznak a kőolajok finomítására. Jelenleg a kőolajipar célja, jobb minőségű és környezetkímélő motorhajtóanyagokat előállítsa. Tisztább, „környezetbarát” üzemanyagok előállítása iránti igény kielégítése végett szükséges a hidrogénező kéntelenítés katalizátorainak folyamatos fejlesztése. A fejlesztésekhez elengedhetetlen a katalitikus kéntelenítés folyamatának és a katalizátorok tulajdonságainak, aktív centrumainak pontosabb ismerete.

A szerző a disszertációban ismerteti a gázolajok kéntelenítésének szükségességét és jelentőségét, bemutatja a kéntelenítés katalizátorait, valamint a kéntelenítés mechanizmusának és az aktív centrumok működésének elméleteit. A vizsgálatokat laboratóriumban előállított, Al_2O_3 hordozós, Ni és Mo tartalmú katalizátorok mellett a jelenleg kereskedelmi forgalomban kapható, üzemi körülmények között készült új fejlesztésű katalizátorokon is elvégezte. Az izotópos nyomjelzés módszerével – amely módszert Hevesy György dolgozott ki, idén száz éve - meghatározta a vizsgált katalizátorok kénfelvételi és kén-cserélő képességét, valamint tiofén modell vegyületként alkalmazásával tanulmányozta a hidrogénező kéntelenítés (hidrodeszulfurálás, HDS) folyamatát és az azzal párhuzamosan lejátszódó reakciókat. Kimutatta, hogy lineáris korreláció áll fenn a szulfidált katalizátorok kén-cserélő kapacitása és HDS aktivitása között mind a laboratóriumban előállított NiMo katalizátor sorozat, mind az új generációs, iparilag előállított foszfor tartalmú katalizátorok esetében. A szulfidált, ^{35}S -el jelzett katalizátorok vizsgálata során megállapította, hogy a tiofén hidrodeszulfurálási reakcióval egy időben a tiofén reciklizációja is lejátszódik a katalizátorok felületén. A butadién, mint a tiofén HDS reakció lehetséges köztterméke, a szulfidált HDS katalizátorokon kénhidrogén jelenlétében nagy mennyiségben tioféné alakult. Kisebb mértékű butadién - tiofén átalakulás e szulfid katalizátorokon megállapítható volt H_2S távollétében is. A szerző kimutatta, hogy a hidrogén jelenléte a képződő tiofén mennyiségét csökkenti, míg a kénhidrogén jelenléte a megnöveli a katalizátorok hidrogénező aktivitását. Izotóp nyomjelzéses technika alkalmazásával bizonyította, hogy a Mo^{35}S_2 katalizátor és a tiofén kölcsönhatása, inert körülmények között is ^{35}S tartalmú tiofént, valamint H_2^{35}S -t eredményez. A vizsgálatok során kapott eredmények alapján új, valószínűsíthető reakció mechanizmust írt le.

Abstract

The general objectives of the research and development work was to answer, how general is the linear correlation between S exchange and HDS activity of sulfided catalysts (whether there is any correlation in the case of new generation catalysts?), what is the reason of this correlation, and what is the role of the surface sulfur in the HDS process. Examinations were carried out on alumina supported sulfided Mo catalysts prepared by impregnation in laboratory and newly developed catalysts, produced by well-known firms.

The main results of the studies show that during thiophene HDS conversion thiophene recyclization occurs, the linear correlation is general between the S exchange capacity and the catalytic activity, butadiene can remove the S from the MoS_2 , and the sulfur exchange can play more important role in the HDS process than thought previously.

Auszug

Die Ziele der Forschung – und Entwicklungsarbeit war einen Antwort finden können, ob eine lineare Korrelation zwischen der Schwefel-Austausch und HDS – Aktivität existiert. Um diese Korrelation und die Rolle des Schwefels an die Oberfläche der Katalisatoren feststellen zu können, wurden zahlreiche Untersuchungen mit der Anwendung MoS Katalisatoren durchgeführt. Die sulphidierten Katalisatoren wurden im Laboratorium mit der Anwendung Aluminiumoxide neu entwickelt und für industrielle Zwecke hergestellt.

Die wichtigsten Ergebnissen zeigen, dass die Rezicklisierung von Thiophene erfolgt und eine lineare Korrelation zwischen dem Schwefel- Austausch und der Aktivität der Katalisatoren existiert. In dem Prozess kann Butadiene eine Menge der Schwefel-Atomen von der MoS entfernen und der Schwefel-Austausch spielt eine wichtigere Rolle in HDS, wie man es bisher angenommen hat.

Jelölések

m_{so}	a szulfidálás során alkalmazott $H_2^{35}S/ H_2$ elegy $H_2^{35}S$ tartalma ($\cdot 10^{17}$ darab molekula)
I_0	a szulfidálás során alkalmazott $H_2^{35}S/ H_2$ elegy kezdeti radioaktivitása
I_1	a szulfidálás után a $H_2^{35}S/ H_2$ elegy egyensúlyi radioaktivitása
I_2	az irreverzibilis kénfelvétel vizsgálata után a $H_2^{35}S/ H_2$ elegy egyensúlyi radioaktivitása
I_3	a kén-izotópcseré mérés során gázelegy radioaktivitásának növekedése
S_{rev}	reverzibilis kénfelvétel mértéke ($\cdot 10^{17}$ darab kén/mg katalizátor)
S_{irr}	irreverzibilis kénfelvétel mértéke ($\cdot 10^{17}$ darab kén/mg katalizátor)
S_{total}	a katalizátor által felvett össz kénmennyiség ($\cdot 10^{17}$ darab kén/mg katalizátor)
S_{exc}	a radioaktivitás változásából számolt katalizátoron kicserélődni képes kén mennyisége ($\cdot 10^{17}$ darab kén/mg katalizátor)
S_{kat}	a katalizátor kén tartalma, ($S_{kat}=S_{irr}$)($\cdot 10^{17}$ darab kén/mg katalizátor)
HDS	hidrogénező heterogén katalitikus kéntelenítés
DDS	közvetlen kéntelenítés (direct desulfurization)
HYD	hidrogénező kéntelenítés (hydrogenation desulfurization)
cpm	percenkénti beütésszám, a folyadékszintillációs mérések során, az ionizáló sugárzás mérésére alkalmazott mértékegység,
Bu	bután
1Bu ⁼	1-butén
2Bu ⁼	2-butén
Bu ²⁼	butadién
C ₄	négy szénatomú szénhidrogén
GC	gázkromatográf
FID	lángionizációs detektor
LSC	folyadékszintillációs számolás
PGAA	prompt gamma aktivációs analízis
DBT	dibenzo-tiofén
4,6-DMDBT	4,6-dimetil-dibenzo-tiofén
m_{TH}	a tiofén konverzió mértéke
NTP	normál hőmérsékleten és nyomáson
FCC	fluid katalitikus krakkolás

1. Bevezetés

Minden kőolajnak van bizonyos kéntartalma, melynek mennyisége és minősége lelőhelytől függően 0,2-4% lehet [1]. A kitermelés mélységének növekedésével – ami általános tendencia – növekvő kéntartalom tapasztalható. A nyersolaj feldolgozásának egyik fontos eleme a kéntartalom környezetvédelmi célú csökkentése, amelynek mértékét szinte folyamatosan kell növelni az egyre szigorodó hatósági előírásoknak megfelelően. Tisztább, „környezetbarát” üzemanyagok előállítására iránti igény kielégítése végett szükséges a hidrogénező kéntelenítés katalizátorainak folyamatos fejlesztése. A kéntelenítési eljárások közül a legelterjedtebb a heterogén katalitikus hidrogénező kéntelenítés (HDS), ennek fejlesztéséhez elengedhetetlen a katalitikus kéntelenítés folyamatának és a katalizátorok tulajdonságainak, aktív centrumainak pontosabb ismerete.

Massoth és társai az általuk vizsgált szulfidált katalizátorok kéncseréje képessége és HDS katalitikus aktivitása között lineáris összefüggést mutattak ki. Ez az eredmény és az, hogy a HDS reakció aktív centrumai a kén hiány helyek, valamint Vogelaar és munkatársainak megállapítása, miszerint a katalitikus aktivitás csökkenése elsősorban a katalizátor felületéhez kötődő kén mennyiség csökkenésének a következménye azt mutatják, hogy a kéntartalmának és a kén mobilitásának nagyobb jelentősége lehet, mint azt eddig gondolták. A katalizátor felületén kötött kén mozgásának követésére legalkalmasabb az izotóp nyomjelzés módszere, amelyet jómagam is alkalmaztam a vizsgálataim során.

Kutatásaim alapvető célkitűzése annak megállapítása volt, hogy mennyire általános jelenség a katalizátor kéncserélő képességének mértéke (cserélődni képes kén mennyisége/g katalizátor) és HDS aktivitása (konvertálódott tiofén mennyisége/g katalizátor) közötti lineáris összefüggés. Az kéncseréje és HDS katalitikus vizsgálatokat laboratóriumban előállított, Al_2O_3 hordozós, Ni és Mo tartalmú katalizátorokon, valamint jelenleg kereskedelmi forgalomban kapható, üzemi körülmények között készült, új fejlesztésű katalizátorokon vizsgáltam.

Kutatásaim másik célja választ adni arra a kérdésre, hogy mi okozhatja ezt a korrelációt, mi a szerepe a katalizátor kéntartalmának és a kéntartalom mobilitásának a tiofén HDS mechanizmusában.

2. A kéntelenítés kutatásának történeti áttekintése

2. 1. Kénvegyületek kőolajokban

A kéntartalom csökkentéséhez szükséges eljárások kidolgozásának természetesen elengedhetetlen feltétele annak ismerete, hogy az adott nyersolaj milyen kénvegyületeket tartalmaz.

A kőolajban kimutatható főbb kénvegyület-csoportok termikus stabilitásuk növekedésének sorrendjében:

- *Diszulfidok, poliszulfidok*
- *Szulfidok*
- *Merkaptánok (tiolok)*
- *Tiofének*

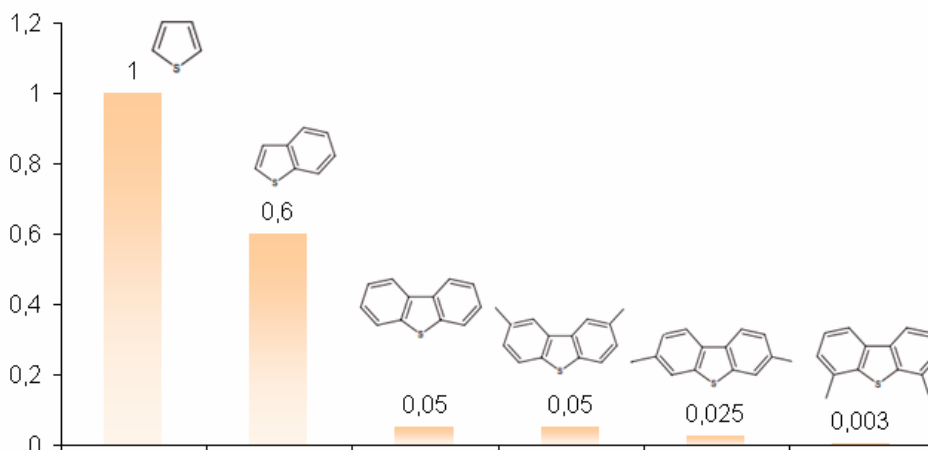
E vegyületek termikus stabilitása között karakterisztikus különbségek vannak: a di-, és poliszulfidok termikus stabilitása kisebb, legnagyobb a termikus stabilitása a tiofénnek és tiofén gyűrűt tartalmazó vegyületeknek.

A tiolok, szulfidok és diszulfidok kéntelenítése nem okoz nehézséget. Az iparban alkalmazott kéntelenítési reakciókörülmények között a nem heterociklusos kénvegyületek reaktivitása egy nagyságrenddel nagyobb, mint a heterociklusos kénvegyületeké. Nehezebb feladat a kén eltávolítása a tioféngyűrűt tartalmazó heterociklusos vegyületekből. A 2.1.1. ábrán jól látható, hogy vegyületek reaktivitása nagymértékben függ a molekula méretétől és a szubsztituensek elhelyezkedésétől.

A hidrogénező kéntelenítési eljárást (HDS) szinte valamennyi kőolajfrakció esetében alkalmazzák, ezért az irodalmi áttekintésben egyaránt megemlítem a fluidkatalitikus krakkolással előállított benzinek (FCC-benzinek) és a gázolajok kéntelenítését is.

Az FCC-benzinekben lévő kénvegyületek típusait és az egyes vegyületek, illetőleg vegyülettípusok megoszlását tárgyaló közleményekből megállapítható, hogy a kénvegyületek 60-70%-a tiofén- vagy benzotiofén származék, 20-25%-a szulfid, 10-15%-a merkaptán és 2-5%-a diszulfid [2, 3].

Nagyobb jelentősége mind mennyiségi, mind minőségi tekintetben a gázolajok kéntelenítésének van, mert a nyers gázolaj kéntartalma pl. hazai viszonyok között 0,8-1 kén%, míg a diesel-gázolaj előírások 2009-től csupán 0,001 S %, azaz 10 ppm kéntartalmat engednek meg.

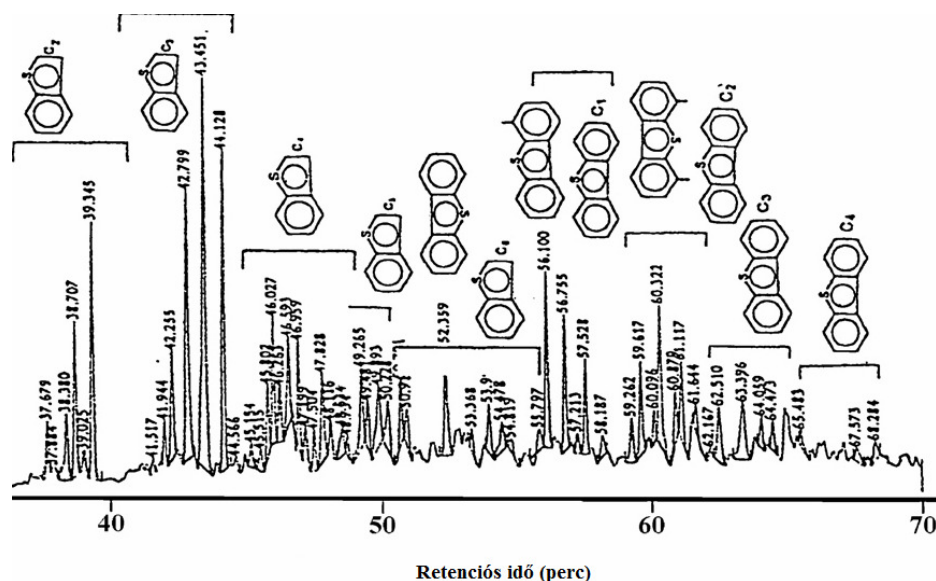


2.1.1. Ábra Tiofén-homológok tiofénre vonatkoztatott relatív reaktivitása CoMo/Al₂O₃ katalizátoron [4,5]

A kőolaj lepárlásával nyert frakciók kéntartalma növekszik a forráspont növekedésével, mert a kőolajokban előforduló kénvegyületek közül a magasabb forráspontú tiofén származékok termikusan stabilabbak, mint a nyílt láncú kéntartalmú szénhidrogének. Kuvaiti kőolajból közvetlen lepárlással előállított gázolaj kénvegyület-összetételének vizsgálata során megállapították, hogy a kén a heterociklusos kénvegyületek két nagyobb csoportjában jelenik meg, az egyik az alkil-szubsztituált benzotiofének (BTs), másik csoportba pedig az alkil-szubsztituenseket tartalmazó dibenzotiofének (DBTs) tartoznak. (2.1.2. ábra)

A benzotiofének a 300 C° alatti forráspontú frakciókban található nagyobb koncentrációban, míg a 300 C° fölötti frakcióban nagyobb a dibenzotiofének koncentrációja [6].

A kőolajokban előforduló kénvegyületek közül a tioféngyűrűt tartalmazó kénvegyületeknek legnagyobb a termikus stabilitásuk, a kőolajlepárlással nyert magasabb forráspontú frakciók kéntartalmát is elsősorban a tiofén származékok képezik, ezért az ipari kéntelenítés folyamatában a tiofén származékok kéntartalmának eltávolítása az elvégzendő feladat. Ledoux és munkatársai kimutatták [7], hogy az atmoszférius körülmények között végbemenő tiofén konverzió megbízható előrejelzője az ipari körülmények között lejátszódó dibenzotiofén konverzióknak, így tesztvegyületként a tiofén jól alkalmazható a hidrodesszulfurálás (HDS) katalizátorainak értékelésére.



2.1.2. ábra Kuvaiti közvetlen lepárlású gázolajpárlat kénspecifikus kromatogramja (GC-SCD –Sulphur Chemiluminescence Detector) [6]

2.2. Gázolajpárlatok kéntelenítése

A kéntelenítési folyamat során gázolajpárlatokból a kéntartalmú vegyületeket olyan vegyületekké alakítják át, amelyek a termékektől könnyen elválaszthatóak, vagy azokból könnyen kinyerhetőek. A gázolajpárlatok kéntartalmú vegyületeinek eltávolítására több eljárást dolgoztak ki. Megkülönböztetnek **adszorptív** [8, 9], **oxidatív** [10-13], **extrahálással végrehajtott** [14, 15], valamint **biokéntelenítési** eljárást [16, 17]. Az adszorptív kéntelenítés alapja, hogy szilárd adszorbens szelektíven adszorbeálja a kéntartalmú vegyületeket. Az oxidatív kénmentesítés folyamatában, a szerves kénvegyületeket oxidáló szerrel (H_2O_2 , ózon, terc-butil-hidroperoxid, terc-butil-hipoklorit) szulfonná oxidálják, majd az így kapott termékeket adszorpcióval, desztillációval vagy extrahálással eltávolítják. Az extrahálással végrehajtott kénmentesítés alapja az a tény, hogy a kéntartalmú vegyületek jobban oldódnak egyes oldószerben (hagyományos oldószerek: aceton, etanol, polietilén glikol, vagy kloroaluminát, hexafluorofoszfát, tetrafluoroborát tartalmú ionfolyadékok), mint a megfelelő szénhidrogének. A mikroorganizmusokkal végzett biokéntelenítés előnye, hogy szobahőmérsékleten és nyomáson megy végbe, és nem igényel hidrogént.

A felsorolt eljárások egy részét még csak laboratóriumi körülmények között próbálták ki, egyesek megvalósítására félüzemi kísérletek is folynak, a legáltalánosabban elterjedt kéntelenítő eljárás a heterogén katalitikus hidrogénező kéntelenítés (HDS – hydrodesulfurization).

2.3. A hidrogénező kéntelenítés katalizátorai

Az ipari kéntelenítő technológiákban a magas nemesfém árak miatt általánosan az átmenetifém-szulfid, vagy nikkellel ill. kobalttal promóveált molibdén- vagy volfrám szulfid, katalizátorokat alkalmaznak. [18, 19].

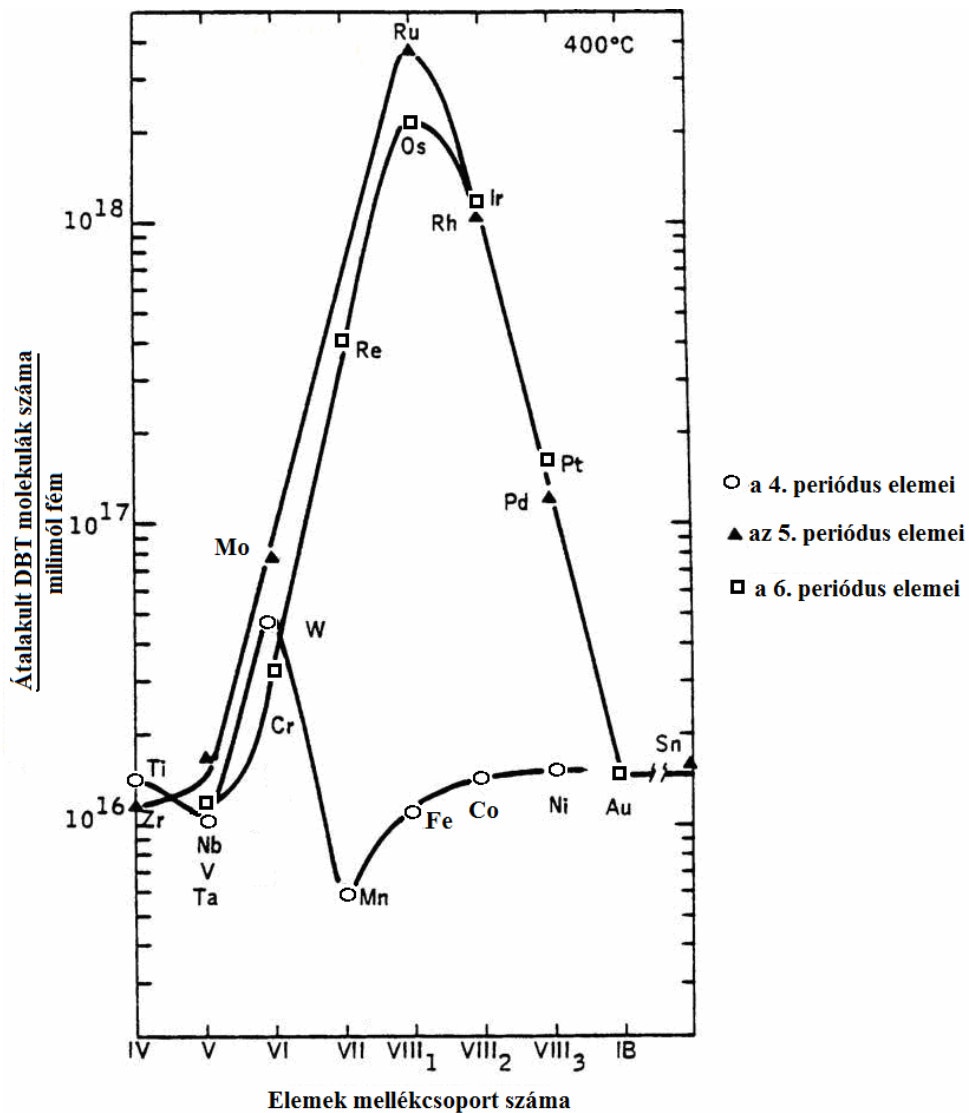
A kén katalitikus szerepének kidolgozásában és alkalmazásában úttörő munkát végzett [20] a Budapesti Műszaki Egyetem és a Veszprémi Vegyipari Egyetem nagyhírű professzora, Varga József, aki 1928-ban a tatai szén cseppfolyósításának kísérletei során felfedezte, hogy az előző feltételezésekkel szemben, a kőszenek, kátrányok és kőolajok hidrogénezése alkalmával felszabaduló kénhidrogén nem csökkenti, hanem ellenkezőleg, előnyösen előmozdítja a katalizátor hatékonyságát. Ezt az ún. „kénhidrogén-effektust” nevezte el a szakirodalom Varga-effektusnak [21], miután az általa kifejlesztett eljárást hazai és külföldi szakfolyóiratban ismertette „Eocénszén hidrogénezése” [22] és „Über die Druckhydrierung einer Eozän-Braunkohle” [23] címmel.

1933-ban jelent meg az első tanulmány, amelyben Co+Mo összetételű katalizátort alkalmaztak tiofén tartalmú benzol kéntelenítésére [24]. Tíz évre rá jelent meg az első tanulmány CoMo-szulfid katalizátorok ipari alkalmazásáról [25].

A XX. század katalízis elméletének egyik alapvető kérdése volt a katalizátor szerkezete és a katalitikus aktivitása (ebben az esetben a kén-eltávolító aktivitás) közötti kapcsolat. Timo S. Smit és K. H. Johnson [26] két alapvető kérdéskört határozott meg a HDS katalizátorok aktivitásával kapcsolatban. Az első annak megértése, hogy miért aktívabbak más fémeknél bizonyos egyfémes katalizátorok (periodikus hatás), második egyes fémek promótor hatásának, azaz annak vizsgálata, hogy bizonyos szulfidok keverékei miért aktívabbak a HDS reakcióban, mint egyfémes katalizátorként (promótor hatás).

2.3.1. Periodikus hatás

Általánosan elfogadott [27], hogy a katalitikus aktivitást két tényező: a) az aktív helyek száma valamint, b) a katalizátor és a reakció során átalakuló molekuláknak a katalizátorral kapcsolatba lépő atomjai között fellépő kölcsönhatás erőssége határozza meg.



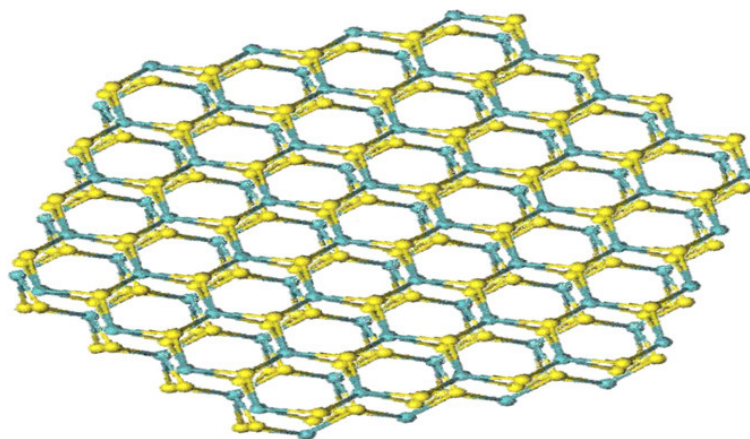
2.3.1. ábra Az átmeneti fémek kéneltávolító hatékonysága a periódusos rendszerben elfoglalt helyük függvényében [31]

Benard J. és munkatársai azt feltételezték [29], hogy a szulfidok képződésének hője arányos a kén katalizátor felülethez kötődésének, kemisorpciójának hőeffektusával. Ennek alapján számították a fém-szén kötés erősségét a fém-szulfid képződés entalpiájából. Így a legnagyobb kéneltelenítő aktivitás 120-230 kJ/mól közti értékeknél mutatkozott. Az

eredmények egybeesnek a Sabatier elvvel, mely szerint a túl nagy adszorpciós hővel adszorbeálódó kén túl erősen kötődik, ezáltal mérgezi a katalizátor aktív helyeit, míg a túl kis adszorpciós hő esetén a C - S kötés nem gyengül meg olyan mértékben, amely szükséges a reakció végbemeneteléhez. Az elmélet alapja a fém-szulfid képződésének hője és a HDS aktivitás közötti összefüggés, így ez az elgondolás megfelel annak az elképzelésnek is, hogy a kéntelenítés során a katalitikusan aktív felületi helyek tulajdonképpen a fém-szulfid rácsban keletkező anion vakanciák vagy a fém koordinációsan telítetlen helyei (coordinatively unsaturated sites, CUS) [30].

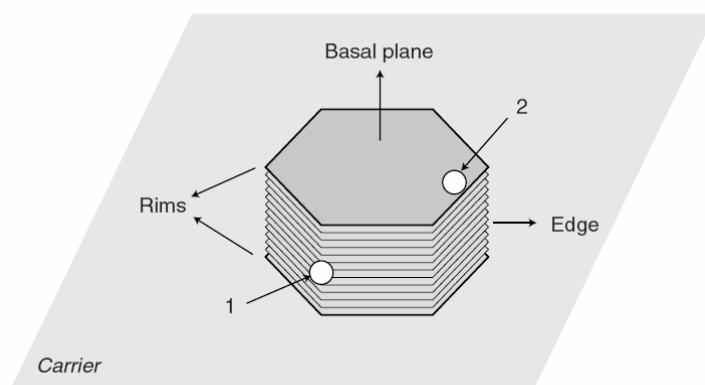
Topsøe és munkatársai [32] pontosították az „optimális képződéshő” alapuló modellt, hiszen a MnS képződéshője 214 kJ/mól, a „kedvező” tartományba esik, viszont a 2.3.1. ábrán jól látható, hogy a mangán-szulfidnak a legkisebb a kéntelenítő aktivitása. H. Topsøe és társai szerint a kéntelenítő aktivitás és a fém-szulfidban számított fém – kén közötti kötési energia, nem pedig a fém-szulfid képződéshője között található szoros összefüggés [33]. Ez a megközelítés azt mutatta, hogy azoknak a rendszereknek legnagyobb a kéntelenítő aktivitása, amelyekben legkisebb a kötési energia. Ez a modell egybeesik azzal az elmélettel, hogy a teljesen koordinált szulfidkatalizátorok nem képesek a kéntartalmú vegyületeket adszorbeálni, és így telítetlen helyek vagy S-vakanciák (felületi kén-hiány helyek) szükségesek ahhoz, hogy a szulfidok katalitikus hatást fejtsenek ki.

A nem promóveált MoS₂ réteges hexagonális szerkezetben kristályosodik, amelyben a Mo atomok hatos koordinációjú trigonális prizmában helyezkednek el (2.3.2. ábra).



2.3.2. ábra. A MoS₂ kristály szerkezete [34]

Az ún. rim-edge (szegély-él) modell [35] írja le a MoS₂ esetén a katalizátor szerkezete és kéntelenítő aktivitása közötti összefüggést, amely szerint a katalizátor felületi aktivitásában az éleken és csúcsokon elhelyezkedő atomoknak kitüntetett szerepük van.



2.3.3. ábra A „rim-edge modell” sematikus ábrája [35]. A fehér körök a tíoén lehetséges adszorpciós helyeit mutatják MoS₂ kristályon, (1) él (edge), (2) lap (basal plane).

A „rim-edge modell” szerint a közvetlen kénccsere elsősorban a MoS₂ kristályok él (edge) helyein játszódik le, míg a perem vagy szegély (rim) helyek a kéntartalmú vegyületek közvetlen kéntelenítése mellett azok hidrogénezésének a helyszínei. Az alaprétegek (basal planes) pedig katalitikusan inaktívak a kéntelenítő reakciókban.

2.3.2 Promótor hatás

A promótor, az általános megfogalmazás alapján, olyan anyag, amelyet az alap katalizátorhoz képest kis mennyiségben (<10%) adnak a katalizátorhoz; egymagában kis aktivitású, vagy inaktív, de az adott reakcióban fokozza az aktív komponens aktivitását, stabilitását, vagy szelektivitását. Általában jellemző, hogy van olyan optimális promótor mennyiség, amelyknél a kedvező sajátságoknak maximuma van.[36]

Napjainkban kéntelenítésre jellemzően kobalttal vagy nikkellel promóveált, hordozós molibdén- vagy volfrám-szulfid katalizátorokat alkalmaznak. A promótor alkalmazásával a kéntelenítés reakciósebességi állandója jelentősen megnő, a promóveálatlan katalizátorokhoz képest, ezért a promóveálatlan katalizátorok ipari alkalmazása nem jelentős. A promóveált katalizátorok szerkezetére és a promótorok szerepének meghatározására számos modell született.

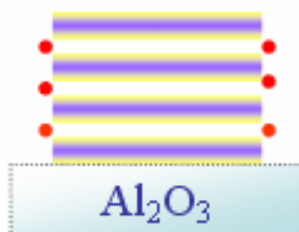
A **monoréteg modell** volt az első, amellyel a promóveált Mo/Al₂O₃ katalizátorok szerkezetét leírták [37]. A kalcinált katalizátoron a molibdén atomok lényegében monoréteges fedettségben kötődnek oxigén hidakon keresztül az Al₂O₃ hordozóhoz. A kobalt ionokat a

hordozó felületén, az Al^{3+} helyére beépült ionokként képzelték el, a promótor hatásukat pedig az MoO_x monoréteg stabilizálásának tulajdonították. Ezt a modellt Massoth finomította [38]; szerinte a molibdénhez kapcsolódó két felületi oxigén $\text{O} \rightarrow \text{S}$ cseréje során a megnövekvő sztérikus hatás következtében, az oxigén helyett egy S és egy S-H csoport kötődik a molibdénhez. A felületi S-H csoportok képződését a moszkvai iskola is megerősítette, ők a kénizotóp cserét a két szomszédos S-H csoport kölcsönhatásával magyarázták [39].

A hidrogén szerepe – az elmélet szerint – a katalizátor Mo tartalmának redukciója Mo^{3+} -ra, illetve Mo^{2+} -ra az S^{2-} -ionok eltávolításával, és az így létrejövő anion hiányhelyek (CUS) azok a katalitikusan aktív helyek, amelyeken HDS lejártszódik [40].

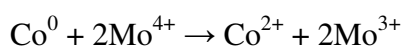
Az **interkalációs (beépülési) modellt** eredetileg hordozómentes Ni-W szulfid esetére dolgozta ki Voorhoeve és Stuver [41]. Feltételezték, hogy a szulfidált katalizátor felületén WS_2 rétegek helyezkednek el. A WS_2 szerkezet olyan lemezekből áll, amelyek közepén egy réteg Mo (W) atomot szendvicsszerűen (alul és felül) két hexagonális, szoros illeszkedésű kénatom réteg vesz közre. A Co (Ni) atomok a lemezek között helyezkednek el oktaéderez interkalációs pozícióban.

Később Farragher és Cossee [42] kimutatták, hogy a Co (Ni) atomok beépülése a MoS_2 (WS_2) rétegek közé energetikai szempontból kedvezőtlen, ezért feltételezték, hogy a promótor atomok csak a rétegek éleit dekorálják. Ezért is nevezik modelljüket a **pszeudo-interkalációs, vagy dekorációs modellnek**.



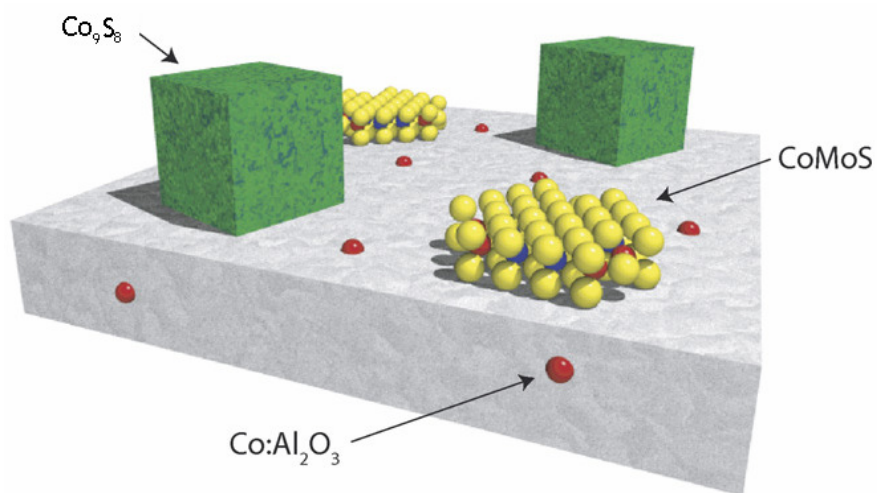
2.3.4. ábra Pszeudo-interkalációs vagy dekorációs modell

A promótor hatást felületi átrendeződésnek tulajdonították, amelynek során a Co (Ni) atomok egy redox reakcióban Mo^{3+} ionokat hoznak létre:



A modell feltételezi, hogy csak az éleken játszódik le interkaláció, ezért a Co-felvétel csak kis értékű Co/(Co+Mo) arányt mutat, viszont a promótor mennyiségének növelésével a HDS aktivitás egy adott Co/Mo arányig növekszik, ezt követően a növekedés csekély, vagy egyáltalán nem érzékelhető, sőt esetenként visszaesés is tapasztalható. A maximális katalitikus aktivitás általában 0,3-1,0 promótor-atom/Mo atomarány között mutatkozik [43]. Ez az ellentmondás úgy hidalható át, ha feltételezzük, hogy a MoS₂ (WS₂) nagyon kis kristályok formájában van jelen.

A jelenleg általánosan elfogadott a „**Co-Mo-S**” (Ni-Mo-S, Co-W-S, Ni-W-S) **modell**, amely szorosan kapcsolódik a pszeudo-interkalációs modellhez, Topsøe és mtsai [44, 45] nevéhez fűződik. A modell szerint létezik egy speciális „Co-Mo-S” fázis, atomosan diszpergált Co az MoS₂ élein, amely döntő részben felelős a katalizátor HDS aktivitásáért. A Co-Mo-S különböző szerkezetű MoS₂ éleken lévő változatos kobalt koncentrációjú helyek gyűjteménye.



2.3.5. ábra A CoMo katalizátor felülete a Co-Mo-S modell alapján[46, 47].

Az ábrán feltüntetett képletek jelentése:

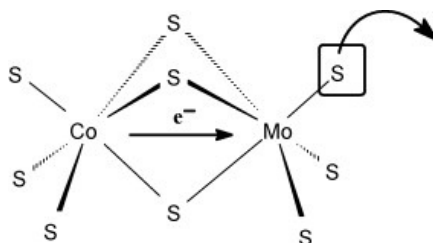
Co-Mo-S: A promótor atom (Co, Ni) a molibdénrel úgynevezett Co-Mo-S fázist alkot, kobalt-molibdén-szulfid kristályszerkezetet képez.

Co₉S₈: A promótor atomok másik része Co₉S₈ fázisban (nikkel promótor esetén Ni₃S₂, NiS) van a hordozó felületén. Ez a fázis a deaktiválódás során alakul ki, amikor a katalizátor szerkezete nagymértékben szinterelődik és a

fázisok szegregálódnak, végül Co_9S_8 (Ni_3S_2 , NiS) és nagyméretű MoS_2 kristályok jönnek létre.

Co:Al₂O₃: A promótor atomok egy kisebb része az Al_2O_3 hordozó felső rétegébe épül be. Az promótorok alumínium-oxidba beépülésének mennyisége függ a kalcinálás és a reakció hőmérsékletétől.

A Co-Mo-S szerkezet katalitikus kéntelenítő aktivitása lényegesen nagyobb, mint a Co_9S_8 fázisé [48]. A Co-Mo-S szerkezetnek, az elmélet alapján, két változata van. Katalitikusan kevésbé aktív az I-es típus, amely akkor jön létre, ha a MoS_2 közelítőleg monoréteget képez az alumínium-oxid felületén. A Mo és Co (Ni) kevesebb kénatomhoz koordinálódik, az MoS_2 diszperziós foka nagyobb és Mo-O-Al hidakon keresztül kapcsolódik a hordozóhoz. A katalitikusan aktívabb Co-Mo-S II. típus esetén, a MoS_2 több rétegű kristályt alkot. A II típusú szerkezetben a fématomok S koordinációs száma nagyobb, a MoS_2 kevésbé diszperz, több rétegből áll és már nem kapcsolódik a hordozóhoz [44, 45]. A szinergikus hatást (a CoMo szulfidoknak az egyes fém-szulfidok egyedi aktivitásának összegét meghaladó aktivitását) a Co (ill. Ni) \rightarrow Mo elektron transzfernek tulajdonítják (2.3.6. ábra), ez az elektron átadás erős kölcsönhatást tételez fel az Mo és Co (Ni) atomok között [49].



2.3.6. Ábra A Co (Ni) szinergikus hatása MoS_2 alapú katalizátoron HDS reakcióban [49]

Transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) mérések szerint a katalizátor működése során az aktív fázis folyamatosan átalakul: a nagyon kis klasszterekből álló Co-Mo-S-I fázis tovább szulfidálódik, elválik a hordozótól, mobilissá válik és lassan Co-Mo-S-II fázissá alakul, majd a folyamat előrehaladtával a katalizátor szerkezete nagymértékben szinterelődött állapotba kerül, a fázisok szegregálódnak, végül Co_9S_8 (Ni_3S_2 , NiS) és nagyméretű MoS_2 kristályok jönnek létre [50].

A **távírányítású** vagy **kontakt szinergizmus modell**, [51-53] az előbb említett két különálló fázis [MoS_2 és Co_9S_8 (vagy Ni_3S_2 és NiS)] közötti hidrogén spillover-nek (H felületi vándorlás a Co (Ni) szulfidtól az MoS_2 irányába) tulajdonítja a nagy katalitikus aktivitást. A modell mellett szól, hogy a reakció körülményei között az említett szulfidok termodinamikailag stabilis fázist képeznek, és éppen emiatt szegregálódnak a kevert fázisok a reakció során [54].

2.3.3. Katalizátorhordozók

Az katalizátor hordozók tulajdonságai (a hordozó szerkezete, felületének nagysága, felületi savassága, a hordozó és az aktív fázis közötti kölcsönhatás) jelentősen mértékben befolyásolják a katalitikus aktivitást, ezért érdemes áttekinteni röviden, hogy milyen anyagokat alkalmaznak napjainkban katalizátor hordozóként.

Alumínium-oxid: a hagyományos Co(Ni) és Mo(W) tartalmú katalizátorok hordozója leggyakrabban a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ennek oka, a viszonylag nagy fajlagos felülete ($150\text{-}250\text{ m}^2/\text{g}$) és a fizikai-mechanikai stabilitása, amelynek köszönhetően a katalizátor jól regenerálható. Az Al_2O_3 alkalmazása mellett szól a többi hordozóhoz képest a kedvezőbb ára is.

Alumínium-oxid hordozók mellett elterjedt a **szilícium tartalmú hordozók** finomítói alkalmazása, mint például a szilícium-oxid [55], amorf szilícium-dioxid-alumínium-oxid(ASA) [56], valamint különböző típusú zeolitok [57] használata.

Egyéb fénoxidok [58-60]: Széleskörűen vizsgálják egyéb fénoxidok alkalmazásának lehetőségét Co-Mo vagy Ni-Mo katalizátorok önálló hordozójaként vagy elegyben alumínium-oxiddal. Példaként említhető: $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [61, 62], $\text{CrO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [63], $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [64], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}_{(x)}$ [65], és $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ [66, 67].

Aktív szén: az aktív szén hordozó használata esetén a Co-Mo, Ni-Mo katalizátor rendszereknek a katalizátortömeghez viszonyított HDS aktivitása általában ugyan nagyobb, mint a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hordozós mintáké, azonban nem terjedt el a használatuk, a hidrogénező finomító iparban kis mechanikus szilárdságuk, valamint az oxigénes regenerálás során szenvedett károsodásuk miatt. [68-69]. Az utóbbi időben kutatások folynak az aktív szén és az alumínium oxid kedvező tulajdonságainak ötvözésére. E célból az alumínium-oxidot aktív szén bevonattal látják el, és erre viszik fel az átmeneti-fém oxidokat. [70].

2.3.4. Nemesfém tartalmú katalizátorok

A nemesfémek kéntelenítő tulajdonságait is széles körben vizsgálták [71, 72]. A legnagyobb jelentőséget a ruténium-szulfidnak tulajdonítják, amelyet hordozó nélkül, illetve hordozón is vizsgáltak [73, 74]. A ruténium kiemelkedő kéntelenítő aktivitását jól mutatja a 2.3.1 ábra is. A ruténiumon kívül a hordozóra felvitt arany-, rénum-, ródiom-, irídium-, palládium- és platina-katalizátorokat kéntelenítő aktivitását vizsgálták. A két nemesfém-tartalmazó katalizátor közül a Pt-Pd [75] és Au-Pd rendszereket vizsgálták [76]. A nemesfém-katalizátorok azonban az alapanyag kéntartalmának csökkentését igénylik, így elsősorban kétlépéses eljárások második lépésének reaktorában alkalmazhatók előnyösen [56].

2.3.5. A katalizátorok előállítása

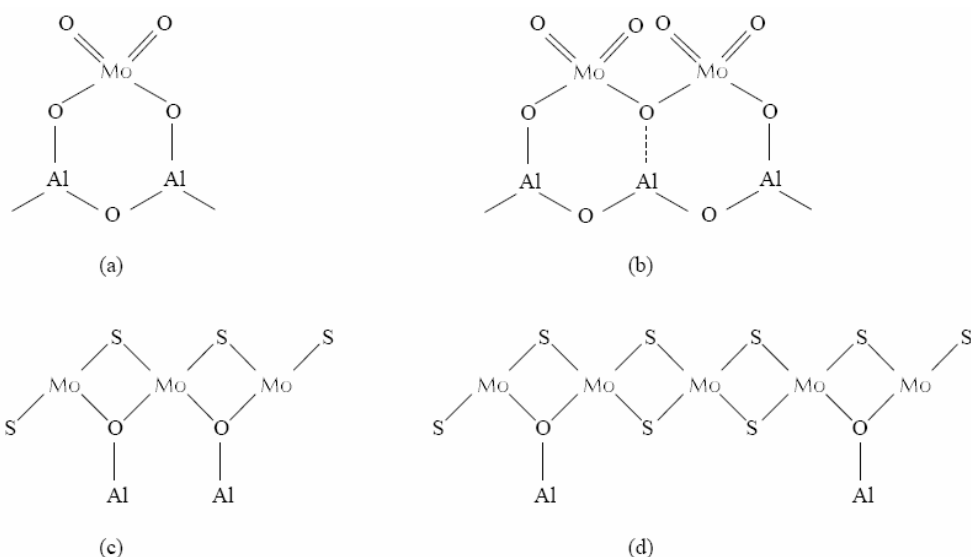
Közismert tény, hogy a katalizátorok készítésének módja messzemenően befolyásolja tulajdonságaikat (aktivitás, élettartam). Az iparilag használt katalizátorokat oxid formában állítják elő, mert normál légköri körülmények között kalcinált formában a legstabilabbak. [77]. A finomító hidrogénezésnél a hordozó impregnálásával előállított katalizátorokat használnak általánosan [78], ám egyéb katalizátor előállítási módok is ismertek. Ilyen módszer például a **folyadékfázisú vagy szilárdfázisú ioncsere** [80], a **szol-gél módszer**[81], valamint napjainkban a katalizátor készítés legújabb módszere, a **szerves mátrix hevítés** (OMXC- organic matrix combustion) [82]. Ez az eljárás az aktív komponensek jobb eloszlását eredményezi a hordozó felületén, mint a hagyományos eljárások.

Hamid A. Al-Megren [83] három különböző eljárással készített (mechanikusan kevert elegyből (MECH), impregnálással (IMPR) és OMXC módszerrel), azonos összetételű, alumínium-oxid hordozós Ni/Mo (atomarány 0.43) katalizátorokat hasonlított össze. Tiofén HDS reakcióban az új eljárással készített katalizátor sokkal aktívabbnak bizonyult versenytársainál. (Konverzió $\mu\text{mol (g min)}$; MECH 26.05, IMPR: 58.16, OMXC 73.80)

2.3.6. A katalizátorok szulfidálása

Mint azt az előző fejezet elején említettem, a katalizátorokat oxid formában állítják elő. Aktiválásukat általában közvetlenül az alkalmazásuk előtt in-situ végzik. A szűkebb értelemben vett aktiválást a szulfidálás - esetlegesen a szulfidálást megelőző redukálás - jelenti. A szulfidálás alkalmával a kalcinált fém-oxid katalizátor szulfidált állapotba kerül. Az aktiválás folyamatát befolyásolja a szulfidáló elegy összetétele (pl.: $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$, $\text{Ar}/\text{H}_2\text{S}$, H_2/CS_2), a szulfidálás során alkalmazott kéntartalmú molekula parciális nyomása, a felfűtési sebesség és a szulfidálás hőmérséklete. A kialakult katalizátor szerkezetére az is hatással van, hogy szulfidálás előtt történt-e előkezelés inert gázban (pl. argonban) vagy hidrogénben [86]. A szulfidálás előtti hidrogénes előkezelés (előredukálás) a katalizátor későbbi szulfidálódásának mértékét csökkenti. A normál szulfidáló gázelegyen ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$) kívül a szulfidálás magával a reakció eleggyel (pl. $\text{H}_2/\text{tiofén}$) is történhet.

A szulfidálás mechanizmusa a hidrogénes redukció mellett kén – oxigén kicserélődési reakció [87]. A folyamat mechanizmusát szerkezeti szempontból a következő 2.3.7. ábra mutatja be.



2.3.7. ábra. Tetraédes Mo⁶⁺ monomer (a) és dimer (b) szerkezete, valamint MoS₂ lap erős (c) és gyengébb (d) kötődése Mo–O–Al hidakkal az Al₂O₃ hordozó felületéhez.[88]

A kezdeti ilyen irányú kutatások a szulfidálás mértékének meghatározására irányultak [89, 90]. Napjainkban elfogadott, hogy a megfelelő szulfidálási körülmények között a katalizátor szinte teljes mértékben szulfidálódik, és a molibdén-oxid MoS₂-vé alakul [91-93].

2.4. A hidrogén adszorpció mechanizmusa a katalizátor felületén

Chianelli és munkatársai megállapították [94], hogy hordozómentes molibdén-szulfidon a hidrogén molekula disszociációja a MoS₂ kristály élein játszódik le, a kristály felületén S-H kötés alakul ki, amíg az egész réteget szulfhidril csoport nem borítja [95], bár ezek a felületi –SH csoportok nem nevezhetők kémiaiilag stabilnak [96]. Massoth, alumínium-oxid hordozóra felvitt molibdén-oxid 673 K hőmérsékleten végzett szulfidálása, majd hidrogénes kezelése után azt állapította meg [38], hogy a katalizátor felületét Mo-SH csoportok borítják. Maximális mértékű hidrogén adszorpció esetében a molibdén-hidrogén arány közel 1:1. A CoMo/Al₂O₃ katalizátorral végzett hidrogén adszorpció vizsgálatok eredményei azt mutatják [105], hogy az adszorbeálódni képes hidrogén mennyisége megegyezik a promótor nélküli Mo/Al₂O₃ katalizátor, esetében mért értékkel, a promótor csupán az adszorpció sebességét növeli meg.

A szulfidált katalizátor felületen lévő S-H kötések többet is vizsgálták hőmérséklet-programozott deszorpció (TPD) segítségével [98-100]. E vizsgálatok eredményeként

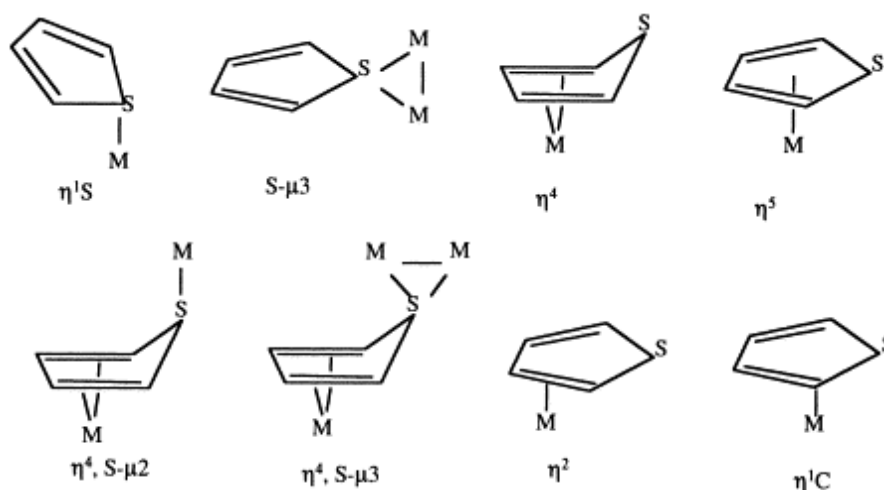
megállapítható, hogy a hidrogén deszorpciója bizonyos hőmérsékleteknél mutat kiemelkedő értéket (deszorptogram maximum), ami bizonyítja az adszorptívumok többféle kötődését: legalacsonyabb hőmérsékleten a molekulárisan adszorbeálódott hidrogén, a magasabb hőmérsékleten a disszociatívén adszorbeálódott hidrogénből képződő H_2 molekulák deszorbeálódnak. Az alumínium-oxid hordozós mintákon a deszorpció valamivel magasabb hőmérsékleten következett be, mint a hordozó nélküli minták esetén [97, 101,102].

Yerofeyev és Kaletchits szulfidált $CoMo/Al_2O_3$ katalizátorokon 298, 373, 473, 573 K hőmérsékleten adszorbeált hidrogén hőmérséklet programozott deszorpcióját vizsgálták [101] 873 K hőmérsékletig. A 298 és 373 K hőmérsékleten végbemenő adszorpció után, a deszorptogrammon a 443 és 873 K középpontú csúcsok mennyisége növekedett, a 473 és 573 K hőmérsékleten lejátszódó hidrogén adszorpció után pedig a 443 és 773 K középpontú csúcsoknál tapasztaltak növekedést. A szerzők megállapították, hogy a 443 K hőmérsékletnél a molekulárisan adszorbeálódott hidrogén deszorpciója következik be, magasabb hőmérsékleten a disszociatívén adszorbeálódott hidrogén deszorbeálódik. A Glasgow-i csoport, Hoodless és munkatársai kobalttal promóveált hordozómentes MoS_2 -ot vizsgáltak [102]. Az általuk felvett deszorptogrammon is három csúcs, jelent meg 350, 500, és 750 K hőmérsékleteken. Az első csúcs esetén ők is a molekuláris hidrogén adszorpciót állapították meg, a második csúcs - amely méréseik során a legnagyobbak adódott - szerintük a kristálylapon lévő S-H képződményektől származik, míg a harmadik viszonylag kis csúcs mutatja az éleken elhelyezkedő hidrogén deszorpcióját. A 750 K-es csúcs területe a Co tartalom növekedésével arányosan növekedett, míg a többi csúcs mérete változatlan maradt. A molibdén nélküli Co_9S_8 -on végzett vizsgálatok során szintén 750 K hőmérsékletnél mérték a hidrogén deszorpcióját.

Ozimek és Radomyski termékanalízis vizsgálataik [103] során arra a megállapításra jutottak, hogy a tiofén különböző aktív helyeken adszorbeálódik és reakcióba lép a gázfázisú - a felületen nem adszorbeálódott - hidrogénnel lép reakcióba. Ezzel részben összhangban van az a megállapítás [104], amely szerint a hidrogén ugyan képes adszorbeálódni a katalizátor felületén, de nem biztos, hogy ez a felületi hidrogén részt is vesz a HDS folyamatában. A 2.4. pontban leírt adatok azt mutatják, hogy a hidrogén különböző módon adszorbeálódhat a katalizátor összetételétől és a mérés körülményeitől függően.

2.5. Tiofén adszorpciója a szulfid katalizátorokon

Az adszorpció létrejöhet a kénatom hiányhelyen [105], vagy a kénatomon [106]. A tiofén kapcsolódhat az Mo helyekhez [105], vagy a Ni (Co) helyekhez [107]. A tiofén koordinációs geometriájának különböző változatait mutatja a 2.5.1. ábra.



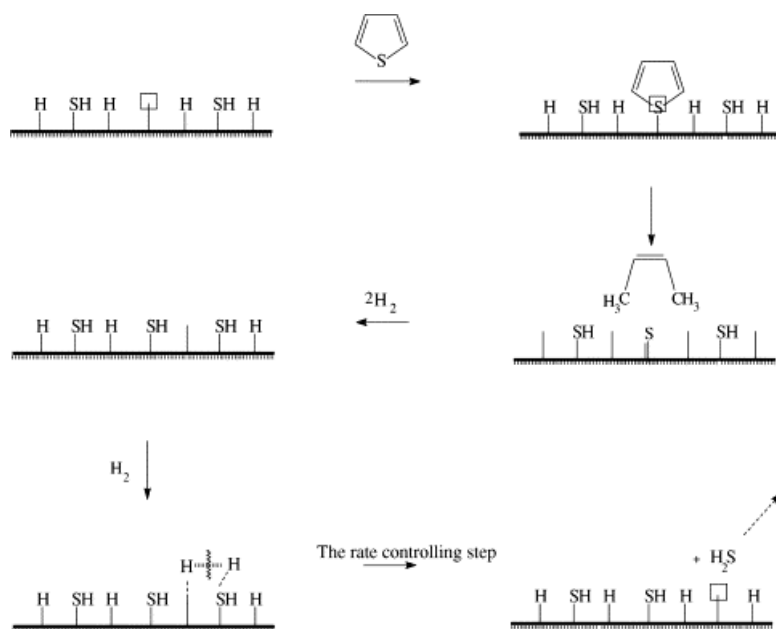
2.5.1. ábra A tiofén adszorpció koordinációs geometriájának lehetséges konfigurációi fémorganikus komplexekben. [108]

A tiofén egy pontos adszorpciója útján lejátszódó mechanizmust mutatott be Lipsh és Shuit [109], melynek során a tiofén a kénen keresztül kapcsolódik a katalizátor kénhiányos helyére.

Egy pontos adszorpció alapján azonban a többi reakcióút, a gyűrű hidrogénezett termékeinek keletkezése nem volt magyarázható, ezért más szerzők több pontos adszorpciót feltételeztek [110], melynek során a C=C kötés és a kén hiányhely, valamint a tiofén S atomja és a felületi S lépnek kölcsönhatásba. Ez Harris és Chianelli [111] megállapításához hasonló elgondolás, amely szerint a gyűrű aromás jellegéből adódóan, π -kölcsönhatás is fellép a tiofén gyűrű és a katalizátor között.

Az előzőek alapján megállapítható, hogy a tiofén az aktív helyhez kapcsolódhat a kénatomon keresztül, tehát a katalizátor felületére merőlegesen, vagy az aromás gyűrű π -elektronjain keresztül a felülettel párhuzamosan [112]. DFT (Density Functional Theory) számítások kimutatták [113], hogy redukzív körülmények között, mint amilyenek a hidrogénező kéntelenítés körülményei, a MoS₂ stabil kénélein a η^1S adszorpció koordináció

a legjellemzőbb a tiofén adszorpcióra, és ehhez az adszorpcióhoz nem szükséges kénhiányhelyek jelenléte. Az ilyen típusú adszorpció valószínűsége a kéntartalmú molekula méretének növekedésével csökken és a dibenzotiofén (DBT), és dimetil-dibenzotiofén (DMDBT) már nem képes adszorbeálódni ilyen helyekre $\eta^1\text{S}$ koordináció-útján [114].

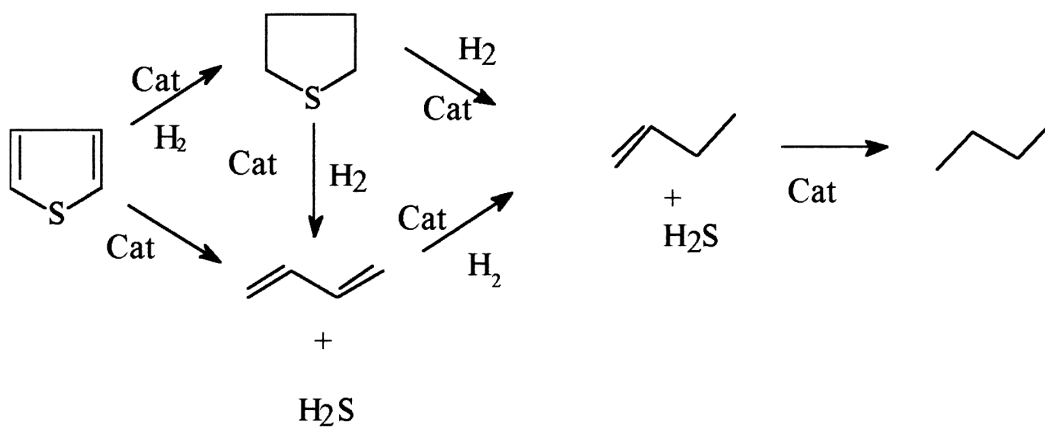


2.5.2. ábra Lipsh és Shuit féle egyponyos adszorpció [109]

2.6. A hidrogénező kéntelenítés folyamata

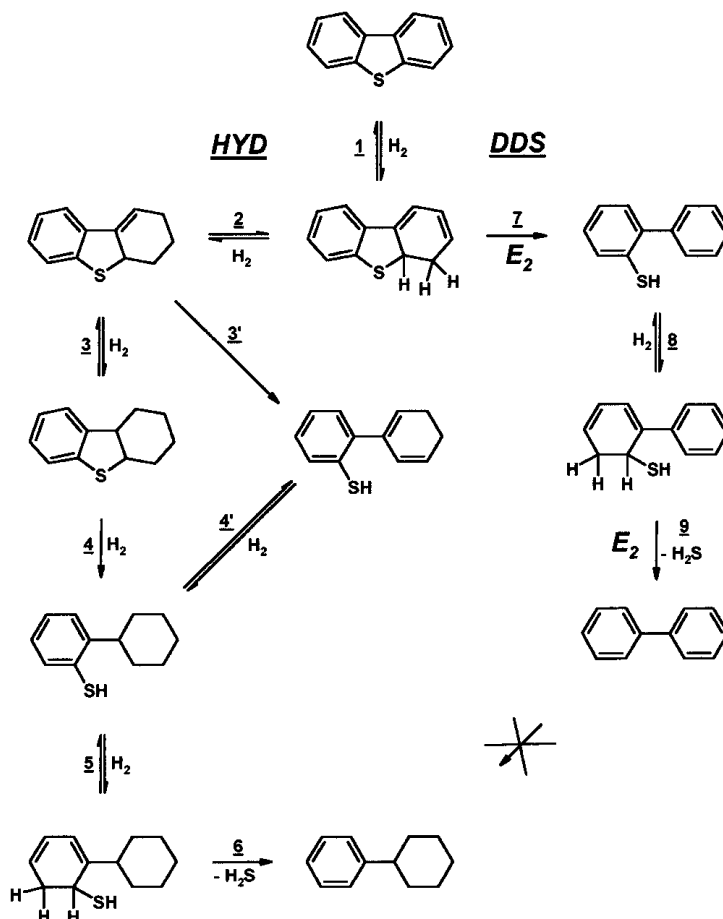
Heterogén katalitikus hidrogénező kéntelenítés során, katalizátor felületen, szén–kén kötések felhasadása, hidrogén jelenlétében szénhidrogéneket és kénhidrogént eredményez.

A kén eltávolítása a kéntartalmú vegyületekből két párhuzamos reakcióúton játszódhat le (2.6.1.ábra). Az egyik út a közvetlen kéntelenítés (DDS), melynek során az első lépésben a tiofénből 1,3 butadién és kénhidrogén képződik, a másik reakcióút (HYD) első lépése a tiofén gyűrű hidrogénezése, amit az így képződött tetrahidrotiofén (THT) kéntelenítése követ [115]:



2.6.1. ábra Tiofén HDS reakció utak (DDS, HYD) [78]

A nagyobb molekulák kéntelenítése, például dibenzotiofén (DBT) átalakulása szintén két párhuzamos reakcióúton (2.6.2. ábra) megy végbe.



2.6.2. ábra A dibenzotiofén kéntelenítés reakcióútjai [116]

Az egyik úton a kénatom eltávolítása közvetlenül játszódik, a C – S kötés felhasadása közben a fenil gyűrűk nem hidrogéneződnek (közvetlen kéntelenítés - DDS), a másik úton a

dibenzotiofén először egy hidrogénezett közttermékké (tetra- vagy hexahidro-dibenzotiofén) alakul, és e köztitermékből hasad ki a kénatom (HYD).

A két reakcióút egymáshoz viszonyított aránya a keletkező termékekben lévő bifenil és ciklohexil-benzol mennyiségének aránya alapján becsülhető meg. E két komponens egymáshoz viszonyított arányát a reakciókörülmények mellett, az alkalmazott katalizátor típusa is nagymértékben befolyásolja.

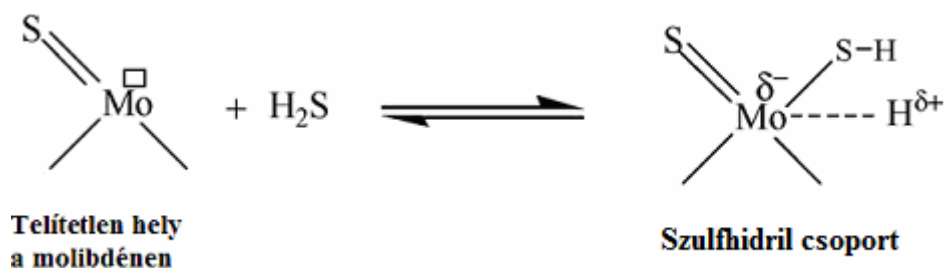
Amint a 2.1.1. ábrán is jól látható, hogy a kéntartalmú vegyületek reaktivitását a szubsztituensek elhelyezkedése is befolyásolja, a metil szubsztituensek közeledésével a C – S kötéshez jelentősen csökken a dimetil-dibenzotiofén reaktivitása. A 4,6-dimetil-dibenzotiofén esetén a közvetlen kéntelenítés aránya kisebb, mert a merev dibenzotiofén váz 4-es és 6-os szénatomján elhelyezkedő metil csoportok sztérikusan gátolják a molekulában lévő kén atom kapcsolódását a katalizátor felületéhez. A hat szénatomos gyűrűk telítetlen kötéseinek hidrogénezése után a molekula képes csavarodni, miközben a kénatom érintkezhet a felülettel.

2.6.1. A katalitikus kéntelenítés folyamatát gátló tényezők

Amint az előzőekben bemutatásra került, a HDS két különböző reakcióúton megy végbe. Az egyik esetben a C-S kötések fölhasadása az első lépés, tehát közvetlen módon következik be a kéntelenítés (DDS), a másik esetben pedig az aromás gyűrű hidrogénezése az első lépés, és ezt követi a kén eltávolítása a molekulából a második lépésben (HYD). A különböző inhibitor anyagok (H_2S , nitrogén tartalmú szerves vegyületek, aromás vegyületek) mérgező hatása – amint azt számos tanulmány megállapította [116-128] - eltérő a két kéntelenítési reakció út esetében. Ezért a különböző inhibitor vegyületek kéntelenítési folyamatokra gyakorolt hatásának megértése alapvető fontosságú. Jelen dolgozat szempontjából a kénhidrogén gátló hatásának van kitüntetett szerepe, ezért a kénhidrogén szerepét a kéntelenítési folyamatokra részletesen bemutatom az alábbiakban.

2.6.1.1. A kénhidrogén hatása a kéntelenítés folyamatára

A kénhidrogén – mint láttuk – a kéntelenítési folyamat során a kéntartalmú szénhidrogénekből képződik. A kénhidrogén a HDS folyamat egyik terméke, így jelenléte elkerülhetetlen. A kéntelenítést gátló hatása mellett kimutatták, hogy kis parciális nyomás mellett jó hatást gyakorol a folyamatra a katalizátorok szulfidált állapotának fenntartása által. A kénhidrogén viszonylag nagy mennyiségben képződik a folyamat során, így várható, hogy a koordinatíven telítetlen helyek (CUS, kén-hiányhelyek), a kénhidrogén felületi adszorpciója következtében telített helyekké alakulnak (Szulfhidril, -SH) [129, 130], ezáltal csökken a felületen elérhető CUS helyek száma. Így a szulfid katalizátorok két különböző felületi hellyel rendelkeznek (CUS, -SH) amelyek erősíthetik egymás hidrogénező hatását, hiszen az -SH csoportnak, mint felületi Brönsted-savas helynek jellemző krakkoló tulajdonsága van. Ugyanakkor a szulfhidril csoport savas jellege függ a H^+ elektronaffinitásától és a fém-kén kötés erősségétől [131] Ha erős a fém-kén kötés, akkor Brönsted-savas hely, ha viszont a kötés gyenge a katalizátor-fém és a kén között, akkor a csoport nukleofil központként viselkedhet. [132, 133]

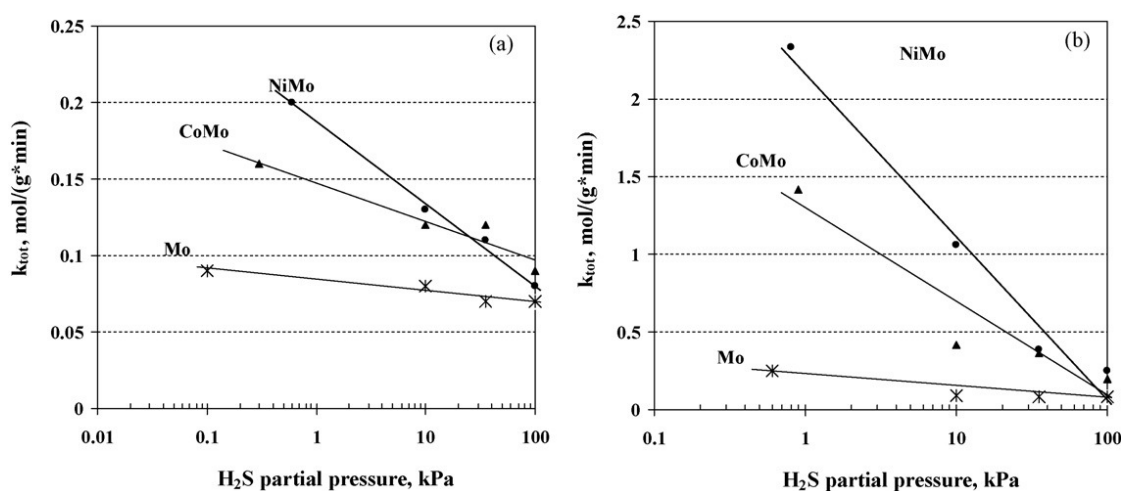


2.6.3. ábra H_2S adszorpciója a koordinatíven telítetlen centrumon (CUS). [149]

A H_2S gátló hatását a DBT és sztérikusan gátolt DBTs (Pl. 4,6-DMDBT) kéntelenítési folyamatának vizsgálatáról különböző típusú katalizátorokon számos tanulmányban számoltak be. Az általánosan jellemző eredmények és megállapítások a következők:

- A kénhidrogén, a DBT típusú molekulák konverziója során eltérő mértékben hat a kéntelenítő reakció két útjára. A kénhidrogén erősen gátolja a közvetlen kéntelenítő (DDS) reakciót, míg a HYD folyamat esetén ez az inhibitor hatás csak kismértékű. [116, 132, 134-137]

- A különböző típusú katalizátorok eltérő érzékenységek a H₂S mérgező hatásával szemben. A NiMo/Al₂O₃ katalizátorok érzékenyebbek a H₂S jelenlétére, mint a CoMo/Al₂O₃ összetételűek [118, 138-140].
- A kénhidrogén gátló hatása kevésbé érvényesül a sztérikusan gátolt DBT reakciója esetében, mint például a 4,6 DMDBT kéntelenítésének folyamatában [116, 136, 141-143].
- A kénhidrogén parciális nyomásának mértéke erősen befolyásolja a NiMo, CoMo katalizátorok HDS aktivitását. [142, 145]



2.6.4. ábra 4,6-DMDBT (a) és DBT konverzió sebességi állandójának változása a H₂S parciális nyomásának függvényében Al₂O₃ hordozós NiMo, CoMo és Mo katalizátorokon (T = 340 °C; P = 4.8 MPa). [118]

Több elméleti elgondolás is olvasható az irodalomban a fenti eredmények magyarázatára. Általánosan elterjedt vélekedés, hogy a H₂S ugyanazonokon az aktív centrumokon adszorbeálódik, mint a tiofén gyűrű kénje, így a kénhidrogén és a reaktáns között versengés lép fel [144, 145]. Továbbá a kénhidrogén, a H₂-hez hasonlóan disszociatíven adszorbeálódik a katalizátoron, aminek következtében H^{δ-}, H^{δ+} és SH^{δ-} képződik. A hidrogén, kénhidrogén jelenléte nélkül szintén disszociatíven adszorbeálódik, és H^{δ-}, H^{δ+} speciesek jönnek létre a felületen; ezek a speciesek pedig segítik a kénhidrogén disszociációját. Következésképpen az inhibitor hatás függ a kénhidrogén és a hidrogén parciális nyomásától is. Különböző szerzők [131, 145-148] azt az elgondolást, fogadják el, amely szerint a DDS helyek HYD helyekké alakulnak a kénhidrogén adszorpciója következtében. Kabe és munkatársai [136] szerint a kénhidrogén erősebben adszorbeálódik a DDS, mint a HYD centrumokon, ez magyarázza, hogy az inhibitor hatás jelentősebb a DBT konverzió esetén, mint a 4,6-DMDBT esetében. A DDS helyeken a tiofén gyűrű (DBT) a

kénatomon keresztül merőlegesen adszorbeálódik σ -kötés által [137, 148], míg a HYD helyeken a molekula a felülettel párhuzamosan π -kötés révén adszorbeálódik az aromás gyűrű [118, 137]. [149]

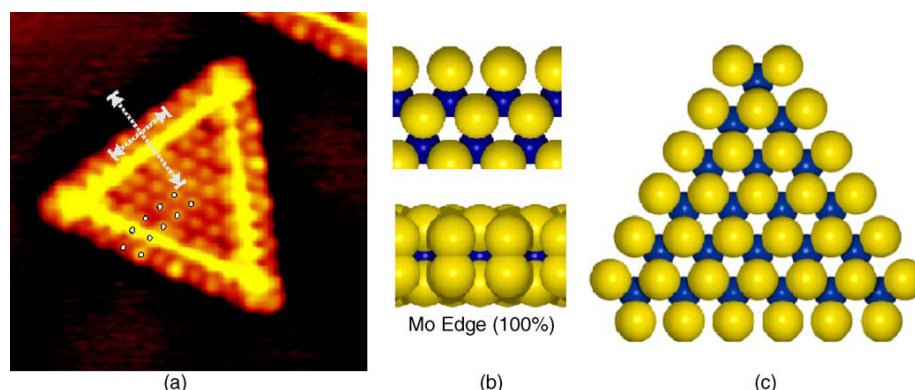
2.6.2. A HDS katalizátorok aktív centrumai (a katalitikusan aktív felületi helyek)

Amint a 2.3. fejezetben bemutattam, a hidrogénező kéntelenítés termékeinek összetétele alapján az az általános következtetés alakult ki, mely szerint a folyamat két különböző mechanizmus szerint játszódhat le (DDS, HYD). Ezt az elképzelést erősítette, hogy a különböző inhibitorok eltérő mértékben gátolják a két reakció utat. Ennek alapján Amberg és munkatársai [150 - 152] arra a következtetésre jutottak, hogy egy HDS katalizátor felületén legalább kétféle aktív hely határozható meg. Szerintük nagyobb mértékben elektrofil helyen játszódik le az olefin-hidrogénezés (HYD). E helyeknek lenne ugyan kismértékű kéntelenítő aktivitásuk is, azonban kénhidrogénnel, tiofénnel és piridinnel mérgeződnek. A kéntelenítő (HDS, DDS) helyeken a C – S kötések hasadnak fel, ezek a helyek csak erősebb bázisokkal mérgezhetőek. Más szerzők [109, 153]. a katalizátorok aktív helyeinek a kén vakanciákat tekintik. A korai tanulmányok szerint e helyeken kötődik meg a kénhidrogén, és ennek következménye a kénhidrogénnel a HDS reakciót gátló hatása [78]. Más szerzők viszont azt állapították meg [154, 155], hogy a tiofén HDS során a szulfidált Mo/Al₂O₃ és NiMo/Al₂O₃ katalizátorok kén tartalma csökken, és ennek következtében csökken a katalitikus aktivitás is, tehát önmagukban a kénhiány helyei még nem nevezhetők katalitikusan aktív centrumnak.

Az egyre hatékonyabb HDS katalizátorok fejlesztéséhez elengedhetetlen a katalitikusan aktív helyek tulajdonságainak, valamint az aktív hely és a reagáló molekula közötti kölcsönhatás mechanizmusának részletes ismerete.

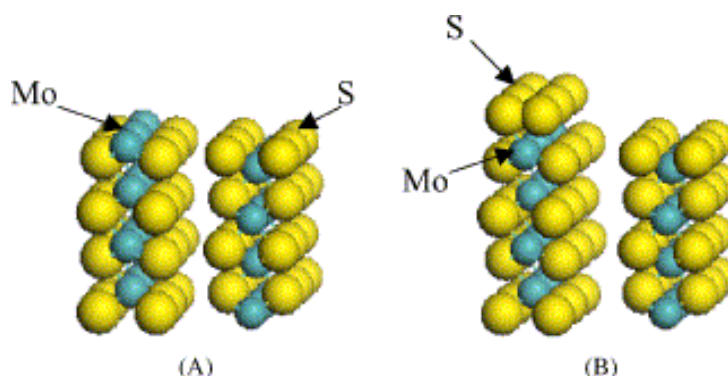
A HYD folyamat aktív centrumainak tulajdonágairól több különböző elképzelés alakult ki [117, 143, 156]. Volt olyan elgondolás is, amely szerint a két reakcióút egyforma aktív centrumokon játszódik le, csak a sebesség-meghatározó lépések eltérőek [157]. Molekulamodellizációs számítások szerint viszont kénvakancia nem feltétlenül szükséges a reakcióhoz, a tiofén S atomja egy S – S kötés képződésének útján is kötődhet a katalizátor S-ionjához [106]. Kísérleti bizonyítékok vannak arra vonatkozóan, hogy S₂²⁻ ionokkal fedett helyek [158] és felületi SH csoportok is [159] részt vesznek a HDS reakcióban.

Az STM (Pásztázó alagútmikroszkóp) technikának köszönhetően közvetlen képet lehet kapni a katalitikusan aktív évekről. Ilyen STM felvételt mutat be a 2.6.5. ábra, amelyen jól láthatóak az egy rétegű MoS₂ kristály az úgynevezett „brim” (perem) helyei [160].



2.6.5. ábra (a) Egyrétegű MoS₂ kristály atomi felbontású STM felvételen (b) Az él szerkezetének golyó modellen bemutatott, oldal és felülnézeti képe Mo él kén dimerekkel (S, sárga; Mo, kék); (c) MoS₂ ilyen típusú, golyó modellen bemutatott él-végződése [160].

A Co-Mo-S modell legújabb változata szerint anion vakanciák nem, szulfhidril csoportok viszont részt vesznek a reakcióban. Katalitikus szempontból pedig meghatározó a speciális MoS₂ perem („brim”) helyek szerepe [121]. Molekulamodellés útján megállapították [160], hogy a MoS₂ kristályt különböző sztöchiometriájú úgynevezett Mo-, és S- élek határolják, attól függően, hogy a molibdén, vagy a kén van terminális helyzetben. Jelenleg a kén-élek és a molibdén-élek katalitikus aktivitásának különbségében látják a DDS és HYD reakció utak aktív helyeit. [161].



2.6.6. ábra. MoS₂ kristályél felületének perspektivikus optimalizált nézete,
 A) üres Mo élek és teljesen telített S élek;
 B) teljesen szulfidált Mo élek és szintén telített S élek. [162]

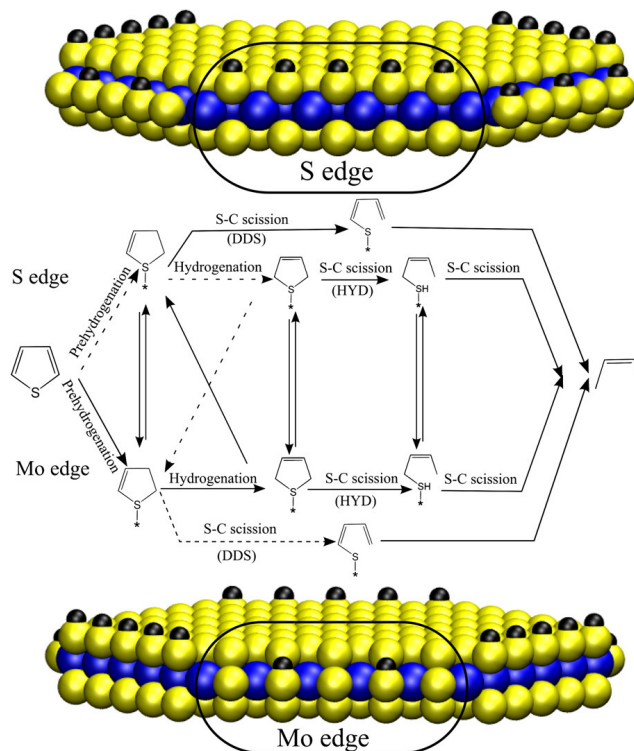
Moses és munkatársai DFT módszerrel azt állapították meg [163], hogy a tiofén HDS körülményei között termodinamikailag a legstabilabb molibdén él 50% S és 50% H

borításban és a legstabilabb S él 100% S és 100% H- fedettségénél (2.6.6. ábra). A tiofén HDS alapvető lépéseinek figyelembe vételével a következő különbségeket találták a két él típus között (az energia értékek egy molekulára vonatkoznak):

1. A H transzfer és a hidrogénezés (HYD) reakciónak kisebb az energiagátja a Mo él „brim” helyén (>0.2 eV kisebb, mint a S él vakanciáján).
2. A tiofén könnyebben adszorbeálódik a Mo él „brim” helyén, ahol a kötési energia 0.3 eV – tal erősebb, mint az S él hiányhelyein.
3. 2,5-dihidro-tiofén és a cis-2-buténtiol könnyebben (vagy nagyobb mértékben) adszorbeálódnak a S él hiányhelyein, mert az adszorpció során az S - éllel képződő kötések energiája >0.4 eV-tal nagyobb, mint az Mo-S kötéseké.
4. Az S–C kötés hasadásának több, mint 0.1 eV – tal kisebb az energiagátja a S hiányhelyeken, mint a Mo él peremhelyén.
5. Az aktív hely regenerálódásának energiagátja nagyobb a S élen nagyobb (>0.5 eV).

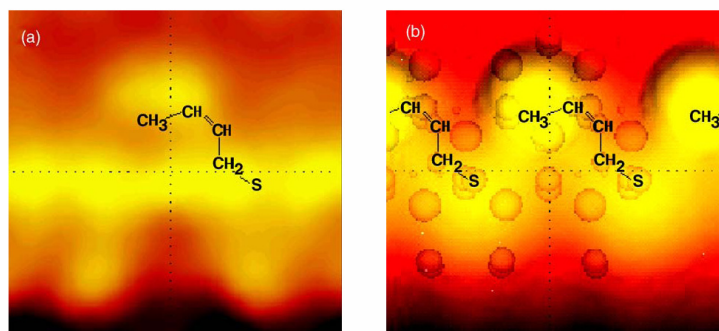
Az eredmények alapján általánosan elfogadott, hogy a Mo élen a közvetlen kéntelenítés (a S élen pedig a C–S kötés fölhasadása az energetikailag kedvezőbb folyamat (2.6.7. ábra). Nem kizárható, hogy a HYD reakciót kezdő lépése, a hidrogéneződés a Mo éleken indul meg, mert a tiofén adszorpciója preferált a Mo helyeken, és a közvetlen kéncsere kedvezőtlenebb a S éleken, viszont a C-S kötés hasadása mind a két helyen lejátszódhat, ezért az adott reakciókörülményektől függ, hogy melyik hely a kedvezményezettebb. Nagy parciális H₂S- és kis H₂- nyomás esetén a Mo, kis H₂S- és nagy H₂-nyomásnál inkább a S helyen megy végbe a C-S kötés felhasítása, a különféle módokon adszorbeált hidrogénnek köszönhetően.

A 2.6.7. ábra felső részén a MoS₂ felületnek a HDS reakció során kénnel és hidrogénnel borított, S(*1010) éle, az alsó részén pedig az ugyanilyen körülmények közötti Mo(10*10) éle látható. Az ábra középső része összefoglalja a tiofén HDS reakció vázlatos folyamatábráját és a S(*1010) és a Mo(10*10) élek feltételezhető szerepét ebben a folyamatban. A pontozott nyilak itt a lassúbb reakciót jelzik.



2.6.7. ábra. A MoS₂ szerkezete és a tiofén HDS reakció kapcsolatának összefoglalása. [163]

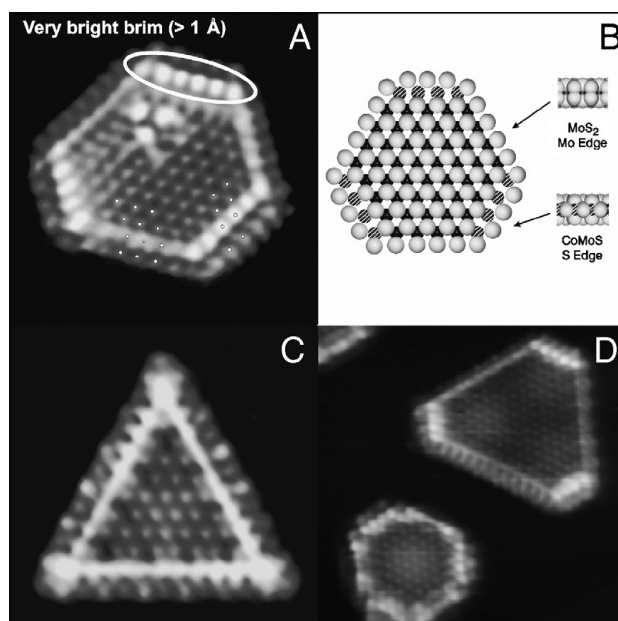
Az STM-DFT kombinált módszerrel a katalitikus szempontból kulcsfontosságú elektronszerkezetről is pontos információt nyerhetünk. A 2.6.8. ábrán látható az adszorbeálódott tiolát, mint köztitermék a Mo élen, valamint a DFT molekulamodellezéssel készült modell és az STM kép összeillesztése.



2.6.8. ábra (a) MoS₂ él STM képe, amely a fémes peremen adszorbeálódott cis-butén-tiolátot (C₄H₇S) mutatja be (b) a DFT módszer alapján készült STM szimuláció a MoS₂ éléről. Az STM képbe ágyazott körök jelölik a Mo (nagy) és S (kicsi) atomok helyzetét. A molekula váz modell mutatja a DFT kalkulációval legstabilabbnak talált tiolát szerkezetet [160].

Az STM képekből jól látható, hogy a Ni és Co promótor atomok hogyan módosítják a MoS₂ kristály szerkezetét, Ni-Mo-S és a Co-Mo-S kristályokat hozva létre, 2.6.9. ábra. A

felvétel bizonyítja azt a korábbi, elképzelést, hogy a promótor az éleken helyezkedik el és jól látható, a Ni (Co) atomok szerepét is a MoS₂ kristály módosításában [47].



2.6.9. ábra A) Co-Mo-S; C) MoS₂; D) Ni-Mo-S STM képei arany (111) lapon, B) a felvétel alapján készült egy rétegű Co-Mo-S modell (B) [46]

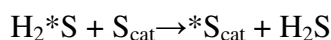
Kogan és Isagulyants [39] vizsgálataik során tríciumot (³H, a továbbiakban T) használtak a katalizátoron irreverzibilisen kötött hidrogén (S-H) jelzésére (S-T), és az így jelzett katalizátoron vizsgálták a tiofén HDS során képződő termékek radioaktivitását. Azt tapasztalták, hogy a radioaktivitás csak a folyamat során keletkező kénhidrogénben jelent meg, a keletkező szénhidrogénekben (bután, butén) azonban nem volt mérhető radioaktivitás. Ebből az eredményből arra a következtetésre jutottak, hogy a felületi S-H csoport hidrogénje a közvetlen kéntelenítési folyamatban vesz részt, a hidrogénezésben nem.

Dinamikusan változó aktív helyeket ír le Kogan és Nikulshin modellje [164]. A modell szerint nem csak a „spillover H”, hanem a H₂S és a promótor atom is „vándorol” a S- és a Mo-élek között.

2.7. A katalizátoron kötött kén („katalizátorkén”) mozgékonyága

A szulfidálás során a katalizátor felületére adszorbeálódó kén (S_{total}) felülethez kapcsolódása általában részben reverzibilis (S_{rev}), részben irreverzibilis (S_{irr}). A reverzibilisen adszorbeálódott kén mennyisége csökken a gázfázis kéntartalmának (pontosabban a gázfázisban adszorpciós egyensúlyban jelenlevő kéntartalmú molekulák mennyiségének)

csökkenésével, és az adott hőmérsékleten vákuum-kezeléssel eltávolítható a felületről. Az irreverzibilisen kötött kén (S_{irr}) vagy „katalizátorkén” (S_{kat}) mennyisége nem csökken a gázfázis kéntartalmának csökkenésével, de annak egy része és a gáz fázisú H_2S között kénizotóp-csere játszódik le:



Gachet és munkatársai [165] dibenzotiofén ^{35}S -nel szulfidált CoMo katalizátorral végzett kéntelenítése során azt tapasztalták, hogy az e folyamatban képződő gázelegyben H_2S mellett $H_2^{35}S$ is megjelenik, tehát a katalizátor felületén, irreverzibilis módon adszorbeálódott ^{35}S kénhidrogén formában a gázfázisba került és helyét a dibenzotiofénből származó inaktív S foglalta el. Az első szisztematikus kéncsere vizsgálatokat $H_2^{35}S$ alkalmazásával Scarpiello és munkatársai végezték Mo/ Al_2O_3 és NiMo/ Al_2O_3 katalizátorokkal [166]. Megállapították, hogy 373 K hőmérsékleten a katalizátorhoz irreverzibilisen kötött kén (S_{cat}) 10%-a cserélődik ki, 673 K hőmérsékleten viszont a kéncsere mértéke már 30% volt. Az Orosz Tudományos Akadémia moszkvai Zelinszkij Intézetének munkatársai, különböző módon szulfidált katalizátorok kéncserélő képességének mértékét vizsgálták tiofén HDS során, szintén ^{35}S alkalmazásával [167-170]. Vizsgálataik, eredményeiből azt a következtetést vonták le, hogy a mobilis kén a felületi S-H csoportok tartalmazzák.

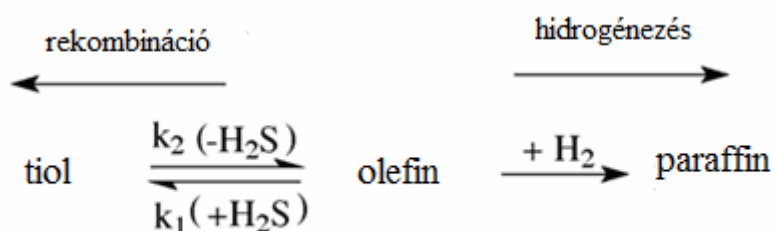
Külön kiemelendő Massoth és Zeuthen munkája, mert stabil izotóp (^{34}S) segítségével végzett mérések keretében értek el hasonló eredményeket [171]: megállapították, hogy az általuk használt Mo/ Al_2O_3 katalizátor kénje és a kénhidrogén közötti csere 673 K hőmérsékleten érte el a maximális – 40% – értéket, és ezt az arányt nem befolyásolja a hidrogén hiánya sem.

A tokiói csoport (Kabe és munkatársai), számos vizsgálatban tanulmányozták a kéncsere folyamatát ^{35}S nyomjelzéssel [172-175] elsősorban a dibenzotiofén HDS reakciója során, alumínium-oxidhordozós MoO_x, Co, CoMoO_x, Ni, NiMo_x katalizátorokon.

A budapesti Izotópkutató Intézet munkatársai; a tiofén HDS vizsgálata során, bizonyos mértékű korrelációt írtak le a katalizátorok kéncserélő képességének mértéke és a katalitikus aktivitásuk között. [176-178]. Egyúttal – együttműködésben Massoth F.E. professzorral (Utah-i Egyetem) – kidolgozták a reverzibilis és irreverzibilis kénfelvétel, valamint a katalizátor-kén és a gázfázisú H_2S közötti csere számításának és az eredmények kontrolljának módszerét is [177]. Ennek lényege a ^{35}S - izotóppal jelzett katalizátorkén és a gázfázisú (nem radioaktív) H_2S közötti csere alapján számított kéncserélő képesség mértékének

összehasonlítása a nem radioaktív katalizátorkén és a ^{35}S -el jelzett H_2S (H_2^{35}S) közötti (azaz ellentétes irányú) kénizotóp értékekből számított kén-cserélő képesség értékekkel.

A katalitikus rendszerben – („a katalizátor, a reagáló anyagok és a képződő termékek együttesen alakítják ki a katalitikus rendszert” [179]) – a kén mozgékonyága és viselkedése több szempontból is érdekes és fontos szerepet játszó tényező. A 2.6.2. fejezetben már említett katalizátor-deaktiválódás az egyik ilyen folyamat: Vogelaar és munkatársai, $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ és $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorok deaktiválódásának vizsgálata során megállapították [154, 155], hogy a katalitikus aktivitás csökkenése elsősorban nem a szén lerakódásának, hanem a katalizátor felületéhez kötődő kén mennyiség csökkenésének a következménye. A másik szempont Satchell és Crynes még 1975-ben mutatott rá [180], hogy az olefinek és a H_2S bizonyos parciális nyomás aránynál azért korlátozhatják a kéntelenítés folyamatát, mert képesek reagálni egymással. Ennek következtében rekombináció játszódik le, ami a kéntelenítés határfokát csökkentheti.

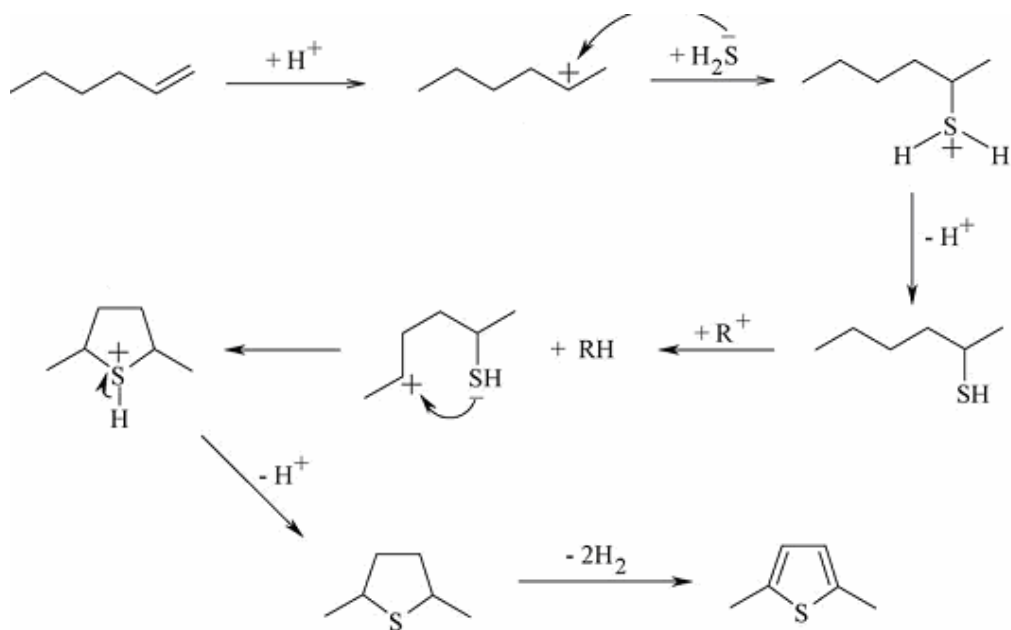


2.7.1. ábra. Olefinek reakciója hidrogénnel és hidrogén szulfiddal. [180]

Annak alapján, hogy a rekombináció adott hőmérsékleten gyorsabb, mint az olefinek hidrogéneződése, az alábbi összefüggést alkalmazták a tiol, az olefin és a kénhidrogén parciális nyomása között:

$$P_{\text{tiol}} = [P_{\text{olefin}}][P_{\text{H}_2\text{S}}](k_1/k_2) \quad (2.7);$$

Ez azt mutatja, hogy a keletkező tiolok mennyisége arányos a H_2S és az olefinek parciális nyomásával. Isagulyants és munkatársai [181], butadiénből és buténből kiindulva szulfid katalizátoron, kénhidrogén jelenlétében tiofént állítottak elő. Heterociklusos kéntartalmú molekulák kialakulhatnak az alapanyagban lévő szénhidrogének, valamint a krakkolás során keletkező olefinek, diolefinek és kén-hidrogén közötti kölcsönhatásban is [65].



2.7.2. ábra 2, 5 – dimetil-tiofén képződése hexén H_2S addícióval [183]

Mindez magyarázatot ad arra, hogy több szerző [182, 183] az olefinek viselkedésének kénhidrogén jelenlétében végzett vizsgálata során tiofén-származékok keletkezését tapasztalta. Egyértelműen látható, hogy a kénhidrogénnek több szerző által leírt [120, 184-186] – a HDS reakció során tapasztalt – inhibitor hatását többek között a rekombináció eredményezheti, amit jól szemléltet a 2.7.2. ábra. Ez az a folyamat, amely gátolja a kéntartalmú vegyületek-teljes eltávolítását kőolaj feldolgozása során.

3. Összefoglalás, a kutatási célok meghatározása

Az irodalmi áttekintés alapján megállapítható, hogy a kéntelenítő folyamatok legelterjedtebb katalizátorai a szulfidált CoMo és NiMo összetételű katalizátorok. Az eddigi kutatások eredményei azt mutatják, hogy a ként tartalmazó szerves vegyületek hidrodesszulfurálása során több, legalább két eltérő folyamat (DDS, HYD) játszódik le párhuzamosan, és e folyamatok valószínűleg különböző aktív helyeken mennek végbe. Kogan és munkatársai kutatási eredményei mutatják [187], hogy a reverzibilisen kötött felületi hidrogén (S-H) a DDS folyamatban vesz részt, míg a reakció során adszorbeálódó hidrogén elsősorban a HYD folyamatban. Régen ismert, hogy a katalizátor-kén (S_{irr}) kicserélődésre képes, valamint az is, hogy a kénhidrogén inhibitorként hat a HDS folyamatára.

Ismert tény továbbá, hogy a kénatomhiányos helyek alapvető szerepet játszanak a katalizátorok hatásában. Vogelaar és munkatársai viszont kimutatták, hogy a HDS során bekövetkező katalizátor deaktiválódás elsősorban a felületi kéntartalom csökkenésének következménye, tehát a HDS során a felületről kén távozik el valamilyen formában. Ismeretes [180], hogy olefinek kénhidrogén jelenlétében merkaptánokat, tiolátokat képeznek, valamint az is, hogy a szulfidált katalizátoron $-C_4$ (butadién, butén) + H_2S elegyből tiofén képződik. Ezekből az eredményekből egyértelműen következtetni lehet arra, hogy a hidrogénező kéntelenítésben (HDS) döntő szerepe lehet katalizátor-kén elmozdíthatósága és újrakötődése (azaz a katalizátor kéntartalma és a H_2S közötti csere) alapján mutatkozó mobilitásának. A kén ilyen mechanizmus szerinti mobilitásával foglalkozó publikációk száma igen kicsiny a HDS kiterjedt irodalmán belül. A katalizátor-kén mobilitása és a kéntartalmú vegyületek konverziójában mutatkozó aktivitás közötti korrelációra vonatkozó kérdések rendszeres kvantitatív adatokra épülő vizsgálatával foglalkozó publikációk száma is szerénynek mondható a kérdés jelentőségéhez képest.

A kutatási célok meghatározása

Munkám alapvető célkitűzése annak megállapítása volt, hogy mennyire általános jelenség a katalizátor kén-cserélő képességének mértéke (cserélődni képes kén mennyisége/g katalizátor) és HDS aktivitása (konvertálódott tiofén mennyisége/g katalizátor) közötti lineáris összefüggés, valamint választ adni arra a kérdésre, hogy mi okozhatja ezt a korrelációt.

Vizsgálatainkhoz szükséges volt az izotóp nyomjelzés mérési módszerének fejlesztése, a kis mennyiségek pontos detektálása érdekében.

A mérési módszer fejlesztése után az első lépésben a katalizátorok alapvető tulajdonságainak meghatározására van szükség:

- a katalizátorminták kénfelvételi készségének meghatározása;
- a katalizátormintákon az irreverzibilisen felvett kén izotópcseréi képességének meghatározása és összehasonlítása a katalizátor tiofén HDS aktivitásával;
- a katalizátor kén mozgékonyságának vizsgálata,
- az irreverzibilisen felvett kén és butadién közötti kölcsönhatás vizsgálata;

Az alapvető tulajdonságok ismeretében lehet megválaszolni a következő felvetéseket:

- Milyen módon fejti ki a kénhidrogén a HDS folyamatot gátló hatását?
- Mutatkozik-e összefüggés, a Ni+Mo és Ni +W tartalmának eddigiekben [176, 177] vizsgált katalizátorokénál (5.3×10^{17} - 8.1×10^{17} at/mg) szélesebb intervallumban is?
- Hogyan befolyásolja a katalizátorok foszfortartalma a lineáris összefüggést?
- Mi lehet az oka a lineáris összefüggésnek?

4. Kísérleti rész

4.1. A katalizátorok előállítása és tulajdonságaik

A vizsgálatokat öt különböző összetételű azonos alumínium-oxid (Pural γ - Al_2O_3 ; fajlagos felület $212 \text{ m}^2/\text{g}$) hordozós katalizátor mintával végeztük: $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, MoO_3 , és három eltérő, Ni:Mo atomarányú (0,15, 0,35, 0,6) $\text{NiMo}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorral. A mintákat impregnálással állították elő ammonium-heptamolibdát, valamint nikkelnitrát oldatok használatával. Az impregnálás után a minták szárítása majd kalcinálása következett 450 C° -on, 5 órán keresztül.

Az aktív fémek hordozóra felvitelét követő kalcinálás (szénhordozó esetén csak szárítás) által stabil oxid fázis hozható létre, mert a levegőn történő hevítés hatására a kristályvíz, ammónia és egyéb illékony alkotók eltávoznak a katalizátorról. A kalcinálás hőmérséklete befolyásolja a prekursor diszperzitását a hordozó felületén, valamint a hordozóval reakcióba lépő vegyületek kialakulásának mértékét [84]. Túl alacsony hőmérsékleten nem kalcinálódik kellőképpen a katalizátor, túl magas hőmérsékleten pedig nem kívánt folyamatok is lejátszódhatnak (például a kobalt részben az Al_2O_3 hordozóba diffundálhat és nem szulfidálható CoAl_2O_4 -á alakulhat, a molibdén egy része $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ -má alakulhat ill. szublimálódhat) [85]. Ennek következtében kevesebb kemisorbeálódott aktív kén van a felületen, ami a HDS aktivitás csökkenését vonja maga után. Ezért $773 \text{ K} - 823 \text{ K}$ kalcinálási hőmérséklet ajánlott [78].

A mintákat Schnörch Péter kollegám készítette, a fajlagos felületek mérését Dr. Kovács József végezte a Pannon Egyetem, Környezetmérnöki- és Kémiai Technológia Tanszékén, ezúton is szeretném nekik köszönetemet kifejezni. A minták pontos nikkelnitrát és molibdén tartalmát Prompt Gamma Aktivációs Analízis (PGAA) módszerrel határozták meg Intézetünk Nukleáris Kutatások Osztályán (4.1 táblázat) [203].

A 4.1. táblázat adataiból látható a katalizátorok készítéskor tervezett összetétel, valamint a PGAA módszerrel mért összetétel, valamint a katalizátorok fajlagos felületének mértéke. Megfelel a tapasztalatoknak, hogy a hordozó $210 \text{ m}^2/\text{mg}$ fajlagos felülete csökken a NiO és MoO_3 felvitele következtében (molibdén esetén $155 \text{ m}^2/\text{mg}$, nikkelnitrát esetén $164 \text{ m}^2/\text{mg}$), valamint az is, hogy a molibdén katalizátor promóveálása nikkelnitráttal megnöveli a fajlagos felületet, és ez a növekedés a nikkelnitrát mennyiség növekedésével arányos.

4.1 táblázat A katalizátorok összetétele

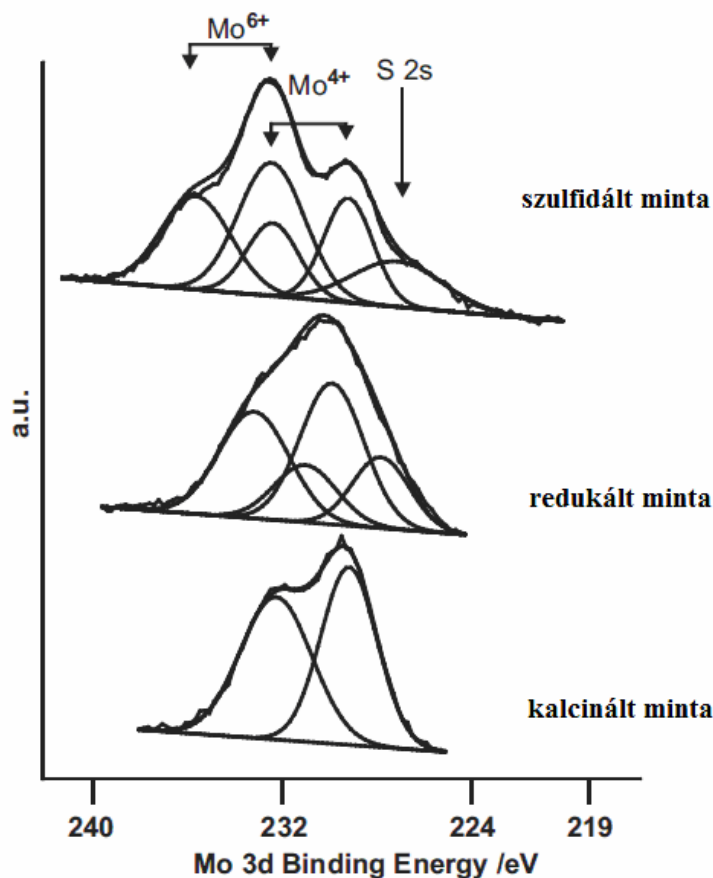
katalizátor	n_{Ni} (10^{17} atom/mg)		n_{Mo} (10^{17} atom/mg)		Fajlagos felület (m^2/mg)
	szám. ^a	PGAA ^b	szám. ^a	PGAA ^b	
Mo 6	-	-	5.03	6.7	155
NiMo(0.15)	0.77	0.96	5.03	5.75	172
NiMo(0.35)	1.80	2.25	5.03	6.43	179
NiMo (0.6)	3.08	3.93	5.03	6.51	182
Ni 6	6.15	6.40	-	-	164

^{a)} számított; ^{b)} PGAA módszerrel meghatározott;

4.1.1. Katalizátorminták jellemzése XPS módszerrel

Meghatároztuk az egyes minták felületi összetételét annak megállapítására, hogy a katalizátor felületi rétegeiben hogyan változik meg szulfidálás hatására a Ni/Mo valamint a $Mo^{4+}/\Sigma Mo^{n+}$ arány. Ezeket a vizsgálatokat röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS) módszerrel KRATOS XPSAM 800 spektrométerrel végeztük 120 W röntgen-sugárzás energiával [189]. A mintákat I (kalcinált 773 K), II (*in situ* hidrogénezett, 673K, 1 óra 1 atm nyomású H_2) és III (ex-situ, 673K hőmérsékleten szulfidált) állapotban analizáltuk. Az XPS méréseket Dr. Schay Zoltán végezte.

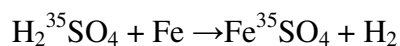
Az XPS adatok azt mutatják, hogy a kalcinált mintákban - a NiMo(0.15) kivételével - a felületi régióban az Mo/Al arány meghaladja a minta összetételének megfelelő arányt. (Felületi régió alatt az XPS módszer „referencia tartományát” értjük, amely vizsgálataink szerint mintegy 3-4 atomnyi réteget tesz ki). A magas felületi Ni:Mo arány összhangban van az irodalmi adatokkal, amelyek azt mutatják [205, 206] – mint erről már előbb is történt említés –, hogy a viszonylag kevés (<20%) molibdén-oxidot tartalmazó mintákban közel unimolekuláris MoO_x réteg képződik az alumínium-oxid felületen. A CO_2 kemisorpció módszerrel [206] meghatározott szabad Al_2O_3 felület mérete alapján megállapítható volt [203, 204], hogy a MoO_x 82 ill. 95%-a unimolekulás réteget alkot a felületen. Utóbbi minta esetében tehát az MoO_x -nek mindössze mintegy 5%-a helyezkedik el az XPS tartományok közvetlenül a felület alatti rétegeiben, amelyek így nyilvánvalóan Al_2O_3 -ból épülnek fel.



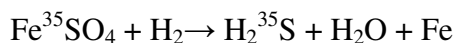
4.1.2. ábra. NiMo(0,35) –ös minta Mo3d kötési energiák változása kalcinálás, hidrogénnel redukálás és kénhidrogénes szulfidálás hatására [189]

4.2. A szulfidálás során alkalmazott $H_2^{35}S$ előállítása

A katalizátor kénfelvétele mértékének és kén-cserélő képességének meghatározását, izotóp-nyomjelzés módszerével, ^{35}S izotóppal jelzett kénhidrogén ($H_2^{35}S$) alkalmazásával végeztem [167, 178]. A $H_2^{35}S$ -t, Dr. Szarvas Tibor, az Izotópkutató Intézet munkatársa által kidolgozott eljárás alapján, az Izotóp Intézet Kft által gyártott $H_2^{35}SO_4$ -ból kiindulva B szintű laboratóriumunk fülkéjében állítottuk elő. 185 MBq (5mCi) radioaktivitásnak megfelelő mennyiségű, hordozómentes radioaktív kénrel jelzett kénsavat (~ 40 μ l), 60 μ l inaktív 18%-os kénsavval hígítottunk, majd az oldatot lassan egy kvarc csónakban elhelyezett, 500 mg redukált vasporra rétegeztük.



A gázfejlődés befejeződése után a képződött $\text{Fe}^{35}\text{SO}_4$ -ot 200 mg vasporral fedtük le, majd a csónakot kvarcreaktorba helyeztük, ahol 10 ml/perc áramlási sebességű hidrogénáramban 90 °C-ra fűtöttük, és 30 percig ezen a hőmérsékleten tartottuk. Ezután cseppfolyós nitrogénnel hűtött csapdát helyeztünk el a reaktor után és 30 °C/perc sebességgel a reaktort 1000°C hőmérsékletre fűtöttük föl. A vas-szulfát redukciót ezen a hőmérsékleten folytattuk le, egy órán át.

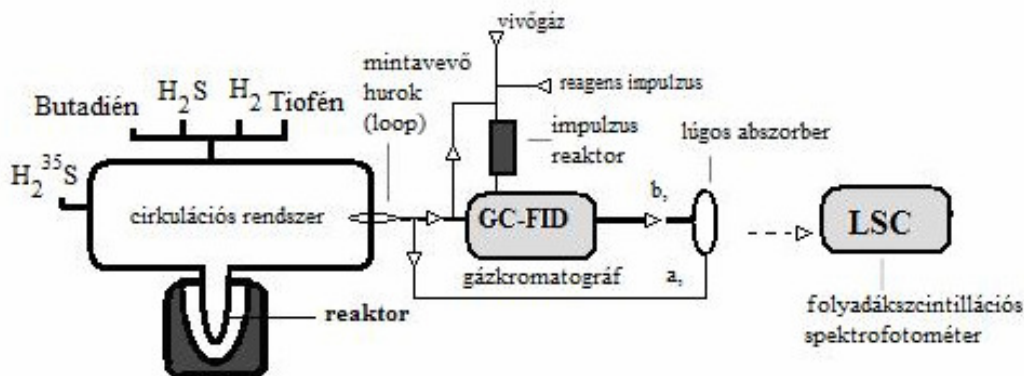


A folyamat végén a csapdában kifagyasztott, ^{35}S -el jelzett kénhidrogént (H_2^{35}S) a vákuumrendszerbe desztilláltuk, és a további tárolásra szolgáló 300 ml térfogatú edénybe átfagyasztottuk. A konverzió mértéke ezzel az eljárással 95-100% volt.

4.3. A katalizátorok szulfidálása

Az irodalmi összefoglalóban arról tettem említést, hogy a hidrogénező kéntelenítés katalizátorait a kéntelenítés folyamatában szulfidált (kénezett) formában alkalmazzák, ezért a vizsgálatainkhoz az előzőekben leírt módon készített katalizátorokat szulfidálnom kellett. A szulfidálás kifejezés nem jelenti azt, hogy a folyamat eredményeként a felületen kizárólag szulfid jön létre, mert a szulfidálás során S-H csoportok képződése is végbemegy.

A katalizátorok jellemző tulajdonsága a szulfidálás során a kénfelvétel, illetve kén-cserélő képesség mértéke, és e tulajdonságuk fontos a kéntelenítési folyamatok vizsgálata során, ezért meg kellett határozni a kénfelvétel és kén-csere pontos mértékét.



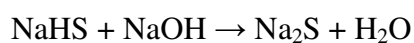
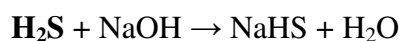
4.3. ábra A vizsgálatok során alkalmazott berendezés sematikus rajza (a, a gázelegy össz radioaktivitásának mérése kénfelvétel és kén-csere vizsgálat esetén, b, a reakció termékek radioaktivitásának mérése kromatográfiás elválasztás után.)

4.3.1. A kénfelvétel mérése és számítása

I, A kénfelvétel mértékének meghatározása a szulfidáló gázelegy ($H_2^{35}S/H_2$) radioaktivitásának változásából (4.3 ábra)

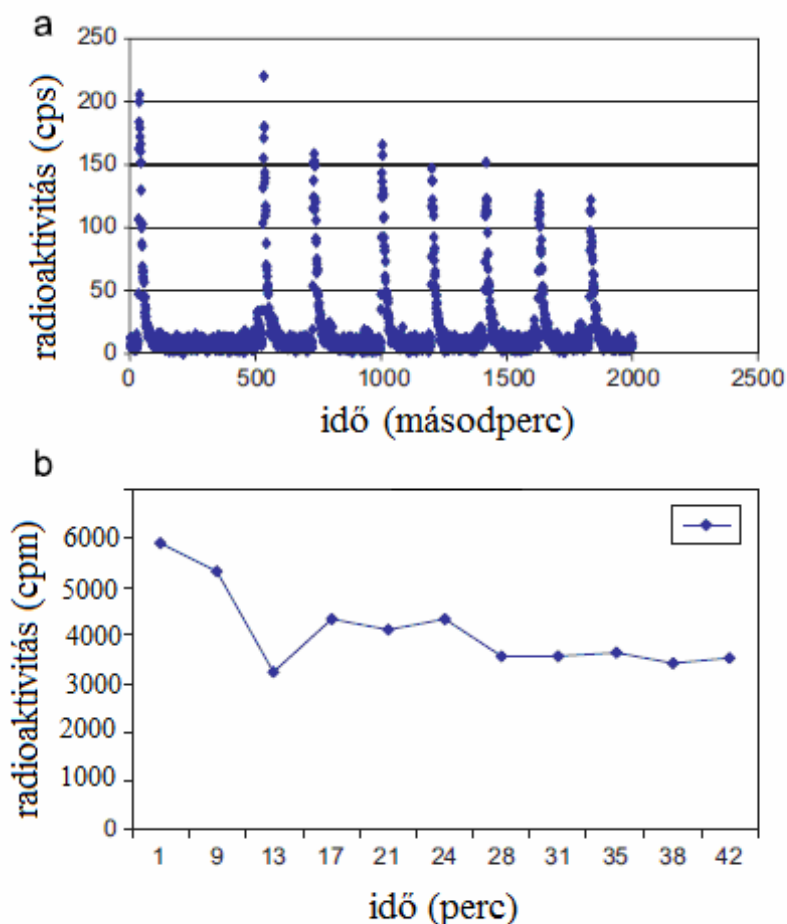
A katalizátorok kénfelvételi és kénserelő tulajdonságait $111,3 \text{ cm}^3$ térfogatú cirkulációs rendszerben mért adatok alapján számítottam. Ezen belül a reaktor térfogata: $26,5 \text{ cm}^3$. A gáztérből 1 cm^3 térfogatú mintavevő hurokkal (loop) vett minta radioaktivitását átáramlásos CaF_2 szcintillációs detektorral, valamint $1,5 \text{ cm}^3$, $0,1 \text{ M NaOH}$ oldatban történt elnyeletés után speciális szcintillációs eleggyel ClinisosolTM (Inst. of Isotopes Comp. LT) összerázva, folyadékszcintillációs spektrométerrel (Izotóp Intézet Kft. Perkin Elmer TR 2800) határoztam meg

A kénhidrogén gyenge sav, ezért erős bázis alkalmazásával könnyen vihető oldatba:



Vizsgálataink azt mutatták, hogy $1,5 \text{ cm}^3$ mennyiségű $0,1 \text{ M NaOH}$ oldat képes a gázminta teljes kén tartalmának abszorbeálására.

A kénfelvétel H_2 és (m_{s0} számú) $H_2^{35}S \sim 1:1$ arányú, I_0 radioaktivitású elegynek a kalcinált katalizátor feletti cirkulációja útján ment végbe $\sim 53 \text{ kPa}$ (400 torr) össznyomásnál, 673 K hőmérsékleten. $H_2^{35}S$ -el végzett szulfidálás során a gázelegy radioaktivitásának csökkenése egyenesen arányos a katalizátor felületén adszorbeálódó kén mennyiségével. A gázelegy radioaktivitásának változását szcintillációs átáramlásos detektorral, valamint folyadékszcintillációs spektrofotométerrel követtem. A két fajta mérés eredményei jó egyezést mutattak abban (például a 4.3.1. ábra [189]), hogy a gázelegy radioaktivitása a szulfidálás maximumát mutató konstans értéket 30 perc alatt elérte. A katalizátor szulfidálását minden esetben 90 percen át végeztük.



4.3.1. ábra A szulfidáló gázelegy radioaktivitásának csökkenése

A másfél órás szulfidálás után meghatároztam a cirkulációs rendszerben lévő gázelegy radioaktivitását (I_1). Az I_0 (induló) és az I_1 (adott nyomásnál mért, egyensúlyi kénfelvételt mutató) konstans radioaktivitás ismeretében kiszámítható, a szulfidálás során a katalizátor által felvett összes kén mennyisége (S_{total}) a következő kifejezéssel [198] amelyben:

$$S_{\text{total}} = m_{\text{so}} (1 - I_1/I_0) \quad (4.1.)$$

A szulfidálás után, a cirkulációs rendszert evakuáltam 673 K hőmérsékleten 20 percen keresztül. A felvett kén reverzibilisen kötött része ennek során deszorbeálódott a katalizátor felületéről [190]. A vákuumos kezelés után a katalizátor felületén csak az irreverzibilisen kötött kén maradt meg. Következő lépésben a szulfidáláshoz használt gázeleggyel megegyező mennyiségű, radioaktivitású és mól arányú gázelegyet cirkuláltattunk a rendszerben. A gáztér

radioaktivitás csökkenésének eredményéből (I_2) számítható a katalizátor felületén reverzibilisen adszorbeálódni képes kén mennyisége:

$$S_{\text{rev}} = m_{\text{so}} (1 - I_2/I_0) \quad (4.2.)$$

S_{total} és S_{rev} ismeretében könnyen számítható az irreverzibilisen kötött kén mennyisége (S_{irr}):

$$S_{\text{irr}} = S_{\text{total}} - S_{\text{rev}} \quad (4.3.)$$

II, A katalizátorok kénfelvevő képességének meghatározása szilárd fázisú minta radioaktivitása alapján

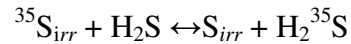
A gázfázisban mért radioaktivitás és számolt radioaktivitás értékek alapján számított kénfelvétel mértékek mellett a katalizátor szilárd fázisban mért radioaktivitása alapján is meghatároztuk a katalizátorhoz irreverzibilisen kötött kén mennyiségét. A szulfidált, majd evakuált katalizátor mintákból 1 mg mennyiséget 45 cm³ mennyiségű, 0,1M NaOH oldattal összeráztam, és ClinisolTM szcintillációs folyadékkal elegyítettem, majd a minta radioaktivitását folyadékszcintillációs spektrométerrel mértem meg. Az így kapott eredményből (I_s), a szulfidáláshoz használt gázelegy radioaktivitás (I_0) mértékének ismeretében könnyen számolható a minták kén tartalmának, az irreverzibilisen megkötött kén mértéke:

$$S_{\text{irr}} = m_{\text{so}} (I_s/I_0) \quad (4.4.)$$

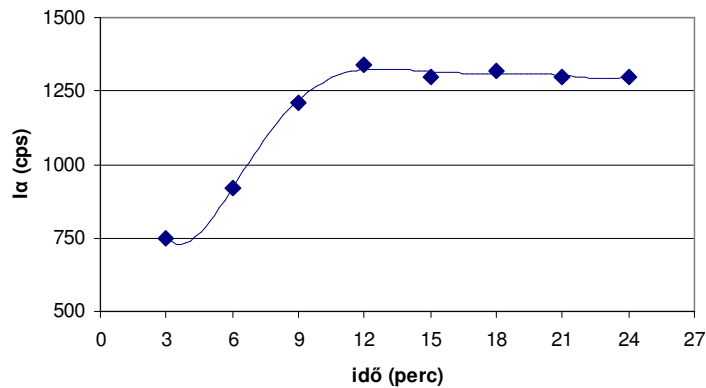
4.3.2. A katalizátorok kénizotóp cserélő kapacitásának mérése

A katalizátor felületen irreverzibilisen kötött kén egy része képes cserélődni a kénhidrogén molekulák kénionjaival. Ezt a tulajdonságot a katalizátor kéncsere képességének, (mennyiségét kén-cserélő kapacitásnak) nevezzük. A kén-csere képesség szintén a katalizátorra jellemző tulajdonság, amely arányos a katalizátor HDS (hidrodeszulfuráló) aktivitásával [177]. A kén-cserélő kapacitás meghatározásához az előzőekben leírt módon, ismert (I_0) radioaktivitású $H_2^{35}S/H_2$ gázeleggyel szulfidáltam 50 mg katalizátor mintát 673 K hőmérsékleten. A szulfidálást 20 perces vákuumos kezelés követte ugyanezen a hőmérsékleten a cirkulációs rendszerben a reverzibilisen kötődött kén eltávolítása céljából, amelynek befejeződését a gázfázis radioaktivitásának változatlan értéke bizonyította.

Az így előkészített - ^{35}S izotóppal jelzett szulfidált - mintát cirkulációs rendszerben, szintén 673 K hőmérsékleten az előbbieken írt ~ 53 kPa össznyomású és 1:1, illetve 1:19 arányú inaktív $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ gázelegy cirkulálása útján kezeltem. A katalizátor kéncsere képességének következtében az inaktív kénhidrogén kén tartalma cserélődik a felület $^*\text{S}$ tartalmával, ezáltal a gázelegy radioaktivitása megnő:



A kéncsere (a szulfid katalizátor felületén cserélődni képes kénatomok száma/g katalizátor) során a gázelegy radioaktivitásának változását CaF_2 kristály tartalmú átáramlásos szcintillációs detektorral [191, 192] követtük.



4.3.2. ábra A kénizotóp csere során alkalmazott gázelegy radioaktivitásának változása a $^{35}\text{S}_{\text{irr}} + \text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{S}_{\text{irr}} + \text{H}_2^{35}\text{S}$ reakció következtében ^{35}S szulfidált NiMo 0,35 katalizátoron.

A gázelegy radioaktivitásának növekedése (I_3) arányos a katalizátor felületén irreverzibilisen kötött, kicserélődni képes kén mennyiségével. A kicserélődni képes kén mennyiségét az alábbi egyenlettel számolhatjuk:

$$S_{\text{exc}} = m_{\text{so}} (I_3/I_0) \quad (4.5.)$$

A kéncsere folyamat során azonban a szilárd fázisból a gázfázisba kénhidrogén formában kerülő kénizotóp szintén képes a kén kicserélődésre, ezért figyelembe kell vennünk a kén visszacsereélődésének mértékét a cserélődni képes felületi kén mennyiségének pontos megállapításához. Ezt a mennyiséget S_{TE} -vel (TE=total exchange) jelöljük, és az alábbi képlettel számíthatjuk [177]:

$$S_{\text{TE}} = m_{\text{so}} S_{\text{exc}} / (m_{\text{so}} - S_{\text{rev}} - S_{\text{exc}}) \quad (4.6.)$$

A cserélődni képes kén arányát (g) a teljes kéncsere mértékének (S_{TE}) és a katalizátor felületen, irreverzibilis módon megkötődött kén mennyiségének (S_{irr}) hányadosaként számíthatjuk ki:

$$g = S_{TE}/S_{irr} \quad (4.7.)$$

A laboratóriumunkban végzett régebbi vizsgálatok [177] keretében a kén izotópcseré mértékét fordított eljárással is meghatározták, a radioaktív ként nem tartalmazó katalizátor minta és H_2^*S közötti csere útján. Ebben az esetben a kén-cserélő kapacitást az

$$S_{TE} = m_{so}(S_{exc} - S_{rev})/(m_{so} - S_{exc}) \quad (4.8.)$$

egyenlettel kell számítani, amelyben S_{exc} a $H_2^*S + S_{kat} \rightarrow H_2S + ^*S_{kat}$ cserefolyamat során lejátszódott csere mértékét jelenti. A (4.6.) és (4.8.) képletekkel számított, S_{TE} értékek a gyakorlatilag azonosak voltak.

4.4. Katalitikus mérések

Az irodalmi áttekintésben említést tettem arról, hogy a tiofén HDS reakciója lényegében a homológjaiéhoz hasonló reakció utakon játszódik le. Így a tiofén alkalmas modell vegyület a hidrogénező kéntelenítés folyamatainak vizsgálatára [7], ezért a katalizátor minták katalitikus kéntelenítő aktivitásának megállapításához modellként a tiofén, HDS reakciót alkalmaztam az előző fejezetben leírt módon szulfidált katalizátorokkal. A katalitikus aktivitás méréseket a cirkulációs rendszerben 50 mg, az impulzus rendszerben 10 mg tömegű katalizátorral végeztem.

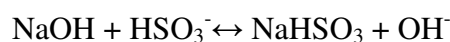
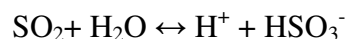
4.4.1. A katalizátorok tiofén hidrodészulfuráló aktivitásának vizsgálata

A katalizátor minták aktivitását a HDS reakciókban már az előbbieken ismertetett cirkulációs rendszerben (4.3. ábra) határoztam meg. 50 mg tömegű szulfidált katalizátoron: 673 K hőmérsékleten cirkuláló 1:19 arányú, 60,3 Pa össznyomású tiofén/H₂ gázelegyből 15, 30, 60 és 120 perc időpontokban 1 cm³ loop-pal mintát vettem, és a tiofén konverzió mértékét gázkromatográfval határoztam meg, lángionizációs detektor használatával.

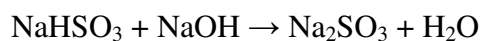
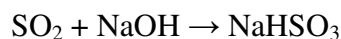
A katalizátorminták tiofén HDS aktivitása hőmérséklet függésének megállapítására impulzus technikát alkalmaztam a minták aktivitásának jobb azonos szinten tartása érdekében. A leírt módszerrel szulfidált katalizátormintákat (tömeg 10 mg, szemcseméret 0,25 - 0,5 mm) csőreaktorba helyeztem, a reakciótermékek azonosítását a reaktoral on-line összekötött gázkromatográfval végeztem. Vivőgázként 30 ml/perc NTP áramlási sebességű hidrogént alkalmaztam tiofén HDS mértékének vizsgálatához, Hamilton fecskendővel 0,4 µl (3,82 x 10¹⁸ db molekula – 6,63 * 10⁻⁶ mol) tiofént juttattam a hidrogén áramba. A konverzió mértékét különböző hőmérsékleten (573, 593, 623, 673 K) határoztam meg.

A HDS reakció során a felületi kén cserélődésének mértékét (mozgékonyágát) ³⁵S tartalmú kénhidrogénnel szulfidált katalizátorokkal vizsgáltam, ehhez egyaránt alkalmaztam a cirkulációs és az impulzus technikát. A termékek radioaktív kéntartalmának meghatározásához a gázkromatográf FID detektora után on-line kapcsolt 1,5 cm³ 1M NaOH oldatot tartalmazó abszorbert alkalmaztam. Az abszorber segítségével a minta teljes kéntartalmát gázfázisból folyadékfázisba vittem, így a minta radioaktivitása a 4.3.1. pontban ismertetett módon került meghatározásra. Az abszorbereket adott időközönként cserélve

meghatározható volt az adott retenciós időkhöz tartozó termékek radioaktív kéntartalma. A katalitikus mérések során lángionizációs detektort alkalmaztam, amelyben a tiofén kéntartalma kén-dioxiddá oxidálódik, így szükséges a kén-dioxidnak alkáli-hidroxidok oldatában végbemenő oldódását is bemutatni [193].



A kén-dioxid oldódásának folyamata NaOH oldatban a következő:



4.4.2. A butadién konverzió vizsgálata

A cirkulációs rendszerben lejátszódó butadién konverzió mértékének meghatározásához szintén 50 mg szulfidált katalizátor mintát, a reakció tanulmányozásához négyféle összetételű gázt használtam.

$$\text{I, } p^{\text{butadién}} = 5,33 \text{ kPa}$$

$$\text{II, } p^{\text{butadién}} = 5,33 \text{ kPa} + p(\text{H}_2) = 48 \text{ kPa}$$

$$\text{III, } p^{\text{butadién}} = 5,33 \text{ kPa} + p(\text{H}_2\text{S}) = 21,33 \text{ kPa}$$

$$\text{IV, } p^{\text{butadién}} = 5,33 \text{ kPa} + p(\text{H}_2\text{S}) = 21,33 \text{ kPa} + p(\text{H}_2) = 26,66 \text{ kPa}$$

Impulzus rendszerű mérések esetén 10 mg tömegű mintákkal 0,4 μl ($3,82 \times 10^{18}$ db molekula) tiofént, injektáltam H_2 áramba, különböző (573, 593, 623, 673 K) hőmérsékleten, majd a konverziót gázkromatográf segítségével mértem meg.

A butadién konverzió hőmérséklet függését impulzus technika alkalmazásával határoztam meg a HDS vizsgálatokkal kapcsolatban az előző pontban ismertetett módon. E mérésekhez is csőreaktort alkalmaztam, a termékek azonosítását a csőreaktorral on-line összekötött gázkromatográfjal végeztem. A csőreaktorban 10 mg, 0,25 - 0,5 mm szemcseméretű, az ismertetett módon szulfidált katalizátor mintát helyeztem el. Vívógázként 30 ml/perc NTP áramlási sebességű nitrogént, vagy hidrogént alkalmaztam. A reakció vizsgálatához 1 cm³ térfogatú 7,5 torr (1 kPa) nyomású butadiént juttattam a katalizátorra. A konverzió mértékét különböző hőmérsékleteknél (573, 593, 623, 673 K) határoztam meg.

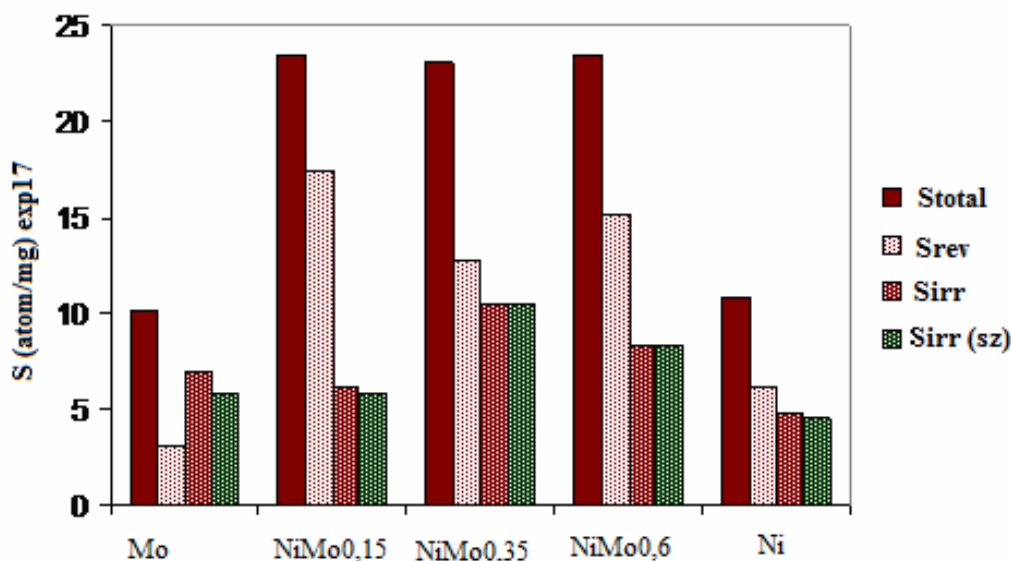
4.5. A vizsgálatok során felhasznált anyagok

- Tiofén (Merck&Co tisztaság >98%),
- H₂S (Messer Hungarogas, tisztaság 99%),
- H₂³⁵S (radiokémiai tisztaság 98.5% Laboratóriumunkban állítottuk elő az Izotóp Intézet Kft által gyártott H₂³⁵SO₄-ból)
- 1,3-Butadién (Messer Griesheim, tisztaság 99%)
- Nitrogén (Messer Griesheim, tisztaság 99.7%)
- Hidrogén (Messer Hungarogas, tisztaság 99.5%)

5. Kísérleti eredmények

5.1. A katalizátorok kéntelvételek mértéke

A különböző összetételű- és különböző eljárásokkal készített katalizátorok kéntelenítő aktivitása, kéntelvételei és kéncsere képessége eltérő. Annak érdekében, hogy a katalizátorok ezen tulajdonságai összehasonlíthatók legyenek, először a 4. fejezetben bemutatott kéntelvételei eljárással, izotóp-nyomjelzés módszerével határoztam meg a vizsgált katalizátor minták kéntelvételei képességét. A teljes kéntelvételek (S_{total}) méréséhez kapcsolódóan meghatároztam a reverzibilisen kötött (S_{rev}) kén mennyiségét; e két mennyiség különbségeként kiszámítható volt az irreverzibilisen adszorbeálódott kén mennyisége ($S_{total} - S_{rev} = S_{irr}$). Az irreverzibilisen adszorbeálódott kén – az általánosan elfogadott meghatározásnak megfelelően – a felületi kénnek az a része, amely az adott (ez esetben 673 K) hőmérsékleten, vákuumkezelés során nem távozik el a katalizátorról, a reverzibilisen kötött kén viszont ezen a hőmérsékleten vákuumban elhagyja a katalizátor mintát. A gázfázis radioaktivitásának változása alapján számított kéntelvételei értékek mellett az irreverzibilis kéntelvételek mértékét a szilárd fázisú katalizátor minták radioaktivitásának mérésével is meghatároztam (5.1.1. ábra, $S_{irr}(sz)$). A kéntelvételei vizsgálatok eredményeit az 5.1.1. ábra mutatja be.



5.1.1. ábra A vizsgált katalizátorok kéntelvételei képességeinek összehasonlítása

Az 5.1.1. ábrán bemutatott adatok alapján mindenekelőtt megállapítható, a szilárd fázisú mérések és gázfázisú radioaktivitás mérés eredményei alapján számított S_{irr} értékek jó egyezése, ami bizonyítja az alkalmazott mérési eljárás megbízható voltát. A mérési hiba mértéke a Mo6 katalizátor esetén a legmagasabb: $\sim 10\%$: $({}^G S_{irr} + {}^S S_{irr})/2 = 6.47 \pm 0.65$, a többi minta esetében a hiba $\leq 3\%$.

Az 5.1.1. ábrán jól látható, hogy a teljes kénfelvétel mértékének és az irreverzibilisen kötött kén mennyiségének az aránya igen eltérő lehet a különböző katalizátorok esetében. A felületmérési eredmények (4.1. táblázat) azt mutatják, hogy a szulfidálatlan katalizátorok fajlagos felületét növeli a nikkeltartalom növelése, de a szulfidálási eredmények szerint a felület növekedése nincs egyértelmű befolyással a katalizátorok kénfelvevő képességére. Kis mennyiségű nikkeltartalom nagymértékben növeli a teljes kénfelvétel (S_{total}) mértékét:

Mo6: $10,1 \times 10^{17}$, **NiMo0,15:** $23,5 \times 10^{17}$, **NiMo0,35:** $23,1 \times 10^{17}$, **NiMo0,6:** $23,5 \times 10^{17} S_{at}/mg$

A katalizátorhoz irreverzibilisen kötődő kén mennyisége (S_{irr}) viszont közel azonos a nikkelt nem tartalmazó és a kis (15 atomszázalék) mennyiségű nikkelt tartalmazó mintákon. A gázfázis radioaktivitás változásából számított S_{irr} értékek viszont alig különböznek: Mo6 és, NiMo0,15 mintán rendre $7,0 \times 10^{17}$ és $6,1 \times 10^{17} S/mg_{kat}$, a szilárd minták radioaktivitása pedig azonos – $5,8 \times 10^{17} S/mg_{kat}$ – mértékű irreverzibilis kötődést mutat. Az irreverzibilisen kötött kén mennyisége a 0,35 Ni:Mo atomarányú katalizátor esetén mutat maximális ($10,4 \times 10^{17} S/mg_{cat}$) értéket. Az ennél nagyobb mennyiségű nikkelt tartalmazó mintán (Ni/Mo 0,6) viszont – változatlan teljes kénfelvétel mellett – kisebb az irreverzibilisen kötött kén mennyisége.

Az S_{irr} adatokból a katalizátor szulfidáltságának arányát (%Sulf), a katalizátorok Ni és Mo tartalmának ismeretében a teljesen szulfidált állapotú minták (MoS_2 , NiS, ill. NiS+ MoS_2) kéntartalmának mértékéhez viszonyítva számoltuk ki. Ezeket az adatokat, az 5.1. táblázat tartalmazza.

5.1. táblázat Azonos eljárással készített alumínium-oxid hordozós Ni, MoO_x és különböző Ni tartalmú MoO_x katalizátorok kénfelvétele ($*10^{17}$)

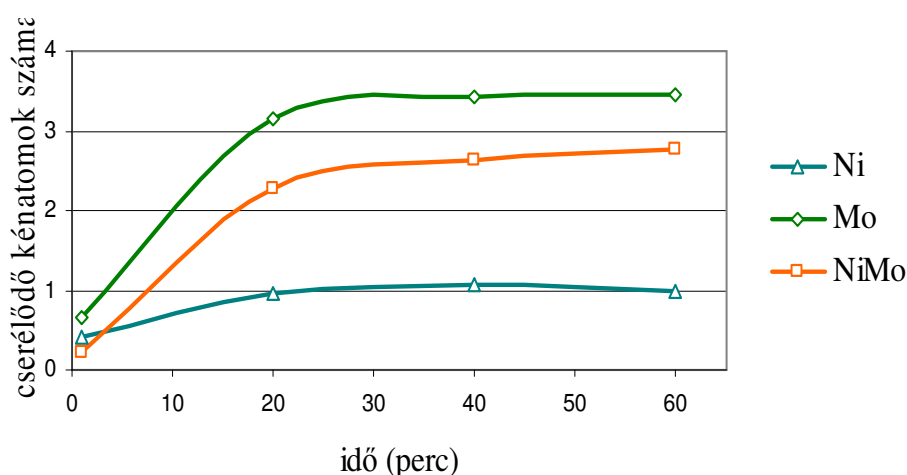
	S_{total}	S_{rev}	${}^G S_{irr}$	${}^{szil} S_{irr}$	%Sulf*
Mo6	10,1	3,1	7	5,8	54,8
NiMo0,15	23,5	17,4	6,1	5,8	53,5
NiMo0,35	23,1	12,7	10,4	10,5	88,9
NiMo0,6	23,5	15,2	8,3	8,3	63,5
Ni6	10,9	6,1	4,8	4,5	36,5

*^a) a minták Mo és/vagy Ni tartalmnak teljesen szulfidált állapotának százalékában

5.2. A katalizátorok kéncserélő képességének vizsgálata

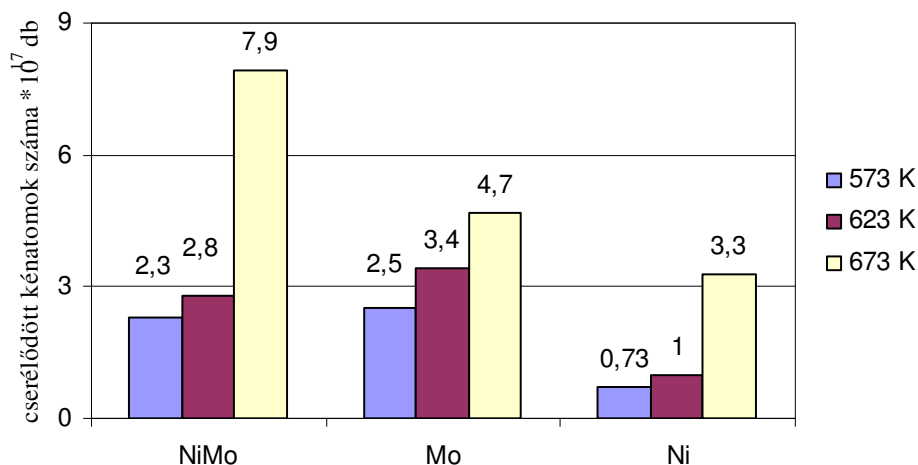
A katalizátorok kéncserélő képességének ismerete elengedhetetlen a kéntelenítési folyamatok tanulmányozásához, mert a felületi kén cserélhetősége igen fontos indikátor szerepet játszik annak megállapításában, hogy az adott katalizátor mennyire lesz aktív a kéntelenítési folyamatokban.

Először azt állapítottuk meg, hogy cirkulációs rendszerben mennyi idő után és milyen értéknél áll be a csere egyensúlya. Ebből a célból a vákuumban kezelt, már ismert mennyiségű irreverzibilis radioaktív ként tartalmazó katalizátorok felett folytattuk az 1:1 arányú H_2S/H_2 gázelegy keringtetését; adott időközönként (1, 20 40, 60 perc) vett minták radioaktivitásának mérésével megállapítottuk, hogy a kénfelvétel mértéke mennyi idő után, és milyen értéknél válik állandóvá. Mérési eredményeink azt mutatják, hogy a gázfázisban és a katalizátor felületen levő kén között általában 30 perc után kialakul az egyensúly (5.2.1. ábra)



5.2.1. ábra A kén izotópcseré változása az idő függvényében. $T=523\text{ K}$

A katalizátorok kéncseréje képessége függ a csere reakció hőmérsékletétől is. A hőmérséklet növelésével az adott idő alatt csereződni képes kén mennyisége is növekszik. A hőmérsékletfüggés alapján a kénizotóp csere – melynek nincs termodinamikai effektusa – számottevő kinetikai eredetű energiagátja van. Aktiválási energia értékek ugyan nem számíthatók, az energiagát nagyságának sorrendje megállapítható a konverziómérték hőmérsékleti együtthatója alapján. $E_{Ni} > E_{NiMo} > E_{Mo}$.



5.2.2. ábra A vizsgált katalizátorok kéncserező képességének (S_{TE}) hőmérsékletfüggése

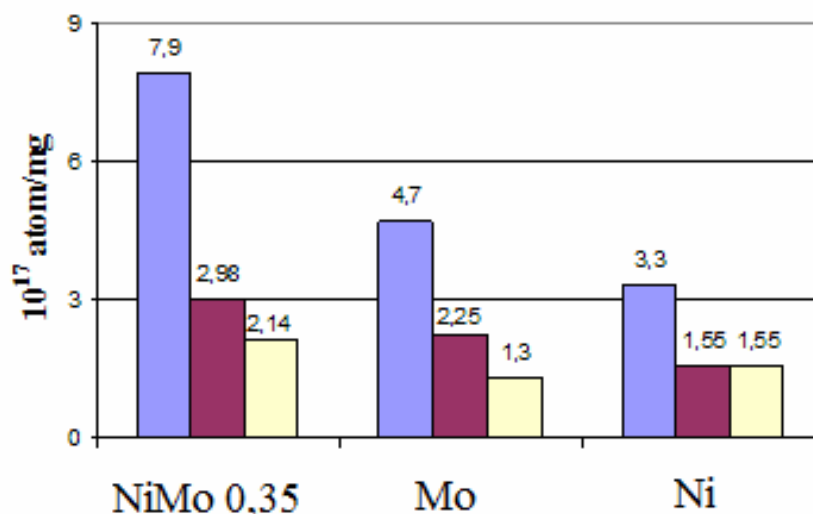
Az 5.2.2. ábrán jól látható, hogy a vizsgált hőmérsékletek közül, 673 K hőmérsékleten legnagyobb mindegyik katalizátor kéncserező kapacitásának mértéke. Az 5.2. táblázatban az irreverzibilis kénfelvételi adatokkal együtt mutatom be a katalizátorok kéncsere képességére vonatkozó mérések eredményeit.

5.2. táblázat Az irreverzibilis kénfelvétel (S_{irr}) és izotópcserélő kapacitás (S_{TE})⁽¹⁾ adatok összehasonlítása (10^{17} S atom/mg) T= 673 K;

Katalizátor	S_{irr}	S_{TE}	$g(S_{TE}/S_{irr})$
Mo6	7,0	5,1	0.72
NiMo(0.15)	6,1	5,1	0.84
NiMo(0.35)	10,4	9,6	0.92
NiMo(0.6)	8,3	7,6	0.91
Ni6	4,8	3,6	0.75

Az 5.1 és 5.2 táblázatok adataiból megállapítható, hogy az 1:1 H₂S/H₂ gázelegy keringtetésével szulfidált minták közül legnagyobb a NiMo(0,35) katalizátor irreverzibilis kénfelvétele, ez a katalizátor rendelkezik a legnagyobb kéncserező képességgel is. Az S_{TE}/S_{irr} (cserelődni képes kén/katalizátor-kén) arány is ennél, valamint a NiMo(0,6) katalizátor mintánál a legnagyobb, 0,92 értékű. A Ni/Al₂O₃ katalizátor mind a kénfelvétel, mind a kéncsere képesség mértéke tekintetében jelentősen elmarad a molibdént is tartalmazó katalizátorok esetében mért értékektől.

A tiofén kéntelenítő reakciók esetén a gázelegy radioaktivitásának növekedéséből megállapítható a tiofén hatására bekövetkezett felületi kéncsere mértéke is.



5.2.3. ábra A felületi kéncsere mértéke (kicserélődött kénatomok száma/1 mg katalizátor) 50 mg NiMo 0,35, Ni6, és Mo6 katalizátor mintákon, 60 kPa nyomású, 673 K hőmérsékletű 1/1 H₂S/H₂ (kék), 1:19 H₂S/H₂ (bordó) és 1/19 tiofén/H₂(sárga) arányú gázelegyek esetén 60' expozíciót követően.

Az 5.2.3 ábra jól mutatja, hogy a nagyobb parciális nyomású kénhidrogént tartalmazó gázelegyből, amint az várható is volt, az adott idő alatt nagyobb mértékű a kénizotóp csere, mint a kisebb kénhidrogén tartalmú tiofén/H₂ elegyekből. A tiofén kénizotóp csere kisebb mértékének elsősorban szterikus okai lehetnek, mert a kénatom a kénhidrogén molekulához képest kevésbé hozzáférhető helyen van. Ugyanakkor energetika okai is lehetnek annak, hogy tiofén esetén kisebb a csere mértéke, mert míg a kénhidrogén felületi kénjének kicserélődése során a kénhidrogén legalább az egyik -S-H kötésének felhasadását a katalizátor-kén és a hidrogén kölcsönhatása révén új -S-H kötés kialakulása, valamint az egyik kénhidrogén adszorpcióját a csere révén egy másik ként tartalmazó kénhidrogén deszorpciója követi. A tiofén esetén C-S kötés felhasadása és C-H valamint SH kötések kialakulása is lejátszódik.

5.3. Katalitikus vizsgálatok

5.3.1. A katalizátorok HDS aktivitása

Az adott katalizátorok HDS aktivitását, Ledoux és munkatársai nyomán [7], tiofén próbamolekula alkalmazásával vizsgáltuk. Elméleti célú vizsgálatok esetén a tiofén a könnyebben kezelhetősége mellett azért is alkalmas, mert nem igényel oldószert, amely - amint azt a dibenzotiofén esetén megállapították - befolyásolhatná a konverziót. A HDS reakció és a kén-izotópcsere mértékének időbeni változását cirkulációs rendszerben 50 mg

szulfidált, ^{35}S -el jelzett ként tartalmazó katalizátorokkal, 60 Pa nyomású 4,5% tiofén-95,5% H_2 keverékkel határoztuk meg. A HDS reakció hőmérséklet függését 573, 593, 623 és 673 K hőmérsékleten impulzus rendszerben határoztuk meg, 0,5 μl tiofén injektálásával 30ml/min NTP H_2 áramban. A reakciótermékek megoszlását gázkromatográffal mértük.

A tiofén áramlási sebessége (F_1) és a HDS konverzió sebessége (m_{TH}) közötti korrelációra vonatkozó adatok bizonyították [199], hogy impulzus rendszerben a reakció kinetikája a Balandin-Frost típusú egyenlettel [196]:

$$F_1 \ln(1 - m_{TH}/F_1)^{-1} = \alpha + \beta m_{TH}/F_1 \quad (1)$$

írható le, melyben

$$\alpha = k_{TH} / \sum v_i z_i \quad (2a);$$

$$\beta = (\sum v_i z_i - 1) / \sum v_i z_i \quad (2b)$$

ahol k_{TH} a reakció sebességi állandója, $z_i = b_i/b_{TH}$, b_i és b_{TH} : rendre a reakciótermékek és a tiofén adszorpciós egyensúlyi állandói, v_i : a megfelelő sztöchiometriai együttható. A különböző katalizátorokon végzett, tiofén HDS mérések útján meghatározott [199] β állandó értéke - sok más esethez hasonlóan - ~ 1 -nek adódott, aminek nyilvánvaló oka, hogy $\sum v_i z_i > 1$. A reakció látszólagos sebességi állandóját (k'_{TH}) a

$$k'_{TH} = F_1 \ln(1 - m_{TH}/F_1)^{-1} - m_{TH}/F_1 \quad (3)$$

egyenlettel számítottuk melyben $k'_{TH} = \alpha$ (ld. 2a)

Az 5.3.1. táblázat mutatja be a katalizátor mintákon végbemenő tiofén-konverzió mértékét és ciklohexán-konverzió mértékét, az aktiválási energia értékeket, valamint az Arrhenius egyenlet preexponenciális értékeinek logaritmusait. A táblázatban feltüntettem összehasonlításként a laboratóriumunkban ugyanezen mintákkal végzett ciklohexán-konverzió mérésekből számított eredményeket [199] is.

A két folyamat aktiválási energia értékei alapján megállapítható, hogy a 0.35 és 0.6 Ni:Mo arányú szulfidált mintákon a HDS-t katalizáló NiMoS helyek szerkezetétől jelentősen

eltérően a NiMo(0.15) mintán valószínűleg külön NiS és MoS_x helyek katalizálják a folyamatot. ciklohexán konverzió és a tiofén HDS reakcióban.

5.3.1. táblázat A tiofén és ciklohexán konverzió mértéke (m_{TH} , ill. m_{CH}) az aktiválási energia ε'_{TH} (kJ/mól) és a lnk_o -értékek [k_o mól/(g_{kat}.perc) egységekben]

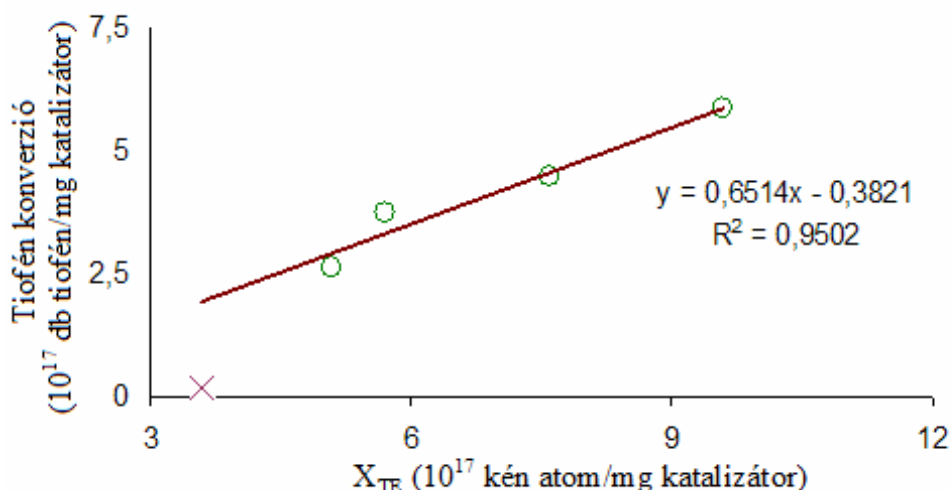
Katalizátor	¹⁾ m_{TH}	²⁾ m_{CH}	HDS		Ciklohexán	
	(10 ⁻² mól/perc.g)		ε'_{TH}	lnk_o	ε'_{CH}	lnk_o
Mo6	2,62	~0	83	11.31		
NiMo (0.15)	3,74	1.11	99.2	15.26	71.4	10.40
NiMo((0.35)	5,86	9.23	51.5	6.07	43.2	6.93
NiMo (0.6)	4,49	5.06	49.3	6.12	47.1	7.03
Ni6	0,19	10.70	78.3	13.42	78.1	14.31

A Ni tartalmú katalizátorok két csoportra oszthatók a HDS és a ciklohexán konverzió aktiválási energia értékek (5.3.1.táblázat) alapján. NiMo(0.35), NiMo(0.6) esetében ε'_{TH} és ε'_{CH} közel azonos és mintegy fele a NiMo(0.15) és Ni6-ra kapott értékeknek, amelyekre kisebb m_{CH} , m_{TH} , S_{irr} és jóval nagyobb aktiválási energia értékek jellemzők. Újabb, a C-Kat, H-Kat és S-Kat kötések energiájának értékeire vonatkozó adatok [28] azt mutatják, – összhangban az 4.1. táblázatban szereplő XPS adatokkal – hogy e három kötési energia érték összege NiMo(0.35) és NiMo(0.6) esetében mintegy 20%-kal nagyobb, mint NiMo(0.15), és közel 40%-al, mint Ni6 esetében. E katalizátoroknál a sokkal kisebb S_{irr} -érték és HDS aktivitás, valamint a nagyobb ε'_{TH} arra utal, hogy felületükön valószínűleg két külön fázis: MoS és igen kis felületi koncentrációjú NiS képződik, Delmon megállapításának [53] megfelelően.

A NiMo(0.15) minta sajátosságai *sok* egyéb tekintetben is eltérőek a többi NiMo-mintától: a felületi Mo/Al arányt a hidrogénes kezelés, illetve a szulfidálás csak kis mértékben változtatja, míg a másik két mintában 50-70%-os Ni:Mo aránynövekedés és az Mo⁴⁺/ΣMo hányados duplára növekedése következik be.

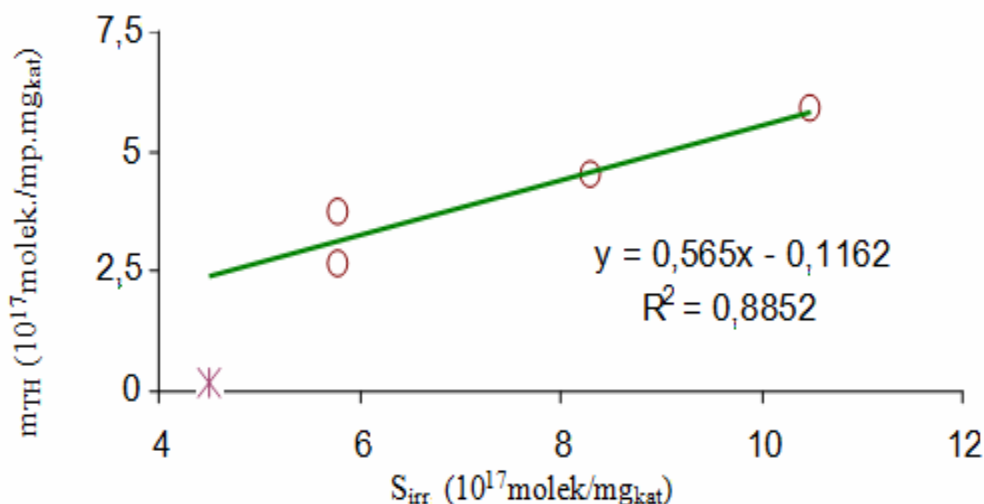
5.3.2. A katalizátor kénfelvétel mértékének és a kénцерélő kapacitásának összefüggése a HDS aktivitással

Az adatok mutatják, hogy a NiMo(0,35) katalizátor aktivitása a legnagyobb NiMo(0.X) minták, a Mo6 és Ni6 katalizátorok között. Az irreverzibilis kénfelvétel és - 673 K hőmérsékleten - a kénцерélő kapacitás mértéke a legnagyobb (5.1.1. ábra, 5.1. táblázat) ugyanennek a katalizátornak az esetében A laboratóriumunkban korábban végzett, Massoth professzorral (Utah University) együttműködésben feldolgozott és kiértékelt kutatások eredményei [177] egyértelmű lineáris összefüggést mutattak a katalizátor kénцерélő képességének mértéke és HDS aktivitásuk között. Összhangban ezekkel az eredményekkel az 5.3.1. ábra egyértelműen demonstrálja a lineáris korrelációt a Mo-tartalmú minták kénцерélő kapacitása és HDS aktivitásuk között. A molibdént nem tartalmazó Ni6 minta azonban nem illeszkedik ehhez a korrelációhoz.



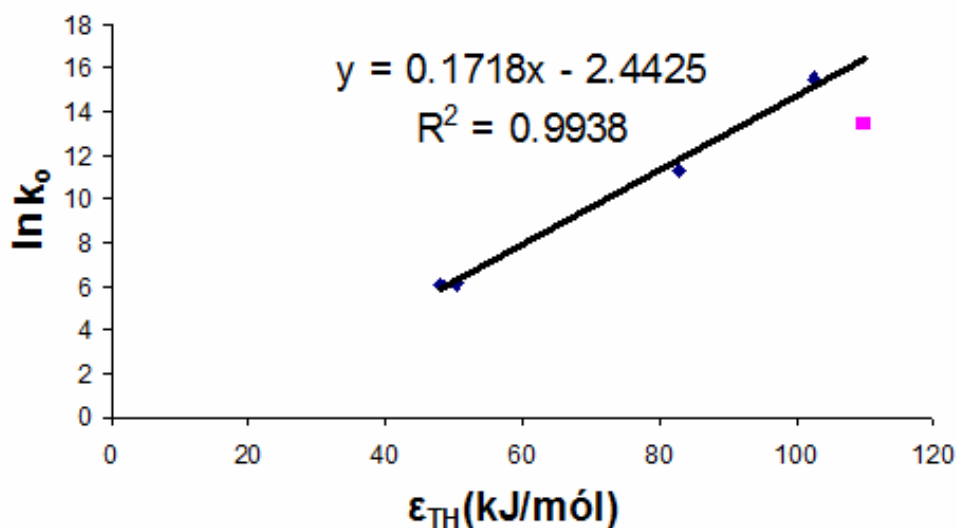
5.3.1. ábra. Tiofén HDS konverzió a minták kénцерélő képessége mértékének függvényében (o – Mo6 és NiMo(0,15-0,6) katalizátorok, x - Ni6)

A laboratóriumunkban eddig végzett vizsgálatok [177] nem mutattak egyértelmű összefüggést a vizsgált katalizátorok HDS aktivitása és irreverzibilis kénfelvételi készségük között. Az azonos módon, azonos Al_2O_3 hordozóval készített NiMo(0.X) és Mo6 katalizátoron viszont mutatkozott ilyen tendencia (5.3.2. ábra)



5.3.2. ábra. Tiofén HDS konverzió az irreverzibilis kénfelvétel (S_{irr}) mértékének függvényében (o – Mo6 és NiMo(0,15-0,6) katalizátorok, x - Ni6)

Az 5.3.3. ábra egyértelmű logaritmikus korrelációt mutat [210] az e katalizátorokon lejátszódó tiofén hidrodesszulfurálás aktiválási energiája (ϵ) és az Arrhenius egyenlet preexponenciális tényezője (k_0) között, a molibdént nem tartalmazó nikkal katalizátor azonban ebben az esetben is kivételt képez.



5.3.3. ábra Korreláció (kompenzáció) a tiofén konverzió során mért Arrhenius konstansok között (■: Ni6)

Az Arrhenius egyenlet Constable [200] és Balandin [27] szerinti értelmezése a

$$k = k_0 e^{-\varepsilon/RT} = \gamma e^{(h-1/RT)\varepsilon}$$

egyenlet alapján a h értéke 1.718×10^{-4} (J.mól)⁻¹ tiofén HDS konverzió esetén, ami azonos energia szerinti eloszlásra utal. A megfelelő $\ln \gamma$ -értékek -2.445 és -0.419, ami azt mutatja, hogy a HDS reakcióban az aktív helyeknek sokkal kisebb a koncentrációja, mint a ciklohexán dehidrogénezésben aktív helyeké. A $h-1/RT$ értéke a tiofén esetében 673 K hőmérsékletnél 8.2×10^{-6} (J.mól)⁻¹. Az aktiválási energia értékek hatását a reakciósebességi állandók értékére, a k_0 értékek változása jelentős mértékben kompenzálja, ezért a k -értékek csak csekélyebb mértékben változnak az ε - értékek változásainak hatására. Miután azonban a $h-1/RT$ érték mindkét reakciónál negatív, az ε értékek, k_0 általi úgynevezett „túlkompenzálása” (azaz nagyobb aktiválási energiánál nagyobb k -érték) nem jöhet szóba.

Az a tény, hogy egyértelmű korreláció mutatható ki a katalizátor kényszerítő képessége és katalitikus — tiofén hidrodészulfuráló — aktivitása között (5.3.1. ábra) azt mutatja, hogy a felületi kén mozgékonyságának döntő szerepe lehet a kéntelenítés folyamatában. A Ni6 különleges helyzete — a Mo-tartalmú katalizátorokénál sokkal kisebb HDS aktivitása az adott kényszerítő és kéntelenítési képességhez viszonyítva — 2.3.1. ábrán látható vulkángörbe alapján magyarázható, miután jól látható, hogy a Ni kéntelenítő aktivitás a Mo kéntelenítő aktivitásánál közel egy nagyságrenddel kisebb.

5.3.3. A vizsgált katalizátorok szelektivitásának meghatározása tiofén HDS reakcióban

A katalitikus reakciók mechanizmusára, valamint a katalizátorok szerkezetére is jellemző a HDS során képződő szénhidrogének, elsősorban a 2-butén (2Bu⁻) és 1-butén (1Bu⁻) aránya. (A képződő 2Bu⁻ mennyiségének megállapításánál a cisz és transz-2-butént összevontan számoltam, mert e termékek cisz/transz arányában nem tapasztalható szignifikáns különbség).

A 2-butén arányának növekedése a HDS termékek között, a hidrogenolízis arányának csökkenését mutatja. A tiofén hidrodészulfurálás termékeinek eloszlásából (5.3.2. táblázat), jól látható, hogy a Ni katalizátoron a legjelentősebb a kisebb, négyenél kevesebb szénatomot tartalmazó szénhidrogének keletkezésének aránya, és a C₄ szénhidrogén termékek között a

bután képződés aránya sokkal jelentősebb, mint a többi katalizátor esetében. A gázelegyben a bután részarányának növekedése mellett jól látható, hogy az 1-butén mennyisége jelentősebben csökkent, mint a 2-butén mennyisége, ugyanakkor a 2-butén aránya a többi termékhez képest a legalacsonyabb a katalizátor esetében. Az 1-butén kis mennyisége és a nagy mennyiségű bután képződés azt mutatja, hogy terminális pozícióban a kettős kötés könnyebben hidrogéneződik, mint a molekula belsejében elhelyezkedő C=C kötés(ek), ezért a Ni katalizátor esetén talán meglehetősen lehet a 2-butén/1-butén arány nagysága. Ezt a feltételezést erősíti a Lebegyev szabály is, melynek értelmében az 1-butén gyorsabban hidrogéneződik, mint a 2-butén. Lebegyev és munkatársai különböző szénatom számú és szerkezetű olefinek hidrogénezési sebességét vizsgálták átmeneti fém katalizátoron [201]. Eredményeikből arra következtettek, hogy az olefinek hidrogénezhetősége csökken a kettőskötések mellett lévő szubsztituensek számának növekedésével.

Következésképpen a nagy $2\text{Bu}^-/1\text{Bu}^-$ arány, a nikkellel jó hidrogénező tulajdonságának köszönhető. Az a tény, hogy ezen a katalizátoron a legalacsonyabb az 1-butén mennyisége a többi termékhez képest, valószínűleg tehát, hogy a kéntelenítés két útja közül, a hidrogénező reakcióút egyértelműen jelentősebb, mint a direkt kéntelenítő út. Ez okozhatja, hogy a Ni6 katalizátor esetén az összefüggés a kéntelenítés és a katalitikus aktivitás között egyértelmű.

Szintén említésre méltó, hogy a tiofén kéntelenítő reakcióban legaktívabb NiMo 0,35 katalizátor esetén mértük a legkisebb mennyiségű butánt. Tehát a legkisebb a butének tovább hidrogénezése, így a katalizátor hidrogénező kapacitása nagyobb mértékben a tiofén HDS-re fordítódik, kisebb a kompetíció a tiofén és a butének között.

5.3.2. táblázat Tiofén HDS termék összetétele (%); T= 673K;

Katalizátor	Bu	1Bu ⁻	t-2Bu ⁻	c-2Bu ⁻	$\Sigma C_{<4}$	2Bu ⁻ /1Bu ⁻
Mo6	8.4	29.7	30.3	25.6	6.0	1.88
NiMo(0,15)	3.9	32.2	34.9	26.3	2.8	1,89
NiMo(0,35)	3.3	29.6	36.8	28.3	4.5	2.20
NiMo(0,6)	7.7	31.6	32.2	25.8	3.4	1.84
Ni6	29.4	8.8	27.7	20.0	14.0	5.42

*)temékek mennyisége 5 perc cirkuláció után

A további vizsgálatokhoz a három NiMo(0.X) katalizátor közül a NiMo(0,35) katalizátort választottam, a Mo és Ni katalizátorok mellett, mivel ennek a katalizátornak volt a legnagyobb, mind a kénteserelő képessége, mind a HDS aktivitása.

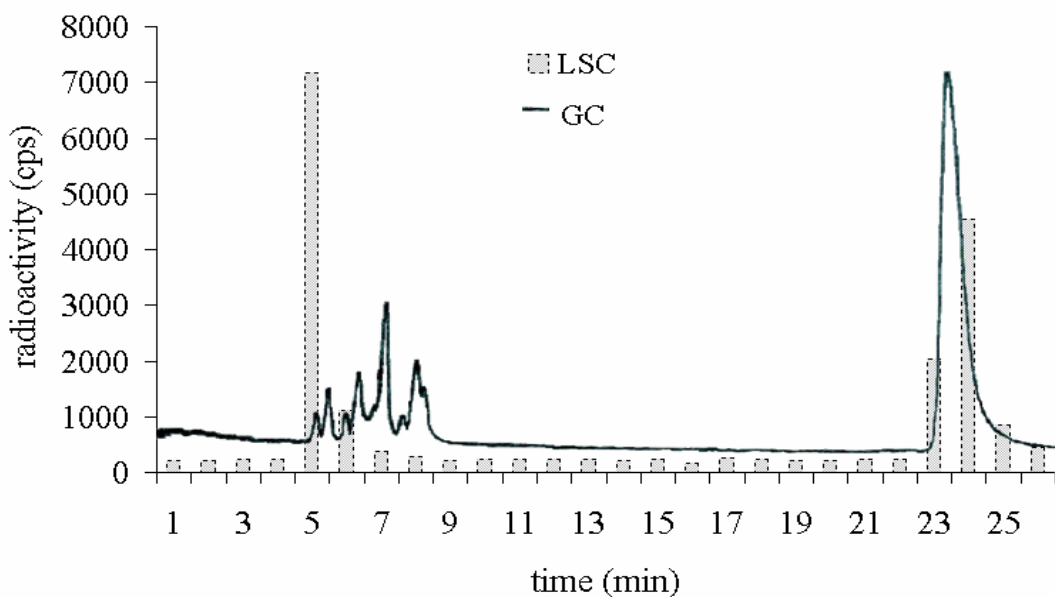
5.4. A katalizátorkén mozgékonyága a tiofén HDS reakcióban

Az irodalmi áttekintésben részletesen ismertettem a laboratóriumunkban végzett Massoth professzorral közösen kiértékelt kísérletek eredményeit és dolgozataikat [176, 177], amelyekben beszámoltak arról, hogy a tiofén HDS során egyértelmű korreláció tapasztalható a katalizátorok kéncsereképesége és HDS aktivitása között. Az 5.3. fejezetben bemutatott eredményeink alapján megállapítható, hogy ez a korreláció az általunk vizsgált katalizátorok esetén is fennáll. Az irodalomból ismert elméletek nem adnak magyarázatot a HDS aktivitás és a kéncsere képesség összefüggésére. Ebből kiindulva lett vizsgálataink tárgya a felületi kén mozgékonyágának tanulmányozása tiofén HDS során.

Amint azt a korábbiakban bemutattam, a tiofén HDS során a ^{35}S kénnel jelzett kénhidrogénnel szulfidált katalizátorokon a gázelegy radioaktivitásának változásából tudunk következtetni, a tiofén hatására a felületen bekövetkezett kéncsere mértékéről.

Irodalmi adatokból ismert, hogy a teljes FCC benzin alapanyag adott esetben körülbelül 25% olefint tartalmazhat [202] valamint az is, hogy az olefinek kénhidrogénnel kéntartalmú vegyületeket, tiolokat és tiofén származékokat képeznek [65]. Vizsgálatokat végeztem annak eldöntésére, hogy a jelen kísérleti körülmények között képződnek-e egyéb kéntartalmú szénhidrogén származékok: a cirkulációs rendszerben lévő gázelegyből 1 ml mintát vettem, és azt gázkromatográffal szeparáltam, majd a lángionizációs detektálás után, online kapcsolatban a percenként gyűjtött frakciókat 15 ml 0,1 n NaOH oldatban elnyelettem. Az oldatot Clinisosollal szolubilizáltam és a minták radioaktivitását a folyadékszintilláció spektrofotométerrel végzett mérésével meghatároztam, Az így kapott eredményt összevettem az egy időben felvett kromatogrammal. Példaként mutatom be az 5.4.1. ábrát.

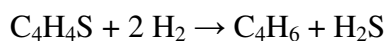
A mérések eredményeiből egyértelműen megállapítható volt, hogy a reakció során nem képződött kéntartalmú nyílt szénláncú szénhidrogén. A kromatogrammon csupán négy szénatomú szénhidrogének és tiofén jelenléte volt megállapítható. A radioaktivitás mérés eredményeinek elemzése két, egymástól időben jól elkülönülő csúcsot mutatott, amelyek radioaktivitása egyértelműen meghaladta a háttérsugárzás kétszeresét. Az első csúcs a szénhidrogének retenciós ideje előtt tapasztalható; ez mutatja a felületi kéncsereből származó kénhidrogén ^{35}S tartalmát.



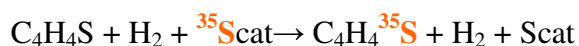
5.4.1. ábra A tiofén HDS reakció termékei gázkromatográfiás (GC) és folyadék szcintillációs (LSC) analízisének eredménye 60 perc cirkuláció után. [203].

A második radioaktivitás csúcs viszont egyértelműen a tiofén retenciós idejével megegyező időben vett mintákból adódott, ami azt mutatja, hogy a ^{35}S -el jelzett kénnel szulfidált katalizátoron az alkalmazott kísérleti körülmények között az eredeti tiofén inaktív ^{32}S tartalma részben ^{35}S -re cserélődött ki. Ez a radioaktivitás szintén csak a felületi ^{35}S -től származhat, így megállapítható, hogy a tiofén HDS során ^{35}S izotópot tartalmazó tiofén képződött. Ebből az következik, hogy a kéntelenítési reakció során, a vizsgálati körülményeink között a HDS reakcióval ellentétes irányú folyamat is jelen van. A részletes adatokat tartalmazza az 5.4.1 táblázat [203].

A táblázatban szereplő adatokból egyértelműen következik, hogy a tiofén HDS reakció



mellett, a ^{35}S tiofénbe is beépül:

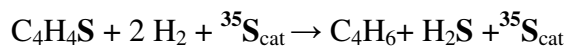


5.4.1 táblázat A tiofén konverziója szulfidált mintákon cirkulációs rendszerben; a radioaktivitás (*S_{irr}) megoszlása a képződő H₂*S és tiofén között

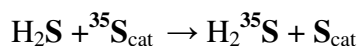
Katalizátor	Szulfidáló elegy összetétel H ₂ *S/H ₂ mól%	Tiofén cirkuláció időtartam (perc)	Tiofén konverzió aránya (%)	μ_{H_2S} [I _{H2S} /(I _{H2S} +I _{TH})]	μ_{TH} [I _{TH} /(I _{H2S} +I _{TH})]
Mo6	50/50	60	70.8	0.784	0.216
Mo6	50/50	120	71.3	0.879	0.122
Mo6	50/50	180	81.6	0.951	0.049
NiMo(0.35)	50/50	60	81.9	0.898	0.102
NiMo(0.35)	50/50	120	89.5	0.938	0.062
NiMo(0.35)	50/50	180	96.7	0.947	0.047
Ni6	50/50	60	32.0	0.832	0.168
Ni6	50/50	120	45.0	0.862	0.135
Ni6	50/50	180	50.5	0.790	0.210

A tiofén HDS igen széleskörű irodalmában nem találtam utalást arra, hogy a folyamat során a tiofén molekulában is lehetséges a kén kicserélődése. A HDS során az olefinek és kénhidrogén között lejátszódó reakciót [65, 183] bizonyították, valamint Isagulyants és munkatársai szulfidált katalizátoron állítottak elő tiofént butadién és kénhidrogén kölcsönhatásával [181]. Ez a folyamat azonban nem HDS körülmények között zajlott, és nem klasszikus HDS katalizátorok, hanem Cr tartalmú katalizátorok alkalmazásával. Ezek után fölmerült az egyértelmű kérdés: Milyen módon lehetséges a jelzett kén beépülése tiofénbe? Milyen reakció úton/utakon játszódhat le a reciklizáció? Az eddigi ismereteink alapján két különböző reakció utat tarthatunk elképzelhetőnek. Isagulyants és munkatársai munkájából adódott, az első kérdés: a vizsgált katalizátorokon, és a vizsgálati körülmények között lehetséges-e butadién köztitermék tiofénre alakulása kénhidrogén jelenlétében? Amennyiben lehetséges, feltételeztük, hogy ez a reakció több lépésben játszódik le:

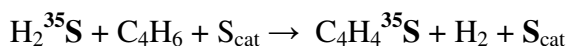
I, HDS reakció, ³⁵S-el szulfidált katalizátor felületén:



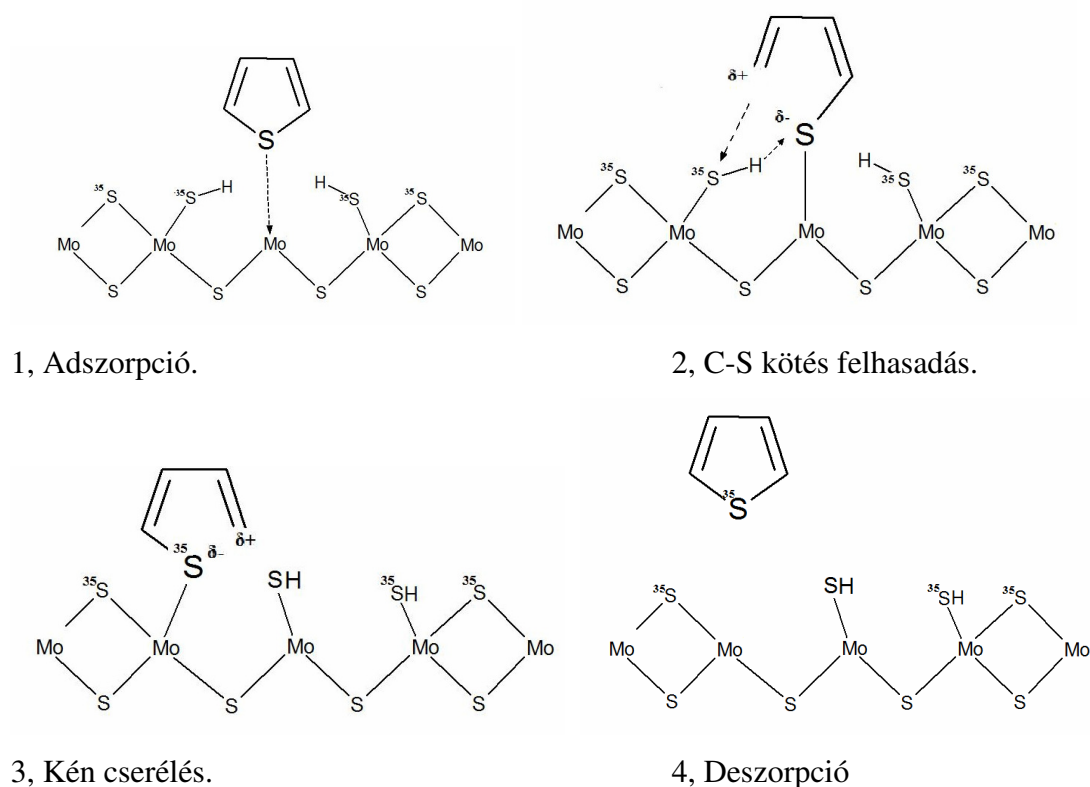
II, Kéncseré:



III, Tiofén rekombináció butadién és kén dehidrociklizációja, heterociklizációja útján:



A másik elméletileg lehetséges reakció a katalizátor felületén lejátszódó közvetlen kéncsere, melynek során a η^1 [113, 208] pozícióban adszorbeálódó tiofén molekulában az egyik C–S kötés felhasad, és az így szabadabbá váló -CH csoport a szomszédos felületi $^{35}\text{S}-\text{H}$ csoport kénatomjához orientálódik, mert a -CH csoport parciálisan kissé pozitívnak tekinthető, ezzel szemben a S parciálisan negatívnak. Az is elképzelhető, hogy a C-S kötés felbomlása után a gyűrű megszűnő merev szerkezete alól kissé szabadabbá váló szénhidrogén lánc ostorként a másik oldalra csapódik, és ott következik be az előbb leírt folyamat. Ezt az elképzelést mutatja be az 5.4.2. ábra

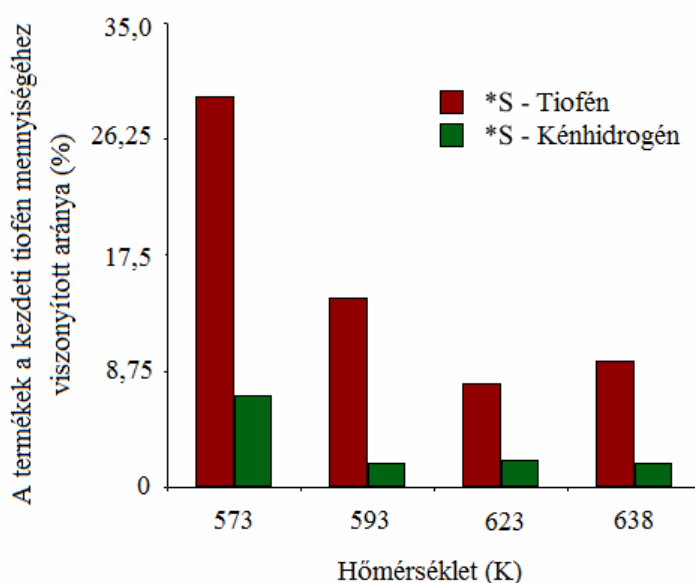


5.4.2. ábra A közvetlen kéncsere lehetséges rész folyamatai

Ez alapján a feltételezésem alapján kérésemre J. F. Paul professzor elvégezte a reakció DFT szimulációját amelynek az eredménye az, hogy a folyamat lejátszódásának nincsenek energetikai akadályai, és a folyamat aktivációs energiája 1,2 eV, tehát 1 mól tiofén reciklizációja esetén 116 kJ/mol.

Az 5.4.2. ábrán bemutatott elmélet alapján a közvetlen kéncsere mechanizmus lejátszódásához nincs szükség hidrogénre. Annak igazolására, hogy a tiofén reciklizáció valóban inert közegben is végbe megy-e, megvizsgáltam a tiofén adszorpció folyamatát

$H_2^{35}S$ -nel szulfidált Mo₆ katalizátoron (10 mg), impulzus reaktorban, inert közegben (30 ml/perc NTP nitrogén vivőgáz árammal) négy különböző hőmérsékleten. Egy tiofén impulzus mennyisége $9,3 \cdot 10^{-7}$ mól, ami $5,6 \cdot 10^{17}$ db molekula. (a tiofén impulzus mennyiségét úgy határoztam meg, hogy nem a katalizátor kéntartalma ne legyen korlátja a reciklizációnak, így 10 mg katalizátorral számolva, a tiofénhez képest nagyjából tízszeres az S_{kat} fölösleg. Mo₆ katalizátor esetén $S_{irr} = 7 \cdot 10^{17}$ db kén/mg katalizátor, és a vizsgálathoz 10 mg katalizátort alkalmaztam. $S_{irr}=S_{kat}$.) A reakció termékeit gázkromatográffal választottam el, a termékek radioaktivitását folyadékszintillációs spektrométerrel állapítottam meg.



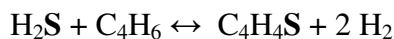
5.4.3. ábra Szulfidált Mo katalizátoron, tiofén adszorpció hatására keletkező termékek aránya

A vizsgálat eredménye alapján megállapítható, hogy inert körülmények között tiofén HDS nem játszódik le, viszont a tiofén reciklizáció egyértelműen kimutatható. Ugyanakkor a termékek szétválasztása és radioaktivitásuk megállapítása után egyértelműen bizonyítható, hogy a tiofén adszorpció során kénhidrogén távozik a katalizátor felületéről (5.4.3. ábra). Ez az eredmény azt mutatja, hogy a kénhidrogén nem képes a katalitikusan aktív helyek blokkolására, hiszen a $S_{tiofén} - S_{katalizátor}$ csere következtében az aktív helyen adszorbeálódott kénhidrogén, tiofén adszorpcióval eltávolítható a felületről. Ezt a folyamatot a hidrogén jelenléte valószínűleg növeli. Az eredmények alapján látható, hogy az eddigi állításokkal szemben a kénhidrogén nem az aktív helyek blokkolása által fejt ki gátló hatását a HDS folyamatára, valószínűbb a kompetitív gátlás, amely során a kénhidrogén le tudja szorítani az aktív helyről a már adszorbeálódott, de el még nem reagált tiofént.

5.5. Butadién + kénhidrogén reakció vizsgálata

A reciklizáció egyik lehetséges reakció útja a butadién, mint köztitermék rekombinációja/heterociklizációja kénhidrogénnel. Ismert és széles körűen tanulmányozott jelenség, hogy a kénhidrogén jelenléte csökkenti a kéntelenítés hatásfokát. Ennek a jelenségnek széleskörűen elfogadott magyarázata, amint azt a 2.5.3. fejezetben részletesebben is bemutattam, hogy a kénhidrogén ugyanazokon az aktív centrumokon adszorbeálódik, mint a tiofén gyűrű kénatomja $\mu 1$ típusú adszorpció esetén, így a kénhidrogén a tiofén kompetitoraként gátolja a reakciót. Ugyanakkor, a 2.7. és az 5.4. fejezetekben már említettem Brunet és munkatársai munkáját [65], melyben bizonyították, hogy olefinek kénhidrogénnel nyílt és gyűrűs kéntartalmú szénhidrogéneket képezhetnek. Méréseink eredményei és az említett irodalmi adatok alapján feltételeztük, hogy a kéntelenítés folyamában keletkező, és az aktív centrumon adszorbeálódott kénhidrogén tiofént képezhet a HDS köztitermékeként jelenlevő 1,3-butadiénnel.

A reakció az alábbi egyenlettel írható le:

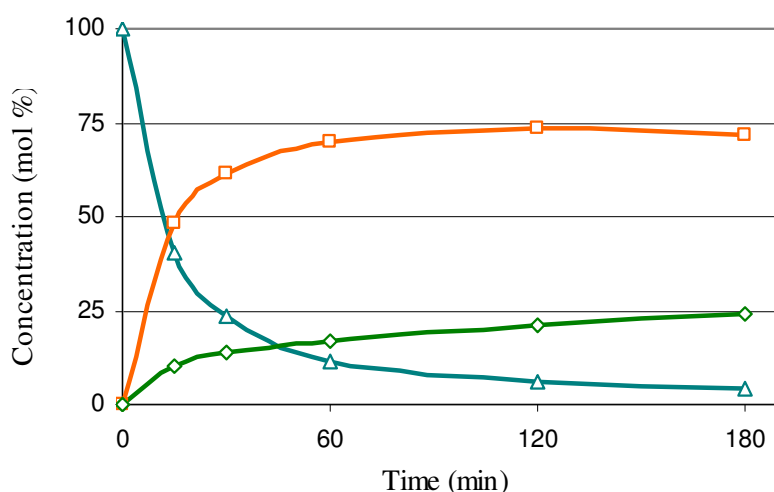


Amint a reakcióegyenlet is mutatja, e folyamatban a tiofén mellett két hidrogénmolekula is képződik, így nagyobb nyomás esetén a tiofén HDS a kedvezményezett irány, a butadién és kénhidrogén ciklizációja valószínűleg csak felületi lokális hidrogén hiány esetében következhet be. Ilyen lokális H hiány könnyen kialakulhat, amennyiben a sebességmeghatározó lépés a hidrogén felületi disszociációja. Az irodalmi áttekintésben bemutatásra került az az elmélet, amely szerint a promótor jelenléte a katalizátor hidrogénfelvevő képességének mértékét nem változtatja meg, viszont a H felvétel sebességét megnöveli. A hidrogénmolekula felületi disszociációja a NiMoS éleken következik be, és a H diffúzió útján jut a NiMoS lap belsejébe. Ebből az következik, hogy ha a H diffúziója lassúbb folyamat, mint a kéntelenítés, hidrogénhiány alakulhat ki felületen az aktív centrumok környezetében, ami kedvez a köztitermékekből a tiofén képződésnek a HDS-el szemben.

Annak érdekében, hogy a reakcióelegyben a kénhidrogén mennyisége ne legyen meghatározó érték, tehát a butadién-tiofén átalakulás során keletkező hidrogén hatásának ellensúlyozása végett a sztöchiometriai mennyiséghez képest négyszeres kénhidrogén

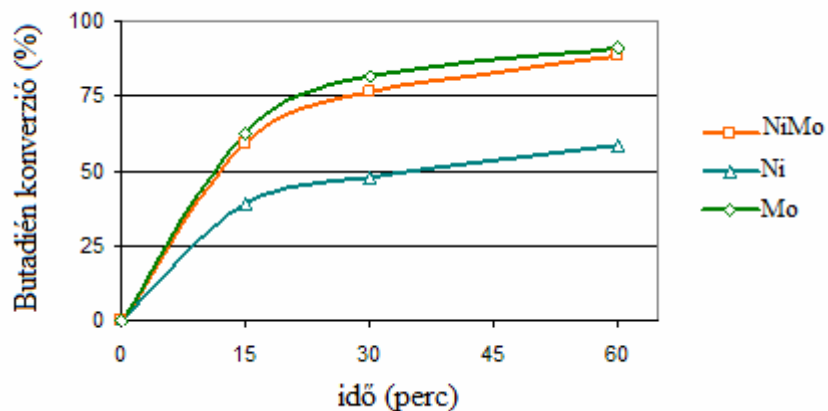
fölösleget alkalmaztam. A butadién + kénhidrogén reakciót 673 K hőmérsékleten, 26,5 kPa nyomású 1:4 arányú butadién/kénhidrogén gázeleggy alkalmazásával végeztük szulfidált katalizátorokon, cirkulációs rendszerben. Az elegyből 15, 30, 60, 120 perc elteltével vettem 1 ml térfogatú mintákat, és a termékek összetételét gázkromatográffal határoztam meg (5.5.1. ábra)

A reakció lefolyása igen gyors – 15 perc elteltével már a butadiénnek több, mint a fele konvertálódott a Mo és a NiMo, ~ 40%-a a Ni katalizátoron-A butadién konverzió foka a Mo katalizátoron a legnagyobb (5.5.2. ábra), viszont a tiofén képződés mértéke jelentősebb a NiMo katalizátoron (5.5.3. ábra). Ez abból ered, hogy a többi Mo katalizátoron nagyobb mennyiségben keletkeznek más szénhidrogének (5.5.4. ábra).

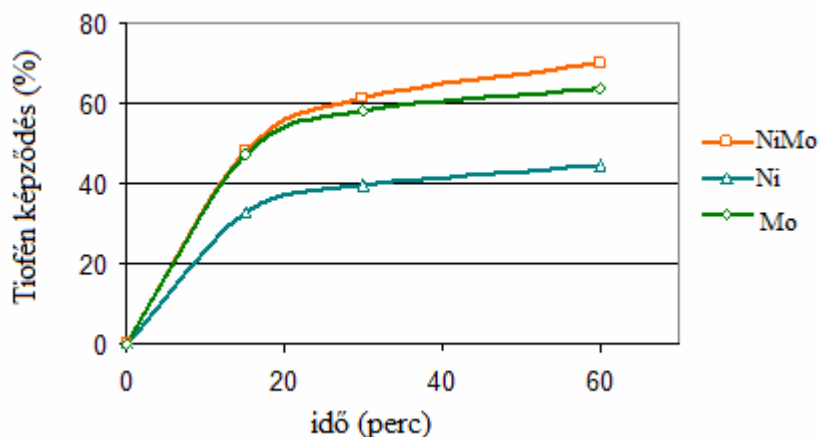


5.5.1. ábra. A reakcióeleggy koncentráció változása a butadién+ H₂S reakció szulfidált NiMo 0,35 katalizátoron, 673 K hőmérsékleten az idő függvényében. (Δ -butadién, □ -tiofén, ◇- szénhidrogének)

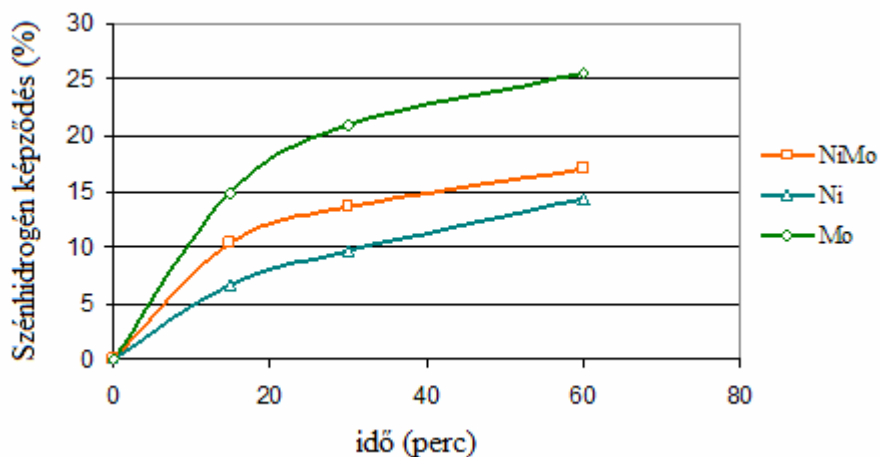
A Ni katalizátoron a butadién konverzió, egyéb szénhidrogének és a tiofén képződése is sokkal kisebb mértékű, mint a másik két katalizátoron. A tiofén mennyiségének növekedése 60 perc elteltével eléri a konstans értéket, az egyéb szénhidrogének képződése a butadién mennyiségének csökkenése mellett, tovább növekszik; 120 perc cirkuláció után a gázeleggyben a hidrogéntartalom növekedésének és a butadién tartalom csökkenésének hatására a HDS mértéke eléri, sőt kezd meghaladni a tiofén képződés mértékét. Ugyanakkor az egyre több hidrogén jelenléte mellett is tapasztalható tiofén képződés.



5.5.2 ábra Butadién konverzió a cirkulációs idő függvényében (butadién + kénhidrogén reakció, $T = 673 \text{ K}$, cirkulációs rendszer, szulfidált Ni, Mo, NiMo katalizátor)



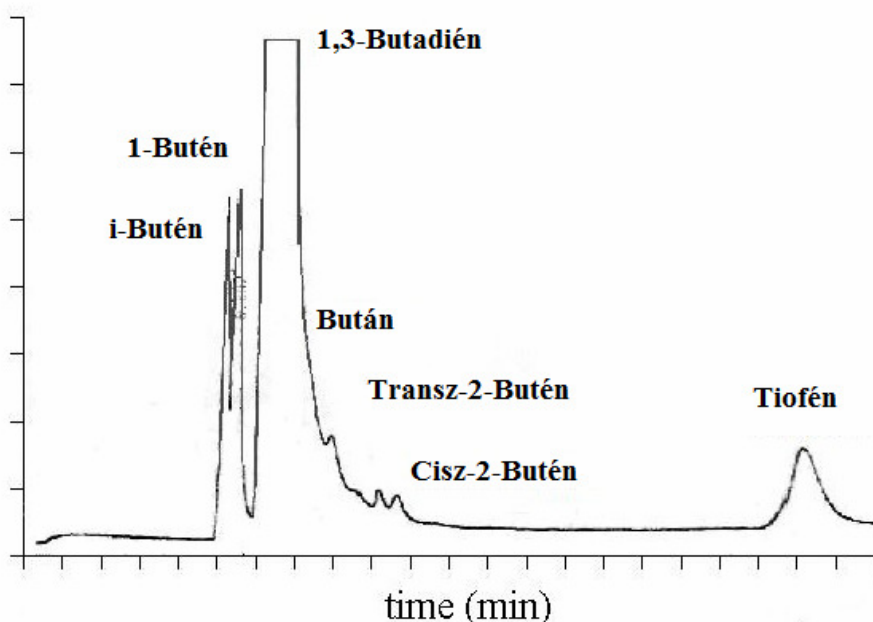
5.5.3. ábra Tiofén képződés a cirkulációs idő függvényében (butadién + kénhidrogén reakció, $T = 673 \text{ K}$, cirkulációs rendszer, szulfidált Ni, Mo, NiMo katalizátor)



5.5.4. ábra Szénhidrogén képződés a cirkulációs idő függvényében (butadién + kénhidrogén reakció, $T = 673 \text{ K}$, cirkulációs rendszer, szulfidált Ni, Mo, NiMo katalizátor)

5.6. A butadién konverziója szulfidált katalizátorokkal

Az előző pontban ismertetett mérések eredményeiből jól látható, hogy kénhidrogén jelenlétében a butadiénből, mint a tiofén HDS eredményeként képződő közti termékéből, kénhidrogénnel, mint a tiofén kéntelenítési folyamat egyik termékével, tiofén képződik. Annak eldöntésére, hogy ebben a reakcióban közvetlenül az aktív centrumokon adszorbeálódott kénhidrogén, vagy a kéncsere következtében a gázfázisba került és az aktív helyen adszorbeálódott H_2^{35}S , vagy a katalizátor S tartalma vesz-e részt, megvizsgáltuk a szulfidált katalizátor + butadién kölcsönhatást. A reakció körülményei az előbbi vizsgálatsorozathoz hasonlóak voltak, azzal a különbséggel, hogy a gáztérben butadién mellett nem volt sem kénhidrogén, sem hidrogén. ($T = 673 \text{ K}$, $p = 5,33 \text{ kPa}$)



5.6.1. ábra. Butadién + S_{irr} kölcsönhatás során képződő termékek kromatogramja 15 perc cirkuláció után ($T = 673 \text{ K}$, $p = 5,33 \text{ kPa}$)

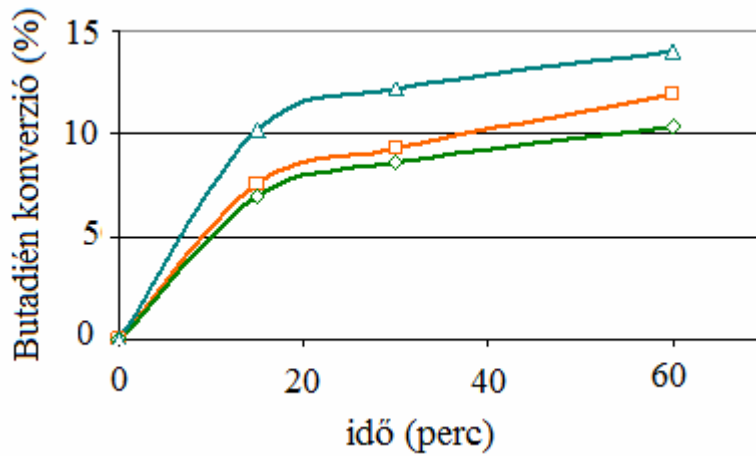
Az első mérés alkalmával, 15 perc elteltével, az előző vizsgálatokhoz képest jóval kisebb mennyiségben ugyan, de egyértelműen megjelent a kromatogrammon a tiofén és a négy szénatomos molekulák. A 1-butén és 2-butén arányt nézve megállapítható, hogy a tiofén HDS során (5.3.2. táblázat) a 2-butén nagyobb mennyiségben képződik ($2\text{Bu}^-/1\text{Bu}^-$ arány a $\text{NiMo}_{0,35}$ esetén 2,2), míg jelen reakcióban az 1-butén képződése jelentősebb ($2\text{Bu}^-/1\text{Bu}^-$ arány a $\text{NiMo}_{0,35}$ esetén 0,15). A $2\text{Bu}^-/1\text{Bu}^-$ arányok összehasonlítása mutatja, hogy az 1-

butén képződés a butadién hidrogéneződésének lehet az eredménye és kevésbé a reakció során képződő hidrogén hatására bekövetkező HDS terméke.

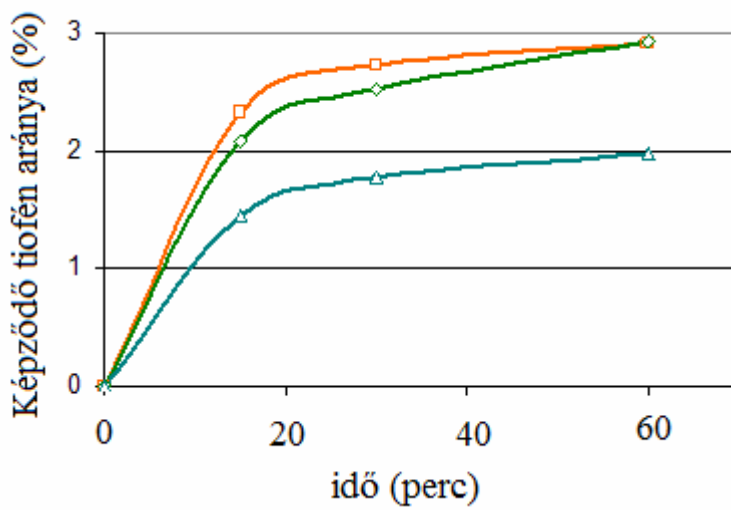
5.6. táblázat Butadién konverzióban képződő termékek és a butadién aránya, szulfidált NiMo katalizátoron 673 K hőmérsékletnél 15 pers cirkuláció után.

molekula	Retenciós idő	mól %
i-Bután	0,835	2,0177
1-Butén	0,887	2,4446
Butadién	1,018	92,3814
Bután	1,333	0,1351
t-2-Butén	1,575	0,1712
c-2-Butén	1,668	0,1953
Tiofén	3,580	2,3255
Összesen		100

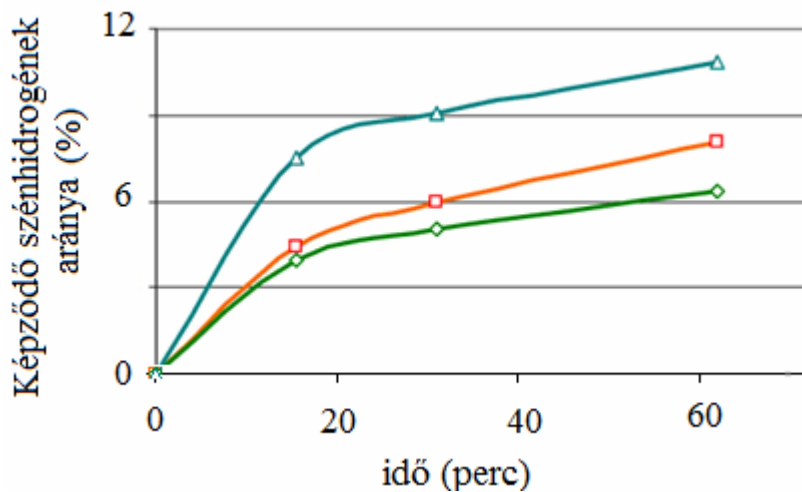
A vizsgálatok eredményeként egyértelműen megállapítható, hogy a butadién a katalizátorhoz irreverzibilisen kötött kénnel tiofént képez és a folyamat során hidrogén is képződik ($C_4H_6 + S_{kat} \rightarrow C_4H_4S + H_2 + *_{kat}$). A képződő tiofén mennyisége kisebb, mint az 5.5. pontban tárgyalt butadién + H_2S reakció során keletkező tiofén mennyisége. Ez az eltérés abból is adódik, hogy az 5.5. pontban ismertetett reakció esetén a gázelegyben a katalizátor felületéhez kötődő kén mennyiségét többszörösen meghaladó mennyiségű kénhidrogén volt jelen, tehát a vizsgált rendszerek összes kéntartalma között jelentős eltérés volt. Ugyanakkor az is feltételezhető, hogy az aktív centrumokon adszorbeálódott kénhidrogén reakcióképesebb, mint a katalizátor felületén másutt kötött kén.



a)



b)



c)

5.6.2. ábra. Cirkulációs rendszerben végzett butadién + S_{cat} reakció eredménye ($T = 673\text{ K}$, $p = 5,33\text{ kPa}$) a) a butadién konverziója, b) a tiofén képződése, c) C_4 szénhidrogének képződése. (Δ -Ni, \square -NiMo (0,35), \diamond - Mo)

5.7. A butadién→tiofén átalakulás hidrogénfölöslegben

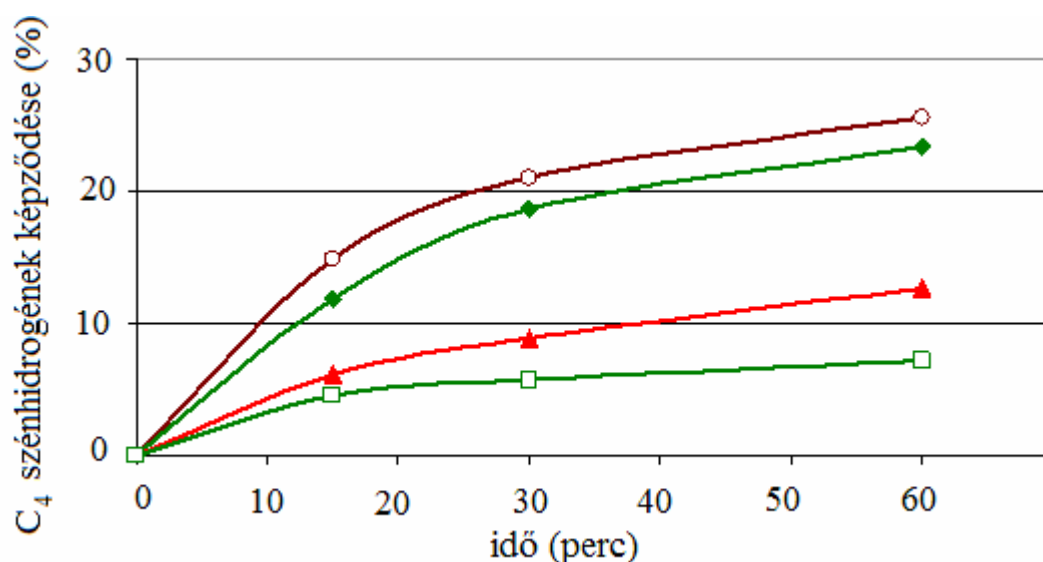
Azt tapasztaltuk ugyan, hogy az előző reakció során a keletkező hidrogén jelenlétében is nagy mértékű a tiofén képződése, de a keletkezett hidrogén mennyisége jelentősen elmaradt a tiofén HDS vizsgálatok során alkalmazott mennyiségektől. Ezért annak eldöntésére, hogy a reakció nagy hidrogénfölösleg mellett is lejátszódik-e, az előző két fejezetben tárgyalt kiindulási $\text{Bu}^{2=} + \text{H}_2\text{S}$ gázelegyet, illetve a $\text{Bu}^{2=} + \text{S}_{\text{kat}}$ esetén csak a butadiént nagy mennyiségű hidrogénnel elegyítettem (az első esetben a gázelegy összetétele: 40 torr butadién, 160 torr kénhidrogén és 200 torr hidrogén, a második esetben 40 torr butadién + 360 torr hidrogén). A gázelegyeket a cirkulációs rendszerben 50 mg szulfidált Mo6 katalizátoron cirkuláltattam 673 K hőmérsékleten, és az 5.7 táblázatban megadott időpontokban mértem a butadién átalakulását.

5.7. táblázat A butadiénből képződő tiofén mennyisége (mól%) különböző összetételű gázelegyek cirkulációja során, szulfidált Mo6 katalizátoron.
($p^{\text{butadién}} = 5,33$ kPa, $p^{\text{H}_2\text{S}} = 21,33$ kPa, $p^{\text{H}_2 \text{ a}} = 48$ kPa, $p^{\text{H}_2 \text{ b}} = 26,66$ kPa)

Idő (perc)	$\text{Bu}^{2=}$	$\text{Bu}^{2=} + \text{H}_2^{\text{a}}$	$\text{Bu}^{2=} + \text{H}_2\text{S}$	$\text{Bu}^{2=} + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2^{\text{b}}$
15	2,107	0,98	47,4	1,989
30	2,537	1,16	58,2	2,785
60	2,939	1,42	63,52	3,396

Az eredmények azt mutatják, hogy a hidrogén jelenléte erősen csökkenti a képződő tiofén mennyiségét. A butadién és kénhidrogén elegyéhez adott hidrogén hatására a tiofén képződés mértéke az eredetinek ~5%-ára esett vissza, míg kénhidrogén távollétében a tiofén csökkenés valamivel kevesebb, mint az 50 %-a az eredeti konverzióhoz képest. A hidrogén jelenléte a reakcióelegyben jelentősen csökkentette ugyan a képződő tiofén mennyiségét, képződése egyértelműen kimutatható volt nagy hidrogén fölösleg esetén is.

A tiofén képződés mellett megvizsgáltam a reakció során keletkező szénhidrogének mennyiségét. A hidrogén hozzáadása nem befolyásolta a $2\text{Bu}^{\text{=}}/1\text{Bu}^{\text{=}}$ arányt. Továbbra is nagyságrendi volt az eltérés volt a képződő 1-butén valamint a 2-butének mennyisége között, ezért a továbbiakban, a reakcióban keletkező összes egyéb szénhidrogén (1-butén, 2-butén, bután, i-bután) mennyiségeket hasonlítom össze 5.7. 1. ábrán.

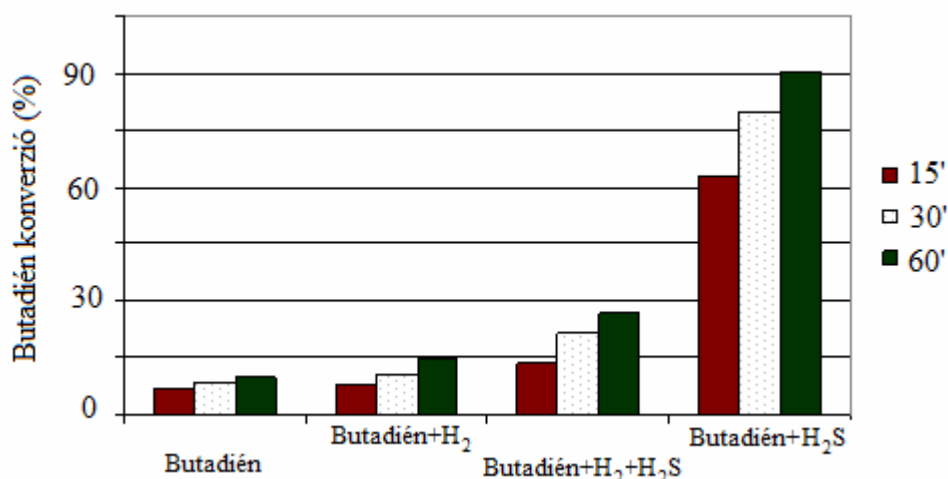


5.7.1. ábra. Szulfidált Mo katalizátoron 673 K hőmérsékleten, cirkulációs rendszerben, különböző összetételű gázelegyek (—◆— Bu²⁼ + H₂S + H₂, —○— Bu²⁼ + H₂S, —▲— Bu²⁼ + H₂, —□— Bu²⁼) alkalmazása során képződő szénhidrogének mennyiségének alakulása az idő függvényében.

A különböző gázelegyek cirkulációja során különböző szénhidrogének mennyiségének összehasonlítása azt a meglepő eredményt mutatja, hogy kénhidrogén jelenlétében nagyobb arányú az egyéb (nem butadién) szénhidrogének képződése. Míg butadién + hidrogén gázelegy alkalmazása esetén 60 perc elteltével a keletkezett összes szénhidrogén aránya 12,62% addig a butadién + kénhidrogén gázeleggyel végzett reakció során ez az arány 15 perc elteltével 14,86 % 60 perc után pedig 25,5 %, tehát kétszerese, a Bu²⁼ + H₂ elegy cirkulációja során mért értéknek. A Bu²⁼ + H₂ és a Bu²⁼ + H₂ + H₂S gázelegyek alkalmazása során képződő összes C_xH_{2y}, valamint C_xH_{2y+2} szénhidrogének összehasonlításával azt az egyértelmű megállapítást lehet tenni, hogy a kénhidrogén jelenléte elősegíti a butadién hidrogéneződését a folyamatban. Az első összehasonlításból (Bu²⁼ + H₂; Bu²⁼ + H₂S) következhet, hogy a nagyobb szénhidrogén képződés kézenfekvő magyarázata, a butadién - tiofén átalakulás növekedésével együtt növekvő mértékben képződő tiofén és valamint az ugyancsak képződő hidrogén HDS reakciója során nagyobb mennyiségű szénhidrogén képződik. A tiofén HDS és a butadién heterociklizációja során kialakuló 2Bu⁻/1Bu⁻ arányok összehasonlítása alapján azonban valószínűtlennek látszik, hogy a keletkező szénhidrogének a tiofén kéntelenítéséből képződnek. A C_xH_{2y} szénhidrogének képződésének reálisabb lehetősége a butadién hidrogéneződése. A kénhidrogént is tartalmazó gázelegyek (Bu²⁼ + H₂S és Bu²⁼ + H₂S + H₂) reakciójának keretében képződő termékek összehasonlítása azt mutatja, hogy hidrogén jelenléte nélkül sokkal nagyobb mennyiségben keletkezik tiofén, mint

hidrogén jelenlétében, viszont a butén képződés mennyisége közel megegyező, de jelentősebb a hidrogént eredetileg nem tartalmazó elegy esetén.

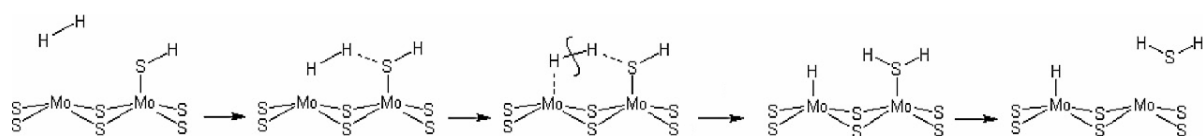
A jelenség megértésében sokat segíthet az irodalmi áttekintésben már bemutatott kénhidrogén adszorpció mechanizmusa a MoS₂ katalizátorok aktív centrumain (2.6.3. ábra). A mechanizmus azt mutatja, hogy a koordinatív telítetlen Mo[□] helyeken a kénhidrogén adszorpciója a molibdénhez kötött felületi -SH csoportot, valamint parciálisan pozitív töltésű H^{δ+}-t eredményez. Irodalmi utalás ugyan van arra [131, 146, 147], hogy a hidrogén molekula szintén disszociatívén adszorbeálódik és H^{δ-}, H^{δ+} speciek jönnek létre a felületen, és amelyek segítik a kénhidrogén disszociációját. Vizsgálataink eredményei alapján valószínűsíthető, hogy a hidrogén és a kénhidrogén disszociációjából származó H^{δ+} parciális töltésének mértéke eltérő lehet. A mechanizmus pontos leírásához tríciummal jelzett hidrogén alkalmazásával végzett mérések szükségesek.



5.7.2. ábra A butadién konverzió mértéke 15, 30 és 60 perc cirkulációt követően, különböző összetételű kiindulási gázelegyekből T= 673 K

Az irodalmi áttekintésben bemutattam, hogy az inhibitor hatás függ a kénhidrogén és a hidrogén parciális nyomásától. Nem végeztünk ugyan vizsgálatokat a parciális nyomás változtatásával, de méréseink alapján az megállapítható, hogy nagymértékű hidrogénfölösleg esetében lényegesen kisebb arányban képződött a butadiénből tiofén, mint hidrogén jelenléte nélkül. Tehát a hidrogén jelenléte csökkentette a butadién heterociklizációjának mértékét, így a tiofén HDS vonatkozásban megállapítható, hogy nagy mennyiségű hidrogén jelenléte csökkenti a kénhidrogén inhibitor hatását. Ez a hatás az 5.6 számú reakcióegyenletből egyértelműen érthető, miután a hidrogén a termékek között szerepel. A kénhidrogén inhibitor hatásának csökkenése H₂ jelenlétében annak köszönhető, hogy a hidrogén a felületen

adszorbeálódott kénhidrogénnel (-SH, -H) reakcióba lép, és azt újra a gázfázisba juttatja a katalizátor felületéről, a Kogan és Isagulians által javasolt mechanizmus szerint (5.7.3. ábra).

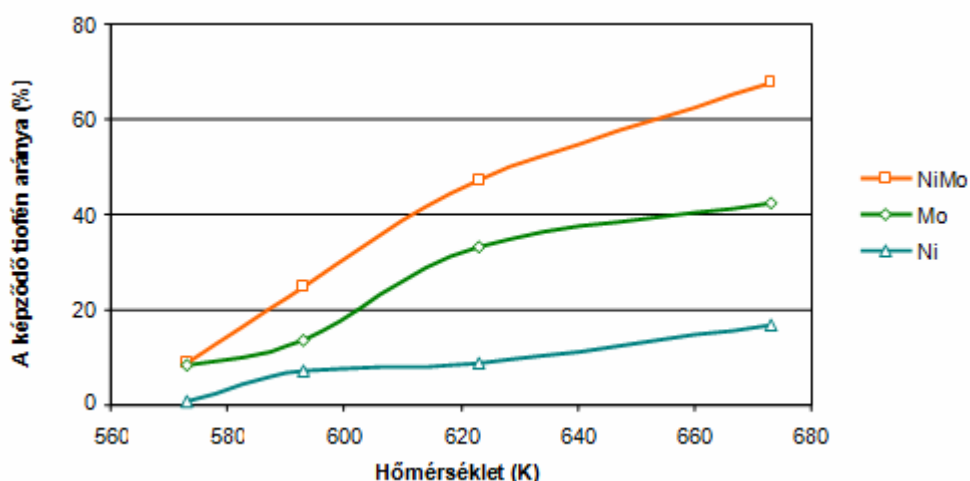


5.7.3. ábra Hidrogén és az -SH csoport kölcsönhatása MoS₂ felületén [39]

Összefoglalva megállapítható, hogy a kénhidrogénnek a hidrodesszulfurálást gátló hatása nem egyértelműen az aktív centrumok blokkolásából adódik, miután a felületi aktív helyen adszorbeálódott kénhidrogén a HDS során jelenlévő hidrogénnel eltávolítható a katalizátor felületéről. A képződő butének mennyiségi összehasonlításából arra a következtetésre juthatunk, hogy a kénhidrogén disszociációja során kialakuló -H speciesz viszont a felületen marad, és részt vesz a butadién hidrogénezésében. Ennek köszönhető, hogy a kénhidrogén jelenlétében intenzívebb a butadién hidrogénezése. Az irodalmi részben bemutattam (2.6.2.fejezet) azt az elméletet, miszerint a kéntelenítés két különböző reakcióútja két különböző aktív centrumon játszódik le. Dibenzotiofén kéntelenítési folyamatának vizsgálata során tapasztalták azt, hogy kénhidrogén jelenlétében a közvetlen kéntelenítési folyamat terméke (bifenil) nagymértékben csökkent, míg a hidrogénező reakcióúton képződő termék (ciklohexil-benzol) változatlan maradt, a kénhidrogént nem tartalmazó reakcióelegyhez képest. Ebből az eredményből következtettek arra, hogy kénhidrogén a DDS aktív centrumait blokkolja, a HYD folyamat aktív centrumait viszont nem. Vizsgálati eredményeink alapján azt egyértelműen nem állapíthatjuk meg, hogy valóban két különböző aktív centrumon játszódik-e le a két különböző folyamat, azt viszont megállapítottuk, hogy kénhidrogén jelenléte növeli a katalizátorok hidrogénező képességét. Így tehát az, hogy a HYD folyamat termékének mennyisége kisebb mértékben csökkent, mint a bifenil mennyisége annak is köszönhető, hogy a kénhidrogén hatására megnőtt a katalizátor hidrogénező képessége.

5.8. A butadién + S_{kat} kölcsönhatás impulzus rendszerben

A katalizátorkén és a butadién közötti kölcsönhatás hőmérsékletfüggését impulzus rendszerben vizsgáltuk (4.3 pont). A csőreaktorba, 10 mg szulfidált katalizátort helyeztem. A kísérlet tervezésénél a butadién mennyiséget úgy állítottam be, hogy a katalizátorok kéntartalmának a konverzió során bekövetkező változása ne befolyásolja a reakció lefolyását, jelentős legyen az S_{kat} fölösleg ($S_{kat}/Bu^{2=} \gg 1$). 1 kPa, 1 ml térfogatú butadién ($2,47 \times 10^{17}$ db molekula) impulzusokat juttattam a katalizátorokra 30 ml/perc NTP nitrogén vivőgáz árammal, míg a 10 mg szulfidált katalizátorminták kéntartalma ennél egy nagyságrenddel volt nagyobb ($4,8-10,4 \times 10^{18}$ S atom/10 mg katalizátor). A konverzió hőmérsékletfüggését az 5.9. ábra mutatja be.



5.8. ábra A butadién→tiofén konverzió mértékének hőmérsékletfüggése. Katalizátorok: szulfidált Ni6(Δ) Mo6(\diamond) és NiMo(\square) katalizátorokon

A katalizátum butadién, tiofén és szénhidrogén arányára vonatkozó adatokat az 5.8. táblázat tartalmazza. A butadién arányára vonatkozó adatokból számítható az adott katalizátoron elreagált tiofén mennyisége. A reakciósebesség számításánál a butadién áramlási sebességét azonosnak tekintettük a vivőgáz áramlási sebességével, amit bizonyítottak – ebben az impulzus rendszerben – a tiofén konverzió során végzett mérések eredményei.

5.8. táblázat A butadién konverzió termékeinek és butadiénhez viszonyított arányaiknak eloszlása (mól %) szulfidált katalizátor mintákon a hőmérséklet függvényében, impulzus rendszerben

Hőmérséklet (K)	Mo6			NiMo(0.35)			Ni6		
	Bu ²⁼	Tiofén	C _x H _y	Bu ²⁼	Tiofén	C _x H _y	Bu ²⁼	Tiofén	C _x H _y
573	85.7	14.1	0.2	91	8.7	0.3	98.4	0.9	0.6
593	85.9	13.8	0.3	74.9	24.9	0.3	92.7	7.2	0.1
623	66.4	33.1	0.4	52.3	47.3	0.5	91.0	8.8	0.2
673	56.4	42.5	1.1	31.9	67.4	0.7	82.4	16.9	0.6

Annak figyelembe vételével, hogy a promótor a szulfid katalizátor hidrogén felvételének a mennyiségét nem változtatja meg, csak annak sebességét növeli, elképzelhető hogy a promótor a butadién + S_{kat} reakcióban is a hidrogénképződés sebességének növelését, ezáltal a heterociklizációt segíti elő. Az impulzusrendszerben mért eredményekből jól látható, hogy a NiMo katalizátoron a reakció, sokkal gyorsabban játszódik le, mint a másik két mintán, a NiMo és a Mo katalizátorokon pedig a tiofén képződés sebességének különbsége is növekszik a hőmérséklet növelésével.

573 K hőmérsékletnél a tiofén képződés sebessége a Mo és a NiMo katalizátorokon szinte megegyezik, 673 K hőmérsékleten viszont a NiMo katalizátoron a tiofén képződés sebessége több mint másfélszerese a Mo6 katalizátor esetében mért sebességnek. Cirkulációs rendszerben azonban a képződő tiofén mennyisége közötti különbség nem volt meghatározó, közel azonos mennyiségű tiofén keletkezett.

A hőmérséklet növelésével minden katalizátoron növekedett a képződő tiofén mennyisége. Ez az eredmény azt mutatja, hogy annál kisebb a reciklizáció mértéke, mennél alacsonyabb hőmérsékleten megy végbe a tiofén HDS, tehát a kénhidrogén inhibitor hatása is csökkenhet a kéntelenítés hőmérsékletének csökkentésével.

Az 5.2.2. ábrán láthatóak a katalizátor minták irreverzibilis kénfelvételi adatai (Mo6: 7×10^{17} S/mg_{kat}, NiMo(0,35): $10,4 \times 10^{17}$ S/mg_{kat}, Ni6: $4,8 \times 10^{17}$ S/mg_{kat}). Az adatokból levonható az a következtetés, hogy az azonos mennyiségű szulfidált mintát tartalmazó katalitikus rendszerekben maximális a kéntartalma a NiMo(0,35) katalitikus rendszernek. Az impulzus rendszerben végzett mérések eredményei azt mutatják, hogy nagyobb mennyiségű ként tartalmazó rendszerekben, nagyobb mennyiségben is keletkezett tiofén. Ez eltér a cirkulációs mérések eredményétől, aminek a magyarázata az lehet, hogy amikor nagy

mennyiségben volt jelen kénhidrogén, a rendszerek kéntartalma közötti különbség kiegyenlítődött. Ezek alapján azonban tévesen vonhatnánk le azt a következtetést, hogy csupán a rendszerben lévő nagyobb kénmennyiség következménye a nagyobb tiofén képződés, mert az impulzusok mennyiségét úgy határoztam meg, hogy a rendszer kéntartalmánál egy nagyságrenddel kisebb mennyiségben legyen jelen a butadién. Így a kéntartalmak közötti különbség nem befolyásolja a reakció kimenetelét.

5.9. Kereskedelmi forgalomban kapható, nagyüzemi eljárással előállított katalizátorok vizsgálata

Az előzőekben beszámoltam öt katalizátor HDS aktivitása és kénizotóp cserélő képessége vizsgálatának eredményeiről. Egyik alapvető következtetés, hogy lineáris korreláció áll fenn e minták kén izotóp cserélő képessége és hidrodészulfuráló aktivitásuk között (5.3.1 ábra).

Az eddig vizsgált katalizátorok kis mennyiségben, laboratóriumi körülmények között készültek. Felvetődik a kérdés, hogy tapasztalható-e ilyen korreláció új generációs, iparilag előállított, kereskedelmi forgalomban jelenleg kapható kéntelenítő katalizátorok esetén is.

E kérdésre kerestem választ azokkal a vizsgálatokkal, amelyeket az elmúlt néhány évben végeztünk hat, kereskedelmi forgalomban kapható katalizátorral.

A kérdést indokolja, hogy a kőolajfinomítók kéntelenítő-üzemeiben napjainkban gyorsan növekszik az új fejlesztésű katalizátorok iránti igény és emelkednek a minőségük, tulajdonságaik iránti követelmények. Az új fejlesztésű katalizátorok katalitikus aktivitásának a növelését új típusú alumínium-oxid hordozó kifejlesztésével, új katalizátor előállítási eljárások alkalmazásával és különböző adalékok alkalmazásával érik el.

A katalizátorok előállítása során adalékként leggyakrabban foszfort, fluort és B_2O_3 -ot alkalmaznak. Ezek közül is a foszfortartalmú vegyületek alkalmazása terjedt el. A foszfor növeli a felületi fém-diszperziót és a Brønsted-savasságot, illetve elősegíti olyan oxid prekursorok kialakulását, amelyek előnyösek a Co(Ni)–Mo–S aktív fázis kialakulása számára. Ezek a hatások külön-külön is, de főleg együttesen a katalizátor kéntelenítő aktivitásának növekedéséhez vezetnek. A foszfor jelenléte előnyösebbnek mutatkozott a NiMo, mint a CoMo- katalizátorokban [56, 209].

5.9.1. táblázat A vizsgált katalizátor minták összetétele és fajlagos felületük

Katalizátor jele	katalizátor típusa/hordozó	Fajlagos felület m²/g	Mo	Ni	W mg/g	P
NiMoP-1	NiMoP/Al ₂ O ₃	229	74,9	23.0	–	14.1
MoP-3	MoP/Al ₂ O ₃	172	23,9	0.6	–	10.0
NiWP-4	NiWP/ASA	542	–	44.8	24.0	1.3
NiMoP-5	NiMoP/Al ₂ O ₃	193	15.0	21.3	–	21.5
NiMoP-8	NiMoP/Al ₂ O ₃	188	110.0	23.0	–	22,0
NiW-9	NiW/Al ₂ O ₃	305	–	83.6	168.0	–

Az általunk vizsgált –kereskedelmi forgalomban jelenleg kapható, ipari körülmények között előállított katalizátorok eredeti jelzését, összetételükre és fajlagos felületük méretére vonatkozó adatokat az 5.9.1. táblázat tartalmazza, melyben feltüntettem az átadótól kapott eredeti jelzések mellett az egyes minták összetételéből számított fématom arány mértékét, amely a mintáknak e dolgozatban használt jele.

A katalizátorok előállítása során alkalmazott eljárásról nincs információnk, az új típusú alumínium-oxid hordozó esetleges alkalmazásáról a fajlagos felület mérés eredményeiből következtethetünk, az adalékok alkalmazását viszont ICP vagy PGAA módszer alkalmazásával pontosan meg tudjuk állapítani.

A 4.1 és az 5.9.1 táblázat adatainak összehasonlításából pedig megállapítható, hogy a laboratóriumunkban készült NiMo katalizátorok esetén 170-180 m² volt egy gramm katalizátor felülete, a kereskedelmi forgalomban kapható, nagyüzemileg előállított újabb minták esetén nagyobb szórás volt tapasztalható. A MoP-3, NiMoP-5 és NiMoP-8 jelű minták felülete közel megegyezett a laboratóriumunkban készített NiMo minták fajlagos felületével, a NiMoP-1 és a két NiW minta fajlagos felülete azonban nagyobb volt. A NiWP-4 katalizátor, prompt-gamma aktivációs analízise azt mutatta, hogy az előzetes információkkal ellentétben, ez esetben a hordozó nem alumínium-oxid, hanem amorf, alumínium-szilikát; ennek köszönhető a kiugróan magas fajlagos felület. Lehetséges, hogy a NiMoP-1 és a NiW-9 jelű katalizátorok készítésénél is új fejlesztésű, nagyobb fajlagos felületű alumínium-oxidot

alkalmaztak. A táblázat adataiból látható, hogy a NiW-9 jelű katalizátor kivételével a többi minta mindegyike tartalmazott foszfort eltérő mennyiségben.

5.9.1. Az ipari katalizátorok kéntelítési és kéncseréje tulajdonságai és HDS aktivitásuk

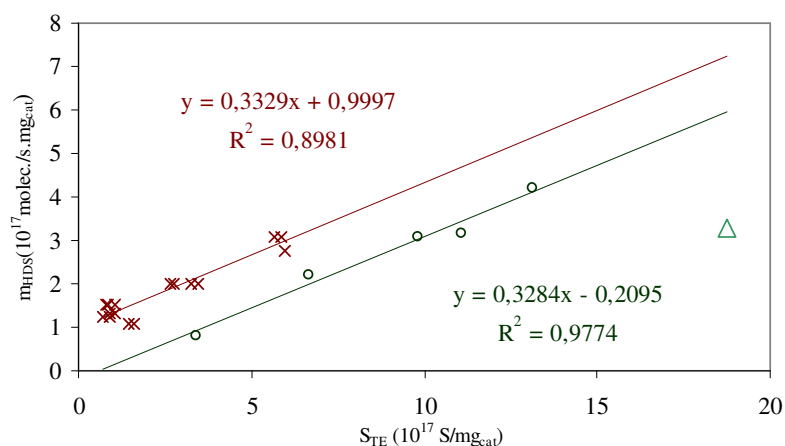
A katalizátorok szulfidálását 2 óra időtartamú 673 K hőmérsékleten végzett kalcinálás után, 623 K hőmérsékleten végeztük. Ugyanezen a hőmérsékleten hasonlítottuk össze a katalizátorok katalitikus aktivitását a tiofén HDS reakcióban. A többi kísérleti körülmény megegyezik a laboratóriumunkban készített katalizátorok esetén alkalmazott és az előzőekben már ismertetett feltételekkel. A kéntelítési és kéncseréje adatokat a következő, 5.10.2. táblázat tartalmazza.

A katalizátorok kéncserélő képessége és tiofén kéntelítési aktivitásának összehasonlítása (5.9.1 ábra) azt mutatja, hogy a kereskedelmi forgalomban kapható, új fejlesztésű katalizátorok esetében is – a NiWP-4 jelű katalizátor kivételével. – egyértelmű lineáris összefüggés mutatható ki a kéncseréje képesség és a katalitikus aktivitás között. A NiWP-4 jelű katalizátor a többi mintától különböző hordozó alkalmazásával készült, és valószínűleg a hordozó tulajdonságai következtében nem hasonlítható össze egyértelműen az alumínium-oxid hordozó alkalmazásával készített katalizátorokkal.

5.9.2. táblázat Az ipari katalizátor kéntelítési és kéncserélő képessége (10^{17} S-atom/mg katalizátor), és HDS aktivitásuk (10^{17} molekula./mg katalizátor) $T = 623$ K*

S felv.,cs.	NiMoP-1	MoP-3	NiWP-4	NiMo-5	NiMoP-8	NiW-9
m_{so}	110,9	108,10	107,48	107,4	108,2	107,05
S_{total}	15,05	17,01	24,95	9,60	16,51	23,85
$S_{rev.}$	5,48	12,05	11,80	0	2,45	14,92
S_{exc}	9,59	2,93	14,20	11,70	14,06	5,41
S_{TE}	11,09	3,40	18,75	13,15	9,83	6,67
$S_{kat} (S_{irr})$	9,57	4,96	13,12	9,60	11,08	8,93
m_{TH}	3,17	0,79	3,27	4,20	3,08	2,21

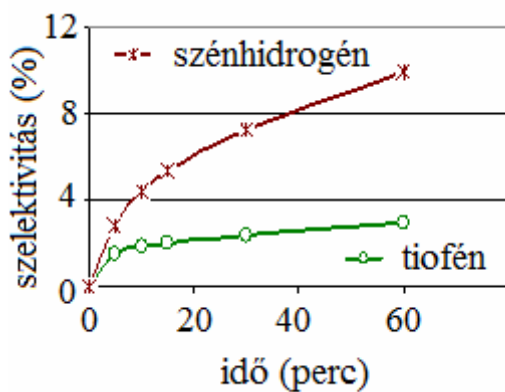
Megállapítható, hogy a katalizátor minták eltérő foszfortartalma (5.9.1. táblázat) nem befolyásolja a kéncseréje és HDS aktivitás közötti összefüggés lineáris voltát. Mindemellett a korrelációt jellemző egyenes iránytangense szinte megegyezik a laboratóriumunkban korábban vizsgált [177] katalizátorok esetében meghatározott iránytangens (0,3329)értékkel is.



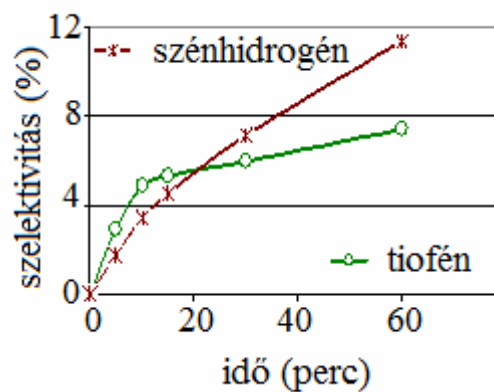
5.9.1. ábra Katalizátorok kéncseré képességének (S_{TE}) és katalitikus aktivitásának (m_{HDS}) összefüggése, \circ – Al_2O_3 hordozós NiMo, NiW katalizátorok, Δ - NiWP-4 amorf alumina –szilikáthordozós katalizátor, X – korábbi közleményben publikált katalizátorok [177].

5.9.2. Az ipari katalizátorok felületi kéntartalmának mozgékonyasága, butadién + S_{irr} kölcsönhatás

Az ipari minták közül a MoP-3 jelű gyakorlatilag csak molibdént és foszfort tartalmazó, valamint a NiMoP-8 foszfor tartalmú, nikkellel promóveált molibdén katalizátorral is elvégeztük a butadién \rightarrow tiofén konverzió vizsgálatát. E vizsgálatok annak eldöntésére irányultak, hogy van-e különbség az új fejlesztésű, foszfortartalmú katalizátorok és a hagyományos impregnálás módszerével előállított foszfort nem tartalmazó katalizátorok felületi kéntartalmának reakcióképessége között. A vizsgálatokat az előző fejezetekben leírt módon, mind cirkulációs, mind impulzus rendszerben elvégeztük.



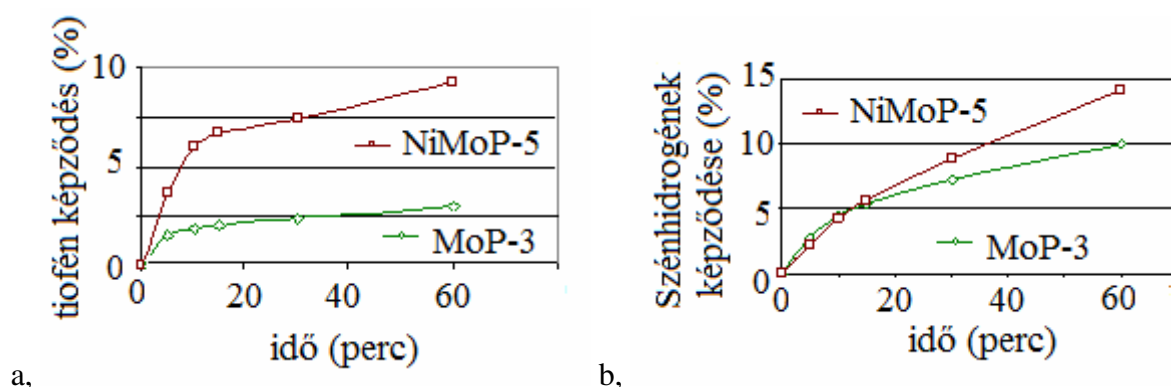
a,



b,

5.9.2. ábra a) a MoP-3 katalizátor, b) a NiMoP-8 katalizátor szelektivitásának időfüggése a butadién + S_{kat} reakcióban; 673 K hőmérsékleten, cirkulációs rendszerben.

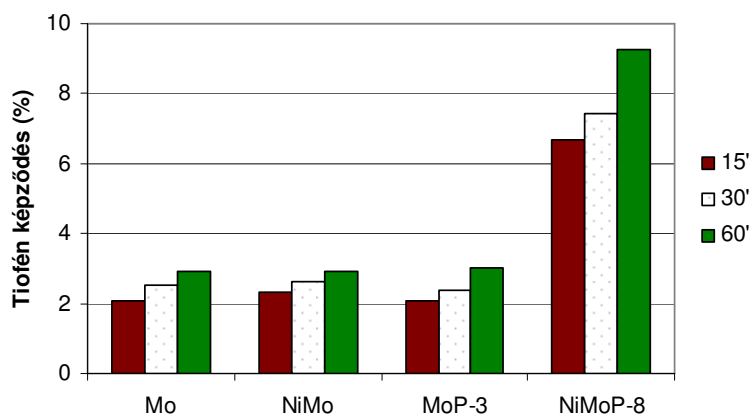
A két ipari katalizátorral mért eredmények összehasonlítása szembeötlő különbséget mutat, a NiMoP-8 katalizátoron a reakció első perceiben a szénhidrogének tiofénnél nagyobb mennyiségben keletkeznek, hiszen a hidrogéneződéshez szükséges hidrogén a felületi kén és a butadién dehidrociklizációja során képződik. A reakció szelektivitását vizsgálva egyéb szénhidrogénekre megállapítható, hogy e két katalizátor esetén 2-butén nem képződik, a bután képződése pedig 0,1 % alatt maradt. Az MoP-3 katalizátoron öt perc eltelte után jelentősebb mértékű az egyéb szénhidrogének képződése, mint a tiofén képződés, és ez az arány növekszik a reakció előrehaladtával.



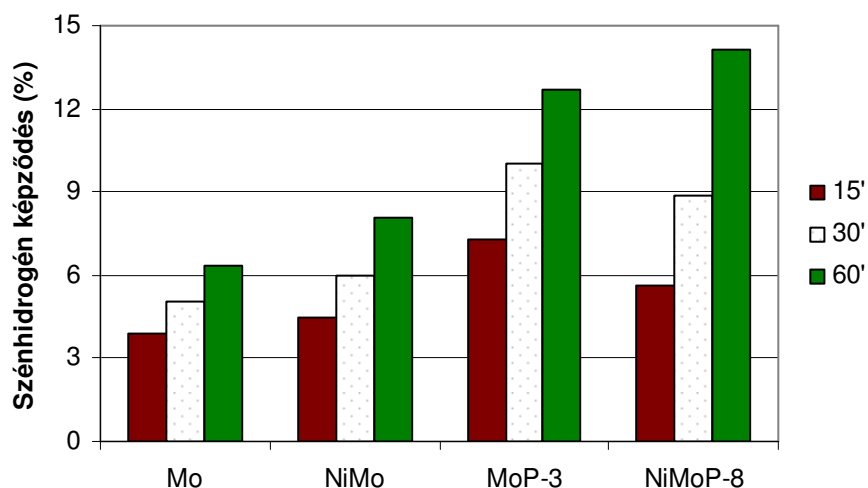
5.9.3 ábra A MoP-3 és NiMoP-8 katalizátoron képződő tiofén és szénhidrogén mennyiségek összehasonlítása (673 K, cirkulációs rendszer)

A két kereskedelmi forgalomban kapható katalizátoron képződő tiofén és szénhidrogén mennyiségének összehasonlítása azt mutatja, hogy a NiMoP-8 jelű, Ni promóveált katalizátoron sokkal jelentősebb a tiofén képződés, mint a nikkelt elhanyagolható mértékben tartalmazó MoP-3 jelű katalizátor esetében. A keletkező szénhidrogének mennyisége viszont gyakorlatilag megegyezik (5.9.3. ábra) a két mintán. 5 perc elteltével még a MoP-3 jelű katalizátoron képződik valamivel több szénhidrogén, de a reakció 30. percénél már egyértelműen több szénhidrogén keletkezik a NiMoP-8 katalizátoron.

A tiofén képződés a MoP-3 katalizátor esetén közel megegyező a saját készítésű előzőekben ismertetett katalizátorokon mért értékkel, ugyanakkor egyértelműen több szénhidrogén képződik rajta, mint a laboratóriumunkban készített, Mo6 illetve a nikkellel promóveált NiMo 0,35 katalizátorok esetén (5.9.4-5. ábra).

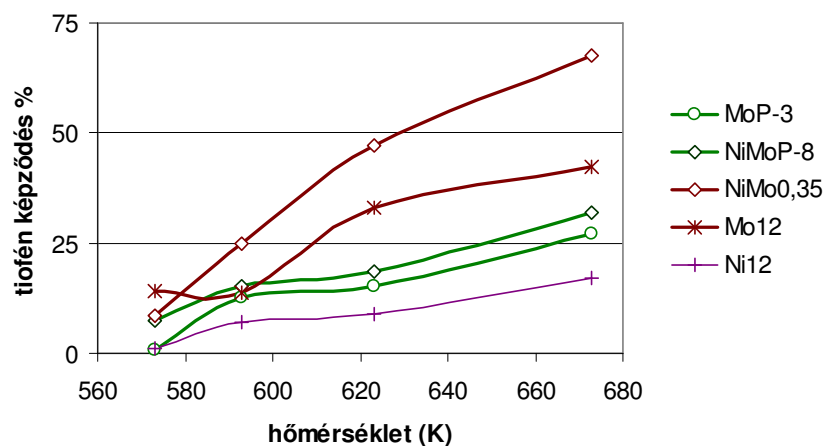


5.9.4. ábra Tiofén képződésének összehasonlítása Mo₆, NiMo(0,35), MoP-3 és NiMoP-8 katalizátorokon impulzus rendszerben (673 K)



5.9.5. ábra Szénhidrogének képződésének összehasonlítása Mo₆, NiMo(0,35), MoP-3 és NiMoP-8 katalizátorokon impulzus rendszerben (673 K)

Impulzus rendszerben határoztuk meg a reakció hőmérsékletfüggését az ipari katalizátorok esetén is. A saját készítésű mintákkal végzett vizsgálatokkal azonos módon, 10 mg szulfidált katalizátort helyeztem a csőreaktorba, e mintára 30 ml/perc NTP áramlási sebességű N₂ vivőgázzal juttattam el a 1 ml, 15 torr nyomású butadiént. A reakció során a tiofén mellett minimális mennyiségű 1-butén jelenléte volt detektálható, melynek mennyisége a hőmérséklet emelkedésével enyhén növekedett, de a maximum esetén is csak a teljes gázelegy 1,1 %-át érte el.



5.9.6.ábra Tiofén képződésének hőmérsékletfüggése a Butadién – S_{kat} reakcióban, impulzus rendszerben.

A butadién + Skat reakció hőmérsékletfüggését öt különböző katalizátoron összehasonlítva látszik, hogy az 5.8. pontban tett megállapítás az ipari katalizátorminták esetén is megállja a helyét, mert a hőmérséklet növelésével, a vizsgált mintákon is nőtt a tiofén képződés aránya. A tiofén képződésének növekedése az ipari katalizátorminták esetén hasonló profilú, 573 és 593 K között jelentősen növekszik, 593 és 623 K hőmérséklet között csak kissé növekszik a képződő tiofén mennyisége, majd 623 és 673 K hőmérséklet között a tiofén képződés ismét jelentősebb. Ugyanez a jelenség, Ni katalizátor esetén is. Az említett adatokból arra lehet következtetni, hogy vannak olyan kéntartalmú specierek a felületen, amelyek gyengébben kötődnek a katalizátor fémhez, így alacsony hőmérsékleten is alkalmasak a tiofén alakulásra, de 673 K hőmérsékleten már a katalizátor fémhez erősebben kötődő kén egy része is képes részt venni a heterociklizáció folyamatában.

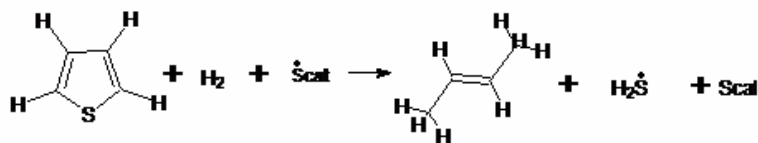
Az eredmények összehasonlítása a cirkulációs rendszerben végzett reakciók eredményeivel azt mutatja, hogy míg a cirkulációs rendszerben NiMoP-8 jelű katalizátoron keletkezett a legnagyobb mennyiségű tiofén, az impulzus rendszerű mérések eredményei a hagyományos eljárással készült NiMo és Mo katalizátorokon 623 és 673K hőmérsékletnél mutattak jelentősebb a tiofén képződést. A két rendszerben történt vizsgálatok eredményei között mutatkozó lényeges eltérés a kontaktidő, a katalizátorkén és a butadién mennyiség aránya és a nyomásviszonyok közötti különbség, valamint – az impulzus rendszerben – a nitrogén vivőgáz jelenlétének következménye lehet.

6. Összefoglalás

Összegezve a vizsgálati eredményeket és a más kutatók megállapításait,

- vizsgált katalizátorok kén-cserélő képessége és HDS aktivitása között egyértelmű az összefüggés,
- a HDS katalizátorok kén-tartalmának csökkenése (sok kén hiányhely kialakulása felületen) a katalizátor dezaktiválódását okozza, tehát a felületi kénnek fontos szerepe van a katalitikus folyamatban,
- hidrogén jelenléte nélkül a tiofén felületi adszorpciója során H_2S távozik a felületről,

arra a következtetésre jutottam, hogy a tiofén kén-telenítés reakciója felületi kén-csere útján játszódik le:



Dolgozatom irodalmi áttekintés részében bemutattam, hogy az általánosan elfogadott megállapítás az, hogy a tiofén HDS során a tiofénből szénhidrogén és kénhidrogén képződik. Ezzel szemben az általam javasolt mechanizmus szerint a tiofén HDS során a tiofénből szénhidrogén a kén-tartalmából pedig a katalizátoron adszorbeálódott kén lesz. Ezzel egy időben valószínűleg a katalizátor $-\text{SH}$ csoportja egy hidrogén felvételével kénhidrogén formában deszorbeálódik. Ez a mechanizmus egyértelmű magyarázatot ad HDS katalizátorok esetén kimutatott a kén-csere képesség és a katalitikus aktivitás közötti összefüggésre, ugyanakkor magyarázza, hogy miért dezaktiválódik a katalizátor, a felületi kén-tartalom csökkenésével, tehát a kénhiány hely önmagában nem tekinthető katalitikus centrumnak.

Vizsgálataim eredményéből egyértelműen megállapítható, hogy a katalizátor kén-cserélő kapacitás és a HDS katalitikus aktivitása között lineáris összefüggés általánosnak mondható, független a katalízis készítményétől. Ebből az eredményből következik, hogy a katalizátor felületén az aktív centrumok mennyisége és a cserélődni képes kén mennyisége között összefüggés áll fent. Tehát a cserélődni képes kénatomok száma arányos a felületi aktív helyek számával. További vizsgálataim eredményei rámutattak, hogy a katalizátor

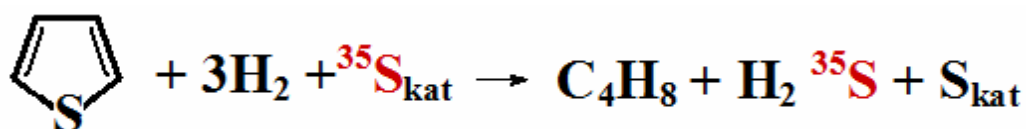
felületén lévő kén nem csak kicserélődés útján képes elhagyni a felületet, de butadiénnel tiofént képezve szintén képes a katalizátor felület elhagyására. Ez a jelenség okozhatja, hogy a HDS folyamat során csökken a katalizátor kéntartalma, ami dezaktiválódáshoz vezet. Amennyiben a felületi kéntartalom csökkenése dezaktiválást eredményez, akkor a kén hiányhely önmagában nem elegendő feltétele az aktív centrumnak, megfelelő mennyiségű kénnek is lenni kell a kén vakancia közelében, hogy az adott felületi képlet katalitikusan aktív helynek legyen mondható.

Ez a gondolat világít rá arra, hogy a szulfid katalizátorok kéntartalma, és a kéntartalom mozgékonyasága az eddig feltételezettől jelentősebb a szerepet játszik a kéntelenítés folyamatában. Saját kutatásaim, valamint Kogan professzor eredményei alapján [39], a konvencionális tiofén HDS mechanizmus megújítására tettem javaslatot, amely mechanizmusban a katalitikus kén és annak mozgékonyasága jelentősebb az eddig leírt mechanizmusokhoz képest.

Következtetések, tézisek

1. A laboratóriumunkban korábban végzett vizsgálatok eredményeihez hasonlóan, egyértelmű lineáris összefüggést mutattam ki MoO_x és Ni-promótort tartalmazó molibdén-oxid alapú, különböző foszfortartalmú, kereskedelmi forgalomban kapható katalizátorok kénizotóp cserélő képessége és hidrodeszulfuráló aktivitása között. A katalizátorok foszfor tartalma a korreláció mértékét nem befolyásolta.
2. Kimutattam, hogy a tiofén hidrodeszulfurálása során reciklizáció is lejátszódik. H_2^{35}S -nel szulfidált katalizátoron végzett tiofén konverzió során izotóp nyomjelzett kén tartalmú tiofént mutattam ki.
3. Szulfidált HDS katalizátorokon kénhidrogén jelenlétében a butadién tiofént képez és a tiofén mellett hidrogén is képződik: $\text{Bu}^{2=} + \text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{tiofén} + 2\text{H}_2$
4. A butadién képes a szulfid katalizátorok felületének azon kén tartalmát elmozdítani a felületről, ami hidrogénezés hatására nem volt eltávolítható. A butadién képes a szulfidált katalizátor kéntartalmával tiofént képezni. A HDS reakció során csökken a katalizátor felületi kéntartalma, és ez a kéntartalom csökkenés deaktiválja a katalizátort.
5. A kénhidrogén jelenléte növeli a molibdén alapú szulfidált HDS katalizátorok hidrogénező képességét. A katalizátorok megnövekedett hidrogénező tulajdonsága lehet az oka annak, hogy az irodalomban a kénhidrogén inhibitor hatását vizsgálva a csak a közvetlen kéntelenítés termékeinek csökkenését tapasztalták H_2S parciális nyomás függvényében, miközben a HYD termékek mennyisége csupán csekély mértékben csökkent. A kénhidrogén tulajdonságát ismerve megállapítható, hogy a termékeloszlás változásából H_2S parciális nyomásának függvényében, nem egyértelműen vonható le az a következtetés, hogy a kéntelenítés két különböző reakcióútja két különböző aktív centrumon játszódik le.

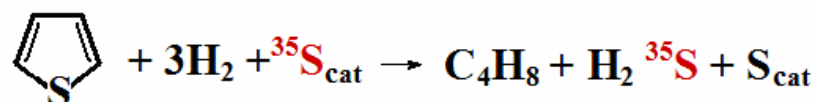
6. A tiofén reciklizációja inert körülmények között, hidrogén jelenléte nélkül is végbemegy szulfidált Mo katalizátoron. MoS₂ és a tiofén kölcsönhatása során izotópos nyomjelzés módszerével megállapítottuk, hogy kénhidrogén távozik a felületről, miközben HDS reakció nem játszódik le.
7. Abból az eredményből, hogy a tiofén adszorpciója során kénhidrogén távozik a katalizátor felületről, következik, hogy az eddigi állításokkal szemben a kénhidrogén nem az aktív helyek blokkolása által fejt ki gátló hatását. A gátló hatás egyrészt a kénhidrogén és a butadién (vagy más diolefinek) közötti – tiofén (ill. tiofén származék) képződését eredményező – kölcsönhatás következménye, másrészt a kénhidrogén le tudja szorítani az aktív helyről a már adszorbeálódott, de el még nem reagált tiofént.
8. Vizsgálataim eredményei és a más kutatók megállapításai alapján a tiofén kéntelenítés folyamatának eddig ismert mechanizmusát tovább fejlesztettem. Az általam javasolt mechanizmus szerint a tiofén kéntelenítés reakciója felületi kéncsere útján játszódik le.



Theses

1. A linear correlation was observed between the sulfur exchange capacity and HDS activity of new generation catalysts containing phosphorus. The amount of phosphorus has no influence on this correlation.
2. I have shown in this work that during thiophene HDS conversion also thiophene recyclization occurs. The conversion of thiophene over H_2^{35}S sulfided catalyst resulted thiophene containing labelled sulfur.
3. Over sulfided HDS catalysts butadiene can produce thiophene and hydrogen in presence of H_2S : $\text{Bu}^{2=} + \text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{thiophene} + 2\text{H}_2$. This fact can be one of the reason why H_2S inhibits strongly the HDS reactions.
4. Butadiene can remove sulfur from the surface of sulfided catalysts, as opposed to exposure to H_2 . Butadiene can produce thiophene by reacting with surface sulfur of the catalysts. This phenomenon can be one of the reasons of surface sulfur decreasing during HDS.
5. Molybdenum based sulfide catalysts show higher hydrogenation activity in the presence of H_2S . This increased hydrogenation activity of HDS catalysts in presence of H_2S can serve as an explanation why the amount of HYD products does not decrease to the same extent as the amount of DDS products drops during HDS process inhibited by H_2S . Based on these results it is clear, that the change in product distribution as a function of the partial pressure of H_2S , would not offer an evidence that the two separate pathways (HYD and DDS) requires different active sites.
6. Thiophene recyclization takes also place under inert conditions over sulfided molybdenum based catalysts. Thiophene adsorption over labeled sulfur sulfided Mo^{35}S_2 catalyst produced H_2^{35}S in the presence and in the absence of hydrogen too, while HDS reaction does not occur.

7. The fact that hydrogen sulfide leaves the catalyst surface during the adsorption of thiophene, points to the absence of inhibitory effect of hydrogen sulfide, unlike previous claims that hydrogen sulfide may block active sites. The inhibitory effect on the one hand between the butadiene and hydrogen sulfide (or other diolefins) - the formation of thiophene (or thiophene derivatives) indicates an interaction, namely that hydrogen sulfide can displace thiophene already adsorbed on the active sites, but not reacted yet.
8. Based on the findings and results of investigations of other researchers, I developed further the thiophene desulfurization process known mechanism. According to my proposed reaction mechanism thiophene desulfurization takes place via the exchange of surface sulfur.



Irodalomjegyzék

- [1] Bond G.C. Heterogén katalízis műszaki kiadó 1990.
- [2] Yin, C., Xia, D., Fuel, **83** (2004) 433-441.
- [3] Knyaz'kov, AL Ovchinnikova, T.F., Eskipo, E.A, Chem. and Tech. of Fuels and Oils, **37** (2001) 94-96.
- [4] Nag N.K. A.V. Sapre, D.H. Broderick, B.C. Gates, J. Catal., **57** (1979) 509-512.
- [5] Houalla M., J. Catal., **61** (1980) 523-527.
- [6] H. Qabazard, F. Abuseedo, A. Stanislaus, M. Andari, and M. Absihalabil, Fuel Sci. Technol. Int., **13** (1995) 1135–1151.
- [7] Marc J. Ledoux, Cuong Pham Huu, Yannick Segura, Francis Luck., J. Catal., **121** (1990) 70-76.
- [8] Song C. és Ma X., Appl. Catal. B: Environmental, **41** (2003) 207-238.
- [9] A.J. Hernandez-Maldonado, R.T. Yang, Ind. Eng. Chem.Res., **43** (2004) 1081–1089.
- [10] S. Liu, B. Wang, B. Cui, L. Sun, Fuel, **87** (2008) 422-428.
- [11] X. Ma, A. Zhou, C. Song, Catal. Today, **123** (2007) 276-284.
- [12] J.T. Sampanthar, H. Xiao, J. Dou, T.Y. Nah, X. Rong, W.P. Kwan, Appl. Catal. B:Env., **63** (2006) 85-93.
- [13] A. Chica A. Corma and M. E. Domine, J. Catal., **242** (2006) 299-308.
- [14] I. Funakoshi, T. Aida, Process for recovering organic sulfur compounds from fuel oil, US Patent 5,753,102.
- [15] Huang, C. Chen, B., Zhang, J., Liu, Z., Li, Energy and Fuels, **18** (2004) 1862-1864.
- [16] Le Borgne S. Quintero R., Fuel Processing Technology, **81** (2003) 155-169.
- [17] M. Soleimani, A. Bassi, A. Margaritis, Biotech. Adv., **25** (2007) 570-596.
- [18] Mc Ketta J.J. ed.: „Petroleum Processing Handbook”, Marcel Dekker, New York, 1992.
- [19] Speight J.G.: The Chemistry and Technology of Petroleum 3rd edition, Marcel Dekker, New York, 1999.
- [20] Pátzay György, Tungler Antal, Mika László Tamás: Kémiai Technológia, Egyetemi Tananyag 2011 BME
- [21] Móra László, Próder István, A magyar kémia és vegyipar kronológiája, 1800-1944 Budapest, Nauman Kht, 2004.
- [22] Varga, J. Magy. Chem. Foly., **34** (1928) 65.
- [23] Varga, J. Brennstoff-Chemie, **9** (1928), 277.

- [24] Pease, R.N., and Keighton, W.B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **25** (1933). 1012.
- [25] Byrns, A.C. Bradley, W.E., and Lee, M.W, *Ind. Eng. Chem.*, **35** (1943) 1160.
- [26] Timo S. Smit and K. H. Johnson, *MRS Proceedings*, **344** (1994) 127
doi:10.1557/PROC-344-127.
- [27] A. A. Balandin, *Advances Catal.*, **19** (1969) 1.
- [28] P.Tétényi, O.Tellinger, *React. Kinet. Mech&Catal.*, **99** (2010) 99-109.
- [29] J. Bénard, J. Oudar, N. Barbouth, E. Margot, Y. Berthier, *Surface Science*, **88** (1979) 35-41.
- [30] Delmon B. *Catalysis in Petroleum Refining 1989*, Trimm D.L. et al (Editors), Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [31] Pecoraro T. A., Chianelli R.R., *J. Catal.*, **2** (1981) 430-445.
- [32] H. Topsøe, B.S. Clausen, N.-Y. Topsøe, J.K. Nørskov, C.V. Ovesen, and C.J.H. Jacobsen, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **104** (1995) 283-291.
- [33] Knudsen K.G. Cooper B.H. Topsoe H., *Appl. Catal. A: General*, **189** (1999) 205-215.
- [34] N. Bertram J. Cordes, Y. D. Kim, S. Gemming, G. Seifert, G. Ganteför, *Chem. Phys. Letters*, **418** (2006) 36–39.
- [35] Daage, M. and Chianelli, R.R. *J. Catal.*, **149** (1994) 414–427.
- [36] Kalló D., *Kontakt Katalízis*, Akadémiai kiadó, Budapest, 1966.
- [37] V.H.J. de Beer, T.H.M. van Sint Fiet, J.F. Engelen, A.C. van Haandel, M.W.J. Wolfs, C.H. Amberg, G.C.A. Schuit, *J. Catal.*, **27** (1972) 357-368.
- [38] Massoth F. E., *J. Catal.*, **36** (1975) 164.
- [39] Kogan V. M. Isagulians G. V. *Catal. Today*, **130** (2008) 243–248.
- [40] de Beer VHJ. van Sint Fiet THM, van der Steen GHAM, Zwaga AC, Shuit GCA, *J.Catal.*, **35** (1974) 228.
- [41] R.J.H. Voorhoeve, J.C.M. Stuver, *J. Catal.*, **23** (1971) 228.
- [42] A.L. Farragher, P. Cossee, in *Proc. 5th Intern. Congr. Catal.* (J.W. Hightower Ed.), North Holland, Amsterdam, 1973, p. 1301.
- [43] W. Qian, Y. Hachiya, D. Wang, K. Hirabayashi, A. Ishihara, T. Kabe, H. Okazaki, M. Adachi, *Appl. Catal. A: General*, **227** (2002) 19-28.
- [44] H. Topsøe, B.S. Clausen, N.Y. Topsoe, P. Zeuthen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **53** (1990) 77-102.
- [45] H. Topsøe, B.S. Clausen, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **26** (1984) 395-420.
- [46] Topsøe H., *Appl. Catal. A: General*, **322** (2007) 3–8.

- [47] Lauritsen J.V.; Kibsgaard J.; Olesen G.H.; Moses P.G.; Hinnemann B.; Helveg S.; Nørskov J.K.; Clausen B.S.; Topsøe H.; Laegsgaard E.; Besenbacher, F., *J. Catal.*, **249** (2007) 220–233.
- [48] Topsøe H. R. Candia, N.Y. Topsøe, B.S. Clausen, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **93** (1984) 783.
- [49] S. Harris, R. R. Chianelli, *J. Catal.*, **98** (1986) 17-31.
- [50] S. Eijsbouts, *Appl. Catal. A: General*, **158** (1997) 53-92.
- [51] B. Delmon, *Appl. Catal.*, **15** (1985) 1-16.
- [52] P. Grange, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **21** (1980) 135.
- [53] B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **104** (1995) 173-184.
- [54] J.R. Günter, O. Marks, T.I. Korányi, Z. Paál, *Appl. Catal.* **39** (1988) 285-294.
- [55] J.C. Duchet et al., *J. Catal.*, **80** (1983) 386.
- [56] Varga Zoltán és mtsai Magyar Kémikusok Lapja, **60** (2005) 430–438.
- [57] R Navarro B Pawelec, J.L.G Fierro, P.T Vasudevan, J.F Cambra, M.B Guemez, P.L Arias, *Fuel Processing Technology*, **61** (1999) 73-88.
- [58] Borque M.P. A. Lopez-Agudo, E. Olguin, M. Vrinat, L. Cedenó, J. Ramirez, *Appl. Catal. A: General*, **180** (1999) 53-61,
- [59] Grzechowiak J.R. J. Rynkowski, I. Wereszczako-Zielińska, *Catal. Today*, **65** (2001) 225-231.
- [60] D. Wang W. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, *Appl Catal. A: General*, **224** (2002) 191-199.
- [61] T.A. Zepeda, B. Pawelec, J.N. Díaz de León, J.A. de los Reyes, A. Olivas, *Appl. Catal. B: Environmental*, **111– 112** (2012) 10– 19.
- [62] Efraín Altamirano, José Antonio de los Reyes, Florentino Murrieta, Michel Vrinat, *Catal. Today*, **133–135** (2008) 292–298.
- [63] F. Dumeignil *Appl. Catal. A: General*, **249** (2003) 255–263.
- [64] E.Y. Kaneko S.H Pulcinelli V Teixeira da Silva, C.V Santilli, *Appl. Catal. A: General*, **235** (2002) 71–78.
- [65] Tatiana Klimova, Dora Solís Casados, Jorge Ramírez, *Catal. Today*, **43** (1998) 135-146.
- [66] S. Brunet D. Mey, G. Pérot, C. Bouchy, F. Diehl, *Appl. Catal. A: General*, **278** (2005) 143–172.
- [67] Y. Okamoto, K. Ochiai, M. Kawano, K. Kobayashi, T. Kubota, *Appl. Catal. A: General*, **226** (2002) 115-127.
- [68] J.C. Duchet, E.M. van Oers, V.H.J. de Beer, R. Prins, *J. Catal.*, **80** (1983) 386-402.
- [69] R. Prins, *Adv. Catalysis*, **46** (2002) 399-464.

- [70] Nikulshin P.A., Tomina N.N.; Pimerzin A.A.; Kucherov A.V.; Kogan, V.M., *Catal.Today*, **149** (2010) 82–90.
- [71] Tetenyi P., Koltai T., *RKC Letters*, **82**(2004) 371-379.
- [72] Kabe T., Qian W., Hirai Y., Li Li, Ishihara A., *J. Catal.*, **190** (2000) 191-198.
- [73] Ishihara A., Godo H., Kanamori R., Qian W., Kabe T. *Appl. Catal. A: General*, **182** (1999) 345-355.
- [74] M. Wojciechowska, M. Pietrowski, B. Czajka, *Catal. Today*, **65** (2001) 349-353.
- [75] H. Yasuda, T. Sato, Y. Yoshimura, *Catal. Today*, **50** (1999) 63-71.
- [76] A.M. Venezia, V. La Parola, A. Longo, A. Martorana, *J. Catal.*, **215** (2003) 317–325.
- [77] F. Schuth and K. Unger, “Precipitation and Coprecipitation” in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 1, ed. G. Ertl, H. Knozinger, and J. Weitkamp. Wiley–VCH, 1997, p. 72.
- [78] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*, Springer, Berlin, 1996.
- [79] R. Prins in G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Ed.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 4, Wiley, Weinheim, 1997, p. 1908.
- [80] M. Che, O. Clause, and Ch. Marcilly, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 1, ed. G. Ertl, H. Knozinger, and J. Weitkamp. City: Wiley-VCH, 1997, p. 191.
- [81] Kaneko E.Y., Pulcinelli S.H.; Teixeira da Silva V.; Santilli C.V., *Appl. Catal. A: General*, **235** (2002) 71–78.
- [82] SL Gonzalez-Cortes T. C. Xiao, SMA Rudolfo-Beachler, M. L. H. Green, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **240** (2005) 214-225.
- [83] Hamid A. Al-Megren, *The Arabian Journal for Science and Engineering*, **34**, (2009) Number 1. 55-65.
- [84] B. Delmon in G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Ed.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 1, Wiley, Weinheim, 1997, p. 264.
- [85] B. Scheffer, N.J.J. Dekker, P.J. Mangnus, J.A. Moulijn, *J. Catal.*, **121** (1990) 31.
- [86] Á. Redey, J. Goldwasser, W.K. Hall, *J. Catal.*, **113** (1988) 82-95.
- [87] P. Arnoldy, J.A.M. van den Heijkant, G.D. de Bok, J.A. Moulijn, *J. Catal.*, **92** (1985) 35-55.
- [88] Makovsky, L.E., Tischer, R.E., Brown, F.R., and Hercules, D.M., *J. Phys. Chem.*, **84**, (1980) 2898.
- [89] Arnoldy P. de Jonge J. C.M., Moulijn J.A., *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 4517.
- [90] Topsøe H, Clausen BS, *Catal. Rev. Sci. Rng.*, **26** (1984) 395-420.

- [91] B. Scheffer, P Arnoldy, J.A. Moulijn, *J. Catal.*, **112** (1988) 516-527.
- [92] Massoth FE *J. Catal.*, **36** (1975) 164.
- [93] Hayden T.F. és Dumesic J.A., *J. Catal.*, **103** (1987) 366-372.
- [94] R. R. Chianelli, E. B. Prestridge, T. A. Pecoraro, J. P. de Neufviolle, *Science*, **203** (1979) 1105-1107.
- [95] D. Chadwick, M. Breyse, *J. Catal.*, **71** (1981) 226-227.
- [96] F. T. Eggerston, R. M. Roberts, *J. Phys. Chem.*, **63** (1959) 1981.
- [97] R.B. Moyes in Z. Paál, P. G. Menon „Hydrogen effects in catalysis” 583-607. Marcel Dekker, New York, 1988.
- [98] P. Hou and H. Wise, *J Catal.*, **78** (1982) 469-472.
- [99] V. N. Yarochkin, V. I. Sokolova, G. A. Berg and V. i. Kuzmin, *Kinet Katal.*, **16** (1975) 476.
- [100] A. L. Dicks, R. L. Rnsell, T. R. Phillips, A. K. Szczepura, M. Thorley, A. Williams and R. D. Wragg, *J. Catal.*, **72** (1981) 266.
- [101] V. I. Yerofeyev and I. V. Kaletchits, *J. Catal.*, **86** (1984)55 .
- [102] R. C. Hoodless, R. B. Moyes and P. B. Wells, *Bull. Soc. Chim. Belge.*, **93** (1984) 673.
- [103] B. Ozimek and B. Radomyski, *Chem. Stosow*, **20** (1976) 20.
- [104] F. E. Massoth and G. MuraliDhar, in *Proceedings of the Climax 4th International Conference on Chemistry an Uses of Molybdena*, Ann Arbor (1982) 343.
- [105] P.J. Mangnus, A. Bos, J.A. Moulijn, *J. Catal.*, **146** (1994) 437
- [106] T.S. Smit, K.H. Johnson, *J. Mol. Catal.*, **91** (1994) 207.
- [107] S.P.A. Louwers, R. Prins, *J. Catal.*, **133** (1992) 94.
- [108] Chunshan Song and Xiaoliang Ma, *Appl. Catal. B: Environ*, **41** (2003) 207-238.
- [109] J.M.J. Lipsch, G.C.A. Schuit, *J. Catal.*, **15** (1969) 174.
- [110] Kwart H. Schuit G. C. A., Gates B. C., *J Catal.*, **61** (1980) 128.
- [111] Harris S., Chianelli R. R.; *J Catal.*, **86** (1984) 400.
- [112] T.S. Rufael DR Huntley, DR Mullins and JL Gland., *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 13022.
- [113] S. Cristol JF Paul, C Schovsbo, E Veilly, E Payen, *J. Catal.*, **239** (2006) 145–153.
- [114] S. Cristol, JF Paul, E Payen, D Bougeard, F Hutschka, *J. Catal.*, **224** (2004)138-147.
- [115] B.C. Gates, J.R. Katzer, G.C.A. Schuit, *Chemistry of catalytic processer*, Mcgraw-Hill: New York, 1979.
- [116] F. Bataille, J.L. Lenibcrton, P. Michanct, G. Perot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kaszlelan, *J. Catal.*, **191**, (2000) 409–422.

- [117] M. Breyse, G. Djega-Mariadassou, S. Pessayre, C. Geantet, M. Vrinat, G. Perot, M. Lemaire, *Catal. Today*, **84** (2003) 129.
- [118] M. Egorova, R. Prins, *J. Catal.*, **225** (2004) 417–427.
- [119] A.V. Sapre, D.H. Broderick, D. Fraenkel, B.C. Gates, N.K. Nag, *AIChE J.*, **26** (1980) 690–694.
- [120] A. Logadottir, P.G. Moses, B. Hinnemann, -N.Yu. Topsøe, K.G. Knudsen, H. Topsøe, J.K. Nørskov, *Catal. Today*, **111** (2006) 44–51.
- [121] F. Besenbacher, M. Brorson, B.S. Clausen, S. Helveg, B. Hinnemann, J. Kibsgaard, J.V. Lauritsen, P.G. Moses, J.K. Nørskov, H. Topsøe, *Catal. Today*, **130** (2008) 86–96.
- [122] E.J.M. Hensen, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, R.A. van Santen, *J. Catal.*, **215** (2003) 353–357.
- [123] M. Egorova, R. Prins, *J. Catal.*, **221** (2004) 11–19.
- [124] H. Wang, R. Prins, *J. Catal.*, **264** (2009) 31–43.
- [125] T. Kabe, A. Ishihara, W. Qian, *Hydrodesulfurization and Hydrogenation, Chemistry and Engineering*, Wiley-CH, Kodansha, Tokyo, New York, 1999.
- [126] H. Farag, K. Sakanishi, *J. Catal.*, **225** (2004) 531–535.
- [127] F. van Looij, P. van der Laan, W.H.J. Stork, D.J. DiCamillo, J. Swain, *Appl. Catal. A: General*, **170** (1998) 1–12.
- [128] I. Mochida, K. Sakanishi, X. Ma, S. Nagao, T. Isoda, *Catal. Today*, **29** (1996) 185–189.
- [129] N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.*, **139** (1993) 641–651.
- [130] M.S. Rana, S.K. Maity, J. Ancheyta, G. Murali Dhar, T.S.R. Prasada Rao, *Appl. Catal. A: General*, **258** (2004) 215–225.
- [130] S.H. Yang, C.N. Satterfield, *J. Catal.*, **81** (1983) 168–178.
- [132] H. Farag, K. Sakanishi, M. Kouzu, A. Matsumura, Y. Sugimoto, I. Saito, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42** (2003) 306–310.
- [133] J. Leglise, J.N.M. Van Gestel, L. Finot, J.C. Duchet, J.L. Dubois, *Catal. Today*, **45** (1998) 347–352.
- [134] V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, *J. Catal.*, **170** (1997) 29–36.
- [135] M.J. Girgis, B.C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30** (1991) 2021–2058.
- [136] T. Kabe, Y. Aoyama, D. Wang, A. Ishihara, W. Qian, M. Hosoya, Q. Zhang, *Appl. Catal. A: General*, **209** (2001) 237–247.
- [137] H. Farag, K. Sakanishi, M. Kouzu, A. Matsumura, Y. Sugimoto, I. Saito, *Catal. Commun.*, **4** (2003) 321–326.

- [138] K. Sakanishi, T. Nagamatsu, I. Mochida, D.D. Whitehurst, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **155** (2000) 101–109.
- [139] S. Kasahara, T. Shimizu, M. Yamada, *Catal. Today*, **35** (1997) 59–64.
- [140] E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida, *Catal. Today*, **39** (1997) 13–20.
- [141] H. Farag, I. Mochida, K. Sakanishi, *Appl. Catal. A: General*, **194–195** (2000) 147–157.
- [142] H. Farag, K. Sakanishi, I. Mochida, D.D. Whitehurst, *Energy Fuels*, **13** (1999) 449–453.
- [143] D.D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.*, **42** (1998) 345–372.
- [144] J. Leglise, L. Finot, J.N.M. van Gestel, J.C. Duchet, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **127** (1999) 51–65.
- [145] H. Farag, K. Sakanishi, T. Sakae, *Appl. Catal. A: General*, **314** (2006) 114–122.
- [146] G. Perot, *Catal. Today*, **10** (1991) 447–472.
- [147] N.Y. Topsøe, H. Topsøe, F.E. Massoth, *J. Catal.*, **119** (1989) 252–255.
- [148] M. Macaud, A. Milenkovic, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, *J. Catal.*, **193** (2000) 255–263.
- [149] A. Stanislaus A. Marafi, M.S. Rana, *Catal. Today*, **153** (2010) 1–68.
- [150] Amberg C. H., *J Less-Common Met.*, **36** (1974) 339.
- [151] Owens P. J., Amberg C. H. *Adv. Chem. Ser.*, **33** (1961) 182.
- [152] Desikan P., Amberg C. H. *Can. J. Chem.*, **41** (1963) 1966.
- [153] S. Kolboe, *Can. J. Chem.*, **47** (1969) 352.
- [154] B.M. Vogelaar, P. Steiner, A.D. van Langeveld, S. Eijsbouts, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. A: General*, **251** (2003) 85–92.
- [155] B.M. Vogelaar, P. Steiner, T.F. van der Zijden, A.D. van Langeveld, D. Eijsbouts, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. A: General*, **318** (2007) 28–36.
- [156] C. Song, *Catal. Today*, **86** (2003) 211–263.
- [157] V. Rabarihoela-Rakotovao, S. Brunet, G. Perot, F. Diehl, *Appl. Catal. A: General*, **306** (2006) 34–44.
- [158] H. Topsøe, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, N.-Y. Topsøe, J. Hyldtoft, *ACS Div. Pet. Chem. Prepr.*, **38** (1993) 638–647.
- [159] V V.M. Kogan, N.T. Dung, V.I. Yakerson, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **104** (1995) 303.
- [150] J.V. Lauritsen, M. Nyberg, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, *J. Catal.*, **224** (2004) 94.
- [161] L.S. Byskov, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, *J. Catal.*, **187** (1999) 109–122.
- [162] Sun, M. Y.; Adjaye, J.; Nelson, A. E. *Appl. Catal. A: General*, **263** (2004) 131–143.

- [163] P. G. Moses, B. Hinnemann, H. Topsøe, J. K. Nørskov, *J. Catal.*, **248** (2007) 188–203.
- [164] Kogan, V.M., Nikulshin, P.A, *Catal. Today*, **149** (2010), 224-231.
- [165] Gachet CG, Dhainaut E, de Morgues L, Candy JP, Fouiloux P, *Bull Soc Chim Belg.*, **90** (1981) 1279.
- [166] Scarpiello DA, Montagna AA, Freel J, *J. Catal.*, **96** (1985) 276.
- [167] Isagulyants GV, Greish AA, Kogan VM, Vonova GM, Antoshin GV, *Kinet Catal*, **28** (1987) 550,
- [168] Isagulyants G.V. Greish, A.A., Kogan, V.M. in Philips, M.J., Ternan, M. (eds) *Proc. 9. Intern. Congr. Catal. Vol. 1*, (Chem. Inst. Canada, 1988. 35-41.
- [169] Kogan VM, Parfenova NM, Gaziev RG, Rozhdestvenskaya NN, Korshevets IK. *Kinet Catal.*, **44** (2003) 583-599.
- [170] Kogan VM, Gaziev RG, Lee SW, Rozhdestvenskaya NN, *Appl Catal, A: General*, **251** (2003) 187-198.
- [171] Massoth, F. E., Zeuthen, P., *J. Catal.*, **145** (1994) 216-222.
- [172] Qian W, Ishihara A, Ogawa S, Kabe T., *J. Phys. Chem.*, **98**(1994) 907-911.
- [173] Kabe T, Qian W, Ogawa S, Ishihara A, *J. Catal.*, **143** (1993) 239-248.
- [174] Kabe T, Qian W, Ishihara A, *J Phys. Chem.*, **98** (1994) 912
- [175] Kabe T et al., *J. Catal.*, **149** (1994) 171.
- [176] Koltai T, Massoth F.E., Tétényi P, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **71** (2000) 85.
- [177] Massoth F.E., Koltai T., Tétényi P., *J. Catal.*, **203** (2001) 33.
- [178] Tétényi P, Galsán V, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **74** (2001) 251.
- [179] P. Tétényi, L. Gucci, Z. Paál, *Acta Chim.*, **83** (1974) 37.
- [180] D.P. Satchell, B.L. Crynes, *Oil Gas J.*, (1975) 123.
- [181] G.V. Isagulyants, A.A. Greish, M.A. Riaschenceva, H.M. Minachev, E.P. Belanova, L.I. Kovalenko, *Izv. Acad. Nauk SSSR Ser. Chim.*, **27** (1978) 2289–2293.
- [182] . Corma, C. Martinez, P. Gullbrand, *Am. Chem. Soc. Prepr. Div. Pet. Chem.*, **44** (4) (1999) 490.
- [183] P. Leflaive, J.L. Lemberon, G. Pérot, C. Mirgain, J.Y. Carriat, J.M. Colin, *Appl. Catal. A: General*, **227** (2002) 201.
- [184] Seiji Kasahara, Takehiro Shimizu, Muneyoshi Yamada, *Catal. Today*, **35** (1997) 59-64.
- [185] M. S. Rana, J. Ancheyta, P. Rayo, S. K. Maity, *Fuel*, **86** (2007) 1263–1269.
- [186] C. Fontaine, Y. Romero, A. Daudin, E. Devers, C. Bouchy, S. Brunet, *Appl. Catal. A: General*, **388** (2010) 188–195.
- [187] V. M. Kogan, P. A. Nikulshin, N. N. Rozhdestvenskaya, *Fuel*, **100** (2012) 2–16.

- [188] Tétényi P., Galsán V., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **78** (2003) 299-308.
- [189] Tétényi, P. Ollár, T. Schay, Z.; Schnörch, P. Szarvas, T. *Appl Rad. Isotopes*, **66**, (2008) 1190-1195.
- [190] Ledoux, M. J., Hantzer, S., Guille, J., *Bull. Soc. Chim. Belge.*, **96** (1987) 855-863.
- [191] O. Schröder, N.-H. Schöön, *J.Catal.*, **143** (1993) 369-380.
- [192] T.I. Korányi M. Dobrovolszky, T. Koltai, K. Matusek, Z. Paál, P. Tétényi, *Fuel Proc. Technology*, **61** (1999) 55-71.
- [193] Chung Shih Chang, Gary T. *Rochelle Ind. Eng. Chem. Fund.*, **24** (1985) 7-11.
- [194] Koltai, T., Dobrovolszky, M., Tétényi, P., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **127** (1999) 137-144.
- [195] Tétényi, P., In *Surf. and Defect Properties of Solids*; Roberts, M.W.; Thomas, J.M., Eds.; The Chemical Society, Burlington House: London, **1978**; Vol. 5. 81-102.
- [196] A A. Balandin, *Advances Catal.*, **10** (1958) 96-129.
- [197] Rogemond E. et al., *J.Catal.*, **166** (1997) 229-235.
- [198] Basset, D., Habgood, H. W. *J. Phys. Chem.*, **64** (1960) 769-773.
- [199] Tétényi, P., Galsán, V., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **78** (2003) 299-308.
- [200] Constable, F.H. *Proc.Roy.Soc.*, **108** (1925) 355-378.
- [201] Lebegyev et al., *Zh. Russk. Fiz.-khim. Obstich*, **56** (1924) 265.
- [202] Magyar Szabolcs, Hancsók Jenő, *MOL Szakmai Tud. Közlemények*, 2008.
- [203] Tétényi, P., Ollár, T., Szarvas, T.: *Catal. Today*, **181** (2012) 148-155.
- [204] Paál, Z. Koltai, T. Matusek, K. Manoli, J-M. Potvin, C. Muhler, M. Tétényi, P., *Phys.Chem. Chem. Phys.*, **3** (2001) 1535-1542.
- [205] Matusek, K., Schay, Z., Tétényi, P., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **93** (2008) 367-374.
- [206] Xie, Y.C. Tang Y.Q. *Adv. Catal.*, **37** (1990) 1-43.
- [207] Millman, W.C., Segawa Koi-Ichi., Smrz, D., Hall, W.K., *Polyhedron*, **5** (1986) 169-182.
- [208] Dong Liu, Zhen Li, Qiao Sun, Xue Kong, Azhen Zhao, Zongxian Wang, *Fuel*, **92** (2012) 77-83.
- [209] Sun M. Nicosia D., Prins R., *Catal. Today*, **86** (2003) 173-189.

Megjelent közlemények, konferencia előadások, poszterek

A DOLGOZAT ALAPJÁT KÉPEZŐ KÖZLEMÉNYEK

- [1] T. Ollár, T. Szarvas and P. Tétényi
"On the Role of Butadiene Conversion in Thiophene Hydrodesulfurization"
TOPICS IN CATALYSIS, AUGUST 2012, VOLUME 55, ISSUE 11-13, 792-799
- [2] Pál Tétényi, Tamás Ollár*, Tibor Szarvas
"Sulfur exchange capacity and thiophene hydrodesulfurization activity of sulfided molybdena-alumina catalysts promoted by nickel"
CATALYSIS TODAY 181 (2012) 148– 155
* levelező szerző
- [3] Tétényi P., Ollár T., Schay Z., Schnörch P, Szarvas T.
"Sulfur uptake determination on Ni containing molybdena-alumina samples by radioisotope tracer technique"
APPLIED RADIATION AND ISOTOPES 66 (9) 2008 1190-1195
- [4] Tétényi Pál, Ollár Tamás, Schay Zoltán, Szarvas Tibor és Tellingier Olga
"Nikkel-molibdén-oxid katalizátorok kénfelvétele és hidrodesszulfuráló aktivitásuk"
Magyar Kémiai Folyóirat, 115 évfolyam, 3-4. szám, 2009.

A DOLGOZAT TÉMÁJÁT BEMUTATÓ ELŐADÁSOK, POSZTEREK

- [1] Tamás Ollár, Tibor Szarvas, Pál Tétényi (poszter)
Transition metal sulfides for cleaner energy
3rd European Energy Conference – E2C 2013, October 27-30. 2013. Budapest, Hungary
- [2] Tamás Ollár, Tibor Szarvas, Pál Tétényi (flash előadás)
A probable mechanism of thiophene HDS: as calculated from the correlation between sulfur exchange capacity and thiophene HDS activity
VI. International Symposium on Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides (MACS), 12-16. May 2013. Satillieu, France
- [3] Tamás Ollár, Tibor Szarvas, Pál Tétényi (poszter)
Butadiene interactions on the HDS catalysts surface
VI. International Symposium on Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides (MACS), 12-16. May 2013. Satillieu, France
- [4] Tamás Ollár, Tibor Szarvas, Pál Tétényi (poszter)
Mechanism of Butadiene heterocyclization over sulfided HDS catalysts
IX International Conference "Mechanisms of Catalytic Reactions, 21-26 october, 2012. St.Petersburg, Russia
- [5] Tamás Ollár, Tibor Szarvas, Pál Tétényi (poszter)
Consequence of the reverse reaction in HDS
15th International Congress on Catalysis, July 1– 6, 2012, München, Germany

- [6] Tamás Ollár, Tibor Szarvas, Pál Tétényi (poszter)
Behavior of catalytic sulfur
EuropaCat X 28 August - 2 September 2011. Glasgow, Scotland
- [7] Ollár Tamás, Szarvas Tibor, Tétényi Pál (előadás)
Katalizátor↔kén kölcsönhatás különböző aktivitású hidrodészulfuráló katalizátorokon
MTA Katalízis Munkabizottság, 2010 március 17. Budapest, Magyarország
- [8] Tamás Ollár, Tibor Szarvas, Pál Tétényi (poszter)
New effect in the reaction of the thiophene HDS monitored by radioisotope tracer technique
10th Pannonian International Congress on Catalysis, August 29 –september 10. 2010, Kraków, Polska
- [9] Ollár Tamás, Szarvas Tibor, Tétényi Pál (előadás)
Hidrogénező kéntelenítési (HDS) reakció és katalizátorainak vizsgálata radioizotópos nyomjelzéssel
MKE 1. Nemzeti Konferencia. 2011. május 22-25. Sopron
- [10] Ollár Tamás, Schay Zoltán, Schnörch Péter, Szarvas Tibor és Tétényi Pál (előadás)
Kénfelvétel meghatározása ³⁵S izotóp nyomjelzéssel
Őszi Radiokémiai Napok 2007. október 24-26. Sopron

EGYÉB, A DOLGOZAT TÉMÁJÁT NEM ÉRINTŐ KÖZLEMÉNYEK

- [1] Nasser H, Redey A, Yuzhakova T, Toth ZN, Ollar T.
FTIR study of CO adsorption on molybdena-alumina catalysts for surface characterization
REACTION KINETICS AND CATALYSIS LETTERS, 92(2) 2007 329-335
- [2] Bacsik Z, Komlosi V, Ollar T, Mink J.
Comparison of open path and extractive long-path FTIR techniques in detection of air pollutants
APPLIED SPECTROSCOPY REVIEWS 41 (1) 2006 77-97
- [3] Szabó B., Ollár T., Rédey Á.
Reaction Mechanism of Cumene Cracking over MoO₃/γ-Al₂O₃ Catalyst,
PROCEEDING OF MICROCAD 2004 INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE, pp.115-120, Miskolc, March 18-19, 2004.

EGYÉB, A DOLGOZAT TÉMÁJÁT NEM ÉRINTŐ ELŐADÁSOK, POSZTEREK

- [1] Ollár T., Szabó B., Rédey Á. (poszter)
Investigation of H₂ Pretreatment of Ga₂O₃ Containing Catalysts by FTIR Spectroscopy,
13th International Congress on Catalysis, Paris, July 11-16, 2004.
- [2] Ollár T., Szabó B., Rédey Á. (előadás)
Selective Reduction of NO over Ga₂O₃/Al₂O₃ Catalysts in the Presence of Methane,
9th FECS Conference on Chemistry and Environment, Bordeaux, France, August 29-September 1, 2004.

- [3] Szabó B., Ollár T., Rédey Á. (poszter)
Cumene Cracking over Reduced MoO₃/Al₂O₃ Catalysts, (poster)
9th FECS Conference on Chemistry and Environment, Bordeaux, France, August 29-September 1, 2004.
- [4] Szabó B., Ollár, T., Rédey, Á. (poszter)
Investigation of Surface Chemistry Properties of Ga₂O₃/Al₂O₃ Catalysts by FT-IR Spectroscopy,
Sixth International Symposium & Exhibition on Environmental Contamination, Prague, Czech Republic, September 1-4, 2003.
- [5] Ollár T., Szabó B., Rédey Á. (poszter)
IR spectroscopic Study Adsorbed CO and H₂ on Ga₂O₃/Al₂O₃ catalyst surface,
Europacat-VI, Innsbruck, Austria, August 31 – September 4, 2003.
- [6] Z. Bacsik, T. Ollár, J. Mink (poszter)
Open path FTIR Study of Atmospheric Pollutants in Industrial Environment
5th International Austro-Tunisian Meeting on Analytical Chemistry of the Environment, March 23-24, 2000, Graz, Austria
- [7] Bacsik Z., Herczeg A., Ollár T., Mink J. (előadás)
Légköri szennyezők nagyérzékenységű FT-IR spektroszkópiája
MTA Spektrokémiai Munkabizottságának Ülése, 2000. március 19-20., Veszprém, Magyarország
- [8] J. Mink, Z. Bacsik, A. Herczeg, V. Komlósi, T. Ollár (előadás)
New Developments in FTIR Study of Atmospheric Pollutants
Euroanalysis XI, September 3-5, 2000, Lisbon, Portugal
- [9] J. Mink, Z. Bacsik, T. Ollár, V. Komlósi (poszter)
Field FTIR Monitoring of Atmospheric Pollutants in Industrial Environment
Euroanalysis XI, September 3-5, 2000, Lisbon, Portugal
- [10] Z. Bacsik, J. Mink, T. Ollár, V. Komlósi (poszter)
FTIR Monitoring of Atmospheric Pollutants in Industrial Environment
4th Euroconference on Environmental Analytical Chemistry, September 14-19, 2000, Visegrád, Hungary
- [11] J. Mink, Z. Bacsik, A. Herczeg, V. Komlósi, T. Ollár (oral presentation)
Advanced Methods in FTIR study of Atmospheric Pollutants
4th Euroconference on Environmental Analytical Chemistry, September 14-19, 2000, Visegrád, Hungary
- [12] Bacsik, Z., Mink, J., Komlósi, V. and Ollár, T. (poszter)
Extractive and Open Path FTIR Detection of Atmospheric Pollutants in Industrial Environment
EUROANALYSIS-12, September 8-13, 2002, Dortmund, Germany

Függelék

A W REAKCIÓSEBESSÉGI ÁLLANDÓ MEGHATÁROZÁSA CIRKULÁCIÓS RENDSZERBEN

A konkrét példa a Mo6 katalizátoron 673 K hőmérsékleten tapasztalt HDS aktivitás levezetése.

A cirkulációs rendszerben nem tiszta tiofént bocsátunk át a katalizátoron, hanem tiofén/hidrogén elegyet. A cirkulációs rendszerben a keverő 400 torr gázt $9,68 \text{ cm}^3/\text{s}$ sebességgel cirkuláltatja. A cirkulációs rendszer össz térfogata $111,3 \text{ cm}^3$ ebből a reaktor-tér térfogata $26,5 \text{ cm}^3$, tehát a keverőtér térfogata $84,8 \text{ cm}^3$. Ha a kevertetés ideje 1 s akkor a tényleges kontaktidő $20 \cdot 9,68 / (400 \cdot 84,8) = 5,7 \cdot 10^{-3}$.

Ennek alapján minden cirkulációs időt meg kell szorozni ezzel a $Q = 5,7 \cdot 10^{-3}$ faktorról, hogy megkapjuk a tiofénre vonatkoztatott keverés idejét.

x (konverzió)	= 70,8 %
T_{kezd}	= $9,43 \cdot 10^{19}$
M_{kat}	= 50 mg
t_{cirk}	= 3600 s
$P_{\text{tiofén}}$	= 20 torr
$P_{\text{össz}}$	= 400 torr

$$t_{\text{tényleges}} = t_{\text{cirk}} \cdot Q = 20,52 \text{ s}$$

W reakciósebességi állandó számolható a konverzió értékének segítségével

$$W = T_{\text{kezd}} \cdot x / (Q \cdot M_{\text{kat}}) = \underline{2,34 \cdot 10^{18}} \text{ molekula/ mg*s}$$