

# Nikkel-molibdén-oxid katalizátorok kénfelvétele és hidrodesszulfuráló aktivitásuk

TÉTENYI 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 hidrodesszulfuráló (HDS) folyamatokban.<sup>1-4</sup>

Korábbi munkáinkban<sup>5-7</sup> beszámoltunk a Ni, illetve Co promótor tartalmú  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozós  $\text{MoO}_x$  (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.<sup>5,8,9</sup> Korreláció mutatkozott a ciklohexán hidrogénezés és a tiofén HDS között is;<sup>10</sup> e két reakció aktív centrumainak energia szerinti eloszlása azonosnak bizonyult.<sup>3, 11</sup>

Jól ismert<sup>12</sup>, 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.<sup>13</sup> Jelenlétük a redukált minta felületén előnyösen hat a szulfidálás során kialakuló felületi szerkezetre,<sup>14</sup> 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 adatok<sup>15</sup> maximális HDS aktivitást mutattak a nikkel és molibdén atomok számarányának ~0.35 értékénél (a továbbiakban 0.35 Ni/Mo atomarány) más, újabb eredmények<sup>2</sup> viszont a HDS aktivitás növekedését mutatták az ezt meghaladó mértékű Ni/Mo arányoknál.

Az erős katalizátor-kén kölcsönhatásnak – az irreverzibilis kénfelvétel nagyságával ( $S_{\text{irr}}$ ) jellemzett mértéke valószínűleg befolyásolja a katalizátor HDS aktivitását. Az eddigi vizsgálatok során viszont nem mutatkozott egyértelmű korreláció<sup>16-18</sup> a katalizátorok HDS aktivitása és  $S_{\text{irr}}$  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 dehidrogénező 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–szubsztrátum kölcsönhatás erőssége?
- azonos-e a ciklohexán konverzió és a tiofén hidrodesszulfurálás aktív centrumainak energia szerinti eloszlását jellemző paraméterek értéke, hasonlóan a tiofén HDS és a ciklohexán hidrogénezés esetében tapasztaltakhoz<sup>3, 11</sup>.
- vonhatók-e le bizonyos következtetések az aktiválási energia értékek alapján a hidrodesszulfurálás aktív helyeinek szerkezetére vonatkozóan? Azonos aktiválási energia értékek az összes NiMo katalizátor esetében a HDS helyek azonos szerkezetére utalhatnak.

## 2. Kísérleti eljárások

### 2.1. Katalizátorok

A vizsgálatokat öt különböző összetételű, azonos  $\gamma$ -alumínium-oxid (fajlagos felület 212 m<sup>2</sup>/g) hordozós katalizátor mintával végeztük: Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Ni12) MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Mo12) és három, a nikkel és molibdén atomokat (atomok számát) különböző (0,15, 0,35 és 0,6) hányadban tartalmazó NiMoO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorral. [Utóbbiak jelölése NiMo(0.X), melyben 0.X a megfelelő atomhányadot mutatja] A minták készítés módjának részletes leírását előbbi közleményünk,<sup>19</sup> 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 vizsgált<sup>18</sup> MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mo-2) és NiMoO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NiMo-2) mintára vonatkozó adatokat is tartalmaz. Ezek – egy másik (180 m<sup>2</sup>/g fajlagos felületű) γ-alumínium-oxid hordozóval – a NiMo(0.X) mintákkal analóg módon készültek.

A minták felületi összetételét röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS) módszerrel KRATOS XPSAM 800 spektrométerrel határoztuk meg 120W X-sugárzás energiával<sup>19</sup>. A mintákat I (kalcinált 773 K), II (in situ hidrogénezett 673K) és III (ex-situ, 673K hőmérsékleten szulfidált) állapotban analizáltuk.

## 2.2. Kénfelvétel mérése

A katalizátor-minták által felvett kén mennyiségét izotóp-nyomjelzéses módszerrel, <sup>35</sup>S izotóppal jelzett kénhidrogénnel (a továbbiakban H<sub>2</sub>\*S) mértük.<sup>16-18</sup> A kénfelvétel H<sub>2</sub> és m<sub>so</sub> számú H<sub>2</sub>\*S molekula ~ 1:1 arányú, I<sub>0</sub> radioaktivitású elegy cirkulációja útján ment végbe ~ 53 kPa (400 torr) össznyomáson, 673 K hőmérsékleten. Az elegy radioaktivitásának változását szcintillációs átáramlásos detektorral követtük;<sup>19</sup> konstans értéket (I<sub>1</sub>) a radioaktivitás általában 20' után ért el. E mérések részleteit ld. előbbi<sup>17-20</sup> közleményeinkben.

A cirkuláció során a katalizátor által felvett összes kén mennyiségét (S<sub>total</sub>) a következő kifejezés adja meg:<sup>18</sup>

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

A rendszer evakuálása és ~20 perces vákuumos kezelés hatására a H<sub>2</sub>\*S/H<sub>2</sub> elegy cirkulációja során adszorbeált kén reverzibilis része elhagyja a minta felületét<sup>18</sup>. Az eredeti összetételű gázelegy ezután megismételt cirkulációja és az újbóli H<sub>2</sub>\*S felvétel eredményeként beálló standard radioaktivitás értékből (I<sub>2</sub>) számítható a reverzibilisen felvett kén mennyisége:

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

Az irreverzibilisen kötött kén mennyiségét a két érték különbsége:

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

adja meg. A vákuumban kezelt nikkelt tartalmú minták radioaktivitásának folyadék-szcintillációs módszerrel szoba hőmérsékleten végzett közvetlen mérése útján kapott <sup>S</sup>S<sub>irr</sub> érték jól egyezett a (3) egyenlet alapján a H<sub>2</sub>\*S/H<sub>2</sub> elegy radioaktivitásának csökkenéséből számított értékkel.<sup>18</sup> Az egyezés a két mérési eljárás megbízhatósága mellett mutatja azt is, hogy e mintákról az adszorpció hőmérsékletén a teljes S<sub>irr</sub> mennyiség deszorbeálódott a vákuumos kezelés hatására. A nikkelt nem tartalmazó (Mo12) minta esetében azonban a szilárd fázisban mért radioaktivitás alapján számított <sup>S</sup>S<sub>irr</sub> ~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.<sup>20-23</sup> A tiofén áramlási sebesség (F<sub>1</sub>) és a HDS konverzió sebessége (m<sub>TH</sub>) közötti korrelációra vonatkozó adatok bizonyították,<sup>16</sup> hogy impulzus rendszerben a reakció kinetikája a Balandin-Frost típusú egyenlettel<sup>12</sup>:

$$F_1 \ln(1 - m_{TH}/F_1)^{-1} = \alpha + \beta m_{TH}/F_1 \quad (4)$$

írható le, melyben

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

ahol k<sub>TH</sub> a reakció sebességi állandója, z<sub>i</sub> = b<sub>i</sub>/b<sub>THP</sub>, b<sub>i</sub> és b<sub>TH</sub>: rendre a reakciótermékek és a tiofén adszorpciós egyensúlyi állandói, v<sub>i</sub>: a megfelelő sztöchiometriai együttható. A különböző katalizátorokon végzett, tiofén HDS mérések útján meghatározott<sup>16</sup> β állandó értéke – sok más esethez hasonlóan – ~1-nek adódott, aminek nyilvánvaló oka, hogy Σv<sub>z<sub>i</sub></sub> >> 1. A reakció látszólagos sebességi állandóját (k'<sub>TH</sub>) a

$$k'_{TH} = F_1 \ln(1 - m_{TH}/F_1)^{-1} - m_{TH}/F_1 \quad (6)$$

egyenlettel számítottuk melyben k'<sub>TH</sub> = α (ld 5a)

Irodalmi adatok szerint<sup>12</sup> fémkatalizátorokon a ciklohexán és benzol, illetve a metil-ciklohexán és toluol adszorpciós együtthatóinak értéke általában egyenlő, így z<sub>B</sub> és z<sub>T</sub> = 1. Ennek alapján a ciklohexán dehidrogénezés látszólagos sebességi állandója fémeken a következő egyenlettel számítható:

$$k'_{CH} = F_1 \ln(1 - m_{CH}/F_1)^{-1} \quad (7)$$

A tiofén HDS és a ciklohexán konverzió látszólagos aktiválási energia értékeit (ε'<sub>TH</sub> ill. ε'<sub>CH</sub>) a (4) ill. (6) egyenletekkel számított k'<sub>TH</sub> ill k'<sub>CH</sub> 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 tapasztalható<sup>24</sup> kobaltnak az Mo-2 mintához (CoMo-2) adásánál is.

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 NiMo-2-vel végzett vizsgálataink szerint<sup>24</sup> mintegy 3-4 réteget tesz ki). A magas felületi Mo:Al arány összhangban van az irodalmi adatokkal, melyek szerint<sup>25,26</sup> a

viszonylag kis arányú (<20%) molibdén-oxidot tartalmazó mintákban közel unimolekulás MoO<sub>x</sub> réteg képződik az alumínium-oxid felületen.

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

Katalizátor	Tömbi összetétel			Felület (m <sup>2</sup> /g)	Kezelés*	Felületi összetétel					
	Mo	Ni	Al			[Fém-komponensek atomaránya(%)]					
	(10 <sup>17</sup> at./mg)					Ni/Al	Ni/Mo	Mo/Al	S/Al	Ni <sup>9</sup> /ΣNi	Mo <sup>4+</sup> /ΣMo
Mo12	5.03	-	106	155	I	-	-	8.8	-	-	0
Mo12					II	-	-	8.3	-	-	25
Mo12					III	-	-	5.9	8.3	-	56
Mo-2 <sup>17</sup>	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 <sup>17</sup>	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 CO<sub>2</sub> kemiszorpció módszerrel<sup>26</sup> meghatározott szabad Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> felület mérete alapján megállapítható volt<sup>24</sup>, hogy a MoO<sub>x</sub> 82 ill. 95%-a unimolekulás réteget alkot a Mo-2 és a NiMo-2 felületén. Utóbbi minta esetében tehát az MoO<sub>x</sub>-nek mindössze mintegy 5%-a helyezkedik el az XPS tartomány felület alatti rétegeiben, amelyek így nagyrészt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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.X) minta esetében. A minták kénfelvételére vonatkozó további adatokat a 2. Táblázat tartalmazza.

Látható, hogy az XPS módszerrel mért  $S_{irr}^{XPS}/(n_{Ni}+n_{Mo})$  hányadosok értéke általában nagyobb a radioaktivitással mért ( $S_{irr}^*$ ) alapján számított  $S_{irr}^*/(n_{Ni}+n_{Mo})$  hányadosok értékénél.<sup>25</sup> 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 szpeciesz 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 szénhidrogének<sup>27</sup>. 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<sub>kat</sub> egységekben és a Ni+Mo tartalomhoz viszonyítottan).

Katalizátor	$^{65}\text{S}_{\text{rev}}$	$^{65}\text{S}_{\text{irr}}$ ( $10^{17}$ S/mg <sub>kat</sub> )	$^{\text{s}}\text{S}_{\text{irr}}$	Szulf (%)	$^{\text{XPS}}\text{S}_{\text{irr}}/(n_{\text{Ni}}+n_{\text{Mo}})$	$^*\text{S}_{\text{irr}}/(n_{\text{Ni}}+n_{\text{Mo}})$
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

\*)  $^{65}\text{S}_{\text{rev}}$ , és  $^{65}\text{S}_{\text{irr}}$  gázfázisú mérés alapján reverzibilis, ill. irreverzibilis kénfelvétel;  $^{\text{s}}\text{S}_{\text{irr}}$  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 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<sub>4</sub>-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 ( $\text{S}_{\text{irr}}$ ) függvényében. Az ábrából bizonyos fokú lineáris korreláció tendenciája tűnik ki a katalizátorokon mért  $\text{S}_{\text{irr}}$  és  $m_{\text{TH}}$  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 ( $m_{\text{TH}}$ , ill.  $m_{\text{CH}}$ ), az aktiválási energia  $\varepsilon'_{\text{TH}}$ , ill.  $\varepsilon'_{\text{CH}}$  kJ/mol) és a  $\ln k_0$ -értékek [ $k_0$  mol/(g<sub>cat</sub>·perc) egységekben].

Katalizátor	$^1m_{\text{TH}}$ ( $10^{-2}$ mol/perc.g)	$^2m_{\text{CH}}$ ( $10^{-2}$ mol/perc.g)	HDS		Ciklohexán	
			$\varepsilon'_{\text{TH}}$	$\ln k_0$	$\varepsilon'_{\text{CH}}$	$\ln k_0$
Mo 12	2.62	~0	83	11.31		
Mo-2 <sup>(15)</sup>	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 <sup>(15)</sup>	3.99	7.99	—	—	41.5	6.82
Ni 12	0.19	10.70	78±3	13.42	78 ±1	14.31
Ni-1 <sup>(3)</sup>	ny.	0.27	—	—	128±1	20.91
Ni-2 <sup>(4)</sup>	ny.	10.57	—	—	75±6	13.63

<sup>1)</sup> 673 K; <sup>2)</sup> 573 K. <sup>3)</sup> Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~1.5 at% Ni)<sup>12</sup>; <sup>4)</sup> Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~2.8 at% Ni)<sup>12</sup>

A tiofén HDS és ciklohexán konverzió mértékét és aktiválási energia értékeit ( $\varepsilon'_{\text{TH}}$  és  $\varepsilon'_{\text{CH}}$ ) 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.  $\varepsilon'_{\text{TH}}$ , ill.  $\varepsilon'_{\text{CH}}$  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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

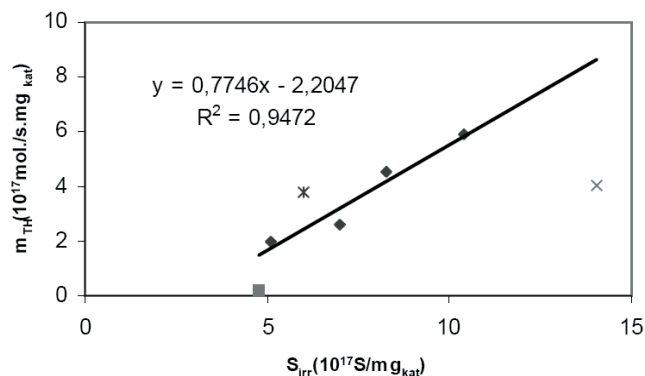
és Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esetében tapasztaltakhoz.<sup>3,11</sup> Az Arrhenius egyenlet Constable<sup>28</sup> és Balandin<sup>29</sup> szerinti értelmezése alapján a katalizátor aktív centrumainak energia szerinti eloszlását az Arrhenius egyenlet preexponenciális tényezője és az aktiválási energia közötti

$$k_0 = \gamma h^e \quad (8)$$

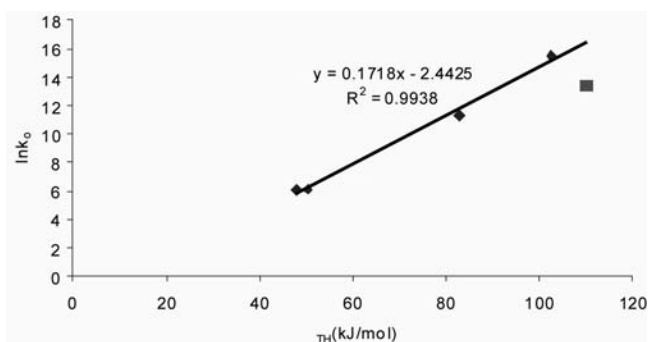
összefüggés fejezi ki, melyben  $h$  az aktív centrumok energia eloszlását,  $\gamma$  pedig a számukat jellemző paraméter.

Következésképpen:

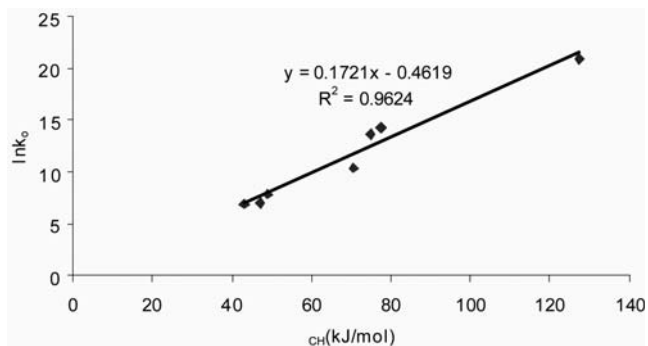
$$k = k_0^{-e/RT} = \gamma e^{(h-1/RT)e} \quad (9)$$



1. Ábra. Tiofén HDS konverzió az irreverzibilis kénfelvétel ( $S_{irr}$ ) mértékének függvényében [ $\blacklozenge$ : NiMo(0.35), NiMo(0.6) Mo 12, Mo-2,  $\star$ : NiMo(0.15)  $\times$ : NiMo-2,  $\blacksquare$ : Ni 12].



2. Ábra. Korreláció (kompenzáció) a tiofén hidroszulfurálás során mért Arrhenius konstansok között [ $\blacksquare$ : Ni12,  $\blacklozenge$ : 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  $1,718 \times 10^{-4}$  ( $J \cdot mol^{-1}$ )  $1,721 \times 10^{-4}$  ( $J \cdot mol^{-1}$ ), 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)  $-7,28 \times 10^{-6}$  ( $J \cdot mol^{-1}$ ), ciklohexán konverzióánál (573 K)  $-3,82 \times 10^{-5}$  ( $J \cdot mol^{-1}$ ). 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  $\epsilon'_{TH}$ - és  $\epsilon'_{CH}$ -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<sub>x</sub> katalizátorok a 623 K alatti hőmérsékleten nem aktívak ebben a reakcióban. Ebből arra következtethetünk az irodalmi adatok<sup>7-9</sup> 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 e 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 nikkeltnek a molibdén-oxid HDS aktivitását növelő hatása valószínűleg a fém Ni részecskék MoO<sub>x</sub> ill. MoS<sub>x</sub>-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 hidroszulfurálásban játszott szerepére vonatkozó elgondolást.<sup>30-33</sup>

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  $\epsilon'_{TH}$  és  $\epsilon'_{CH}$  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 kötése energiájának értékeire vonatkozó adatok azt mutatják<sup>27</sup>, 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  $\epsilon'_{TH}$  arra utal, hogy felületükön valószínűleg két külön fázis: MoS és igen kis felületi koncentrációjú NiS képződik, Delmon megállapításának<sup>34</sup> megfelelően.

A NiMo(0.15) minta sajátosságai egyéb tekintetben is sokban eltérnek a többi NiMo minta esetében tapasztaltaktól: a felületi Mo:Al arányt a hidrogénes kezelés, illetve a szulfidálás a kalcinált mintáénak mintegy háromszorosára növeli, míg a másik két mintában ez az arány inkább csökken. A Mo<sup>4+</sup>/ $\Sigma$ Mo 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 nikkelt 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 Ni<sup>0</sup> koncentrációval a többi hidrogénnel kezelt mintán mért felületi Ni<sup>0</sup> koncentrációt meghaladó mértékével. A szulfidált minták közötti maximális HDS aktivitás az összes Ni és Mo (NiMo) szpeciesznek a NiMo(0.35) felületi fázisába koncentrációjával 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 energiái 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<sub>x</sub> 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. 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.

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

The hydrodesulfurization (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

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.; Hantzer, 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, Koi-Ichi.; Smrz, D.; Hall, W.K. *Polyhedron* **1986**, *5*, 169-182.
27. Tétényi, P.; Tellingner, 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.; S.; Norskov, 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.

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 Ni<sup>0</sup> 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.