

# Gázolajpárlatok aromástartalmának csökkentési lehetőségei III. Katalizátorok

**Dr. Hancsók Jenő** (60)

okl. vegyész-mérnök, euromérnök,  
Dr. Techn., PhD., akkreditálási-, műszaki-,  
szabványügyi szakértő  
Pannon Egyetem  
Vegyész-mérnöki és Folyamatmérnöki Intézet  
Ásványolaj- és Széntechnológia Intézeti Tanszék

**Nagy Gábor** (29)

okl. vegyész-mérnök  
Pannon Egyetem  
Vegyész-mérnöki és Folyamatmérnöki Intézet  
Ásványolaj- és Széntechnológia Intézeti Tanszék

**Kasza Tamás** (23)

diplomázó vegyész-mérnök hallgató  
Pannon Egyetem  
Vegyész-mérnöki és Folyamatmérnöki Intézet  
Ásványolaj- és Széntechnológia Intézeti Tanszék

**Tóth Csaba** (22)

diplomázó vegyész-mérnök hallgató  
Pannon Egyetem  
Vegyész-mérnöki és Folyamatmérnöki Intézet  
Ásványolaj- és Széntechnológia Intézeti Tanszék

## Abstarct

**In this paper the catalysts applied for the hydrodearomatization in oil refinery middle distillates are summarized. The classification of these catalysts is shown. The type of transition metal/support catalysts and their applicability for hydrodearomatization and the direction of their development are detailed. The significance of improving the hydrodearomatization activity of these catalysts, especially, in the case of deep heteroatom removal is detailed. The new NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMnMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts are discussed. The classification options, types, development trends and limit of applicability of noble metal/support catalysts (with special attention to Pt-Pd/USY catalysts) applied in the deep hydrodearomatization are detailed. With in the tolerance to heteroa-**

**toms, its influencing factors (e.g. quantity and quality of active metals, acidity of support), its improving possibilities are discussed.**

## Kivonat

**A közleményben összefoglalják a kőolajfinomítói középpárlatok aromástartalom-csökkentésére alkalmas katalizátorokat. Bemutatják ezen katalizátorok osztályozási lehetőségeit. Részletezik az átmenetifém/hordozó katalizátorok fajtáit, aromástelítésre való felhasználhatóságukat és főbb fejlesztési irányvonalait. Ezen belül ismertetik az aromáshidrogénező aktivitásuk növelésének jelentőségét is, különösen a mély kéntelenítés vonatkozásában. Tárgyalják az újabb fejlesztésű NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és a NiMnMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorokat. Vázolják az erőteljes aromástelítésre alkalmas nemesfém/hordozó katalizátorok osztályozási lehetőségeit, fajtáit, fejlesztésük fontosabb irányvonalait illetőleg felhasználhatóságuk fontosabb korlátait (különös tekintettel a Pt-Pd/USY katalizátorokra). Ezen belül kiemelten tárgyalják a nemesfém/hordozó katalizátorok heteroatomtűrését befolyásoló tényezőket (pl.: aktív fémek mennyisége és minősége, katalizátor-hordozó savassága, stb.), annak javítási lehetőségeit, illetőleg ez ilyen irányban végzett kutatás-fejlesztési tevékenység legújabb eredményeit.**

## 1. Bevezetés

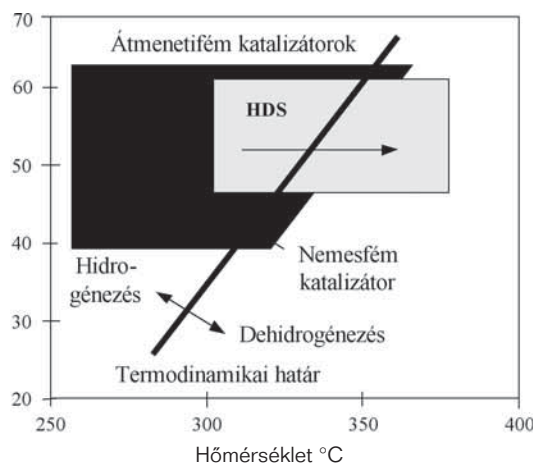
A cikksorozat előző részeiben a kőolajfinomítói középpárlatok aromástartalom-csökkentésének

szükségességét és jelentőségét, az aromás szénhidrogének dízelgázolajok tulajdonságaira és a gépjárművek károsanyag-kibocsátására gyakorolt hatásait valamint az aromás szénhidrogének hidrogénezésének kémiáját foglaltuk össze [1,2]. Jelen közleményünkben az aromástartalom csökkentésére alkalmas katalizátorokat mutatjuk be. Ezen belül részletezzük az átmenetifém/hordozó valamint a nemesfém/hordozó katalizátorok felhasználhatóságát a kőolajfinomítói középpárlatok korszerű kétlépéses aromástelítésére, külön kiemelve az egyes katalizátorok előnyeit és hátrányait valamint fejlesztésük főbb irányait. A kőolajfinomítói középpárlatok aromástelítésére alkalmas katalizátorok a következő főbb csoportokba sorolhatók [2]:

- **Átmenetifém/hordozó katalizátorok:** ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ra felvitt, „in situ” vagy „ex situ” szulfidált fém-szulfid katalizátorok, pl.:  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) nagy kén- és nitrogéntartalmú alapanyagok egy lépésben történő mély heteroatomeltávolítására és részleges aromástelítésére.
- **Nemesfém/hordozó katalizátorok:** (pl.: egyfémes:  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}/\text{zeolit}$ ,  $\text{Pd}/\text{zeolit}$ ; kétfémes:  $\text{Pt}, \text{Pd}/\text{USY-zeolit}$ ,  $\text{Pt}, \text{Pd}/\text{MCM-41-zeolit}$ ,  $\text{Pt}, \text{Pd}/\text{HY-zeolit}$ ) nagy kén- és nitrogéntartalmú alapanyagok kétlépéses minőségjavításának második lépésében, az előzetesen nagymértékben kéntelenített és részlegesen aromástelített alapanyag további mély kén- és nitrogéneltávolítására valamint erőteljes aromástartalom-csökkentésére.

Ezen két katalizátorfajta felhasználhatóságát kőolajfinomítói középpárlatok minőségjavítására az 1. ábra szemlélteti.

Az átmenetifém katalizátorokon viszonylag széles hőmérséklet- és nyomástartományban lejátszódnak a kéntelenítő és az aromáshidrogénező reakciók, azonban ezek csak középpárlatok részleges aromástartalom-csökkentésére alkalmasak; ezeknél a katalizátoroknál elsődleges cél általában a mély heteroatomeltávolítás és csak másodlagos a részleges aromástelítés. Mégis e katalizátorok nagy előnye, hogy az alapanyag viszonylag nagy heteroatomtartalma esetén is rendelkeznek bizonyos mértékű aromástelítő aktivitással. Legnagyobb hátrányuk, hogy aromástelítő hatékonyságuk lényegesen elmarad a nemesfém/hordozó katalizátorokétól (a technológiai paraméterektől függő mértékben ez kb. 20-60%). Ennek ellenére lényeges szempont az aromástelítő hatékonyságuk, mert a mély kéntelenítés tartományában a nehezen kénteleníthető sztérikusan gátolt kénvegyületekből a kén eltávolítása az egyik aromásgyűrű hidrogénezésén keresztül valósul meg.



1. Ábra

A kéntelenítés és aromáshidrogénezés termodinamikai viszonyai és az egyes katalizátorfajták jellemző hőmérséklet és nyomástartománya

(HDA: aromáshidrogénezés, HDS: kéntelenítés)

A nemesfém/hordozó katalizátorokat viszonylag szűk hőmérséklet- és nyomástartományban alkalmazzák középpárlatok minőségjavítására. Elsődleges cél a kétlépéses technológiák második lépésében a szigorú aromástartalom-csökkentés a további mély heteroatomeltávolítás mellett. Fő előnyük az előzőekkel szemben az, hogy aromástelítő hatékonyságuk nagy, azonban ezt nagymértékben befolyásolja az alapanyag heteroatom-tartalma (pl.: kén, nitrogén).

A következőkben ezen csoportokba sorolható katalizátorok középpárlatok aromástelítésére való alkalmazhatóságát valamint ezirányú fejlesztésük fontosabb lehetőségeit mutatjuk be.

## 2. Átmenetifém/hordozó katalizátorok

A fém-szulfid típusú, VI. és VIII. mellékcsoportbeli fémekeket tartalmazó katalizátorokat nagy kén- és nitrogéntartalmú alapanyagok egy lépésben (mély kén- és nitrogéneltávolítás valamint részleges aromástartalom-csökkentés), vagy kétlépéses technológiák első lépésében használják a kőolajfinomítói középpárlatok aromástartalom-csökkentésére. Ezen katalizátorok aromáshidrogénező aktivitása a következő sorrendben csökken:  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CoW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Csak egyetlen fém-szulfid esetén a katalizátorok aktivitása a  $\text{Mo} > \text{W} > \text{Ni} > \text{Co}$  sorrend szerint változik [3].

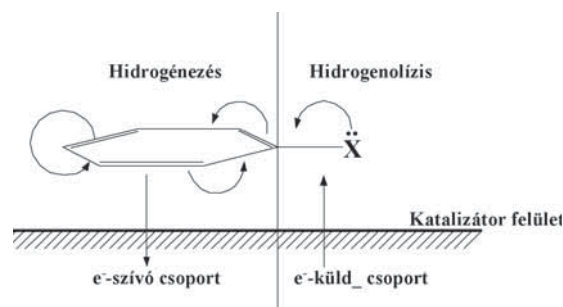
Ezeknél a katalizátoroknál a VIB és VIII csoport fémei adják az aktív fázist, egymáshoz viszonyított mennyiségüket a következő összefüggéssel lehet leírni:

$$\lambda = \frac{\text{VII csoport fématomszám}}{\text{VIB csoport fématomszám VIII csoport fématomszám}}$$

ahol:  $\lambda$  – a VIB és VIII csoport fémeinek atomaránya.

Az aromáshidrogénezés mértéke a  $\lambda = 0,25-0,35$  atomarány között a legnagyobb a felületen levő szulfidpártól, a hordozó minőségétől és a technológiai körülményektől függetlenül. Ezen katalizátorok aromástelítésre való alkalmazhatóságát azonban elsősorban az dönti el, hogy az aktív centrumokon milyen mértékben és sorrendben játszódnak le a kén- és nitrogéneltávolító, valamint aromástelítő reakciók, illetőleg milyen hatást gyakorolnak az aromások hidrogénezésére az alapanyag heteroatomtartalmú vegyületei, vagy az azokból hidrogénezéssel képződött kénhidrogén és ammónia.

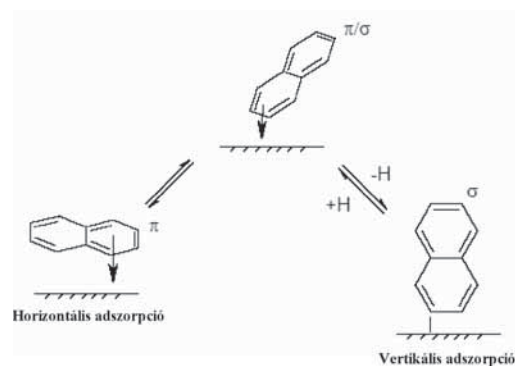
Ezen katalizátorok felületén két különböző típusú aktív centrum van. Az egyik helyen az aromások és egyéb telítetlen komponensek hidrogénezése a másikon a heteroatomok (kén, nitrogén) hidrogenolízise játszódik le. A hidrogénezésnek az erősen elektron küldő szubsztituensek, míg a hidrogenolízisnek a gyengén elektron küldő, vagy inkább elektronszívó csoportok kedveznek (2. ábra) [4].



2. Ábra

Hidrogénezés és hidrogenolízis mechanizmusa a katalizátor különböző aktív centrumain ( $C_6H_5-X$  hidrogénezése, NiMo HR346 katalizátoron 340°C hőmérsékleten, 70 bar nyomáson)

A hidrogenolízis reakciók nagymértékben függenek a heteroatom minőségétől, és az adszorpciós mechanizmus is eltér a hidrogénező reakcióktól. A hidrogénezés közben horizontális  $\pi$ -adszorpció, hidrogenolízis közben vertikális  $\sigma$ -adszorpció alakul ki (3. ábra).



3. Ábra

Hidrogénezés és hidrogenolízis mechanizmusa a katalizátor különböző aktív centrumain ( $C_6H_5-X$  hidrogénezése, NiMo HR346 katalizátoron 340°C hőmérsékleten, 70 bar nyomáson)

Az alapanyagban levő heteroatom- és aromástartalmú vegyületek, illetőleg az ezek hidrogénezéséből származó termékek ( $H_2S$ ,  $NH_3$ ) befolyásolják az egyes reakciók (kén- és nitrogéneltávolítás, aromás szénhidrogének hidrogénezése) lejátszódásának mértékét a különböző aktív centrumokon. Az aromás szénhidrogének hidrogénezését befolyásolja a  $H_2S$  jelenléte (növeli a nitrogéneltávolító hatékonyságot az aromáshidrogénező hatékonyság kismértékű csökkentése mellett) és a nitrogéntartalmú bázikus vegyületek (pl.: piridin, kinolin, akridin különböző mértékben csökkentik a kéntelenítő, nitrogéneltávolító és aromáshidrogénező aktivitást). Mindezek mellett a heteroatomeltávolítás során az alapanyag aromástartalma (főleg a két- és többgyűrűsöké) kedvezőtlenül befolyásolja az elérhető kéntelenítés mértékét, mert a többgyűrűs aromások kompetitív adszorpció révén gátolják azon kéntelenítési folyamatok lejátszódását, amelyek a hidrogénező reakcióúton játszódnak le [5].

Az előbbi megállapításokat támasztja alá az is, hogy a hidrogénező centrumok  $H_2S$  adszorpció révén képesek átalakulni hidrogenolízis elősegítő aktív centrummá (4. ábra) [6]. A különböző centrumok eloszlása egyértelműen a szulfidálási eljárástól és a  $H_2S$  parciális nyomásától függ, azaz a  $H_2S$ -nek hatása van a különböző reakciók lefutására.



4. Ábra

Szulfidált katalizátorok felületén lévő hidrogénezést és hidrogenolízis elősegítő aktív centrumok egymásba való átalakulása  $H_2S$  jelenlétében

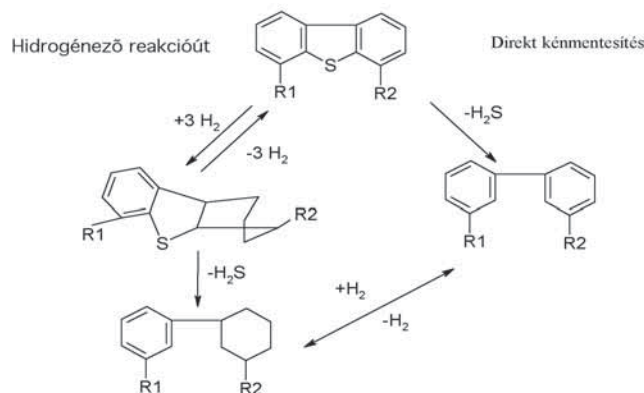
A kéneltávolítás során végbemenő aromástelítő folyamatokat alapvetően az alkalmazott katalizátorok és a műveleti paraméterek befolyásolják. Az iparban leggyakrabban alkalmazott átmenetifém-szulfid katalizátorok közül a  $CoMo/Al_2O_3$  típusú katalizátorok aromáshidrogénező aktivitása kicsi, ezért az alapanyagok összes aromástartalma csak kis mértékben csökken. Alapvetően csak az aromás szénhidrogéncsoportok aránya változik meg amiatt, hogy a többgyűrűs aromások konszekutív gyűrűtelítés révén egygyűrűs aromásokká alakulnak [7]. Az egygyűrűs aromás szénhidrogéneket ez a katalizátor általában már nem képes tovább telíteni a megfelelő nafténekké. A nagyobb hidrogénező aktivitású  $NiMo/Al_2O_3$  katalizátoron a többgyűrűs aromások telítése mellett az egygyűrűs aromások hidrogénezése is lejátszódik, így az alapanyag összes aromástartalma is nagyobb mértékben csökken (a műveleti paramétereiktől függően ennek mértéke 40-60 abszolút % is lehet).

Annak ellenére, hogy ezeket a katalizátorokat elsősorban nem aromástelítésre, hanem kéntelenítésre alkalmazzák, az újabb fejlesztések fő célja az aromástelítő aktivitás növelése, mert a dízelgázolajokkal szemben támasztott minőségi követelmények szigorodásával szükségessé vált – a nagy kéneltávolító hatékonyság mellett – az egyre nagyobb aromáshidrogénező aktivitású átmenetifém/hordozó katalizátorok kifejlesztése is (a nemesfém-tartalmú katalizátorok egyre szélesebb körben történő alkalmazásán kívül). Ennek oka az, hogy a kéntartalom először 2000 mgS/kg, majd 500 mgS/kg értékre történő csökkentéséhez elegendők voltak a megfelelően nagy kéneltávolító-, de kis aromáshidrogénező- és gyűrűnyitó-aktivitású CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vagy NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hordozós katalizátorok is. A jelenleg érvényes 50(10) mgS/kg, illetőleg a 2009-ben érvénybe lépő 10 mgS/kg legfeljebb megengedett kéntartalmú gázolajok előállításához azonban már olyan katalizátorok kifejlesztése a cél, amelyek elegendően nagy aromástelítő és gyűrűnyitó aktivitással rendelkeznek a mély kéntelenítés tartományában is. Ilyenek az előzőekben bemutatott hidrogénező aktivitás sorrendjének megfelelően a nagy aktivitású NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és a NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorok.

Ennek oka az, hogy a mély kéntelenítés tartományában elsősorban a dibenzotiofének és ezek alkilezett származékai (4,6-dimetil-dibenzotiofén, 4,6-dietil-dibenzotiofén) vannak jelen, amelyek reaktivitása kisebb a benzotiofénénél és az egyéb szulfidoknál [8]. A mély heteroatomeltávolítás (10 mgS/kg és 2 mgN/kg alá) esetén azonban ezen kénvegyületek döntő hányadát is kénteleníteni kell.

A gázolajok legnehezebben átalakítható kénvegyületei a kénatom mellett 4-, illetve 4- és 6- helyen szubsztituált alkil-dibenzotiofének. Ennek oka, hogy az alkilcsoport megakadályozza a molekulában levő kénatom kapcsolódását a katalizátor S-C kötést hidrogenizáló centrumához [8]. A heterogén katalitikus hidrogénezés során a dibenzotiofének átalakulása két párhuzamos reakcióúton játszódik le (5. ábra) [8,9]. Az egyik szerint a kénatom eltávolítása közvetlenül megy végbe (hidrogenolízis), míg a másik reakcióúton először egy hidrogénezett közbansőtermék keletkezik, és ebből történik meg a kénatom kihalászása. A két reakcióút egymáshoz viszonyított arányát a keletkező termékekben levő difenil és ciklohexil-benzol származékok mennyiségének arányából lehet megállapítani. E két komponens egymáshoz viszonyította arányát az alkalmazott katalizátor, a kénvegyület típusa és a reakciókörülmények (pl. nyomás, hőmérséklet, oldószer, kén-hidrogén parciális nyomása) nagymértékben befolyásolja. A 4-, de különösen a 4,6-dialkil-dibenzotiofének esetén elsősorban

a hidrogénező reakcióúton keresztül játszódik le a kénatom eltávolítása a molekulából. Ennek oka, hogy az aromásgyűrű hidrogénezésével keletkező ciklohexil gyűrű nagyobb rugalmassága miatt az alkil csoport a molekula síkjából kihasználható és a C-S kötés felhasítására ható szterikus gátlása csökken.



5. Ábra

A heterociklusos kénvegyületek hidrogénezésekor lejátszódó folyamatok

Már említettük, hogy az átmenetifém/hordozó katalizátorok esetében nem a mély aromástelítés a fő cél, de a gyakorlatilag kénmentes (<10 mgS/kg) dízelgázolajok előállításához elengedhetetlen a mély kéntelenítés tartományában a hidrogénező úton történő kéneltávolítás biztosításához a nagy aromáshidrogénező aktivitás. Ez képezi az átmenetifém/hordozó katalizátorok egyik fő fejlesztési irányát [4]. Mindezek mellett kifejlesztettek úgynevezett háromfémű katalizátorokat is, úgymint a NiMnMo, amelynek aromáshidrogénező aktivitása meghaladja a hagyományos kétfémű átmenetifém/hordozó katalizátorokét, és a heteroatomtartalmú vegyületek sem jelentenek problémát a nemesfém/hordozó katalizátoroknál tapasztaltakkal ellentétben [4]. Másik módszer a hidrogénező aktivitás növelésére az úgynevezett katalizátor adalékok alkalmazása (általában P-, F- és B-vegyületek).

### 3. Nemesfém/hordozó katalizátorok

Kőolajfinomítói középpárlatok aromástartalomcsökkentésére alkalmas nemesfém-tartalmú katalizátorokat számos szempont szerint lehet csoportosítani, ezek a teljesség igénye nélkül a következők:

*Aktív fém típusa szerint:*

- Pt,
- Pd,
- egyéb (pl.: Rh, Ru, Os, Au).

*Aktív fémek száma szerint:*

- egyfémű (pl.: Pt/hordozó, Pd/hordozó),

- kétfémes katalizátorok (pl.: Pt,Pd/hordozó).

*Katalizátorhordozó szerkezete szerint:*

- **kristályos katalizátorhordozó:**
  - USY hordozós katalizátorok:
    - Pt/USY,
    - Pd/USY,
    - Pt-Pd/USY,
  - MCM-41 hordozós katalizátorok,
  - HY hordozós katalizátorok,
  - $\beta$ -zeolit hordozós katalizátorok,
- **amorf hordozós katalizátorok:**
  - $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  hordozós katalizátorok,
  - $\text{SiO}_2$ ,
  - $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozós katalizátorok:
    - Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
    - Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
    - Pt-Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
  - kristályos és amorf hordozós katalizátorok:
    - MCM-41/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

*Katalizátorhordozó savassága szerint ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molarány alapján):*

- **erősen savas:**
  - $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molarány: 3-15,
  - $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molarány: 15-40 (ezek az USY zeolit hordozós katalizátorok),
- **közepesen savas**
  - ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molarány: 40-120),
- **gyengén savas**
  - ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molarány: 120-300),
- **gyakorlatilag savas jelleggel nem rendelkező**
  - ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molarány: >300).

Az aromás szénhidrogének hidrogénezésére számos nemesfém-tartalmú katalizátort fejlesztettek ki. Az ipari gyakorlatban a kétfémes Pt,Pd/USY katalizátorok terjedtek el viszonylag jó heteroatomtűrésük miatt. Ezek mellett még jelentőségük van az egyfémű Pt/USY vagy Pd/USY és egyes amorf hordozós katalizátoroknak (pl.: Pt,Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pt,Pd/ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) is. Ahogy azt már korábban említettük, ezek a katalizátorok viszonylag nagy aromáshidrogénező aktivitással rendelkeznek (a műveleti paramétereiktől függő mértékben 60-90%), de heteroatomtűrésük lényegesen elmarad az átmenetifém/hordozó katalizátorokétól. Ezért ezeket a katalizátorokat kétlépéses középárlat hidrogénező és kéntelenítő technológiák második lépésében az előzetesen mélyen kéntelenített és részlegesen aromástelített alapanyagok erőteljes aromástartalom-csökkentésére és további mély kéntelenítésére használják fel. Ezen katalizátorok fő fejlesztési iránya a heteroatomtűrés és az aromáshidrogénező aktivitás

együttes növelése, amely tématerülettel számos kutató foglalkozott a közelmúltban és foglalkozik jelenleg is. A következőkben ezen kutatások fontosabb eredményeit és megállapításait foglaljuk össze.

A nemesfém-tartalmú katalizátorok kénnel és nitrogénnel szembeni ellenállóképességét számos tényező befolyásolja, amelyek egymástól elkülönített részletezése nagyon nehéz, mert egymásra is jelentős hatást gyakorolnak. Önkényes csoportosítási lehetőségük a következő [10-23]:

- katalizátorhordozó tulajdonságai:
  - kristályszerkezet,
  - savasság,
  - pórusméret,
  - előállítás során a katalizátorhordozóban maradt vegyületek (pl.: klór, stb. hatása), stb.;
- nemesfém aktív centrumok:
  - fajtái (egyfémű, vagy kétfémű),
  - felületi alakulatainak tulajdonságai (pl.: felületi szegregáció, elektron hatások, felületi alakulatok mérete, és azok diszperzitása),
  - nemesfémek és a heteroatomok közötti kölcsönhatások;
- katalizátor előállításának körülményei:
  - kalcinálási körülmények,
  - redukálási körülmények,
  - adalékok hatásai (pl.: Yb-mal, vagy más ritkaföldfémekkel történő módosítás);
- katalizátorhordozó és a nemesfém közötti kölcsönhatások,
- műveleti paraméterek:
  - hőmérséklet,
  - hidrogén parciális nyomás,
  - kén-hidrogén parciális nyomása,
  - ammónia parciális nyomása;
- alapanyag heteroatomtartalmú vegyületei és azokból hidrogénezéssel képződött termékek:
  - kéntartalmú vegyületek: benzotiofének, dibenzotiofének, kén-hidrogén,
  - nitrogéntartalmú vegyületek: bázikusak (pl.: piridin, kinolin, akridin), nem bázikusak (pirrol, indol, karbazol), ammónia;

## KATALIZÁTORHORDOZÓ TULAJDONSÁGAI

Az alapanyag kéntartalmával szemben a legnagyobb mértékben a különböző zeolit hordozós katalizátorok őrzik meg katalitikus aktivitásukat [10]. Különböző hordozós Pt,Pd-katalizátorok nemesfém felületi alakulatainak diszperzitása 280°C-on 500 mgS/kg kén-hidrogént tartalmazó hidrogéngázban történő szulfidálást követően különböző mértékben csökkent (1. táblázat). Ezen két értékből meghatározott, a kénnel való felületi borítottság értéke annál kisebb, minél

Aktív fém	Katalizátorhordozó (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> arány)	Diszperzitás (DR), %a	Diszperzitás (DRS), %b	Felületi borítottság, %c
Pd-Pt	USY(310)	61,9	13,7	77,9
Pd-Pt	USY(13,9)	57,1	17,4	69,5
Pd-Pt	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (13% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 87% SiO <sub>2</sub> )	60,8	8,6	85,9
Pd-Pt	SiO <sub>2</sub> (átlagos pórusméret 3nm)	67,6	10,5	84,5
Pd-Pt	SiO <sub>2</sub> (átlagos pórusméret 10nm)	40,9	1,0	97,6
Pd-Pt	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76,6	1,1	98,6

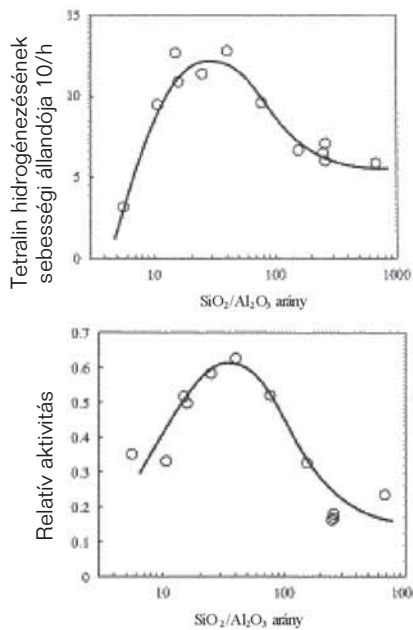
a D<sub>R</sub> – a nemesfém felületi alakulatok diszperzitása 300°C-on történő redukálást követően.

b D<sub>RS</sub> – a nemesfém felületi alakulatok diszperzitása 300°C-on történő redukálást és 280°C-on 500 mgS/kg kén-hidrogént tartalmazó hidrogéngázban történő szulfidálást követően.

c A nemesfém felületi alakulatok kénrel való borítottsága:  $\Theta = (D_R - D_{RS}) / DR$ , %.

1. Táblázat

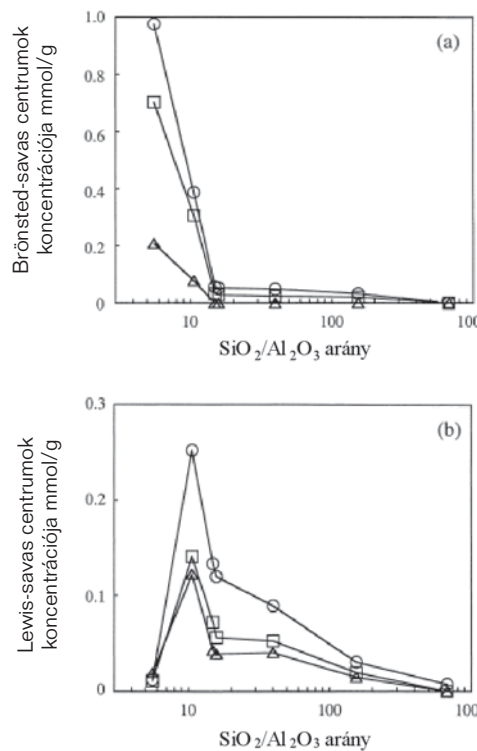
A katalizátorhordozó hatása a katalizátor kéntűrésére



6. Ábra

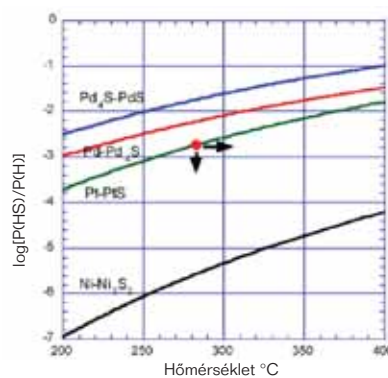
Tetralin hidrogénezésének sebességi állandója és a katalizátorok relatív aktivitása a SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> arány függvényében (alapanyag: 30% tetralin, 69,7% n-hexadekán, 0,3% dibenzitiofén [500 ppm], Pd/Pt arány: 4, összes fémtartalom: 1,2-1,3%, hőmérséklet: 280°C, nyomás: 40 bar, reakcióidő: 24 óra, WHSV: 16 h<sup>-1</sup>)

kiseb a nemesfém felületi alakulatai és a kén közötti kölcsönhatás, vagyis minél nagyobb asebb, minél kisebb a nemesfém felületi alakulatai és a kén közötti kölcsönhatás, vagyis minél nagyobb akatalizátor kéntűrése. Ezek alapján egyértelműen megállapítható, hogy a legnagyobb kéntűrésel a zeolit hordozós katalizátorok, azon belül is a savas karakterűek rendelkeznek. A különböző mértékben savas karakterű zeolit hordozós katalizátorok kéntűrése szintén nagymértékben eltér egymástól, amelyet számos szakirodalmi közlemény is megállapít [11]. 30% tetralint, 69,7% n-hexadekánt, 0,3% dibenzitiofént (500 mgS/kg) tartalmazó reakcióelegy hidrogénezésekor a legnagyobb aktivitással az USY



7. Ábra

A Brønsted és Lewis savas centrumok koncentrációjának változása az SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> arány függvényében különböző HY-típusú katalizátoroknál



8. Ábra

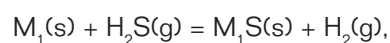
A platina- és a palládium-szulfidok egyensúlyi adatai a hőmérséklet függvényében

zeolit hordozós katalizátorok rendelkeztek (USY-nak a  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15-40$  értékek felelnek meg) (6. ábra). A gyengén savas karakterű zeolitok (nagy  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molarány) esetén a kén jelenlétének hatására tapasztalt nagymértékű aktivitáscsökkenést a Brønsted és Lewis savas centrumok kis koncentrációjával magyarázták (7. ábra). A savas helyek elektron-akceptor tulajdonságúak, azaz a nemesfém és a katalizátorhordozó közötti kölcsönhatások következtében elektront vontak el a nemesfém felületi alakulattól, amelynek következtében csökkent a nemesfém és a kén közötti kötése erősség. A gyakorlatilag nem savas karakterű zeolit katalizátorhordozó esetén ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molarány: 600-1000) nem alakult ki elektronhiány a nemesfém aktív centrumokon, ezért a nemesfémhez erősen adszorbeálódott a kén és jelentősen csökkentette a katalitikus aktivitást. A kis  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  arányú ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  arány = 5,6-15), azaz erősen savas HY típusú katalizátor gyengébb aktivitását és kisebb kéntűrését a kevesebb mezopórussal és a zeolit hidofil tulajdonságával magyarázták [11]. Megállapították, hogy a katalizátorhordozó klórtartalma – amely a  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  és  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  impregnálószerek felhasználásából és a visszamaradt anyagok nem tökéletes eltávolításából maradtak a katalizátorhordozóban – nagymértékben befolyásolja (növelte) a nemesfém tartalmú katalizátoroknak kénnel szembeni ellenállóképességét. Ezt a katalizátorok kisebb mértékű zsugorodásával, illetőleg a szulfidálást követő kisebb mértékű kénnel való felületi borítottsággal magyarázták [10].

#### NEMESFÉM AKTÍV CENTRUMOK TULAJDONSÁGAI

A nemesfémek az alapanyagban levő kénnel különböző stabilitású nemesfém-szulfidokat képeznek. A 2. táblázatban ezen vegyületek néhány fontosabb jellemzőit és termodinamikai adatait foglaltuk össze [10,12], illetőleg a 8. ábrán a hőmérséklet függvényében meghatározott egyensúlyi adataikat mutatjuk be.

Ezen katalitikusan aktív fémek affinitása a kénhez a következő sorrendben változik  $\text{Pt-S} > \text{Pd-S}$ , amely egyértelműen magyarázza a Pd nagyobb kéntűrését, vagy a Pt nagyobb kénérzékenységét. Megállapítható, hogy a hőmérséklet növelésével, vagy a  $\text{P}(\text{H}_2\text{S})/\text{P}(\text{H}_2)$  csökkentésével az egyensúly a fém fázis felé tolódik el. Ha  $M_1$  (Pt) és  $M_2$  (Pd) fémeket együttesen alkalmazunk a katalizátor felületén és ezek affinitása kénhez  $M_1\text{-S} > M_2\text{-S}$  sorrendben változik, akkor az egyensúlyi állandó ( $K_p$ ) feltételezve az alábbi reakcióegyenletet a következő képlettel határozható meg:



$$K_p = \frac{\alpha(M_1\text{S})P(\text{H}_2)}{\alpha(M_1)P(\text{H}_2\text{S})}$$

Ahol:  $\alpha(M_1\text{S}) = 1$ , feltételezve, hogy kéntől nem képződik,

$\alpha(M_1) < 1$ ,

$\hat{A}$  a termodinamikai aktivitás,

S a szilárd fázis.

Ezek alapján bebizonyították, hogy  $M_1=\text{Pt}$  és  $M_2=\text{Pd}$  esetén a Pt felületi alakulat kéntűrése nagyobb, azaz kisebb mértékű a PtS képződése Pd jelenléte esetén, mintha csak önmagában lenne jelen a katalizátor felületén azonos egyéb körülmények (katalizátorhordozó, alapanyag, műveleti paraméter) mellett. Egységnyi mennyiségű PtS képződéséhez ötször nagyobb mennyiségű kénre van szükség ha  $\hat{A}(\text{Pt})=0,2$  (azaz 1 Pt mellett 4 Pd van jelen), mintha  $\hat{A}(\text{Pt})=1$  (azaz ha csak a Pt lenne jelen). Ez alátámasztja azon kísérleti eredményeket, miszerint kétfémes Pt,Pd/USY ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15-40$ ) zeolit katalizátorok esetén Pd/Pt: 4:1 nemesfém atomarány mellett volt a katalizátornak legnagyobb a kéntűrése [12].

Nem teljesen tisztázott azonban, hogy a Pt-Pd részecskék felületére és annak főtömegére is ugyanazon egyensúlyi hányados érvényes e [12], ugyanis kis nemesfém-diszperzitású katalizátorok esetén a nemesfém-részecskék összesített felülete kicsi, azaz a nemesfém legnagyobb részben a részecske főtömegében helyezkedik el és nem a felületen. A platina és a palládium szublimációs és felületi energiáinak különbsége miatt (Pd.: 2100 mJ/m<sup>2</sup>, Pt.: 2550 mJ/m<sup>2</sup>) bekövetkezhet a kétfémes katalizátorok felületén a nemesfémek szegregációja is. Ez várhatóan megváltoztatja a lokális Pd/Pt atomok arányát, amely az előbbi megfontolás alapján befolyásolja a katalizátor kéntűrését is, erre azonban csak bizonytalan számítások állnak rendelkezésre. Rossett és mtsai. [13] kubooktaéder szerkezetű Pd-Pt felületi alakulatokat hoztak létre lézeres gőzöléssel, és a Pd szegregációját vizsgálták Monte-Carlo szimulációs módszerrel. Deng és mtsai. szintén a Pd szegregációját mutatták ki kétfémes Pd-Pt katalizátoroknál és megállapították, hogy a szegregáció mértéke a kristály tulajdonságától nagymértékben függött [14]. Pd-Pt/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  és Pd-Pt/zeolit katalizátorok esetén hasonló eredményre vezettek Fujikawa és Hansen kutatásai is [15,16]. A szegregáció mértékének valamint lejátszódásának szabályozása nagymértékben befolyásolhatja a kétfémes Pd-Pt katalizátorok kéntűrését is, azonban még számos terület tisztázásra szorul [10]. A katalizátor felületén a Pt és a Pd elektronszerkezete is hatással van egymásra, amelyet befolyásol a felületen képződő szulfid is. Navarro és mtsai. megállapították, hogy a Pt elektron donorként, míg a Pd elektron akceptorként viselkedik, amelynek hatására a Pt elekt-

Fém vagy fém-szulfid	Molekulatömeg, g/mol	Olvadáspont, °C	Képződési entalpia, kJ/mol	Szabadenergia, kJ/mol
Pd	106,42	1555	0	0
Pt	195,08	1769	0	0
Pd <sub>4</sub> S	457,75	~761	-69,04	-68,24
PdS	138,49	~1000	-70,71	-66,72
PtS	227,15	~1330	-83,09	-77,54

2. Táblázat

A Pd, Pt és ezek kénnel alkotott vegyületeinek fontosabb tulajdonságai

ronhiányos karakterű lesz, azaz kisebb mértékű a PtS kialakulása. Ez az egyértelmű oka a kétfémes katalizátorok jóval nagyobb kéntűrésének az egyfémessel szemben [17] savas karakterű zeolit hordozós katalizátorok esetén. Ezen hatások azonban nagymértékben függenek a katalizátorhordozótól is, ugyanis Ito és mtsai. nem tudtak egyértelmű elektronátmenetet kimutatni Pt,Pd/TiO<sub>2</sub> katalizátoroknál [18].

A nemesfém felületi alakulatok mérete szintén nagymértékben befolyásolja a kénvegyületek kialakulásának mértékét, ezzel együtt a kéntűrést. Megállapították, hogy a legnagyobb kéntűréssel az 1,4-11 nm tartományba eső nemesfémrészecskéket tartalmazó katalizátorok rendelkeztek függetlenül a katalizátor egyéb tulajdonságaitól (katalizátorhordozó tulajdonsága, nemesfémek száma, stb.) [19].

## KATALIZÁTOR ELŐÁLLÍTÁSÁNAK KÖRÜLMÉNYEI

A katalizátorok tulajdonságai mellett természetesen annak előállítási körülményei is hatással van a kénnel szembeni ellenálló képességre. A 3. táblázatban összefoglaltuk különböző kalcinálási hőmérséklet esetén a katalizátor (Pd-Pt/USY, Pd/Pt atomarány: 4/1, összes fémtartalom: 1,2%, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=13,9) nemesfém aktív centrumainak redukálást, illetve szulfidálást követő felületi diszperzitását valamint a két értékből számolt kénnel való borítottságot [20]. A kísérleti eredmények alapján megállapították, hogy a nemesfémek diszperzitása 250-350°C kalcinálási hőmérséklet között volt a legnagyobb, de a kis kalcinálási hőmérséklet kedvezett a kétfémes Pd-Pt katalizátorok felületi kéntűrésének.

A redukálási hőmérsékletnek a katalizátor kéntűrésére gyakorolt hatását a 9. ábrán szemléltetjük (a katalizátor kalcinálási hőmérséklete 300°C volt). Az ábrán látható a redukálást és a 280°C hőmérsékleten 500 mgS/kg kénhidrogént tartalmazó hidrogéngázban történő szulfidálást követően a nemesfém felületi alakulatok diszperzitásának változása. A legnagyobb kéntűrést (azaz a nemesfém aktív centrumok legkevesebb kénnel való borítottságát) 300-400°C hőmérsékletű redukálást követően észlelték [20], azonban 400°C felett elkezdődött a katalizátor felületének zsugorodása is. 400°C-

Tulajdonság	Kalcinálási hőmérséklet, °C			
	220	320	410	510
Diszperzitás, D <sub>R</sub> , %	47,2	57,3	42,8	33,3
Diszperzitás, D <sub>RS</sub> , %	14,1	17,1	12,0	8,5
$\Theta = \frac{D_R - D_{RS}}{D_R}$ , %	70,1	70,1	72,0	74,5

a D<sub>R</sub> – a nemesfém felületi alakulatok diszperzitása 300°C-on történő redukálást követően.

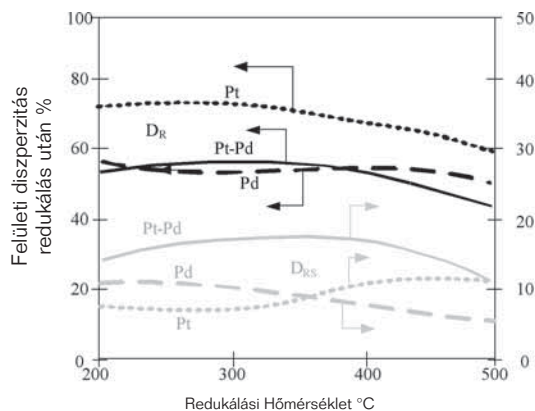
b D<sub>RS</sub> – a nemesfém felületi alakulatok diszperzitása 300°C-on történő redukálást és 280°C-on 500 mgS/kg kénhidrogént tartalmazó hidrogéngázban történő szulfidálást követően.

c A nemesfém felületi alakulatok kénnel való borítottsága:  $\Theta = (D_R - D_{RS})/D_R$ , %.

3. Táblázat

Pd-Pt USY katalizátorok kalcinálási hőmérsékletének hatása a fém diszperzitására (Pd/Pt atomarány: 4/1, összes fémtartalom: 1,2%, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=13,9)

nál kisebb redukálási hőmérsékletek esetén a következő sorrendben változott a katalizátorok felületi kéntűrése: Pd-Pt/USY(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=13,9) > Pd /USY(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=13,9) > Pt /USY(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=13,9). Érdekességként jegyzik meg, hogy a Pt/USY(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=13,9) egyfémű katalizátor esetén nagy kéntűrést észleltek 400°C-nál nagyobb redukálási hőmérséklet esetén.



9. Ábra

A redukálási hőmérséklet hatása a katalizátorok felületi diszperzitására és kéntűrésére

Yoshimura és mtsai. [21,22] közleményükben különböző módszerrel történő Yb-val modifikált Pd-Pt/Yb-USY zeolit katalizátor aromástelítő hatékonyságát vizsgálták tetralin modellvegyület felhasználásával. Megállapították, hogy az Yb-mal ioncserével történő modifikálás során a hordozón erősen savas centrumok jöttek létre,

míg a Pd-Pt fázis diszperziója csökkent. Az Yb impregnálással történő modifikálást követően azonban a katalizátorhordozón szelektíven csökkent az erősen savas centrumok erőssége, anélkül, hogy a savas centrumok koncentrációja csökkent volna, amely a katalizátoron levő Pd-Pt fázis diszperzítésének növekedését eredményezte. Ennek következtében nőtt a katalizátor kéntűrése is.

#### MŰVELETI PARAMÉTEREK HATÁSA

Az előzőekben már említettük a hidrogén és a kén-hidrogén parciális nyomásának hatását a felületen képződő fém-szulfidok mennyiségére. Természetesen ezek mellett a hőmérséklet szintén befolyásolja ezeket a folyamatokat. Különböző hőmérsékleten 500 mgS/kg kén-hidrogént tartalmazó hidrogénáramban szulfidált Pt,Pd/USY katalizátor szulfidálás utáni felületi diszperzítésát valamint a felületi alakulatok kénnel való borítottságát a 4. táblázatban foglaltuk össze [10]. A felületi diszperzítés a szulfidálás hőmérsékletével nőtt, a kénnel való borítottság pedig csökkent. Ez a fém-szulfidok termodinamikai viselkedéséből vezethető le, azaz a nemesfémek kéntűrése termodinamikai hatásokkal szabályozható.

#### ALAPANYAG HETEROATOM-TARTALMÚ VEGYÜLETEI ÉS AZOKBÓL HIDROGÉNEZÉSSSEL KÉPZŐDŐ TERMÉKEK HATÁSA

Az előzőekben bemutattuk a kén-hidrogénnek a nemesfém-tartalmú katalizátorok aktivitására gyakorolt főbb hatásait. Az aktivitáscsökkenést azonban nagymértékben befolyásolja a kénvegyület jellege is.

Tulajdonság	Szulfidálási hőmérséklet, °C				
	200	260	280	300	360
Diszperzítés, $D_R$ , %	57,1	55,7	57,0	57,1	57,1
Diszperzítés, $D_{RS}$ , %			9,315,1	17,4	18,920,0
$\Theta = \frac{D_R - D_{RS}}{D_R}$	83,7	72,9	69,5	66,9	65,0

a  $D_R$  – a nemesfém felületi alakulatok diszperzítése 300°C-on történő redukálást követően.

b  $D_{RS}$  – a nemesfém felületi alakulatok diszperzítése 300°C-on történő redukálást és 280°C-on 500 mgS/kg kén-hidrogént tartalmazó hidrogénáramban történő szulfidálást követően.

c A nemesfém felületi alakulatok kénnel való borítottsága:  $\Theta = (D_R - D_{RS})/D_R$ , %.

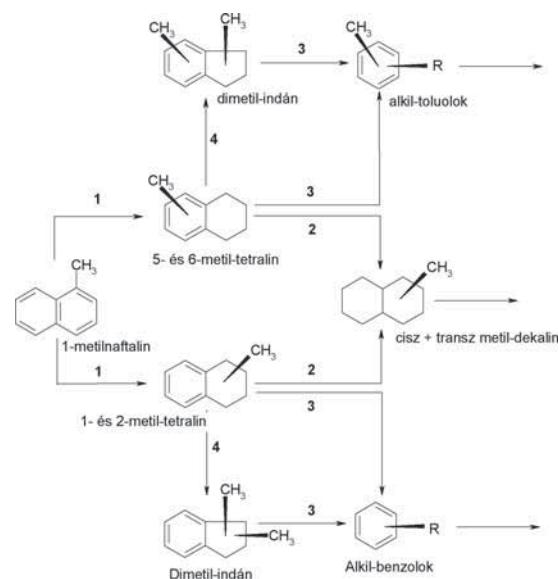
#### 4. Táblázat

Pd-Pt/USY katalizátorok szulfidálási hőmérsékletének hatása a fém diszperzítésára (kalcinálási hőmérséklet: 300°C, redukálási hőmérséklet: 300°C, Pd/Pt atomarány: 4/1, összes fémtartalom: 1,2%, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=13,9, szulfidálás 500 mg/kg kén-hidrogént tartalmazó hidrogén áramban, redukált katalizátor diszperzítése:  $D_R$ : 57,1%)

1-metilnaftalin 1-metiltetralinná történő hidrogénezését Pt-Pd/USY (Si/Al: 2,5, Pt-tartalom:

0,3%, Pd-tartalom: 0,5%) katalizátoron 800 mgS/kg kéntartalmú alapanyag nem befolyásolta, amelynek oka az 1-metilnaftalin első gyűrűjének gyengébb aromás jellege és ezzel együtt könnyű hidrogénezhetősége volt (10. ábra) [23]. A 2. és 3. lépés (a metiltetralin hidrogénezése metil-dekalinná és a metiltetralin gyűrűnyitása pentil-benzollá) lejátszódásának mértéke azonban nagymértékben függött a jelenlevő kénvegyület minőségétől (5. táblázat). A metiltetralin további hidrogénezésének sebessége kén-hidrogén jelenlétében csökkent a legnagyobb mértékben, vagyis a hidrogénező aktív centrum sokkal érzékenyebb a kén-hidrogénre, mint a többi kéntartalmú heterociklikus vegyületre. A gyűrűnyitás sebessége a hidrogénezéssel ellentétesen változott a különböző kénvegyületek esetén. Feltételezték, hogy a dibenzotiofén és a tiofén a fémes aktív centrumokon kén-hidrogénre és egyéb vegyületekre (pl.: tiofén esetében butánra, buténre; dibenzotiofén esetében bifenilre) bomlik szét. Ennek hatására csökkent a hidrogénezés sebessége és nőtt a hidrogenolízise.

A kéntartalmú vegyületek mellett a kőolajipari középpárlatok jelentős mennyiségű nitrogéntartalmú vegyületet is tartalmazhatnak. A kőolajfrakciókban levő nitrogénvegyületeket alapvetően négy vegyületcsoportra lehet osztani. Alifásaminok, amelyek nagyon kis mennyiségben találhatóak a magasabb forráspontú frakciókban. Anilinszármazékok, amelyek a legfontosabb nem heterociklikus nitrogénvegyületek.



10. Ábra

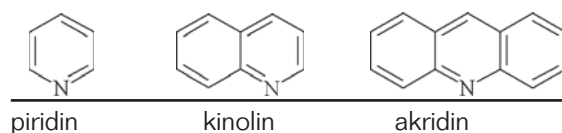
1-metil-naftalin hidrogénezésének reakciói Pt-Pd/USY katalizátoron ( $T = 310^\circ\text{C}$ ,  $P_{H_2} = 50 \text{ bar}$ )

Ennek oka az, hogy ezek a heterociklikus nitrogénvegyületek hidrogénező nitrogéneltávolítása során, mint közbenső termékek keletkeznek, továbbá átalakításuk nehezebben megy végbe,

mint az alifásaminoké. *Heterociklikus nitrogénvegyületek*, amelyek további két csoportra oszthatók (5. táblázat [3]). Nem bázikus pirrolszármazékok, amelyek öttagú heterociklusos gyűrűt tartalmaznak, és a bázikus piridin-származékok, amelyek hattagú nitrogéntartalmú gyűrűt tartalmaznak.

Cosins és munkatársai megállapították, hogy az ammónia elősegíti a nemesfém felületén a szulfidfázis kialakulását elektrondonor tulajdonsága miatt már 40 mgN/kg koncentrációban is [24]. A nitrogénvegyületek az erősen savas karakterű hordozóval rendelkező katalizátorok aktivitását befolyásolják [10], mert ezeken a centrumokon erősen adszorbeálódnak. Megállapították továbbá, hogy a nitrogéntartalmú vegyületek az egyfémű Pd/USY és a kétfémű Pt,Pd/USY katalizátorok aktivitását nagymértékben befolyásolták,

#### Bázikus nitrogén vegyületek, piridin-származékok

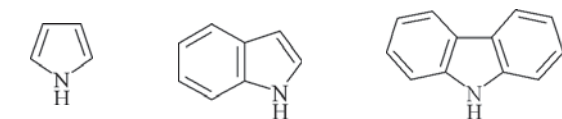


piridin

kinolin

akridin

#### Nem bázikus nitrogén vegyületek, pirrol-származékok



pirrol

indol

karbazol

6. Táblázat  
Heterociklusos nitrogénvegyületek

az egyfémű Pt/USY katalizátorok esetében azonban hatásuk elhanyagolható volt. Az előzőekben bemutatott kutatási eredmények rámutattak arra, hogy a nemesfém-tartalmú katalizátorok heteroatomtűrésevel kapcsolatban már sok kutató végzett vizsgálatokat. Sok részterület mára tisztázásra került, de számos területen (pl.: a különböző egyedi kénvegyületek egyértelmű hatásainak meghatározása szükséges, a nitrogéntartalmú vegyületekkel kapcsolatosan minimális kutatási eredmény áll rendelkezésre, nem teljesen tisztázott a nemesfémek közötti elektronátmenet problémája sem) még további kutatásokra van szükség.

Az eddigi kísérleti eredményeket összefoglalva a nemesfém-tartalmú katalizátorok heteroatomtűrésevel kapcsolatban a következő főbb megállapításokat tesszük:

- a nemesfém felületi alakulatok közötti erős kölcsönhatások nagymértékben befolyásolják a nemesfém katalizátorok kénűrését,
- egyfémű Pt/hordozó vagy Pd/hordozó

Kénvegyület	Hidrogénezés sebessége, %	
	2. lépés (metilteralin → metildekalin)	3. lépés (metiltetralin gyűrűnyitása pentilbenzollá)
Kéntelen alapanyag	95	4
Dibenzotiofén	70	7
Tiofén	60	9,5
Kén-hidrogén	35	12

5. Táblázat  
Különböző kén-tartalmú vegyületek hatása a Pt-Pd/USY katalizátor hidrogénező aktivitására (alapanyag kén-tartalma: 800 mgS/kg)

katalizátorok heteroatomtűrése kisebb a kétfémű Pt,Pd/hordozó katalizátorokénál, amelynek oka a Pt és a Pd közötti elektronátmenet,

- kétfémű Pt,Pd katalizátorok esetén a heteroatomtűrés szempontjából optimális Pd/Pt atomarány: 4:1,
- a kétfémű Pd-Pt/hordozó katalizátorok közül a legnagyobb kénűréssel a zeolit hordozós katalizátorok rendelkeznek, közülük is az USY ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15-40$  arány) típusúak, mert ezek rendelkeznek elegendő savassággal,
- kétfémű katalizátorok esetén a Pd-Pt felületi alakulatok megfelelő homogenitása döntő szerepet játszik a kénűrés szempontjából,
- kétfémű katalizátorok esetén az egyes fémek szegregációját is megfigyelték, azonban ennek szabályozhatósága még nem teljesen tisztázott,
- a nemesfém felületi alakulatok mérete is döntő a heteroatomtűrés szempontjából, a legnagyobb heteroatomtűréssel az 1,4-11 nm tartományba eső nemesfém-részecskéket tartalmazó katalizátorok rendelkeznek,
- a kétfémű Pd-Pt/USY katalizátorokon a szulfidfázis különböző mértékben alakul ki a kén-tartalmú vegyületek és a gázfázisú kén-hidrogén hatására,
- a kén-tartalmú vegyület(ek) hatására az aktív hidrogénező Pd-Pt centrum kiegészül a PdSx/PtSx felületi szulfid fázissal,
- nem savas zeolit esetén nagyobb mértékben PdSx, míg savas zeolit esetén inkább PtSx képződik a katalizátorhordozó és az aktív fém közötti kölcsönhatások miatt, ennek kialakulását szabályozni lehet az előállítás (leginkább az impregnálással) körülményeivel,
- a savas zeolit enyhén bázikus jellegű Yb-vel történő modifikálása során nő a Pd-Pt felületi alakulatok stabilitása, elősegíti a PdSx képződését a Pt/Sx helyett valamint minimálisra csökkenti ezen felületi alakula-

tok zsugorodása is; az Yb termodinamikai adatai alapján „kényvelőként” funkcionál a katalizátoron,

#### 4. Konklúzió

A kőolajfinomítói középpárlatok aromástartalom-csökkentése napjaink egyik fontos kutatási területe. Ezen belül is jelentős kutató-fejlesztő tevékenység folyik mind az átmenetifém/hordozó, mind pedig a nemesfém/hordozó katalizátorok aromáshidrogénező aktivitásának növelésére.

A gázolajok aromástartalmának csökkentésére tehát számos katalizátor ismert. Ezek az alapanyag összetételétől és a megkívánt termékminőségtől függően különbözőképpen használhatók az aromástartalom csökkentésére. Minden katalizátor esetében vannak azonban korlátok alkalmazási területükre és -körülményeikre vonatkozóan.

Átmenetifém/hordozó katalizátorok közvetett jelentőségűek az aromástartalom-csökkentés szempontjából, azonban a szigorú minőségi követelményeknek is megfelelő dízelgázolajok előállításához már elengedhetetlen a mély kéntelenítés megvalósítása is. A mély kéntelenítés tartományában már a sztérikusan gátolt kénvegyületek nagy részét is kénteleníteni kell, amelynek egyik lehetősége a közvetett, azaz hidrogénező úton történő kéneltávolítás. Ezért elengedhetetlen ezen katalizátorok hidrogénező aktivitásának növelése. A kutatás-fejlesztések leginkább a katalizátor-adalékok (pl.: P-, F- és B-vegyületek), a háromfémű (NiMnMo) katalizátorok valamint a katalizátorok előállításának irányában folynak.

A mély aromástartalom-csökkentésre a nemesfém/hordozó katalizátorok jelentik jelenleg a legjobb megoldást. Ezek fő fejlesztési irányvonala a heteroatomokkal szembeni ellenállóképesség javítása a hidrogénező aktivitás növelése mellett. Ezzel kapcsolatban már jelenleg is nagyon sok kutatási eredmény ismert, azonban még mindig számos, tisztázatlan, vagy kevésbé tisztázott részterület van.

#### Felhasznált irodalom

- [1.] Hancsók, J., Nagy, G., Kasza, T.: „Gázolajpárlatok aromástartalmának csökkentési lehetőségei II.”, MOL Szakmai Tudományos Közlemények, 2007, (2), 164-181.
- [2.] Nagy, G., Hancsók, J., Varga, Z., Pölcsmann Gy.: „Környezetbarát dízelgázolajok előállítása, II. Gázolajpárlatok aromástartalmának csökkentése”, Magyar Kémikusok Lapja, 2006, 61(1), 16-22.
- [3.] Varga, Z., Hancsók, J., Nagy, G., Wáhláné, H., I., Kalló, D.: „Környezetbarát dízelgázolajok előállítása, I. Mély heteroatomeltávolítás”,

Magyar Kémikusok Lapja, 2005, 60(12), 430-437.

- [4.] Ho, T.C.: „Hydroprocessing catalysis on metal sulfides prepared from molecular complexes”, Catalysis Today, 2008, 130, 206-220.
- [5.] Jiménez, F., Kafarov, V., Nunez, M.: „Modeling of reactor hydrotreating of vacuum gas oils simultaneous hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation and hydrodearomatization reactions”, Chemical Engineering Journal, 2007, 137, 200-208.
- [6.] Marafi, A., Al-Hindi, A., Stanislaus, A.: „Deep desulfurization of full range and low boiling diesel streams from Kuwait lower fars heavy crude”, Fuel Processing Technology, 2007, 88, 905-911.
- [7.] Song, C., Ma, X.: „New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization”, Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 41, 207.
- [8.] Shafi, R., Hutchings, G.J.: Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. Catalysis Today, 2000, 59, 423.
- [9.] Varga Zoltán, Hancsók Jenő, Krutek Tímea: Kis heteroatom-tartalmú dízelgázolajok előállítása I. Kénmentesítés. MOL Szakmai Tudományos Közlemények, 2002 (1), 81-98.
- [10.] Yoshimura, Y., Toba, M., Matsui, T., Harada, M., Ichihashi, Y., Bando, K.K., Yasuda, H., Ishihara, H., Morita, Y., Kameoka, T.: “Active phases and Sulphur tolerance of bimetallic Pd-Pt catalysts used for hydrotreatment”, Applied Catalysis A, 2007, megjelenés alatt.
- [11.] Yasuda, H., Sato, T., Yoshimura, Y.: “Influence of the acidity of USY zeolite on the sulfur tolerance of Pd-Pt catalysts for aromatic hydrogenation”, Catalysis Today, 1999, 50, 63-71.
- [12.] Yasuda, H., Yoshimura, Y.: “Hydrogenation of tetralin over zeolite-supported Pd-Pt catalysts in the presence of dibenzothiophene”, Catalysis Letters, 1997, 46, 43-48.
- [13.] Roussett, J.R., Renouprez, A.J., Cadrot, A.M., Physc. Rev., B., 1998, 58, 2150.
- [14.] Deng, H., Hu, W., Shu, X., Zhao, L., Zhang, B., Surf. Scie., 2002, 517, 177.
- [15.] Fujikawa, T., Ysui, K., Mizuguchi, H., Godo, H., Idei, K., Usui, K., Catalysis Letters, 1999, 63, 27.
- [16.] Hansen, P.L., Molenbroek, A.M., Ruban, A.V., Journal of Phys. Chem., B., 2005, 101, 1861.
- [17.] Navarro, R.M., Pawelec, B., Trejo, J.M., Mariscal R., Fierro, J.L., Journal of Catalysis, 2000, 189, 184.
- [18.] Ito, K., Sato, K., Tomino, T., Miyake, M., Ohshima, M., Kurokawa, H., Sugiyakam,

- K., Miura, H., Journal of Japan Petroleum Institute, 2003, 46(5), 315.
- [19.] Matsui, T., Harada, M., Ichihashi, Y., Bando, K.K., Matsubayashi, N., Toba, M., Yoshimura, Y., "Effect of noble metal particle size on the sulphur tolerance of monometallic Pd and Pt catalysts supported on high-silica USY zeolite", Applied Catalysis A., 2005, 286, 249-257.
- [20.] Lionel, Fuel, 2002, 81, 491.
- [21.] Yoshimura, Y., Yasuda, H., Sato, T., Kijima, N., Kameoka, T.: "Sulfur-tolerant Pd-Pt/Yb-USY zeolite catalysts used to reformulate diesel oils", Applied Catalysis A., 2001, 207, 303-307.
- [22.] Yoshimura, Y., Toba, M., Farag, H., Sakanishi, K.: "Ultra deep hydrodesulphurization of gas oil over sulphur and/or noble metal catalysts", Catalysis Surveys from Asia, 2004, 8(1), 47-60.
- [23.] Petitto, C., Giordano, G., Fajula, F., Moreau, C.: "Influence of the source of sulphur on the hydroconversion of 1-methylnaphthalene over a Pt-Pd/USY catalyst", Catalysis Communication, 2002, 3, 15-18.
- [24.] Cosyns, J., Frank, J.P., Gil, J.M., Acad. Sci., 1979, 288, 25.

Szaklektor: Dr. Varga Zoltán