

Nikkel-molibdén-oxid katalizátorok kénfelvétele és hidrodeszulfuráló aktivitásuk

TÉTÉNYI Pál*, OLLÁR Tamás, SCHAY Zoltán, SZARVAS Tibor és TELLINGER Olga

MTA Izotópkutató Intézet Felületkémiai és Katalízis Osztály, Konkoly Thege Miklós út 29-33. 1525 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A kobalt- és nikkel-molibdén-oxid katalizátorokat széleskörűen alkalmazzák és kutatják szerkezetüket, működési mechanizmusukat a hidrodeszulfuráló (HDS) folyamatokban.¹⁻⁴

Korábbi munkáinkban⁵⁻⁷ beszámoltunk a Ni, illetve Co promótor tartalmazó Al_2O_3 hordozós MoO_x (NiMo ill. CoMo) katalizátorok ciklohexán dehidrogénező és HDS aktivitása között tapasztalt korrelációról: A ciklohexán dehidrogénezést alacsony (<598 K) hőfokon katalizáló minták HDS aktivitása szulfidált állapotban sokkal nagyobb volt, mint a ciklohexán dehidrogénezést csak magas hőmérsékleten katalizáló mintáké. A Ni, NiMo Pt, Co és Pt-Co katalizátorok aktivitás szerinti sorrendje is azonosnak adódott a ciklohexán dehidrogénezésben és a tiofén konverziójában.^{5,8,9} Korreláció mutatkozott a ciklohexén hidrogénezés és a tiofén HDS között is,¹⁰ e két reakció aktív centrumainak energia szerinti eloszlása azonosnak bizonyult.^{3,11}

Jól ismert¹², hogy a ciklohexán $\rightarrow$ benzol átalakulást 623K alatti hőmérsékleten csak bizonyos, zérus vegyérték állapotú fémek (pld. Co, Ni, Pt) katalizálják. Ezek felületi koncentrációja is meghatározható a minta ciklohexán dehidrogénező aktivitásának mérésével.¹³ Jelenlétük a redukált minta felületén előnyösen hat a szulfidálás során kialakuló felületi szerkezetre,¹⁴ ezzel magyarázható a ciklohexán dehidrogénezés és a HDS aktivitás közötti korreláció.

Az irodalmi adatok nem egyértelműek az Ni:Mo atomarány és a HDS aktivitás közötti korreláció tekintetében sem. Bizonyos adatok¹⁵ maximális HDS aktivitást mutattak a nikkel és molibdén atomok számarányának ~0.35 értékénél (a továbbiakban 0.35 Ni/Mo atomarány) más, újabb eredmények² viszont a HDS aktivitás növekedését mutatták az ezt meghaladó mértékű Ni/Mo arányoknál.

Az erős katalizátor-kén kölcsönhatásnak – az irreverzibilis kénfelvétel nagyságával (S_{irr}) jellemzett mértéke valószínűleg befolyásolja a katalizátor HDS aktivitását. Az eddigi vizsgálatok során viszont nem mutatkozott egyértelmű korreláció¹⁶⁻¹⁸ a katalizátorok HDS aktivitása és S_{irr} között. Így felvetődhet, hogy a HDS aktivitás mértékét – a ciklohexán dehidrogéneződéséhez hasonlóan – a tiofén adszorpció során felhasadó C–H kötés(ek) disszociációjának sebessége határozza meg.

Mindez indokolta egy szisztematikus vizsgálat elvégzését: öt, analóg módon készített, különböző kémiai összetételű

katalizátor minta HDS aktivitásának összehasonlítását izotóp nyomjelzés és Auger elektron spektroszkópia (AES) útján mért kénfelvételi készségükkel és – redukált formában – ciklohexán dehidrogenizáló aktivitásukkal

E vizsgálatok alapvető célja a következő kérdések megválaszolása volt:

- van-e egyértelmű korreláció a katalizátorok irreverzibilis kénfelvételének mértéke és HDS aktivitásuk között? Ez bizonyítaná a katalizátor és a kén közötti kölcsönhatás, a C–S kötésfelhasadás jelentős szerepét a HDS folyamat mechanizmusát meghatározó folyamatok között – a C–H kötésfelhasadás esetleges szerepének kizárása nélkül;
- milyen mértékig párosul a nikkel+molibdén tartalmú katalizátorok HDS aktivitásának növekedése a Ni és Mo atomok arányának és felületi koncentrációjuknak növekedésével? Tapasztalható-e maximális HDS aktivitás bizonyos Ni:Mo aránynál és – ha igen – mennyire játszik szerepet ebben a kén-felvételében résztvevő felületi az aktív helyek koncentrációja, illetve a katalizátor-szubsztátum kölcsönhatás erőssége?
- azonos-e a ciklohexán konverzió és a tiofén hidrodeszulfurálás aktív centrumainak energia szerinti eloszlását jellemző paraméterek értéke, hasonlóan a tiofén HDS és a ciklohexén hidrogénezés esetében tapasztaltakhoz^{3,11}.
- vonhatók-e le bizonyos következtetések az aktiválási energia értékek alapján a hidrodeszulfurálás aktív helyeinek szerkezetére vonatkozóan? Azonos aktiválási energia értékek az összes NiMo katalizátor esetében a HDS helyek azonos szerkezetére utalhatnának.

2. Kísérleti eljárások

2.1. Katalizátorok

A vizsgálatokat öt különböző összetételű, azonos γ -alumínium-oxid (fajlagos felület 212 m²/g) hordozós katalizátor mintával végeztük: Ni/ Al_2O_3 , (Ni12) MoO_3 / Al_2O_3 , (Mo12) és három, a nikkel és molibdén atomokat (atomok számát) különböző (0.15, 0.35 és 0.6) hányadban tartalmazó NiMo/ Al_2O_3 katalizátorral. [Utóbbiak jelölése NiMo(0.X), melyben 0.X a megfelelő atomhányadot mutatja] A minták készítése módjának részletes leírását előbbi közleményünk,¹⁹ összetételüket, nitrogén adszorpcióval meghatározott fajlagos felületüket az 1. Táblázat tartalmazza. A Táblázat

*Tel: (1) 395-9229; fax: (1) 392-2553; e-mail: tetenyi@iki.kfki.hu

összehasonlításul egy-egy régebben vizsgált¹⁸ $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Mo-2) és $\text{NiMoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (NiMo-2) mintára vonatkozó adatokat is tartalmaz. Ezek – egy másik ($180 \text{ m}^2/\text{g}$ fajlagos felületű) γ -alumínium-oxid hordozóval – a $\text{NiMo}(0.X)$ mintákkal analóg módon készültek.

A minták felületi összetételét röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS) módszerrel KRATOS XPSAM 800 spektrométerrel határoztuk meg 120 W X-sugárzás energiával¹⁹. A mintákat I (kalcinált 773 K), II (in situ hidrogénezett 673 K) és III (ex-situ, 673 K hőmérsékleten szulfidált) állapotban analizáltuk.

2.2. Kénfelvétel mérése

A katalizátor-minták által felvett kén mennyiségét izotóp-nyomjelzéses módszerrel, ^{35}S izotóppal jelzett kénhidrogénnel (a továbbiakban H_2^*S) mértük.¹⁶⁻¹⁸ A kénfelvétel H_2 és m_{so} számú H_2^*S molekula $\sim 1:1$ arányú, I_0 radioaktivitású elegy cirkulációja útján ment végbe $\sim 53 \text{ kPa}$ (400 torr) össznyomáson, 673 K hőmérsékleten. Az elegy radioaktivitásának változását szcintillációs átáramlásos detektorral követtük;¹⁹ konstans értéket (I_i) a radioaktivitás általában $20'$ után ért el. E mérések részleteit ld. előbbi¹⁷⁻²⁰ közleményeinkben.

A cirkuláció során a katalizátor által felvett összes kén mennyiségét (S_{total}) a következő kifejezés adja meg:¹⁸

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

A rendszer evakuálása és ~ 20 perces vákuumos kezelés hatására a $\text{H}_2^*\text{S}/\text{H}_2$ elegy cirkulációja során adszorbeált kén reverzibilis része elhagyja a minta felületét¹⁸. Az eredeti összetételű gázelegy ezután megismételt cirkulációja és az újbóli H_2^*S felvétel eredményeként beálló standard radioaktivitás értékből (I_2) számítható a reverzibilisen felvett kén mennyisége:

$$S_{\text{rev}} = m_{\text{so}} (1 - I_2/I_0) \quad (2)$$

Az irreverzibilisen kötött kén mennyiségét a két érték különbsége:

$$S_{\text{irr}} = S_{\text{total}} - S_{\text{rev}} \quad (3)$$

adja meg. A vákuumban kezelt nikkelt tartalmú minták radioaktivitásának folyadék-szcintillációs módszerrel szoba hőmérsékleten végzett közvetlen mérése útján kapott S_{irr} érték jól egyezett a (3) egyenlet alapján a $\text{H}_2^*\text{S}/\text{H}_2$ elegy radioaktivitásának csökkenéséből számított értékkel.¹⁸ Az egyezés a két mérési eljárás megbízható volta mellett mutatja azt is, hogy e mintákról az adszorpció hőmérsékletén a teljes S_{irr} mennyiség deszorbeálódott a vákuumos kezelés hatására. A nikkelt nem tartalmazó (Mo12) minta esetében azonban a szilárd fázisban mért radioaktivitás alapján számított S_{irr} $\sim 17\%$ -kal kisebb volt a gázfázisú eljárásban mért értékénél. A Mo12 minta által irreverzibilisen kötött kén egy része tehát csak az adszorpció hőmérsékleténél alacsonyabb hőmérsékleten deszorbeálódott.

2.3. Katalitikus mérések

A katalitikus mérések végzésére mikrokatalitikus impulzus rendszert alkalmaztunk. A katalizátorok készítésének és a mérések kivitelezésének módját részletesen ismertetik az előző közlemények.²⁰⁻²³ A tiofén áramlási sebesség (F_i) és a HDS konverzió sebessége (m_{TH}) közötti korrelációra vonatkozó adatok bizonyították,¹⁶ hogy impulzus rendszerben a reakció kinetikája a Balandin-Frost típusú egyenlettel¹²:

$$F_i \ln(1 - m_{\text{TH}}/F_i)^{-1} = \alpha + \beta m_{\text{TH}}/F_i \quad (4)$$

írható le, melyben

$$\alpha = k_{\text{TH}}/\Sigma v_i z_i \quad (5a); \text{ és } \beta = (\Sigma v_i z_i - 1)/\Sigma v_i z_i \quad (5b)$$

ahol k_{TH} a reakció sebességi állandója, $z_i = b_i/b_{\text{TH}}$, b_i és b_{TH} : rendre a reakciótermékek és a tiofén adszorpció egyensúlyi állandói, v_i : a megfelelő sztöchiometriai együttható. A különböző katalizátorokon végzett, tiofén HDS mérések útján meghatározott¹⁶ β állandó értéke – sok más esethez hasonlóan – ~ 1 -nek adódott, aminek nyilvánvaló oka, hogy $\Sigma v_i z_i \gg 1$. A reakció látszólagos sebességi állandóját (k'_{TH}) a

$$k'_{\text{TH}} = F_i \ln(1 - m_{\text{TH}}/F_i)^{-1} - m_{\text{TH}}/F_i \quad (6)$$

egyenlettel számítottuk melyben $k'_{\text{TH}} = \alpha$ (ld 5a)

Irodalmi adatok szerint¹² fémkatalizátorokon a ciklohexán és benzol, illetve a metil-ciklohexán és toluol adszorpciók együtthatóinak értéke általában egyenlő, így z_B és $z_T = 1$. Ennek alapján a ciklohexán dehidrogénezés látszólagos sebességi állandója fémeken a következő egyenlettel számítható:

$$k'_{\text{CH}} = F_i \ln(1 - m_{\text{CH}}/F_i)^{-1} \quad (7)$$

A tiofén HDS és a ciklohexán konverzió látszólagos aktiválási energia értékeit (ε'_{TH} , ill. ε'_{CH}) a (4) ill. (6) egyenletekkel számított k'_{TH} ill k'_{CH} értékek hőmérsékletfüggése alapján határoztuk meg az 573 - 673 K , ill. 573 - 623 K hőmérséklet tartományban.

3. Eredmények

3.1. Katalizátor adatok

Az előző pontban felsorolt 7 katalizátor összetételére, fajlagos felületére és XPS vizsgálatának eredményeire vonatkozó adatokat az 1. Táblázat tartalmazza. A fajlagos felületre vonatkozó adatok mutatják, hogy molibdén-oxid hozzáadása jelentősen csökkenti az alumínium-oxid felületét, aminek nyilvánvaló oka a pórusok jelentős részének elzáródása. Ni hozzáadása 60% -os atomi arányban az Mo-12 és Mo-2 mintákhoz ezek felületének azonos arányú (16 - 17%) felület növekedését eredményezi. Ugyanez volt tapasztalható²⁴ kobaltnak az Mo-2 mintához (CoMo-2) adásánál is.

Az XPS adatok azt mutatják, hogy a kalcinált mintákban – a $\text{NiMo}(0.15)$ kivételével – a felületi régióban az Mo:Al arány meghaladja a minta összetételének megfelelő arányt.

(Felületi régió alatt az XPS módszer „referencia tartományát” értjük, amely NiMo-2-vel végzett vizsgálataink szerint²⁴ mintegy 3-4 réteget tesz ki). A magas felületi Mo:Al arány összhangban van az irodalmi adatokkal, melyek szerint^{25,26} a

viszonylag kis arányú (<20%) molibdén-oxidot tartalmazó mintákban közel unimolekulás MoO_x réteg képződik az alumínium-oxid felületen.

1. Táblázat. A katalizátorok fajlagos felülete, tömbi és felületi összetételük.

Katalizátor	Tömbi összetétel			Felület (m²/g)	Kezelés*	Felületi összetétel					
	Mo	Ni	Al			[Fém-komponensek atomaránya(%)]					
						(10 ¹⁷ at./mg)	Ni/Al	Ni/Mo	Mo/Al	S/Al	Ni ^o /ΣNi
Mo12	5.03	-	106	155	I	-	-	8.8	-	-	0
Mo12					II	-	-	8.3	-	-	25
Mo12					III	-	-	5.9	8.3	-	56
Mo-2 ¹⁷	5.30	-	101		I	-	-	6.0	-	-	0
					II	-	-	4.5	-	-	38
					III	-	-	4.2	4.2	-	55
NiMo(0.15)	5.03	0.75	105	172	I	1.3	8.6	3.2	-	-	0
NiMo(0.15)					II	n.a.	n.a.	12.5	-	n.a.	32
NiMo(0.15)					III	1.2	10.0	12.0	16.8	-	68
NiMo(0.35)	5.03	1.76	104	179	I	1.8	17.0	10.5	-	-	0
NiMo(0.35)					II	1.3	14.2	8.9	-	9.5	31
NiMo(0.35)					III	1.8	21.0	8.7	16.0	-	37
NiMo(0.6)	5.03	3.02	103	182	I	3.4	28.0	12.0	-	-	0
NiMo(0.6)					II	2.4	21.3	11.5	-	3.5	29
NiMo(0.6)					III	2.9	37.0	8.9	17.4	-	37
NiMo-2 ¹⁷	5.8	3.03	101	117	I	4.7	49.0	9.5	-	-	0
NiMo-2					II	3.0	37.3	8.1	-	9.2	35
Ni 12	-	5.3	106	164	I	4.3	-	-	-	-	-
					II	5.5	-	-	-	-	-

*I Kalcinált 773 K..., II redukált in situ 673 K..., III szulfidált ex situ 673 K hőmérsékleten.

A CO₂ kemisorpció módszerrel²⁶ meghatározott szabad Al₂O₃ felület mérete alapján megállapítható volt²⁴, hogy a MoO_x 82 ill. 95%-a unimolekulás réteget alkot a Mo-2 és a NiMo-2 felületén. Utóbbi minta esetében tehát az MoO_x-nek mindössze mintegy 5%-a helyezkedik el az XPS tartomány felület alatti rétegeiben, amelyek így nagyrészt Al₂O₃-ból épülnek fel.

3.2. A katalizátor minták kénfelvétele

Az XPS adatok azt mutatják, hogy szulfidálás hatására a felületi Ni:Mo arány nem változik NiMo(0.15)-ben, de jelentős mértékben nő a másik két, nagyobb Ni-tartalmú NiMo(0.35) és NiMo(0.6) minta esetében. A minták kénfelvételére vonatkozó további adatokat a 2. Táblázat tartalmazza.

Látható, hogy az XPS módszerrel mért $S_{irr}/(n_{Ni}+n_{Mo})$ hányadosok értéke általában nagyobb a radioaktivitással mért (S_{irr}) alapján számított $S_{irr}/(n_{Ni}+n_{Mo})$ hányadosok értékénél.²⁷ Az eltérés oka, hogy az utóbbi hányadosok számítása során a mintában levő teljes $n_{Ni}+n_{Mo}$ atomszámot

vesszük figyelembe. Ezek egy része viszont – mint azt az 1. Táblázat adatai alapján megállapítottuk – nem a katalizátor felszínén helyezkedik el. Kivételt képez a NiMo(0.35), melynél a két hányados azonosnak adódik, ami arra utal, hogy gyakorlatilag az e mintában lévő összes Ni és Mo speciesz részt vesz a kén felvételében.

3.3. Kinetikai mérési eredmények

A tiofén és ciklohexán-konverzió sebességét, az aktiválási energia értékeit, valamint az Arrhenius egyenlet preexponenciális értékeinek logaritmusait a 3. Táblázat tartalmazza. Az e táblázatban szereplő adatokból látható, hogy 573 K hőmérsékleten az összes Ni-tartalmú minta katalizálja a ciklohexán konverziót, melynek termékei az 573-648 K intervallumban a benzol és a >C=C< kötésfelhasadás(ok) eredményeként képződő, főleg ötnél kisebb szénatom számú szénhidrogének²⁷. Az Mo12 a ≥ 648 K hőmérsékleten lejátszódó ciklohexán dehidrogénezés mellett kis mértékben katalizálja a ciklohexán-metilciklopentán konverziót is.

2. Táblázat. A katalizátorok kénfelvétele* (10^{17} S/mg_{kat} egységeiben és a Ni+Mo tartalomhoz viszonyítottan).

Katalizátor	G_{rev}	$G_{S_{irr}}$ (10^{17} S/mg _{kat})	S_{irr}	Szulf (%)	$XPS S_{irr}/(n_{Ni}+n_{Mo})$	$S_{irr}/(n_{Ni}+n_{Mo})$
Mo12	3.1	7.0	5.8	54.8	1.40	1.27±0.13
Mo-2	7.2	5.1	—	48	1.0	0.96
NiMo(0.15)	17.4	6.1	5.8	53.5	1.25	1.04±0.04
NiMo(0.35)	12.7	10.4	10.5	88.9	1.52	1.53±0.02
NiMo(0.6)	15.2	8.3	8.3	63.5	1.47	1.03±0.01
NiMo-2	9.9	14.0	—	107	—	1.59
Ni 12	6.1	4.8	4.5	90.1	—	0.90

* G_{rev} , és $G_{S_{irr}}$ gázfázisú mérés alapján reverzibilis, ill. irreverzibilis kénfelvétel; S_{irr} a minta radioaktivitásából számított irreverzibilis kénfelvétel

A NiMo(0.15) mintán a hidrogenolízis csak 623 K hőmérsékletnél indul. E minta sajátossága, hogy a Mo12-höz hasonlóan katalizálja a ciklohexán–metil-ciklopentán konverziót. A 623–673 K hőmérséklettartományban NiMo(0.X) mintákon a $>C-C<$ kötés felhasadása válik dominánssá.

Nincs szignifikáns különbség a molibdén-oxid tartalmú katalizátorokon lejátszódó tiofén konverzió (HDS) termékeinek összetételében: a C_4 -szénhidrogének aránya minden esetben meghaladja a 94%-ot az 573-673 K

hőmérsékleti tartományban, a Ni12 katalizátoron a HDS termékek összetétele ettől lényegesen eltér: 573 és 673 K között: a $C<4$ szénhidrogének aránya 20-ról 40%-ra nő.

Az 1. ábra a különböző mintákon mért tiofén HDS konverzió értékeket tünteti fel az irreverzibilis kénfelvétel mértékének (S_{irr}) függvényében. Az ábrából bizonyos fokú lineáris korreláció tendenciája tűnik ki a katalizátorokon mért S_{irr} és m_{TH} értékek között, de a Ni12, a (más hordozón készült) NiMo-2 és – meglepően – a NiMo(0.15) nem illeszkedik ehhez. Az utóbbi katalizátor figyelembevétele esetén a szórás mértéke $R^2=0,82$; ez cáfolná a korreláció létét.

3. Táblázat. A tiofén és ciklohexán konverzió sebessége (m_{TH} , ill. m_{CH}), az aktiválási energia ε'_{TH} , ill. ε'_{CH} kJ/mol) és a $\ln k_0$ -értékek [k_0 mol/(g_{cat}·perc) egységeiben].

Katalizátor	¹ m _{TH}	² m _{CH}	HDS		Ciklohexán	
	(10 ⁻² mol/perc.g)		ε'_{TH}	$\ln k_o$	ε'_{CH}	$\ln k_o$
Mo 12	2.62	~0	83	11.31		
Mo-2 ⁽¹⁵⁾	2.01	~0				
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
NiMo-2 ⁽¹⁵⁾	3.99	7.99	—	—	41.5	6.82
Ni 12	0.19	10.70	78±3	13.42	78 ±1	14.31
Ni-1 ⁽³⁾	ny.	0.27	—	—	128±1	20.91
Ni-2 ⁽⁴⁾	ny.	10.57	—	—	75±6	13.63

¹⁾ 673 K; ²⁾ 573 K. ³⁾ Ni/Al₂O₃ (~1.5 at% Ni)¹²; ⁴⁾ Ni/Al₂O₃ (~2.8 at% Ni)¹²

A tiofén HDS és ciklohexán konverzió mértékét és aktiválási energia értékeit (ε'_{TH} és ε'_{CH}) a 3. Táblázat tartalmazza. A táblázatban szereplő adatokból látható, hogy az egyes katalizátorok között jelentős különbségek vannak a reakciók aktiválási energiája és az $\ln k_0$ értékek tekintetében.

A 2. és 3. ábrák mutatják be az Arrhenius egyenlet konstansai közötti kompenzációt demonstráló $\ln k_0$ vs. ε'_{TH} ill. ε'_{CH} grafikonokat.

Az ábrákból látható az egyértelmű logaritmikus korreláció mindkét reakció esetében az összes katalizátoron, csupán a Ni12-n lejátszódó HDS képez kivételt, hasonlóan a Pt/Al₂O₃

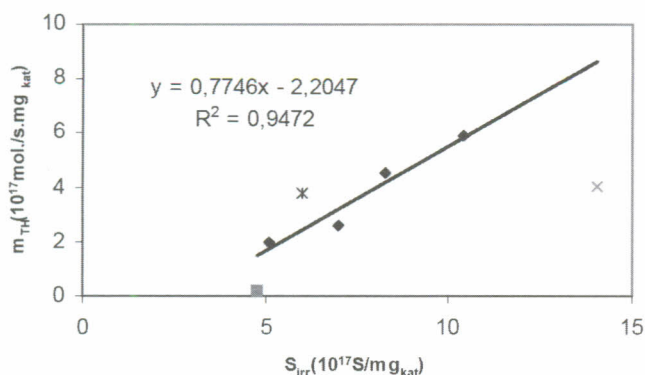
és Ru/Al₂O₃ esetében tapasztaltakhoz.^{3,11} Az Arrhenius egyenlet Constable²⁸ és Balandin²⁹ szerinti értelmezése alapján a katalizátor aktív centrumainak energia szerinti eloszlását az Arrhenius egyenlet preexponenciális tényezője és az aktiválási energia közötti

$$k_0 = \gamma^{h_e} \quad (8)$$

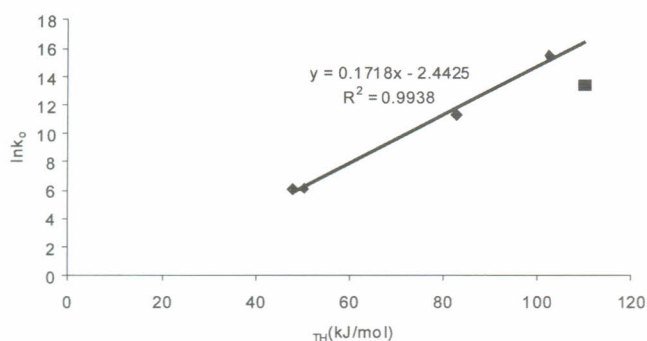
összefüggés fejezi ki, melyben h az aktív centrumok energia eloszlását, γ pedig a számukat jellemző paraméter.

Következésképpen:

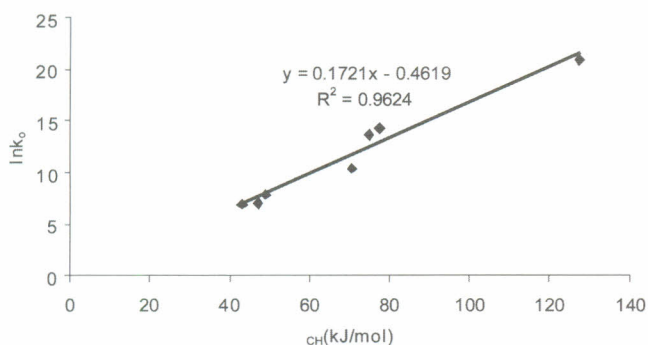
$$k = k_0^{-E/RT} = \gamma e^{(h-E/RT)/RT} \quad (9)$$



1. Ábra. Tiofén HDS konverzió az irreverzibilis kénfelvétel (S_{irr}) mértékének függvényében [♦: NiMo(0.35), NiMo(0.6) Mo 12, Mo-2, ✕: NiMo(0.15) ✕: NiMo-2, ■: Ni 12].



2. Ábra. Korreláció (kompenzáció) a tiofén hirodeszulfurálás során mért Arrhenius konstansok között [■: Ni12, ♦: Mo és NiMo(0.X)].



3. Ábra. Korreláció (kompenzáció) a ciklohexán konverzióban mért Arrhenius konstansok között.

A (8) egyenlet alapján a tiofén HDS és a ciklohexán konverzió h értékei rendre 1.718×10^{-4} (J.mol) $^{-1}$ 1.721×10^{-4} (J.mol) $^{-1}$, ami a két reakció aktív centrumai energia szerinti eloszlásának közel azonos voltára utal. A $\ln \gamma$ -értékek – rendre -0.418 és 2.445 – azt mutatják, hogy a HDS-t katalizáló aktív helyek koncentrációja sokkal kisebb, mint a ciklohexán konverziót katalizáló aktív helyeké. A $h-1/RT$ értéke tiofén HDS esetében (673 K) -7.28×10^{-6} (J.mol) $^{-1}$, ciklohexán konverziójánál (573 K) -3.82×10^{-5} (J.mol) $^{-1}$. Az aktiválási energia értékek növekedését a k_0 értékeknek a (8) egyenletből és h pozitív voltából következő növekedése bizonyos mértékben kompenzálja. A $h-1/RT$ érték mindkét reakciónál negatív, a nagyobb ε'_{TH} - és ε'_{CH} -értékek az összes vizsgált katalizátor esetében kisebb k'_{TH} - és k'_{CH} -értékekkel párosulnak.

4. Az eredmények értékelése

A 3. Táblázatban szereplő adatok azt mutatják, hogy a NiMo minták mindegyike katalizálja a ciklohexán dehidrogénezést 573 K hőmérsékleten, míg a MoO_x katalizátorok a 623 K alatti hőmérsékleten nem aktívak ebben a reakcióban. Ebből arra következtethetünk az irodalmi adatok⁷⁻⁹ alapján, hogy a NiMo katalizátorok felületén zérus vegyértékű nikkelt (Ni^0) van jelen. A NiMo(0.35), NiMo(0.6) és NiMo-2 minták aktivitásának mértékében – a közel azonos aktiválási energia értékek ellenére – mutatkozó lényeges különbségek különböző mennyiségű Ni^0 jelenlétére utalnak a katalizátorok felületén. Az a tény, hogy a ciklohexán konverzió sebessége a NiMo(0.35) mintán 30 %-kal meghaladja a NiMo(0.6) esetében mért sebességet egyenlő aktiválási energia értékek mellett. (3. Táblázat) a nagyobb felületi Ni^0 koncentrációval (1. Táblázat) lehet kapcsolatos.

Az adatok pozitív korrelációt mutatnak a minták ciklohexán dehidrogénező és HDS aktivitása között. A nikkelnél a molibdén-oxid HDS aktivitását növelő hatása valószínűleg a fém Ni részecskék MoO_x ill. MoS_x-re rakódásának következménye, amit a ciklohexán és a tiofén konverzióban mutatkozó aktivitás párhuzamos volta mutat. Ez alátámasztja a felületi, élekre helyezkedő (edgewise) NiMoS szerkezet kialakulására és a hidrodesszulfurálásban játszott szerepére vonatkozó elgondolást.³⁰⁻³³

A Ni tartalmú katalizátorok a HDS és a ciklohexán konverzióban mért aktiválási energia értékek (4. Táblázat) alapján két csoportra oszthatók: NiMo(0.35), NiMo(0.6) esetében ε'_{TH} és ε'_{CH} közel azonos és mintegy fele a NiMo(0.15)- és Ni-12-re kapott értékeknek, amelyekre kisebb 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 azt mutatják²⁷, összhangban az 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 Ni12 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 megállapításának³⁴ megfelelően.

A NiMo(0.15) minta sajátosságai egyéb tekintetben is sokban eltérőek a többi NiMo minta esetében tapasztaltaktól: a felületi Mo:Al arányt a hidrogén kezelés, illetve a szulfidálás a kalcinált mintáénak mintegy háromszorosára növeli, míg a másik két mintában ez az arány inkább csökken. A Mo⁴⁺/ΣMo hányados a szulfidált NiMo(0.15) mintában közel kétszerese a másik két szulfidált mintában mért értéknek. NiMo(0.15) az egyetlen minta, amelyen a ciklohexán konverzió során pentán, valamint – hasonlóan a Mo12-nél tapasztaltakhoz – metil-ciklopentán is képződik.

5. Összegzés

A munka céljaként megfogalmazott kérdésekre a következő válaszok adhatók:

- Az azonos készítésű NiMo minták irreverzibilis kénfelvételének mértéke és hidroszulfuráló aktivitásuk között pozitív korreláció mutatkozik. E korrelációhoz a molibdént nem tartalmazó nikkel nem illeszkedik;
- A Ni:Mo atomok aránya és a katalizátorok aktivitása közötti korreláció maximumot mutat a 0.35 Ni:Mo arányú katalizátornál. A ciklohexán dehidrogénezés maximuma összhangban van a felületi Ni⁰ koncentrációnak a többi hidrogénnel kezelt mintán mért felületi Ni⁰ koncentrációt meghaladó mértékével. A szulfidált minták közötti maximális HDS aktivitás az összes Ni és Mo (NiMo) szpeciesznek a NiMo(0.35) felületi fázisába koncentrállásával magyarázható;
- Az aktív centrumok energia szerinti eloszlása közel egyenlő a tiofén HDS és a ciklohexán dehidrogénezés esetében, míg a HDS aktív centrumainak koncentrációja sokkal kisebb a ciklohexán dehidrogénezésre számított értéknél;
- A ciklohexán dehidrogénezés és a tiofén HDS reakció aktiválási energia értékei alapján megállapítható, hogy a hidroszulfurálást katalizáló aktív helyek szerkezete hasonló - nagy valószínűséggel NiMoS - a 0.35 és 0.6 Ni:Mo arányú mintákon; a NiMo(0.15) mintán valószínűleg külön NiS és MoS_x helyek katalizálják a tiofén hidroszulfurálását.

Hivatkozások

1. Egorova, M.; Prins, R. *J. Catal.* **2004**, *225*, 417-427.
2. Kogan, V.M. *Kinet. & Catal.* **2005**, *46*, 77-87. (Russian).
3. Vit, Z.; Gulkova, D.; L. Kaluza, L.; Zdrzil, M. *J. Catal.*, **2005**, *232*, 447-455.
4. Egorova, M.; Prins, R. *J. Catal.*, **2006**, *241*, 162-172.
5. Tétényi, P.; Galsán, V. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2001**, *74*, 251-257.
6. Koltai, T.; Dobrovolszky, M.; Tétényi, P. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1999**, *127*, 137-144.
7. Tétényi, P.; Koltai, T. *React. Kinet. React. Kinet. Catal. Lett.* **2004**, *83*, 307-314.
8. Tétényi, P.; Galsán, V. *Appl. Catal.* **2002**, *229*, 181-192.
9. Tétényi, P.; Galsán, V. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2000**, *70*, 265-270.
10. Tétényi, P.; Galsán, V.; Pozdnyakova, O. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2004**, *83*, 307-314.
11. Tétényi, P. *J. Catal.* **2006**, *24*, 475-478.
12. Balandin, A.A. *Adv. Catal.* **1958**, *10*, 96-129. (és az abban szereplő hivatkozások)
13. Rogemond, E.; N. Essayem, N.; Frety, R.; Perrichory, V.; M. Primet, M.; Mathis, F. *J. Catal.* **1997**, *166*, 229-235.
14. Fischer, L.; Harlé, V.; Castelan, S. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1999**, *127*, 173-184.
15. Ledoux, M. J.; Hantz, S.; Guille, J. *Bull. Soc. Chim. Belge.* **1987**, *96*, 855-863.
16. Tétényi, P.; Galsán, V. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2003**, *78*, 299-308.
17. Koltai, T.; Massoth, F.E.; Tétényi, P. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2000**, *71*, 85-92.
18. F.E. Massoth.; Koltai, T.; Tétényi, P. *J. Catal.* **2001**, *203*, 33-40.
19. Tétényi, P.; Ollár, T.; Schay, Z.; Schnörch, P.; Szarvas, T. *Appl. Rad. Isotopes* **2008**, *66*, 1190-1195.
20. Korányi, T.I.; Dobrovolszky, M.; Koltai, T.; Matusek, K.; Paál, Z.; Tétényi, P. *Fuel. Proc. Technology*, **1999**, *61*, 55-71.
21. Dobrovolszky, M.; Matusek, K.; Paál, Z.; Tétényi, P. *J. Chem. Soc. Farad. Trans* **1993**, *89*, 3137-3142.
22. Paál, Z. *Catalysis Today* **1988**, *2*, 595-604.
23. Paál, Z.; Koltai, T.; Matusek, K.; Manoli, J.-M.; Potvin, C.; Muhler, M.; Tétényi, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1535-1542.
24. Matusek, K.; Schay, Z.; Tétényi, P. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2008**, *93*, 367-374.
25. Xie, Y.C.; Tang Y.Q. *Adv. Catal.* **1990**, *37*, 1-43.
26. Millman, W.C.; Segawa, K.; Ichi, S.; Smrz, D.; Hall, W.K. *Polyhedron* **1986**, *5*, 169-182.
27. Tétényi, P.; Tellinger, O. Interaction affinity of nickel promoted molybdena alumina with C, H and S in some catalytic conversions *React. Kinet. Catal. Lett. Közlésre elfogadva*
28. Balandin, A.A. *Adv. Catal.* **1969**, *19*, 1-210.
29. Constable, F.H. *Proc. Roy. Soc.* **1925**, *A 108*, 355-378.
30. Wivel, C.; Clausen, B.S.; Caudia, R.; Topsoe, H.J. *J. Catal.* **1984**, *8*, 497-513.
31. Chianelli, R.R.; Daage, M.; Ledoux, M.J. *Adv. Catal.* **1994**, *40*, 177-232.
32. Topsoe, H.J.; Knudsen, K.; Byskov, L.; Nørskov, J.; Clausen, B.S. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *121*, 13-23.
33. Raybaud, P.; Hafner, J.; Kresse, G.; Kasztelan, S.; Toulhoat, H. *J. Catal.* **2000**, *190*, 128-143.
34. Delmon, B. *Bull. Soc. Chim. Belge.* **1995**, *95*, 173-187.

Promoter effect of nickel in thiophene hydrosulfurization as monitored by sulfur uptake capacity and cyclohexane conversion

The hydrosulfurization (HDS) activity of molybdena-alumina (Mo12), alumina supported nickel (Ni12) and three nickel-promoted molybdena-alumina catalysts of different Ni:Mo ratio [NiMo(0.X)] was determined and compared with their cyclohexane dehydrogenation activity and radiosulfur uptake capacity determined by XPS and radiosulfur tracer. Sulfur uptake measurements were performed by the radioisotope flow-circulation tracer method. Catalytic experiments have been carried out in impulse system. Substantial differences have been found between the amounts of irreversible sulfur uptakes (S_{irr}) and catalytic activities (characterized by conversion rates; m_{TH} and m_{CH} mol/min.g) of the different samples. The equality of the amounts of irreversibly bound sulfur, measured by two radioactive methods – i) gas phase radioactivity change and ii) direct radioactivity measurement of the sulfided samples – (Table 2) indicated the applicability of the method. Comparison of the $S_{irr}/(Ni+Mo)$ values determined by XPS and radioactivity indicated the same

sequence for the different catalysts, and indicated also, the difference between the three NiMo(0.X) samples with respect of the presence of Ni and Mo atoms in the surface region [see Table 2 $XPS S/(n_{Ni}+n_{Mo}) - S/(n_{Ni}+n_{Mo})$]. A tendency to linear correlation has been found (Figure 1) between irreversible sulfur uptake and HDS activity. There don't obey however this correlation the Ni12 and NiMo(0.15) samples. A correlation was found between activities in thiophene HDS and cyclohexane conversion on the Ni-promoted samples (Table 3). The sample with a Ni:Mo ratio of 0.35 shows the highest thiophene HDS and cyclohexane conversion activity, and it was found to have the highest irreversible sulfur uptake capacity. The Ni⁰ concentration is of the highest in this sample among the NiMo-s in the surface region in reduced form (XPS), and in sulfided form the surface concentration of NiMoS is maximal also. The sulfided sample with a Ni:Mo ratio of 0.15 contains mostly separate surface NiS and MoS species, whereas presumably an interface NiMoS species is present in the other NiMo samples with higher Ni:Mo ratio. Compensation effect data between Arrhenius constants (Compensation plots on Figures 2 and 3) indicate similar distribution of catalytic sites on NiMo catalysts in thiophene HDS (with exception of Ni12) and in cyclohexane conversion on all Ni containing catalysts, studied.