

**SZERVES NITROGÉNVEGYÜLETEK KATALITIKUS HIDRODENITROGÉNEZÉSE
(HDN) HORDOZÓS NIKKEL-FOSZFID KATALIZÁTOROKON**

Doktori (Ph.D.) értekezés

Badari Andrea Cecília

Témavezető: Dr. Lónyi Ferenc

Magyar Tudományos Akadémia
Természettudományi Kutatóközpont
Anyag- és Környezetkémiai Intézet
Környezetkémiai Kutatócsoport

Környezettudományi Doktori Iskola
Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar
2015

BEVEZETÉS.....	3
CÉLKITŰZÉSEK.....	5
IRODALMI ÁTTEKINTÉS	6
1.1. A BIOMASSZA ENERGETIKAI CÉLÚ FELHASZNÁLÁSA	6
1.2. KŐOLAJIPARI HETEROATOM-MENTESÍTÉS.....	8
1.2.1. A HDN, HDS reakciókban alkalmazott, hagyományos katalizátorok	9
1.2.2. Új típusú, átmenetifém-foszfid katalizátorok.....	11
1.3. A HDN REAKCIÓK MECHANIZMUSA	15
1.3.1. Alifás aminok HDN reakciója	16
1.3.2. Alifás nitrilek hidrogénezése	20
KÍSÉRLETI RÉSZ	22
2.1. FELHASZNÁLT ANYAGOK	22
2.2. KATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSA.....	23
2.2.1. Katalizátorhordozók.....	23
2.2.2. Oxidhordozós Ni ₂ P katalizátorok előállítása	24
2.2.3. Laponit hordozós Ni ₂ P katalizátorok előállítása	25
2.2.4. Szilikagél hordozós Ni referencia katalizátor előállítása	25
2.3. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK.....	26
2.3.1. Hőmérséklet-programozott redukciós (H ₂ -TPR) vizsgálatok	26
2.3.2. Röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatok	27
2.3.3. Kémiai analízis	27
2.3.4. Transzmissziós elektronmikroszkópiai (TEM) vizsgálatok.....	27
2.3.5. Fajlagos felület meghatározása	28
2.3.6. Hőmérséklet-programozott deszorpciós (H ₂ -TPD) kísérletek	28
2.3.7. Infravörös spektroszkópiai vizsgálatok.....	29
2.4. KATALITIKUS MÉRÉSEK	30
EREDMÉNYEK.....	32
3.1. KALCINÁLT KATALIZÁTOR PREKURZOROK VIZSGÁLATA H ₂ -TPR ÉS <i>IN SITU</i> XRD MÓDSZERREL	32
3.2. A KATALIZÁTOROK KÉMIAI ÖSSZETÉTELE	36
3.3. A HORDOZÓS Ni ÉS Ni ₂ P KATALIZÁTOROK FIZIKAI-KÉMIAI TULAJDONSÁGAI.....	36
3.4. DRIFT SPEKTROSKÓPOS VIZSGÁLATOK.....	42
3.4.1. Az adszorbeált CO DRIFT spektruma.....	42
3.4.2. Katalizátorok DRIFT spektruma.....	44
3.5. KATALITIKUS EREDMÉNYEK.....	47

3.5.1. Propil-amin katalitikus hidrokonzverziója.....	47
3.5.2. Propionitril katalitikus hidrokonzverziója	53
3.6. <i>OPERANDO</i> DRIFT SPEKTROSKÓPOS VIZSGÁLATOK	55
3.6.1. A propil-amin HDN reakciója	55
3.6.2. A propionitril HDN reakciója	61
KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE	66
4.1. A KATALIZÁTOROK TOPOLOGIÁJA	66
4.2. PROPIL-AMIN HIDROKONVERZIÓ	70
4.3. PROPIONITRIL HIDROKONVERZIÓ.....	76
ÖSSZEFOGLALÁS	80
SUMMARY	84
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	88
IRODALOM.....	89

BEVEZETÉS

Az egyre szűkülő természeti erőforrások és az emberiség növekvő energiaigénye miatt jelentős erőfeszítéseket tesznek világszerte azért, hogy növeljék a megújuló energia részarányát a világ energiafelhasználásán belül. A 2009/28/EK irányelv szerint az Európai Unióban 2020-ig a megújuló energiafelhasználás arányát 20 %-ra kell emelni. Ezen belül Magyarország 13 %-ot vállalt. A megújuló energiaforrások közül mind az Unió tagállamaiban, mind Magyarországon a biomassza felhasználása a legjelentősebb. A növények növekvő energetikai célú termesztése és felhasználása jelentős területeket von el az élelmiszer- és gabonatermelés elől, így nagymértékben kihat az élelmiszer árak növekedésére. Ezért egyre inkább a szerves hulladékok és melléktermékek energetikai célú átalakítása kerül a figyelem középpontjába, nevezetesen a mezőgazdaság, az erdőgazdálkodás, az élelmiszeripar és az állati feldolgozóipar hulladékainak feldolgozása [1-4]. A bőségesen rendelkezésre álló lignocellulóz tartalmú hulladék anyagok mellett az állati melléktermékek, mint a hús- és csontliszt (angolul meat and bone meal, MBM) szintén jelentős biomasszaforrást képviselnek. 2010-ben az EU 27 tagállamában a vágóhídi hulladék mennyisége elérte a 20 millió tonnát, amelyből Magyarország részesedése 300 ezer tonna volt. Korábban a hús- és csontlisztet állati tápszerekbe keverték, azonban a szarvasmarhák szivacsos agyvelőgyulladását (BSE-járványt) okozó, állati eredetű hulladékok ilyen jellegű hasznosítását 2001-től az Európai Unióban betiltották. A veszélyes anyagnak minősülő, vágóhídi hulladékok ártalmatlanítására biológiai szempontból biztonságos megoldás, ha megfelelő hőkezelést követően deponálják, vagy energetikai hasznosítás céljából szénnel keverve elégetik. Az utóbbi ártalmatlanítási technológiának azonban súlyos környezeti hatásai lehetnek, ugyanis az égetés során szálló hamu és más veszélyes szennyező anyagok (furánok, dioxinok, nitrogén-oxidok) kerülnek a levegőbe [5].

A cseppfolyós szénhidrogén üzemanyagok előállítása gazdaságos és fenntartható módon, biomasszából kiindulva igazi kihívást jelent a kutatás, a fejlesztés és a mérnöki tudományok számára egyaránt. A biomassza-átalakítás egyik legelőnyösebb módja a pirolízis, amellyel értékes, széntartalmú szilárd anyag és éghető gáz, ún. pirolízisgáz állítható elő. A pirolízisgáz általában több mint 60 tömeg%-ban szerves vegyületeket tartalmaz, amelyeket kondenzálva cseppfolyós termékek, ún. bio-olajok állíthatók elő. A bio-olajok összetétele nagymértékben függ a biomassza eredetétől. A növényi eredetű biomasszából származó olaj nagy mennyiségben (rendszerint 40 tömeg% felett) oxigéntartalmú szerves vegyületeket, ún. oxigénátokat tartalmaz

[3, 4]. Az állati melléktermék eredetű pirolízisolajok jelentős mennyiségben N-tartalmú (~10 tömeg% N), kisebb mennyiségben O-tartalmú szerves vegyületekből (~5 tömeg% O) állnak [1, 2]. Nagy heteroatom tartalmuk és egyéb, ebből következő tulajdonságaik (kémiai instabilitás, alacsony fűtőérték, stb.) miatt a bio-olajok közvetlenül nem hasznosíthatók üzemanyagként. Különösen igaz ez az állati melléktermékekből származó bio-olajra, melyből égetéskor környezetre veszélyes nitrogén-oxidok keletkeznek. Elengedhetetlen a pirolízisolajok N heteroatom-tartalmának eltávolítása ahhoz, hogy a környezet szempontjából elfogadható cseppfolyós energiahordozót állítsunk elő.

A petrokémiai iparban a kőolaj alapanyagok heteroatom-koncentrációját (S, N és O) katalitikus, finomító hidrogénezési eljárásokkal általában ppm nagyságrendig tudják csökkenteni [6-8]. A növényi eredetű pirolízisolaj oxigén atomjának eltávolítása hidroxidoxigénezéssel (HDO) irracionális elképzelésnek tűnik az olaj nagy oxigéntartalma, s így a folyamat igen jelentős hidrogén igénye miatt. Az elfogyasztott hidrogén nagy része értéktelen víz formájában, míg kisebb hányada az értékes szénhidrogén elegyében jelenik meg. Az állati eredetű bio-olajok hidrogenitrogénezése (HDN) azonban gazdaságos lehet, mivel a hidrogénezési folyamatban végtermékként szénhidrogén elegy és értékes ammónia keletkezik. Az előbbi bioüzemanyagként, míg utóbbi N-műtrágya előállítására hasznosítható (ld. www.3ragrocarbon.com). Mindazonáltal ismereteink szerint még nem próbálták a hús- és csontliszt pirolízisével előállított bio-olaj nitrogéntartalmát katalitikus hidrogénezéssel eltávolítani, és az ilyen jövőbeli technológia tudományos háttere is teljesen hiányzik.

Jelen dolgozatban azokat az eredményeket foglaljuk össze, melyek, elsősorban modellvegyületek alkalmazásával, a nagy N-tartalmú bio-olajok hidrogenitrogénezésének tudományos megalapozására vonatkoznak.

CÉLKITÚZÉSEK

Annak ellenére, hogy a kőolajiparban léteznek finomító, katalitikus eljárások különböző nyersanyagok heteroatom-tartalmának eltávolítására, ezek a megoldások nem feltétlenül alkalmasak az állati eredetű biomassza, elsősorban a hús- és csontliszt pirolíziséből származó, nagy nitrogéntartalmú (8-12 % N) bio-olaj hidrogenitrogénezésére. Ennek egyik oka az, hogy az ásványolaj és a biomassza eredetű olaj heteroatom összetétele különböző. Az olajipari alapanyagok rendszerint 1 tömeg% alatti N tartalom (<2000 ppm) mellett 1-3,5 tömeg% S heteroatomot tartalmaznak. Ezzel ellentétben a csontlisztből származó pirolízisolajban ~10 tömeg% N és ~5 tömeg% O tartalom mellett S atom gyakorlatilag nem fordul elő. A másik felmerülő probléma, hogy a két különböző eredetű alapanyagra más nitrogénvegyületek jellemzőek. A kőolajipari nyersolajokban főleg aromás heterociklusos vegyületek (például kinolin) fordulnak elő [6, 9-17], míg a bio-olajokban főleg alifás és kisebb részt gyűrűs nitrogénvegyületek (nitrilek, aminok, amidok) vannak kevés aromás vegyület mellett [1, 2]. A petrokémiai iparban a hidrogénezés célja a kén és a nitrogén heteroatom egyidejű eltávolítása hidrogénező kén- és nitrogénmentesítéssel (HDS/HDN). A bio-olajok azonban ként nem tartalmaznak, és a hidrogenitrogénezést hidrogénező oxigénmentesítés (HDO) mellett kell végezni. Ebből következik, hogy a petrokémiai alapanyagok HDS/HDN reakcióinak tudományos háttere közvetlenül nem alkalmazható a bio-olajok hidrogénező nitrogénmentesítésére.

Kísérleti munkánk során az állati eredetű biomasszából származó pirolízisolajra jellemző modellvegyületek katalitikus HDN reakcióját vizsgáltuk a reakció mechanizmusának mélyebb megértése céljából. A kísérletekhez propil-amin és propionitril modellvegyületet használtunk. Hordozós Ni_2P katalizátorokat állítottunk elő, és összefüggéseket kerestünk a katalizátorok előállításának körülményei, fizikai-kémiai tulajdonságaik, valamint a hidrogénező nitrogénmentesítési reakciókban mutatott aktivitásuk és szelektivitásuk között. Részletesen vizsgáltuk a kísérlet körülményeinek (nyomás, hőmérséklet, folyadékterhelés, H_2 /reaktáns arány) katalitikus tulajdonságokra gyakorolt hatását. A reakció során, a katalizátor felületén kialakuló, aktív és inaktív felületi képződmények azonosításához, illetve a lehetséges reakcióutak feltárásához *in situ*, adott esetben, reakciókörülmények között, *operando* infravörös spektroszkópos vizsgálatokat végeztünk. A vizsgálatok során a katalitikus mechanizmus jobb

megértését és végső soron a reakcióban hatékonyabb katalizátor kifejlesztésének megalapozását tűztük ki célul.

IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1.1. A BIOMASSZA ENERGETIKAI CÉLÚ FELHASZNÁLÁSA

Becslések szerint a rendelkezésre álló kőolajtartalék a jelenlegi fogyasztás üteme mellett kevesebb, mint 50 évig elegendő. A kőolaj árának drámai emelkedése, a környezeti hatások – elsősorban az üvegházhatást okozó gázok kibocsátása – miatti aggodalmak, valamint az egészségügyi és az energiaellátás biztonságát szem előtt tartó megfontolások arra irányítják a kutatás figyelmét, hogy törekedve a fenntarthatóságra alternatív energiaforrásokkal helyettesítsék a kimerülő fosszilis energiaforrásokat. Megújuló energiaforrásokkal főleg hő- és villamos energiát termelhetünk, de az üzemanyagként való felhasználásban is egyre nő a jelentőségük [18]. Az energiafelhasználás kritikus szempontjai az energia szállítása és tárolása, valamint az, hogy az erőművek képesek legyenek a lakossági energiafogyasztás nagymértékű ingadozásaira gyorsan reagálni. Jelenleg az energia főleg mechanikai energia formájában tárolható, de az ilyen tárolási megoldások hatékonysága korlátozott (<40%) [19]. A szén, a kőolaj és a földgáz után a világ negyedik legelterjedtebb energiaforrása a biomassa. A bányászható energiahordozókkal szemben a biomassa energetikai hasznosításának előnye, hogy az égetésével keletkező CO₂ a vegetációs körforgás során újra szerves anyagként jelenik meg, s így nem járul hozzá a levegő szén-dioxid tartalmának további növekedéséhez [20]. A többi alternatív energiával (nap, szél, árapály, víz, stb.) szembeni előnye pedig abban mutatkozik meg, hogy cseppfolyós üzemanyag előállítására is alkalmas szénforrás, míg az előbbieket közvetlenül, csak a keletkezésükkel egy időben felhasználható elektromos energiává alakíthatók.

Biomasszának nevezünk az életfolyamatok révén képződött, eleven és holt szerves anyagot, a különféle biotechnológiai termékeket, valamint a transzformálók (ember, állat, feldolgozóipar, stb.) biológiai eredetű termékeit, melléktermékeit és hulladékait [21]. A termelési-felhasználási láncban elfoglalt helye alapján elsődleges biomasszának tekintjük a természetes és termesztett vagy telepített növényvegetációt (szántóföldi növények, erdő, rét, legelő, kertészeti és vízben élő növények), míg másodlagosnak az állatvilágot, mely magában foglalja a gazdasági haszonállatok összességét, továbbá az állattenyésztés fő- és melléktermékeit,

hulladékait is. A biológiai eredetű anyagokat felhasználó iparágak termékei, melléktermékei, hulladékai és az emberi települések szerves eredetű hulladékai a harmadlagos biomasszák csoportjába sorolhatók. A biomassza megfelelő kezelés esetén megújuló, primer energiaforrásnak tekinthető, mivel rövid életciklusban, általában 1 éven belül újratermelődik. Becslések szerint Földünk biomassza-termelése évente 165 milliárd tonna, melynek energiatartalma 1500-3000 EJ/év [20]. A közlekedésben és az iparban felhasznált, fosszilis energiahordozóknak ez a mennyiség többszöröse, energiatartalma pedig tízszerese a világ jelenlegi energiaigényének. Jelenleg a biomasszának alig 1%-a hasznosul energiatermelésre, és további 1%-a élelmezési célokra. Magyarországon az energetikai célra hasznosítható biomassza elsősorban mezőgazdasági melléktermék. Az energetikai célokra termesztett, mezőgazdasági termékek, mint a gabonafélék, melyek a bioetanol előállításának lehetnek alapanyagai, vagy a biodízel-termelés alapját jelentő olajos növények (repce, napraforgó) vagy az energiafű, csak másodsorban jöhetnek szóba.

A biomassza energetikai célú hasznosításának három nagy területe a közvetlen hőhasznosítás, folyékony energiahordozókká alakítás és biogáz-előállítás [22]. A különféle biomasszák diverzitását és szezonális jellegét figyelembe véve, összegyűjtésük és elszállításuk egy központi feldolgozó üzembe költséges megoldás lenne, ezért a kívánt terméké alakításuk a gazdaságosság érdekében a keletkezés helyén célszerű [5]. Az energetikai célú hasznosítás technológiai lehetőségei közül jelentős a termokémiai, biokémiai (aerob és anaerob fermentáció, enzimes hidrolízis) és a kémiai (katalitikus) átalakítás. A termokémiai eljárások körébe tartozik a biomassza közvetlen égetése, az elgázosítás és a pirolízis. Az elgázosítást magas hőmérsékleten (800-1000°C) végzik vízgőz és/vagy oxigén jelenlétében, míg a pirolízis alacsonyabb hőmérsékleten (400-500°C), oxigénszegény környezetben megy végbe. Az elgázosítás során keletkező, CO-ban és H₂-ben dús gázkeverékkel turbinák és motorok üzemeltethetők, amely üzem során a biomassza kémiai energiája mechanikai/elektromos energiává alakul. A CO/H₂ keverékből katalitikus víz-gáz reakcióval vagy Fisher-Tropsch szintézissel több hidrogént, illetve értékes, folyékony szénhidrogén üzemanyagot nyerhetünk. A pirolíziseljárás egyik előnye, hogy főleg szerves folyadékterméket (70-80%), ún. pirolízisolajat eredményez, ami a szétszórtan telepített pirolízis üzemekből könnyebben összegyűjthető és szállítható, mint a gáznemű termékek.

A pirolízissel kapott bio-olaj termék energiasűrűsége lényegesen nagyobb, mint az alapanyagként használt biomasszáé, azonban kedvezőtlen fizikai-kémiai tulajdonságai jelentősen

korlátozzák közvetlen felhasználását. Ezen olajok ugyanis poláris, viszkózus, korrozív folyadékok, melyek szénhidrogénekkel rosszul elegyednek és kémiaiilag instabilisak, ezért finomítás nélküli felhasználásuk üzemanyagként vagy üzemanyag adalékként nem lehetséges. A nyers bio-olajok átalakítására főleg olyan katalitikus eljárások kínálóznak, mint a vízgőzös reformálás, hidrogénező finomítás (heteroatom eltávolítás), krakkolás, dekarboxilezés/oligomerizáció és az észterezés.

1.2. KŐOLAJIPARI HETEROATOM-MENTESÍTÉS

A kén- és nitrogéntartalmú üzemanyagok elégeésekor keletkező kén-oxidok és nitrogén-oxidok savas esők és szmog kialakulásához vezethetnek. Az egyre szigorodó környezeti előírások, a tisztább környezetre való igény és a rendelkezésre álló, gyengébb minőségű alapanyagok (általában 1,5 tömeg% S atomot tartalmazó nyersolajok) miatt világszerte jelentős erőfeszítéseket tesznek azért, hogy új technológiákat fejlesszenek olyan tiszta üzemanyagok előállítására, melyek felhasználásának környezetkárosító hatása minimális [11]. A heteroatomok eltávolítása a káros környezeti hatások csökkentése mellett más szempontból is fontos. Az olajfrakciókban lévő kén- és nitrogénvegyületek rontják az olajtermékek minőségét és stabilitását. A N-tartalmú heterociklusos vegyületek, főként a kevésbé bázikus anyagok (pirrol és indol származékok), melyek a középpárlatokban (kereskedelmi gázolajokban, háztartási fűtőolajokban) dúsulnak fel, csökkentik a termékek tárolási stabilitását, ami főként színük változásában és üledékek kiválásában jelentkezik [23]. A bázikus N-tartalmú vegyületek erős katalizátormérgek a kőolaj-feldolgozás során alkalmazott savas jellegű katalizátorokra nézve. A már említett, káros jelenségeken felül az üzemanyag kénvegyületei a gépjárművek kipufogó katalizátorát is mérgezik. A gépjárművek által kibocsátott kén- és nitrogénvegyületek korrozív hatást fejtenek ki a környezetben [24].

Az üzemanyagok megengedett, maximális kéntartalmát 2011 elején az Európai Unióban 10 ppm-re korlátozták, ami nagy kihívás elé állítja a kőolajipart. Ugyanakkor jelenleg nincs olyan szabályozás, mely a középpárlatok maximális nitrogén tartalmát előírná [23]. Sok szakember szerint viszont a jövőben a nitrogéntartalmat 100 ppm alá kellene csökkenteni, mely biztosítaná az olajok megfelelő minőségét.

Az említett nehézségek kiküszöbölésére és az egyre szigorodó környezetvédelmi előírások miatt a kőolajiparban széles körben alkalmaznak katalitikus hidrogénező finomítási eljárásokat a

N, S heteroatomok és az egyéb olajszennyező komponensek eltávolítására. Az atmoszférius desztilláció során nyert, kisebb molekulatömegű komponenseket tartalmazó, könnyű- és közepes párlatokat (nyersbenzin, kerozin, gázolaj) zömmel S-, N-, O-tartalmú vegyületek és policiklusos aromás szénhidrogének (PAH) szennyezik [25]. A magasabb forráspontú kőolajfrakciókban (vákuumgázolajok, atmoszférius és vákuum maradékok) magasabb a heteroatom tartalmú szennyező komponensek és a poliaromás szénhidrogének koncentrációja. Ezekben a frakciókban fémtartalmú komplex vegyületek (elsősorban V és Ni) és aszfaltének is előfordulnak. A kőolaj szerves kéntartalmát főleg merkaptánok, szulfidok, diszulfidok és tiofének [20], míg szerves nitrogéntartalmát az erős bázis piridin- és a kevésbé bázikus pirrolszármazékok adják [26].

A rendszerint 300-400°C hőmérsékleten, 10-70 bar hidrogénnyomáson végzett hidrogénező finomítás során a betáplált anyag minőségétől függően számos reakció játszódhat le egy időben, így például a hidrogénező kéntelenítés (HDS), nitrogénmentesítés (HDN), oxigénmentesítés (HDO), fémmmentesítés (HDM) és aromástartalom-csökkentés (HDA) [20, 26]. A lejátszódó folyamatokban a telítetlen vegyületek hidrogéneződnek, majd hidrogenolízissel a C-S, C-N, illetve C-O kötések felszakadnak és a telített szénhidrogének mellett H_2S , NH_3 , illetve H_2O keletkezik.

A szimultán hidrogénezési reakciók közül a hidrodenitrogénezés meghatározó szerepet tölt be. Ez annak tulajdonítható, hogy a bázikus N-tartalmú vegyületek lényegesen erősebben kötődnek a katalizátor Brönsted-savas helyeihez, mint az egyéb S- és O-tartalmú aromás és más telítetlen vegyületek, s így mérgezzhetik a katalizátorok aktív helyeit, nagymértékben gátolva a HDS és az egyéb hidrogénezési reakciókat. Ezen felül a heterociklusos vegyületek nitrogénmentesítése rendszerint költségesebb, mint a kőolajok kéntelenítése, mert a nitrogénkilépés a heterociklusok és a környező telítetlen gyűrűik teljes hidrogénezése után játszódik le. Ez azért lényeges, mert a hidrogénező eljárások meghatározó költségét is a hidrogén jelenti. A modern finomítókban a krakkolás, illetve reformálás során képződő hidrogént hasznosítják erre a célra.

1.2.1. A HDN, HDS reakciókban alkalmazott, hagyományos katalizátorok

A hidrogénező finomításra használt katalizátorok számos reakciót gyorsítanak, így képesek eltávolítani a nem kívánt heteroatomokat (N, S, O), segítik a nehezebb komponensek átalakulását kisebb molekulásúlyú termékekké, katalizálják a telítetlen krakk termékek

hidrogénezését, ezáltal növelik a termék H/C molarányát és csökkentik a kokszképződést [24]. A hidrogénező heteroatom-mentesítés közben az alapanyag forrási tartománya is változik a szennyező komponenst tartalmazó molekulák könnyebb termékekké alakulása révén. Ezen kívül az alkalmazott körülményektől függően az olaj enyhe hidrokrakkolódása is lejátszódhat a hidrogénezés során.

A korábbi évtizedekben a kőolajipari alapanyagok hidrogénező kéntelenítéséhez és nitrogénmentesítéséhez átmenetifém-szulfid, főleg kobalt-molibdén-szulfid katalizátorokat használtak [20, 27]. Ezek a katalizátorok csak kén tartalmú reaktáns betáplálása mellett őrzik meg aktivitásukat. Az aktivitást az alkalmazott hordozó minősége is nagymértékben befolyásolja, mivel az aktív fázis és a hordozó közötti kölcsönhatás a szulfid fázis morfológiáját, diszperzitását, mobilitását és stabilitását egyaránt meghatározza. A leginkább használt hordozó a γ - Al_2O_3 , melynek tulajdonságai a hordozó és az aktív fázis közötti gyenge kölcsönhatás következtében igen kedvezőek. Jelenlegi tudásunk szerint a kobalt-molibdén rendszer aktív összetevője a γ - Al_2O_3 -hordozó felületén vékonyan elosztatott, részben kobalt ionokkal helyettesített MoS_2 fázis. Az utóbbi időben más átmenetifém-szulfidok is előtérbe kerültek, mint például a γ - Al_2O_3 -hordozós nikkel-molibdén- és nikkel-volfrám-szulfid. A VIII. mellékcsoport átmenetifémekkel szintetizált szulfid típusú katalizátorok, különösen a RuS_2 , szintén aktívak a HDS reakcióban [28].

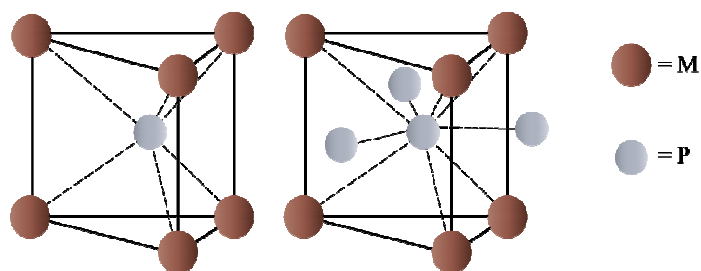
A hagyományos szulfid katalizátorok aktivitásának és szelektivitásának további javítására számos módszert kipróbáltak. Bízató eredményeket értek el, amikor a katalizátorokat különböző adalékanyagokkal módosították (P, F, B), vagy az általánosan használt γ - Al_2O_3 -ot más, savasabb (pl. aluminoszilikátra, zeolitra) vagy semleges hordozóra (pl. aktív szénre) cserélték. A szintetikus, mezopórusos hordozók, mint a szilícium-dioxid alapú, hexagonális csatornákból felépülő, egységes pórusmérettel jellemezhető MCM-41 és SBA-15 anyagok, potenciális jelöltek a nagy diszperzitású, aktív fázis kialakítására. Az alumínium-oxidtól eltérő oxidok, mint a TiO_2 vagy a ZrO_2 alkalmazása szintén kedvező eredményeket hozott [29]. Az Al-Ti oxid hordozós Mo- vagy W-alapú katalizátorokkal szintén nagyobb aktivitást értek el, mint a megfelelő alumínium-oxid hordozós katalizátorral.

1.2.2. Új típusú, átmenetifém-foszfid katalizátorok

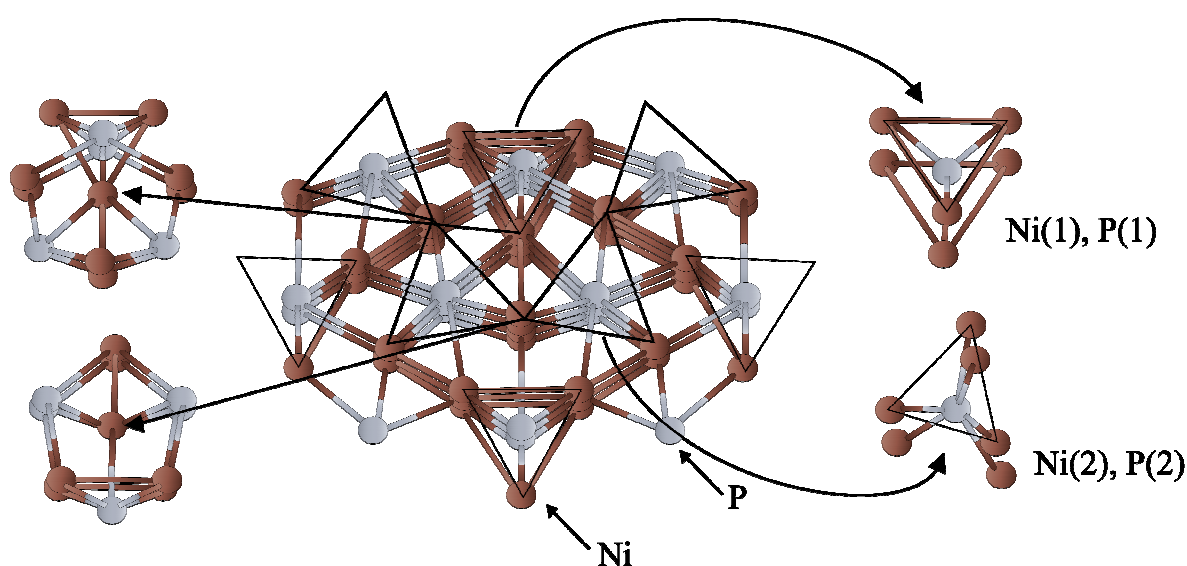
A katalizátorgyártókat nagy kihívás elé állítja olyan speciális katalizátorok kifejlesztése, melyek egyaránt alkalmasak az ultra alacsony kéntartalmú gázolajok előállítására és a nehezebb alapanyagok hidrogénező finomítására is. Az elmúlt évek szigorodó előírásai is a hidrogénező katalizátorok hatékonyságának javítását követelik meg. Ezért jelenleg a nagy aktivitású és szelektivitású HDS és HDN katalizátorok fejlesztése a legfontosabb feladat, amivel az olajiparnak szembe kell néznie.

Bár jelentős előrelépések történtek a hagyományos szulfidkatalizátorok katalitikus tulajdonságainak javításában, az aktív fázis alig változott az elmúlt évtizedek során [30]. Elsősorban a katalizátor hordozójának vagy előállítási módjának változtatásával, illetve adalékok és promótorok alkalmazásával értek el észrevehető javulást a katalizátorok működésében. Egy másik, kínálkozó, előnyös megoldás hagyományostól eltérő aktív fázist tartalmazó, új generációs katalizátorok kifejlesztése lehet. Számos tanulmány született, amelyben különféle átmenetifém-karbidok, -nitridek, -boridok, -oxinitridek, -oxikarbidok és -foszfidok katalitikus tulajdonságait tárgyalták [31-35]. Mivel a kéntartalom mély eltávolítása – a nitrogén vegyületek HDS reakciót erősen gátló hatása miatt – megkívánja a nitrogén eltávolítását is, az új típusú katalizátorok HDN aktivitása kulcsfontosságúvá vált. Az a megfigyelés, miszerint a hagyományos MoS_2 alapú katalizátorok HDN aktivitása foszfor adalékolásával promoveálható, fokozott érdeklődést váltott ki az átmenetifém-foszfidok iránt [36]. Különösen az olyan átmenetifém-foszfidok mutattak jelentős HDN aktivitást, mint a Ni_2P , MoP , CoP és WP . A vascsoport elemeinek foszfidjai közül a HDS és HDN reakcióban is a legaktívabb katalizátornak bizonyult a Ni_2P , míg a Fe_2P , CoP és Co_2P elsősorban a HDS reakcióban mutatott jelentős aktivitást. Oyama és munkatársai [7] vizsgálták a dibenzotiofén HDS reakcióját különböző foszfid katalizátorokon. A következő aktivitási sorrendet találták: $\text{Fe}_2\text{P} < \text{CoP} < \text{MoP} < \text{WP} < \text{Ni}_2\text{P}$. Ezek a foszfidok a hagyományos $\text{Co-Mo-S/Al}_2\text{O}_3$ katalizátoroknál is hatékonyabbak voltak az olyan hidrodesszulfurálásnak ellenálló vegyületek S tartalmának eltávolításában, mint a 4-metil-dibenzotiofén és a 4,6-dimetil-dibenzotiofén. Napjainkban a Ni_2P -ot a nagy aktivitású hidrogénező katalizátorok ígéretes, új generációjaként tartják számon. Azonban ezeket az új típusú katalizátorokat még fejlesztik az ipari alkalmazáshoz.

Foszfidoknak nevezzük a foszfor fémekkel és félfémekkel képzett, stabilis, biner vegyületeit [37]. Ezen vegyületekben alkáli- és alkáliföldfémekhez ionos kötéssel, átmeneti fémekhez fémes vagy kovalens kötéssel, valamint a főcsoport elemeihez szintén kovalens kötéssel kapcsolódik a foszfor. A foszfidok változatos sztöchiometriai összetételben ismertek (M_xP_y , $x= 1-12$, $y= 1-26$). A nikkelnak 8 foszfidját ismerjük: Ni_3P , Ni_5P_2 , $Ni_{12}P_5$, Ni_2P , Ni_5P_4 , NiP , NiP_2 és NiP_3 . Összetételük szerint megkülönböztethetünk fémekben gazdag foszfidokat ($M/P > 1$), monofoszfidokat ($M/P = 1$), és foszforban gazdag foszfidokat ($M/P < 1$). A foszforban gazdag foszfidok alacsony forráspontúak, félvezető tulajdonságúak és kis termikus stabilitásúak. A fémekben gazdag foszfidok azonban a vegyületeknek egy olyan különleges csoportját alkotják, melyek a fémek és kerámiák előnyös tulajdonságait ötvözik. Hasonlóan a karbidokhoz, nitridekhez, boridokhoz, szilicidekhez, általában kemények és törékenyek, ugyanakkor nagy a hő- és elektromos vezetőképességük, termikus stabilitásuk és kémiai ellenálló képességük. A hasonló fizikai és kémiai tulajdonságok ellenére azonban a foszfidok kristályszerkezetükben eltérnek a többi, nem-oxid kerámiától [6]. A karbidok, illetve nitridek kristályszerkezetében a szén- és nitrogénatomok fématomok által határolt térben helyezkednek el. Azonban a foszfidokban a foszfor, az előbbieknél lényegesen nagyobb atomrádiusza miatt, az oktaédes elrendeződéshez szorosan illeszkedő fématomok által határolt térbe nem fér be. A foszfidokban a fématomok trigonális prizmát képeznek, melyben 6, 7, 8 vagy 9 fématom veszi körül a foszfor atomot (1. ábra). Prizmás szerkezetük a szulfidokéhoz hasonló azzal a különbséggel, hogy a foszfidok nem képeznek réteges struktúrát. Izotróp kristályaiknak köszönhetően a felületi fém atomok jobban hozzáférhetőek a reaktánsok számára [7]. A hexagonális szerkezetű Ni_2P elemi cellájában két fajta Ni és P hely található, ($Ni(1)$, $Ni(2)$ és $P(1)$, $P(2)$), melyek két különböző trigonális prizmát képeznek (2. ábra) [6]. Bár az elemi cellákban azonos számban található $Ni(1)$ és $Ni(2)$ atomok környezete eltérő. A $Ni(1)$ helynek 4 közeli P atom szomszédja, továbbá 8 távolabbi Ni atom szomszédja van. A $Ni(2)$ hely környezetében viszont 5 közeli P atom és 6 távolabbi Ni atom helyezkedik el.



1. ábra: Foszfidok trigonális prizma és tetrakaidekaéder szerkezete [6].



2. ábra: P (bal) és Ni (jobb) koordinációja a Ni_2P szerkezetben [6].

A fém-foszfid katalizátorok, illetve a nikkelfoszfid előállítására számos módszert kidolgoztak, ilyen pl. a nikkelfoszfát sók és a dihidrogénfoszfit hőmérséklet-programozott redukciója, a nikkeltiofoszfát és a dihipofoszfít bontása, valamint oxid prekursorok nem termikus, H_2 plazmában végzett redukálása [30]. Az előbbi szintézismódszerek közül a legegyszerűbben kivitelezhető és ezért leggyakrabban alkalmazott módszer a foszfátok hőmérséklet-programozott redukciója. A redukció során keletkező fém-foszfidok pirofóros anyagok, ezért az előállítás nélkülözhetetlen lépése a felület passziválása. A tipikus passziválási kezelés során a fém-foszfidot 0,5-1,0% O_2 /inert gáz keverékében tartjuk, mely enyhén oxidálja az aktív fázis felületét fém-foszfát szerű védőréteget képezve, s ezáltal megakadályozza a tömbi

fázis vízzel és oxigénnel végbemenő, nem kívánt, további, heves reakcióját. Mivel a foszfáttal borított felület katalitikusan inaktív, a hidrogénező reakció előtt a katalizátorokat megfelelő hőmérsékleten újra redukálni kell a passzíváló felületi réteg eltávolításához.

A nikkel-foszfid katalizátorok szintézisekor alkalmazott, kezdeti Ni/P arány a katalitikusan aktív fázis kialakulását tekintve alapvető fontosságú. Ennek oka az, hogy a foszfát prekursorból kialakuló aktív fázis foszfortartalma a redukció során keletkező, illékony PH_3 eltávozása és a foszfát egy részének hordozóhoz kötődése miatt lényegesen kisebb lehet, mint ami a kiindulási Ni/P arányból következne [7, 38].

Oyama és munkatársai [38] a Ni/P kezdeti molarány ($\text{Ni/P}=2/1, 1/1, 1/1,8, 1/2, 1/2,2, 1/3$), valamint a nikkel tartalom változtatásával állítottak elő SiO_2 hordozós nikkel-foszfid katalizátorokat. Az aktív fázist a nikkel-foszfát só hőmérséklet-programozott redukciójával állították elő. A bevitt P mennyiség változtatásakor megfigyelték, hogy nagy kezdeti Ni/P molaránynál ($\text{Ni/P} \geq 2$) a Ni_2P fázis mellett fém Ni és Ni_{12}P_5 fázis is megjelent a hordozón. A $\text{Ni/P}=1/1$ és az egynél kisebb kiindulási molarányoknál azonban csak Ni_2P aktív fázis keletkezett. Mintáik közül így a $\text{Ni/P}=1/2$ kezdeti molaránnyal készített $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$ katalizátor volt a legkedvezőbb az aktivitás és a stabilitás szempontjából a hidrogénező reakciókban. Ugyanakkor a túlságosan nagy kiindulási foszfortartalom ($\text{Ni/P} < 1/2$) előnytelennek bizonyult az aktív Ni_2P fázis blokkolódása miatt. Amikor a legkedvezőbb kezdeti Ni/P molarány megtartása mellett növelték a Ni-tartalmat, az eredményeik azt mutatták, hogy a nikkeltartalom nem befolyásolta jelentősen a keletkező nikkel-foszfid fázis krisztallitméretét. Nagyobb Ni_2P tartalomnál is (12 m/m% $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$) csak néhány nagyobb, agglomerálódott krisztallitot figyeltek meg a hordozó felületén [39].

Foszfát prekursorból kiindulva viszonylag magas, általában 600°C körüli hőmérséklet szükséges a Ni_2P fázis kialakulásához. A magasabb hőmérséklet a nagyobb krisztallitok és így a kisebb diszperzitás kialakulásának kedvez. Ahhoz, hogy növeljük a Ni_2P diszperzitását, hordozóként nagy fajlagos felületű anyagokat kell alkalmaznunk. Oyama és munkatársai [14] különböző fajlagos felületű SiO_2 hordozós Ni_2P katalizátorokat állítottak elő. A nagyobb fajlagos felületű szilícium-oxid hordozón kisebb Ni_2P krisztallitok alakultak ki, ami végeredményben nagyobb HDS aktivitást eredményezett. A nagyobb aktivitást a négyzetes piramis koordinációjú Ni(2) helyeknek tulajdonították, melyekből a nagyobb fajlagos felületű hordozón több alakult ki a tetraéderes koordinációjú Ni(1) helyek rovására [6, 14]. A szerzők szerint a Ni(2) helyek a

hidrogénező reakcióutat gyorsítják, míg a Ni(1) helyek a lassúbb, direkt deszulfurálásért felelősek [6, 14]. HDS reakcióban a használt katalizátorokon foszfoszulfid fázist is azonosítottak. Az eredmények arra utaltak, hogy a foszfoszulfid a HDS reakció aktív alakulata. A foszfoszulfid feltehetően a Ni(2) helyeken képződik [14].

A fajlagos felület mellett a hordozó kémiai tulajdonságai is jelentős mértékben befolyásolják a fém-foszfid fázis állapotát, s így a katalizátor HDS/HDN aktivitását. A szilícium-dioxidnál nagyobb fajlagos felületű aktív szén hordozón kisebb szemcseméretű átmenetifém-foszfid alakul ki. A Ni₂P prekursor redukálásakor az aktív szén hordozó kevesebb foszfort köt meg, és a HDS reakcióban kevesebb kén rakódik le a felületén, ezért a katalizátor a HDS/HDN reakcióban aktívabb, mint a Ni₂P/SiO₂ [40]. A ZSM-5 zeolit hordozón viszont Ni₃P a meghatározó fázis. A katalizátor kevésbé aktív, mint a hasonló fajlagos felületű, szilícium-dioxid hordozós katalizátor [41]. Fontos megjegyezni, hogy az átmenetifém-foszfidok szemcseméretét és ezért a katalitikus tulajdonságait az alkalmazott szintézismódszer is befolyásolja. Az utóbbi időben alacsony hőmérsékletű eljárásokat fejlesztettek ki. Szerkezet irányító templátot vagy kelátképző molekulát, például citromsavat használtak, hogy biztosítsák az átmenetifém-foszfid kis szemcseméretét és a nagy fajlagos felületet [6, 42-50]. A katalitikus aktivitás szempontjából célszerűtlen savas hordozót alkalmazni. Az aktív fém-foszfid fázis és a hordozó (pl. erősen Lewis-savas alumínium-oxid) között erős kölcsönhatás alakul ki, ami a fém-foszfid aktivitását tekintve kedvezőtlen [11, 15]. Az erősen Brönsted-savas anyagok, mint a H-USY vagy a H-ZSM-5 zeolit sem előnyös hordozók a szénhidrogén-termékek krakkolódása miatt [15, 51]. Az előbbi zeolitok bázikus fémkationnal végzett ioncseréje azonban jelentős mértékben csökkenti Brönsted-savasságukat, s így a krakkoló aktivitásuk minimális szintre szorítható anélkül, hogy a HDS/HDN aktivitásuk változna [15]. Az utóbbi években olyan, új típusú hordozók is előtérbe kerültek, mint a mezopórusos MCM-41, HMS és SBA-15 anyagok [30]. Ezek az anyagok szilícium-oxidból épülnek fel, inertek, nagy fajlagos felületűek, s emellett szabályos mezopórusos szerkezetűek, ezért a fém-foszfid katalizátorok potenciálisan előnyös hordozói lehetnek.

1.3. A HDN REAKCIÓK MECHANIZMUSA

Számos tanulmány foglalkozik az átmenetifém-foszfid katalizátorokon, főleg a nikkel-foszfidokon lejátszódó HDN reakciók mechanizmusával [52]. Mivel a nyersolajok főleg aromás heterociklusos vegyületeket, például kinolint tartalmaznak, reakciómechanizmust főleg

ezen molekulák HDN reakciójára javasoltak. A mechanizmus alapvetően ugyanaz, mint amit a hagyományos HDS/HDN katalizátorok hatásmechanizmusáról gondolnak. Az aromás nitrogén tartalmú heterogyűrű hidrogéneződik (i lépés) mielőtt az egyik C-N kötés hidrogenolízise lejátszódna (ii lépés), majd a szomszédos, aromás gyűrű is telítődik (iii lépés) és a nitrogén NH_3 formájában távozik (iv lépés) [6, 7]. A reakciósebesség meghatározó lépése általában a telített gyűrű C-N kötésének hidrogenolízise. A C-N kötés felszakadásának legvalószínűbb kezdeti lépése Ni_2P katalizátoron a heterociklus aktiválása α pozícióban [6, 7, 53], amit később E_2 elimináció vagy $\text{S}_{\text{N}}2$ nukleofil szubsztitúció követhet. Az utóbbi $\text{S}_{\text{N}}2$ mechanizmus akkor lehetséges, ha a heterogyűrű N atomja elleni támadás sztérikusan nem gátolt [6, 7, 53]. A feltételezések szerint N atom eltávolítása csak telített szénhidrogénből lehetséges [52], ezért először a szomszédos aromás gyűrűnek kell hidrogéneződnie (iii lépés). A HDN reakció utolsó lépésében (iv lépés) az előzőleg keletkezett alifás aminből a nitrogén NH_3 formájában távozik. Mivel az állati eredetű pirolízisolajok az alifás nitrilek mellett jelentős mennyiségű alifás aminet tartalmaznak, a jelen munka szempontjából ezen utolsó reakciólépés feltételezett mechanizmusáról szóló ismereteinket foglaljuk össze az alábbiakban részletesebben.

1.3.1. Alifás aminok HDN reakciója

Az alifás aminok denitrogénezésére a legelterjedtebben elfogadott mechanizmus a Hoffmann-féle lebontás, de emellett egyéb elképzelések is léteznek, úgy mint a nukleofil szubsztitúció ($\text{S}_{\text{N}}1$, $\text{S}_{\text{N}}2$), az elimináció (E_1 , E_2), a C-N oxidatív addíció és a metallaciklusos vagy a fém-alkil vegyületek képződésén keresztül vezető reakcióút [54]. Az utóbbi, fém centrumot magában foglaló mechanizmusokhoz (C-N oxidatív addíció, metallaciklus és fém-alkil képződés) a N melletti α -C aktiválása szükséges. Az ilyen mechanizmusok elsősorban fémkatalizátorokon (Rh, Pd, Ru) lejátszódó reakciókra jellemzőek, míg fém-foszfidokon és fém-szulfidokon végbemenő reakciókra nem.

Az E_1 , E_2 , $\text{S}_{\text{N}}1$ és $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciókat egy Brönsted-sav hely protonja iniciálja. A kialakult karbokation reagál egy bázissal (B^-), mely lehet SH^- , S^{2-} vagy amin. Cattenot és munkatársai [55, 56] nemesfém-szulfid és MoS_2 katalizátorokon tanulmányozták néhány amin HDN reakcióját. A reaktivitásbeli különbségeket az aminok α - és β -helyzetű C atomjához kapcsolódó hidrogének számának függvényében vizsgálták. Megfigyeléseik alapján elmondható, hogy bár különböző mértékben, de átalakulás E_1 és E_2 , valamint $\text{S}_{\text{N}}1$ és $\text{S}_{\text{N}}2$ mechanizmus szerint egyaránt

lejátszódhat. Oyama és munkatársai [26, 54] hasonló megállapításra jutottak különböző fém-karbid, -foszfid és -szulfid katalizátorokkal végzett kísérleteik alapján.

Alkil-aminok HDN reakciójának köztermékei dialkil-aminok, alkántiolok, míg termékei az alkántiolok HDS reakciójából származó alkének és alkánok (3. ábra) lehetnek [57]. A dialkil-aminok és alkántiolok szubsztitúciós reakciókban képződhetnek, melyek során az alkil-aminok NH_2 -csoportjához egy alkil-amin vagy H_2S kapcsolódik. Az alkének eliminációs reakciókban keletkezhetnek, ahol az alkil-aminból NH_3 vagy az alkántiolból H_2S távozik. Az alkánok hidrogenolízissel képződnek. A C-N vagy a C-S kötés felszakadását egyidejű hidrogéneződés kíséri. A dialkil-aminok, alkántiolok és alkének sav-bázis katalizátorokon, valamint fémes katalizátorokon keletkezhetnek, míg az alkánok csak fém által katalizált hidrogenolízis útján keletkezhetnek.

Az alkil-aminok eliminációs és szubsztitúciós reakcióiban az elképzelések szerint elsőként az aminocsoport egy protonnal vagy egy Lewis-savas hellyel reagál annak érdekében, hogy egy könnyebben távozó csoport képződjön. A következő lépésben összehangolt bimolekulás reakció játszódik le, mely lehet E_2 elimináció vagy $\text{S}_{\text{N}}2$ nukleofil szubsztitúció. Az E_2 és $\text{S}_{\text{N}}2$ reakcióutak során az amin protonálódik, ezáltal kvaterner ammónium-iont képez. Egy bázis vagy egy nukleofil támadásának következtében ammónia távozik a molekulából, és kialakul egy karbokation közbenső termék (3.A ábra). A nukleofil szubsztitúció ($\text{S}_{\text{N}}2$) során a nukleofil reagens (SH^-) koordinálódik az alkil-amin α -C atomjához, melynek eredményeként az ammónia mellett tiol képződik, ami később alkénné és alkánná alakul. A bimolekuláris elimináció (E_2) során a bázis kihalítja az alkil-amin β -helyzetű hidrogénatomját, aminek hatására az ammónia mellett alkén keletkezik.

A monomolekuláris reakcióutak ($\text{S}_{\text{N}}1$ és E_1) a bimolekulárisakhoz hasonlóan kvaterner ammónium-ion képződésével indulnak, majd a reakciósebesség-meghatározó lépésében ammónia kilépésével karbénium-ion képződik (3.B ábra). Ezt követően nukleofil szubsztitúció ($\text{S}_{\text{N}}1$) esetén a nukleofil csoport (pl. SH^- vagy egy másik alkil-amin) indít támadást a karbénium-ion ellen (az eredeti α -C-en), míg elimináció (E_1) során a nukleofil bázis az eredetileg β -helyzetű szénatomról elvon egy protont. A karbénium-ionból végül a bázis hatására alkántiol vagy dialkil-amin ($\text{S}_{\text{N}}1$), illetve alkén (E_1) egyaránt keletkezhet. Lényeges megjegyezni, hogy a karbokation képződése inkább a C-N kötés, mint a C-C kötés felszakadásához vezet, mivel a C-N kötés erőssége gyengébb (~10 kcal/mol értékkel) [26]. Fontos továbbá azt is megemlíteni, hogy az E_1 és $\text{S}_{\text{N}}1$

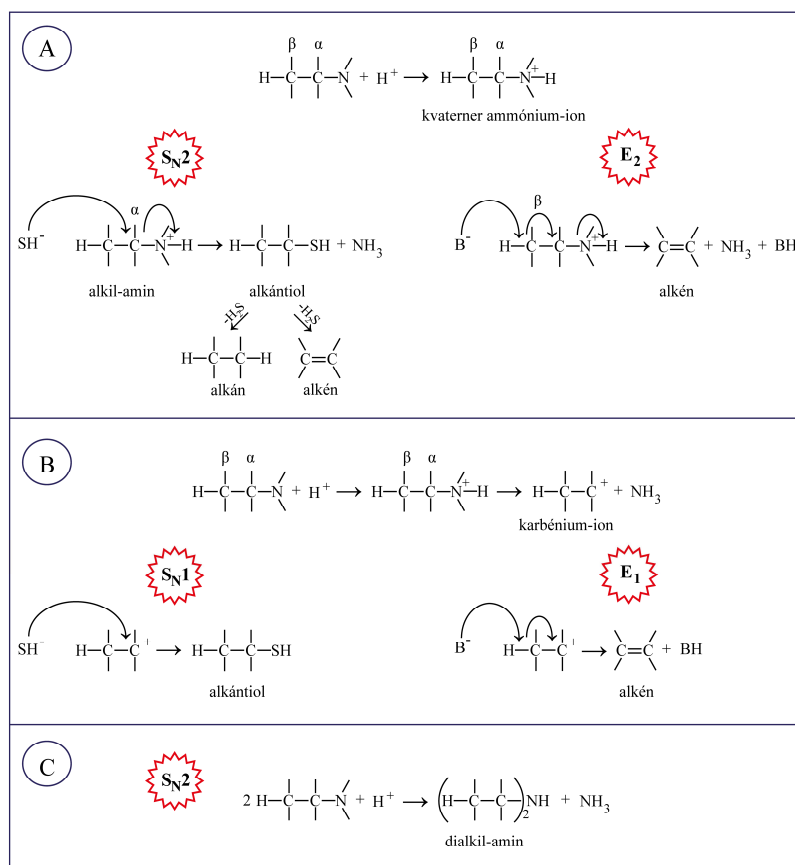
reakcióutak előfeltétele egy viszonylag stabilis karbénium-ion (benzil-, allil- vagy tercier trialkil-karbénium-ion) kialakulása [57]. A lineáris alkil-aminok nem reagálnak E_1 és S_N1 mechanizmus szerint, mivel instabilis, primer karbénium-iont képeznek.

Alkil-aminok szubsztitúciós és eliminációs reakcióját a savak és bázisok mellett fémek is katalizálják [57]. Egy sor fém által katalizált reakció lejátszódhat nukleofil szubsztitúciós mechanizmussal (pl. aminok dehidrogéneződése iminné, H_2S addíció, NH_3 elimináció, stb.). Az aminok fém katalizálta eliminációs reakciójában ammónia kihasadásával alkén képződik. Ehhez a folyamathoz katalizátorként kiváló példa a hordozós Pt, melyen a C-N kötés hidrogenolízise már $150^\circ C$ körül végbemegy. Később a keletkező alkil fragmentum egy β -helyzetű hidrogénatomját elvesztve alkénné, vagy hidrogén felvételével alkánná alakulhat.

A dialkil-aminok, mint az alkil-aminok hidrogenitrogénezésének lehetséges közttermékei külön figyelmet érdemelnek. Korábban kiderült, hogy ezek a vegyületek nagy mennyiségben keletkeznek akkor is, ha fémes karakterű katalizátort használnak, vagy a betáplált anyag nem tartalmaz kén atomot [26]. Ilyen körülmények között maguk az alkil-aminok a fő bázikus vegyületek, melyek részt vehetnek a nukleofil szubsztitúciós reakcióban. Zhao és munkatársa [57] bebizonyították, hogy az aminok diszproporcionálódásából származó dialkil-aminok az NH_3 és tiol mellett szintén elsődleges termékei az S_N2 mechanizmus szerinti reakciónak (3. ábra, A-C) [26]. Mindez arra utal, hogy a bázis szerepét betöltő amin S_N2 reakciója is fontos szerepet játszik a hidrogenitrogénezési reakcióban, bár ezt a lehetőséget sokáig figyelmen kívül hagyták.

Prins és munkatársai [57, 58] primer-, szekunder- és tercier aminok HDN reakcióját vizsgálták $NiMo/SiO_2$ katalizátoron. Szerintük az aminok HDN reakciójának mechanizmusa inkább az aminocsoporthoz kapcsolódó C atom típusától függ, mint az α - és/vagy β -helyzetű hidrogének számától. A termékeloszlás alapján megállapították, hogy kis téridőnél a tiolok és dialkil-aminok elsődleges termékei a HDN reakciónak, míg az alkánok nagyobb téridőnél jelennek meg a termékelegyen. Ebből arra következtettek, hogy az alkánok alkének hidrogéneződésével keletkező, másodlagos termékek. Az eredmények arra is rámutattak, hogy a primer- és szekunder aminok C-N kötésének hidrogenolízise túlnyomórészt S_N2 mechanizmus szerint játszódik le függetlenül a β -helyzetű C atomhoz kapcsolódó hidrogének számától. A szekunder aminok hidrogenitrogéneződése elimináción keresztül is lejátszódhat feltéve, ha egy erősen savas hely is rendelkezésre áll.

Verhaak és munkatársai [59] propil-amin diszproporcionálódását vizsgálták SiO₂ és γ-Al₂O₃ hordozós nikkel katalizátorokon hidrogén jelenlétében és hiányában. A hidrogénre a propil-amin diszproporcionálódásához elvileg nincs szükség. Azonban míg hidrogén jelenlétében mindegyik katalizátoron nagy szelektivitással dipropil-amin és ammónia képződött, hidrogén nélkül telítetlen molekulák (iminek, Schiff-bázisok) voltak a reakció fő termékei. Ekkor a katalizátorok aktivitásának csökkenését figyelték meg, amit a felületen lerakódott nitrdek és szén okozta katalizátormérgeződésnek tulajdonítottak. Megfigyeléseiket bifunkciós mechanizmussal magyarázták. Eszerint a fém felületén a propil-amin imin képződése közben dehidrogéneződik, majd az imin ezt követően a hordozó savas helyein egy másik amin molekulával reagálva Schiff-bázissá alakul. Hidrogén hiányában ezek a telítetlen vegyületek nem hidrogéneződnek és nem távoznak a katalizátor felületéről. Eredményeik arra utalnak, hogy a diszproporcionálódási reakciókban a fém centrumok mellett a Brönsted-savas centrumok is jelentős szerepet játszanak.



3. ábra: A C-N kötés hasítás mechanizmusai és köztermékei.

1.3.2. Alifás nitrilek hidrogénezése

Az alifás nitrilek HDN reakciójának nincs gyakorlati jelentősége. Jelen munka szempontjából az állati eredetű pirolízis olaj jelentős alifás nitril tartalma miatt válik ez a reakció fontossá. A gyakorlatban a nitrilek szelektív, heterogén katalitikus hidrogénezése a primer aminok előállítására szempontjából fontos reakció, ezért a rendelkezésre álló ismeretanyag erre a hidrogénezési reakcióra korlátozódik. A nitrilek hidrogénezésének fő problémája, hogy a primer aminok mellett kondenzált melléktermékek, szekunder és tercier aminok is keletkeznek az eljárás során, amelyek az aminok HDN reakciójában is fontos köztitermékek lehetnek.

A nitrilcsoport hidrogéneződése amincsoporttá könnyen végbemegy, azonban a keletkező primer amin a kondenzációs és deaminálási reakcióban szekunder amin és ammóniát képezhet:

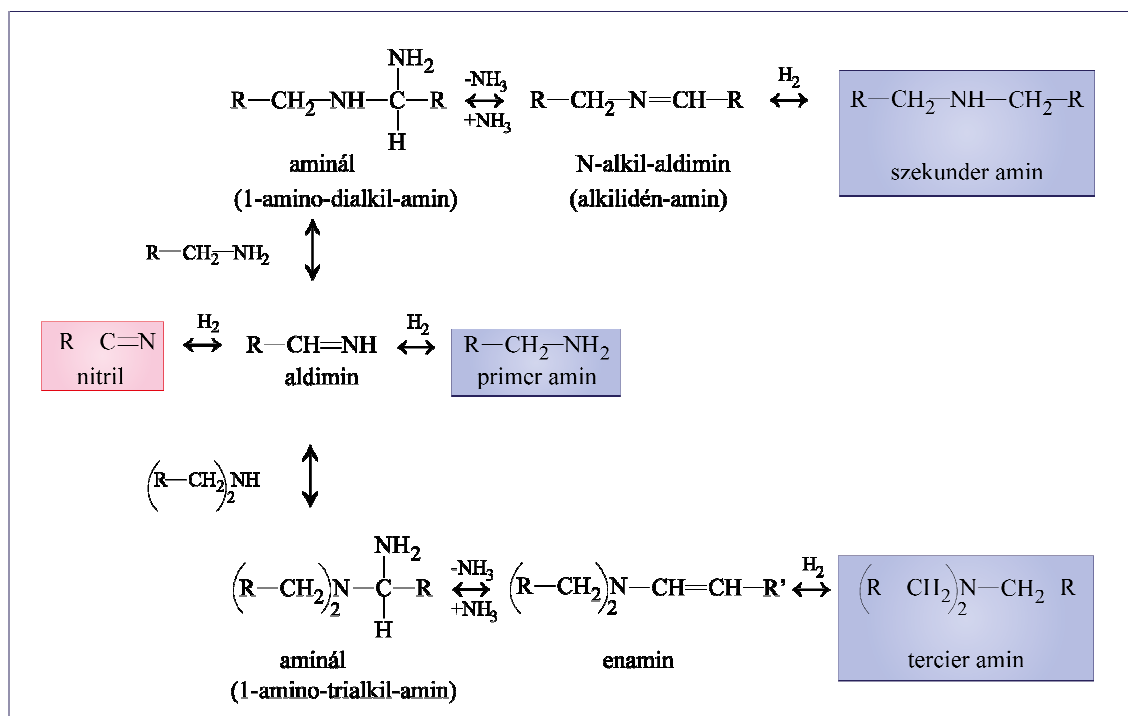


A fenti reakció az elképzelések szerint összetett reakciómechanizmus szerint megy végbe [59]. Elsőként a nitrilmolekula egy H_2 molekula felvételével hidrogéneződik reaktív iminné, majd egy további, hidrogénezési lépésben létrejön a kívánt amin termék [60]. Azonban diszproporcionálódási mellékreakcióban az előbbi reaktív imin részvételével szekunder és tercier amin melléktermékek keletkezhetnek (4. ábra). A szekunder aminok egy három-lépéses reakcióúton keresztül képződnek: a primer amin nukleofil addíciója az iminocsoportot tartalmazó szénatomra aminál közti terméket eredményez, majd ammónia eliminációjával N-alkil-aldimin, majd a $\text{C}=\text{N}$ -csoport hidrogéneződése végül szekunder amin képződéséhez vezet. A tercier amin kialakulása hasonló reakciómechanizmus szerint játszódik le azzal a különbséggel, hogy az aminál nitrogén atomján nincs hidrogén, ezért a közti termék egy enamin. Az aldimineket és enaminokat, mint köztitermékeket a nagy reaktivitásuk miatt nehéz azonosítani. Nagy hidrogénnyomáson az enaminok $\text{C}=\text{C}$ kötése átmenetifém katalizátorokon könnyen hidrogéneződik [61]. Nyilvánvalóan a hidrogénezési lépéshez elengedhetetlen a fémes centrumok jelenléte, viszont a melléktermékekhez vezető kondenzációs reakció lejátszódásához szükséges centrumok mibenléte vitatott. A leggyakrabban alkalmazott ipari katalizátorok a primer aminok előállítására a Raney Ni és más hordozós Ni katalizátorok [62]. A katalizátorokon lejátszódó mellékreakciókat két féle mechanizmussal írják le:

- (I) Verhaak és munkatársai szerint [63] a nitrilek hidrogénezési reakciójában hordozós Ni katalizátorokon a szekunder és tercier amin bifunkciós mechanizmussal képződik.

A kutatók által vizsgált acetonitril a fém centrumokon először etil-iminné, majd etil-aminná hidrogéneződik. Ezek a komponensek a gázfázison keresztül vagy a katalizátor felületén a savas helyekhez vándorolhatnak, ahol a transzaminálási reakció a protonált etil-imin és a gáz fázisú etil-amin között megy végbe. Ennél a mechanizmusnál a hordozó Brönsted-savasságának a primer aminok szelektivitását meghatározó kulcsszerepe van. A felület savasságának csökkenésével ez a melléktermék képződéséhez vezető reakcióút visszaszorul [64].

- (II) Sachtler és munkatársai [61] vizsgálataira engednek következtetni, hogy a különböző aminok képződésének szelektivitását a hordozó savasságától függetlenül elsősorban az aktív fémkomponens kémiai tulajdonságai határozzák meg. A feltételezések szerint a szekunder amin melléktermék képződése az aktív fémkomponens felületén játszódik le oly módon, hogy a félig hidrogéneződött, adszorbeált nitril (imin) egy szomszédos felületi NH_2 -tartalmú képződménnyel (amin) reagál diamino felületi képződmény keletkezése közben, amely további ammónia kilépési, hidrogénezési és deszorpciós lépéseken keresztül szekunder aminná alakul [61, 64-66].



4. ábra: Nitrilek hidrogénezésének reakciósémája.

KÍSÉRLETI RÉSZ

2.1. FELHASZNÁLT ANYAGOK

A katalizátor minták előállításához, valamint a kísérletekhez az alábbi anyagokat, vegyszereket, gázokat és gázkeverékeket használtuk:

Anyagok, vegyszerek:

Szilikagél, SiO ₂	SYLOBEAD B127, Grace Davison
Laponite [®] RD, laponit	Rockwood, Ltd. (Lot# 07-4557)
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Sigma Aldrich, 99,999%
(NH ₄) ₂ HPO ₄	Fluka, >99,0%
Salétromsav	Molar Chemicals Kft., 65%
Tetraetil-ortoszilikát, TEOS	Sigma Aldrich, 98%
PLURONIC P-123, (EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀)	Sigma Aldrich
Sósav	Carlo Erba, 37%
Hexadecil-trimetil-ammónium-bromid	Sigma Aldrich, ≥99%
Tetrapropil-ammónium-hidroxid oldat	Sigma Aldrich (35 m/m%-os)
Etanol	Molar Chemicals Kft., 99,99%
Pentán	Fluka, >99%
Hexán	Carlo Erba, 99%
1-propil-amin	Alfa Aesar, 99+%
1-dipropil-amin	Sigma Aldrich, 99%
1-tripropil-amin	Sigma Aldrich, ≥98%
Propionitril	Sigma Aldrich, 99%

Gázok, gázelegyek:

Hidrogén	Messer, 99,9998%
Nitrogén	Messer, 99,995 %
Metán	Messer, 99,995%
Etán	Messer, 99,995%
Propán	Messer, 99,9995%
Bután	Messer, 99,9995%
Ammónia	Matheson Gas Products
10% H ₂ /N ₂	Messer, H ₂ 99,995 %, N ₂ 99,995 %
Hélium	Messer, 99,996%
10% O ₂ /He	Messer, He 99.996%, O ₂ 99.995%

2.2. KATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSA

2.2.1. Katalizátorhordozók

A katalizátor minták előállításához hordozóként szilikagélt, mezopórusos SBA-15-öt, szilikalit-1-et, laponitot, valamint SiO₂-dal pillérezett laponitot alkalmaztunk.

A 2-3 mm-es golyók formájában rendelkezésre álló szilikagélből aprítással és szitálással 0,315 – 0,630 mm-es szemcseméretű frakciót állítottunk elő, amelyet azután további módosítás nélkül katalizátor elkészítéséhez használtunk fel.

A mezopórusos SBA-15 hordozót szol-gél módszerrel állítottuk elő [67]. A szintézishez szilíciumforrásként tetraetil-ortoszilikátot (TEOS), szerves szerkezetirányító molekulaként (templátként) pedig amfifil tulajdonságú poli(etilén-oxid)-poli(propilén-oxid)-poli(etilén-oxid) triblokk kopolimert (kereskedelmi nevén: PLURONIC P-123) használtunk.

Az MFI szerkezetű, mikropórusos szilikalit-1 hordozót hidrotermális szintézissel állítottuk elő. A szintézisgél előállításakor 15,7 g TEOS és 17,4 ml etanol elegyéhez 81 cm³ 4 m/m%-os tetrapropil-ammónium-hidroxid oldatot adtunk, majd 11 óra kevertetés után az elegyet autoklávba töltöttük. A szintézist 100°C-on, autogén nyomás alatt, 5 napon (120 h) át

hagytuk végbemenni. Ezt követően a keletkezett szilárd anyagot centrifugálással elválasztottuk, majd mostuk. A centrifugálási és mosási lépést 6-os pH érték eléréséig folytattuk. Az így kapott szilárd anyagot szárítószekrényben 150°C-ra melegítettük (3°C·min⁻¹) és 1 órán át ezen a hőmérsékleten szárítottuk. Végül a templát eltávolításához az anyagot kemencében 530°C-ra (10°C·min⁻¹) fűtöttük és ezen a hőmérsékleten 3 órát kalcináltuk.

A laponit hordozót ([Mg_{5.34}Li_{0.66}Si₈O₂₀(OH)₄]Na_{0.66}) vagy a kapott formában, módosítás nélkül használtuk fel, vagy Mao és munkatársai [68] leírása alapján SiO₂-dal pillérezttük és pillérezett formában (továbbiakban: SPL) alkalmaztuk katalizátorhordozóként. A pillérezéshez 20 g laponitot 120 ml desztillált vízben szuszpendáltunk. Hexadecil-trimetil-ammónium-bromidot oldottunk fel tiszta etanolban, amihez szilícium-oxid forrásként tetraetil-ortoszilikátot (TEOS) adtunk, majd fél órán át kevertettük. Az így előállított oldatot lassan adagoltuk a laponitszuszpenzióhoz. A szintézisgél moláris összetétele a következő volt: laponit/hexadecil-trimetil-ammónium-bromid/ TEOS/ etanol/ H₂O = 1/ 2/ 20/ 1,1/ 255. További, 2,5 órán át folytatott kevertetés közben a szintézis gél pH értékét ammónia oldattal 10-re állítottuk be. Ezt követően a besűrűsödött anyagot 90°C-on szárítottuk, majd kemencében 580°C-ra fűtöttük (2°C·min⁻¹) és 10 órán át kalcináltuk.

2.2.2. Oxidhordozós Ni₂P katalizátorok előállítása

Az oxidhordozós nikkel-foszfid katalizátorokat Oyama és munkatársai leírása [38, 69] szerint állítottuk elő. A hordozóra (szilikagél, SBA-15 vagy szilikalit-1) a nikkel-foszfid aktív fázis prekursorát impregnálással vittük fel. Az impregnálás előtt a hordozót 120°C-on egy éjszakán át szárítottuk. Az impregnáló oldathoz 3,04 g (23,0 mmol) diammónium-hidrogén-foszfátot és 3,36 g (11,56 mmol) nikkel-nitrátot oldottunk fel 5 cm³ desztillált vízben (a kezdeti Ni/P molarány:1/2). Az azonnal kiváló, zöld csapadék visszaoldására cseppenként koncentrált salétromsavat adagoltunk. Az így előállított nikkel-foszfát oldattal 10 g hordozót érintkeztettünk. Az impregnált mintát szárítószekrényben 120°C-on (2°C·min⁻¹), 6 órán át szárítottuk, majd kemencében 400°C-ra fűtve (5°C·min⁻¹), 4 órán át kalcináltuk. Amennyiben por formájú hordozóból indultunk ki (SBA-15 és szilikalit-1), a kalcinált mintát 0,315-0,630 mm szemcseméretűre formáztuk. A Ni₂P aktív fázis kialakításához a kalcinált prekursor H₂ áramban (100 cm³·min⁻¹), 2°C·min⁻¹ felfűtési sebességgel a redukálás kívánt hőmérsékletére fűtöttük és 3 órán át redukáltuk. A Ni₂P kialakulásához szükséges redukációs hőmérsékletet hőmérséklet-

programozott redukciós (H_2 -TPR) és *in situ* magas hőmérsékletű röntgendiffrakciós (XRD) mérések eredményei alapján (lásd lentebb) választottuk meg. Így a SiO_2 hordozós katalizátor prekursorát 650°C -on, az SBA-15 hordozózt 700°C -on, míg a szilikalit-1 hordozózt 550°C -on redukáltuk. Végül a redukált katalizátorokat szobahőmérsékleten 1% O_2/He árammal ($50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) érintkeztetve, 4 órán át passziváltuk. Utóbbi előkezelés célja, hogy a redukálási lépésben kialakuló, pirofóros Ni_2P szemcsék felületén foszfát-szerű, felületi réteg kialakításával megakadályozzuk, hogy a Ni_2P szemcsék teljes térfogatukban oxidálódjanak, amikor a katalizátor levegővel érintkezik [11, 70, 71]. A katalizátorok jelölése $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$, illetve $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Szilikalit-1}$. Fontos megjegyezni, hogy a katalitikus és egyéb adszorpciós kísérletek előtt a katalizátorokat aktiváltuk oly módon, hogy a passzivált felületi réteget ismételt *in situ* hidrogénes kezeléssel eltávolítottuk. A továbbiakban a két eltérő állapotú katalizátort „passzivált” és „aktivált” katalizátorként különböztetjük meg.

2.2.3. Laponit hordozós Ni_2P katalizátorok előállítása

A pillérezett laponit (SPL) hordozós katalizátort ugyanúgy állítottuk elő, mint a fenti oxidhordozós Ni_2P katalizátorokat (lásd 2.2.2. fejezet). Ugyanakkor a laponit hordozós nikkel-foszfid katalizátor előállításánál a fenti módszertől annyiban eltértünk, hogy a kívánt mennyiségű nikkel és foszfát vegyületet ($11,56\text{ mmol Ni}(\text{NO}_3)_2$ és $23,0\text{ mmol (NH}_4)_2\text{HPO}_4$) 250 cm^3 desztillált vízben oldottuk fel. Az oldatban 10 g hordozót diszpergáltunk, majd a világoszöld szuszpenzió pH-ját ammónia oldattal $7-7,5$ -re állítottuk be. A mintát egy óra kevertetés után egy éjszakán át ülepedni hagytuk. A leülepedett szilárd anyag fölötti folyadékot dekantáltuk, majd a szilárd anyagot szobahőfokon megszáritottuk. Az ezt követő lépések megegyeztek a laponit és a többi oxidhordozós katalizátor előállításakor követett, további lépésekkel. A katalizátor prekursorát a laponit hordozós katalizátor ($\text{Ni}_2\text{P}/\text{Laponit}$) előállításához 550°C -on, míg az SPL hordozós katalizátor ($\text{Ni}_2\text{P}/\text{SPL}$) előállításához 600°C -on redukáltuk.

2.2.4. Szilikagél hordozós Ni referencia katalizátor előállítása

A fenti hordozós Ni_2P katalizátorok katalitikus tulajdonságainak jobb megértéséhez szilikagél hordozós Ni (továbbiakban Ni/SiO_2) referencia katalizátort készítettünk. A szintézis megegyezett a $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátornál leírtakkal, azzal az eltéréssel, hogy az impregnáló oldat

csak nikkelnitrátot tartalmazott. Az impregnálást követően a mintát 120°C-on, 6 órán át szárítottuk, majd 400°C-on, 4 órán át kalcináltuk. A kalcinált katalizátor prekursorát hidrogén áramban ($100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) 500°C-on, 3 órán át redukáltuk, végül 1% O_2/He áramban ($50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$), 4 órán át passziváltuk.

További referencia mintaként foszfáttal módosított szilikagélt (a továbbiakban PO_x/SiO_2) állítottunk elő. Az impregnálás megegyezett a $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátornál leírtakkal, azzal a különbséggel, hogy az oldat csak diammonium-hidrogén-foszfátot tartalmazott. Az impregnálást követően a mintát 120°C-on, 6 órán át szárítottuk, majd 450°C-on, 4 órán át kalcináltuk.

2.3. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

A katalizátorok kémiai összetételét és fizikai-kémiai tulajdonságait az alábbi módszerekkel jellemeztük.

2.3.1. Hőmérséklet-programozott redukciós (H_2 -TPR) vizsgálatok

A különböző katalizátor prekursorokból a kívánt Ni_2P aktív fázis kialakításához szükséges redukálási hőmérsékleteket H_2 -TPR vizsgálatok alapján határoztuk meg. A redukciót egy programozottan fűthető kemencébe helyezett U-alakú kvarc csőreaktor alkalmazásával (belső átmérő: 4 mm) hajtottuk végre. A reaktorba helyezett katalizátor prekursorát (az impregnálást követően 400°C-on kalcinált mintát) N_2 áramban ($30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ felfűtési sebességgel 400°C-ra fűtöttük, majd 1 órán át ezen a hőmérsékleten tartottuk. A mérés előtt az előkezelt mintát N_2 -ben szobahőmérsékletre hűtöttük vissza, majd a nitrogén áramot 10% H_2/N_2 áramra ($30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) váltottuk. A TPR mérést szobahőmérsékletről indulva, 800°C-ig, $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ felfűtési sebesség mellett végeztük. A reaktorból kilépő gázelegyben a H_2 koncentráció változását hővezetőképességi cellával (TCD) detektáltuk, miközben a detektor jelét számítógép gyűjtötte. A redukció során keletkező vizet acetonszárazjeges csapdával távolítottuk el a kilépő gázáramból. A készüléket CuO redukciójának mérésével kalibráltuk. A TPR görbén a jelintenzitás a redukciós folyamat sebességével arányos. Ennek megfelelően a felvett TPR görbéből meghatároztuk azt a redukciós hőmérsékletet, ahol a redukció megkezdődik, illetve sebessége maximális (redukciós csúcs maximumához tartozó hőmérséklet). Redukciós hőmérsékletnek azt a kettő közötti

legkisebb hőmérsékletet választottuk, mely hőmérsékleten a kívánt Ni_2P fázis már kialakul és röntgendiffrakciós módszerrel kimutatható (lásd az alábbi 2.3.2. fejezetet).

2.3.2. Röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatok

A röntgen pordiffraktogramokat Philips PW 1810/1870 típusú diffraktométeren monokromatizált $\text{Cu K}\alpha$ sugárzás alkalmazása mellett (grafit monokromátor, $\text{Cu K}\alpha$ sugárzás: $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$, 40 kV, 35 mA, proporcionális számláló) mértük. A röntgen diffraktogramokat $2\Theta = 0,02^\circ$ lépésközönként $10\text{--}60^\circ$ szögterületben gyűjtöttük.

A katalizátor prekursor redukálási hőmérsékletének kiválasztásához a H_2 -TPR vizsgálatok mellett az *in situ* röntgendiffrakciós mérések eredményeit is felhasználtuk. A vizsgálatokat Anton Paar HT1200 magas hőmérsékletű kamrában, hidrogén áramban ($\sim 100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) végeztük. A kamrát szobahőmérsékletéről $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ sebességgel 650°C -ig fűtöttük. A röntgendiffraktogramokat szobahőmérsékletéről indulva 50°C -onként, az egyes lépésekben 30 perc hőmérsékleten tartást követően, 650°C -ig vettük fel. Redukálási hőmérsékletnek azt a legkisebb hőmérsékletet választottuk, ahol a röntgendiffrakciós vizsgálat szerint kialakul a Ni_2P fázis, ugyanakkor a redukálás sebessége a TPR vizsgálat szerint viszonylag nagy. Végül felvettük a kiválasztott redukációs hőmérsékleten előkezelt katalizátorok röntgendiffraktogramját is. A nikkel-foszfid átlagos szemcseméretét a jellemző diffrakciós csúcsok kiszélesedéséből a Scherrer-egyenlet segítségével határoztuk meg.

2.3.3. Kémiai analízis

A katalizátorok Ni és P tartalmát királyvízben és tömény hidrogén-fluoridban végzett, mikrohullámú feltárást követően induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometriás módszerrel (ICP-OES) határoztuk meg. A kísérletet axiális plazmamegfigyeléssel ellátott, Spectro Genesis szimultán atomemissziós készülékkel végeztük.

2.3.4. Transzmissziós elektronmikroszkópiai (TEM) vizsgálatok

A katalizátorok TEM felvételeit Morgagni 268D mikroszkóppal (100 kV gyorsító feszültség, W izzószál, pontfelbontás= $0,5 \text{ nm}$) készítettük. A mintákat őröltük és etanolban diszpergáltuk. A szuszpenzió egy cseppjét vékony szénréteggel borított Cu rácstra vittük fel, majd

a tárgylemezeket száradni hagytuk. A TEM felvételeket a Ni₂P szemcsék alakjának és méret szerinti eloszlásának meghatározásához használtuk fel.

2.3.5. Fajlagos felület meghatározása

A minták fajlagos felületét Quantachrome Autosorb típusú automatizált gázadszorpciós készülékkel határoztuk meg. A mintákat 350°C-on 1 órán át evakuáltuk, majd a nitrogén adszorpciós és deszorpciós izotermáikat a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (-196°C) vettük fel. A fajlagos felületet az adszorpciós izoterma 0,05-0,35 relatív nyomástartományát figyelembe véve, a BET egyenlet alapján számítottuk ki.

2.3.6. Hőmérséklet-programozott deszorpciós (H₂-TPD) kísérletek

A H₂-TPD kísérleteket a TPR vizsgálatoknál alkalmazott készüléken végeztük. A hordozós nikkel-foszfid katalizátorokat 550°C-on (10°C·min⁻¹), míg a Ni/SiO₂ mintát 450°C-on (10°C·min⁻¹), H₂ áramban (30 cm³·min⁻¹) 1 órán át kezeltük elő, majd H₂-ben szobahőmérsékletre visszahűtöttük. Az előkezelés során eltávolítjuk a passzívált/oxidált réteget az aktív fázis felületéről, míg az utóbbi hidrogénben végzett visszahűtés során adszorbeált hidrogén marad a katalizátor felületén. A H₂-TPD mérést N₂ áramban (30 cm³·min⁻¹) szobahőmérsékletre indulva 10°C·min⁻¹ felfűtési sebességgel, a hőmérsékletet 600°C-ig emelve hajtottuk végre, majd a mintát ezen a hőmérsékleten tartottuk 1 órán át. A felfűtésekor deszorbeálódó H₂ koncentrációját a kilépő áramban TCD cellával detektáltuk és számítógép segítségével gyűjtöttük az adatokat. A deszorbeált hidrogén mennyiségét a TPD görbe alatti területből számítottuk. A kísérleti eredményből a Ni/SiO₂ katalizátor diszperzitását Subramani és munkatársai [72] leírása szerint, az alábbi összefüggéssel számítottuk:

$$D = \frac{V_{ad}}{W_s} \cdot \frac{FW_{Ni} \cdot SF}{F_{Ni} \cdot V_m} \cdot 100 \quad (\%), \quad (2)$$

ahol

V_{ad} : kemisorbeált H₂ térfogata (dm³)

W_s : minta tömeg (g)

FW_{Ni} : Ni moláris tömege ($58,71 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

SF: sztöchiometriai faktor ($SF=1$)

F_{Ni} : Ni tömege a mintában

V_m : H_2 gáz moláris térfogata ($22,414 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$).

A hordozós Ni_2P fázis diszperzitását szintén a fenti összefüggés (1) alapján becsültük. A felületi Ni atomok mennyiségét ekvivalensnek tekintettük a deszorbeálódó H atomok mennyiségével.

2.3.7. Infravörös spektroszkópai vizsgálatok

CO kemisorpció vizsgálatok

A fémcentrumokon adszorbeált szén-monoxid a fémcentrumra jellemző karbonil sávot ad az infravörös spektrumon, ezért fémtartalmú katalizátorok jellemzésére kiválóan alkalmas. A CO kemisorpcióját Ni_2P/SiO_2 és $Ni_2P/SBA-15$ katalizátorokon diffúz reflexiós Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópai (DRIFTS) módszerrel tanulmányoztuk. A mérésekhez COLLECTORTM II diffúz reflexiós tükörrendszerrel és magas hőmérsékleten, nagy nyomáson is alkalmazható DRIFT spektroszkópai reaktorcellával (Spectra-Tech, Inc.) felszerelt Nicolet 5PC spektrométert használtunk.

A vizsgálatok során a cella mintatartójába ~20 mg por alakú mintát töltöttünk. A kísérletek előtt a passzívált katalizátorokat H_2 áramban 550°C -on 1 órán át *in situ* redukáltuk, hogy a passzívált réteget a Ni_2P fázis felületéről eltávolítsuk, majd 550°C -on további 1 órán át He-mal öblítettük, végül szobahőmérsékletre hűtöttük vissza. Lehűtés közben minden hőmérsékleten ($25\text{-}300^\circ\text{C}$), amelyen később a katalizátort vizsgáltuk, hélium áramban ún. háttér-spektrumot vettünk fel a mintáról. Ezt a háttér-spektrumot vontuk ki a 3% CO/He (30 mbar CO) árammal érintkeztetett katalizátorról, azonos hőmérsékleten felvett spektrumból, és az így kapott különbségspektrumokat elemeztük. Ahhoz, hogy csak a katalizátor felületén adszorbeált CO sávjait lássuk, a különbségspektrumokat a cella gázterében lévő CO spektrumával is korrigáltuk.

Operando spektroszkópiai vizsgálatok

A katalizátor felületén a HDN reakció közben kialakuló aktív és inaktív felületi képződményeket *operando* DRIFT spektroszkópiával vizsgáltuk. A méréseket a CO kemisorpció kísérleteknél említett készüléken végeztük. A mérés előtt a mintákat 450°C-on ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), H_2 áramban ($20\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$) 1 órán át aktiváltuk. Ezt követően H_2 áramban felvettük a minták spektrumát minden hőmérsékleten, amelyen később *in situ* katalitikus mérést végeztünk a DRIFT cellában. A HDN reakció indításához a H_2 gázáramot 0°C-on tartott, propil-amint tartalmazó telítőn, illetve 25°C-on temperált, propionitrilt tartalmazó telítőn vezettük át. A propil-aminnal telített H_2 gázáramban (reakcióelegyben) az amin parciális nyomása 0,14 bar, míg a propionitrillel telített H_2 áramban a nitril parciális nyomása 0,1 bar volt. A reaktor cellában nyomást hátsó nyomásszabályozóval 20 bar-ra állítottuk be. Ezt követően a spektrumokat 100 és 400°C között gyűjtöttük. A reakcióeleggyel érintkeztetett katalizátor spektrumát a H_2 áramban felvett háttér-spektrumokkal korrigálva különbségspektrumokat képeztünk. A különbségspektrumokon megjelenő pozitív sávok a reakcióban kialakult, új felületi képződményekhez rendelhetők, míg a negatív sávok azokhoz a felületi képződményekhez tartoznak, melyek fogynak a kölcsönhatás során.

2.4. KATALITIKUS MÉRÉSEK

A katalitikus kísérleteket rozsdamentes acélból készült, nagynyomású, állóágyas, átáramlásos mikroreaktor-rendszerrel (Vinci, MCB 890 MICROCATATEST) végeztük. A N-tartalmú reaktáns nagynyomású folyadékadagoló-szivattyúval adagoltuk a reaktorba. A hidrogén betáplálási sebességét elektronikus tömegáramlás-szabályozóval (Brooks Instrument Ltd.) szabályoztuk, míg a kívánt nyomást hátsó nyomásszabályozóval állítottuk be. A reaktor kimenő ágát, a hátsó nyomásszabályozót, valamint a mintavevő csapot 150°C-on tartottuk, hogy a gáztermékek kondenzációját elkerüljük. A reaktorba 1 g szemcsézett (0,315-0,630 mm szemcseméretű) katalizátort helyeztünk. A betöltött, passzívált állapotban lévő katalizátort 1 atm nyomáson, H_2 áramban ($100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$), 450°C-on ($2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) 2 órán át aktiváltuk. A kísérlet előtt a katalizátorágyat a reakció hőmérsékletére hűtöttük. A reakció állandósult állapotának beálltát követően (1 óra) a termékelegy áramából mintavevő csappal mintát juttattunk elemzésre egy on-line gázkromatográfba (GC). A termékelegyet Equity-1 (hossz: 60 m, belső átmérő:

0,32 mm, filmvastagság: 1µm, $T_{\max.} = 325^{\circ}\text{C}$) kolonnán választottuk el. A komponenseket lángionizációs detektorral (FID) detektáltuk. A katalitikus kísérletek előtt a termékekre és a reaktánsokra meghatároztuk a jelintenzitás és a koncentráció összefüggését. Az ismeretlen termékeket off-line gázkromatográfiás-tömegspektrometriás (GC-MS) módszerrel azonosítottuk. A méréseket adott hőmérsékleten és térsebességnél rendszeresen megismételtük, hogy ellenőrizzük a katalizátor aktivitásának és szelektivitásának esetleges változását.

A katalitikus hidrogenitrogénezést 30 bar nyomáson, 200-400°C közötti hőmérséklettartományban, állandó tömegre vonatkoztatott térsebesség (WHSV (Weight Hourly Space Velocity)= $1 \text{ g}_{\text{reaktáns}} \cdot \text{g}_{\text{katalizátor}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) és állandó hidrogén/reaktáns mólarány ($\text{H}_2/\text{reaktáns}=10$) mellett végeztük.

A reaktánsok konverzióját az alábbi képletekkel számoltuk:

Propil-amin (PA)

$$X_{\text{PA}, \text{mol}\%} = \frac{[\text{C}_3\text{H}_8] + 2[\text{DPA}] + 3[\text{TPA}]}{[\text{C}_3\text{H}_8] + 2[\text{DPA}] + 3[\text{TPA}] + [\text{PA}]} \cdot 100 \quad (3)$$

Dipropil-amin (DPA)

$$X_{\text{DPA}, \text{mol}\%} = \frac{0,5[\text{C}_3\text{H}_8] + 2[\text{PA}] + 2[\text{TPA}]}{0,5[\text{C}_3\text{H}_8] + 2[\text{PA}] + 2[\text{TPA}] + [\text{DPA}]} \cdot 100 \quad (4)$$

Propionitril (PN)

$$X_{\text{PN}, \text{mol}\%} = \frac{[\text{C}_3\text{H}_8] + [\text{PA}] + 2[\text{DPA}] + 3[\text{TPA}]}{[\text{C}_3\text{H}_8] + [\text{PA}] + 2[\text{DPA}] + 3[\text{TPA}] + [\text{PN}]} \cdot 100 \quad (5)$$

A termékek szelektivitását a következő képlettel számítottuk:

$$S, \text{mol}\% = \frac{n_{\text{termék}}}{\sum n_{\text{termék}}} \cdot 100 \quad (6)$$

A termékek hozamát a következő képlettel számítottuk:

$$Y_{\text{termék}}, \text{ mol\%} = \frac{S_{\text{termék}} \cdot X}{100} \quad (7)$$

Az ammónia számított és mért anyagmennyisége csak kis eltérést mutatott, ezért az NH_3 mennyiségét rutinszerűen a számított értékkel határoztuk meg az alábbi összefüggés szerint:

$$n_{\text{NH}_3}, \text{ mol} = n_{\text{C}_3\text{H}_8} + n_{\text{DPA}} + 2n_{\text{TPA}} \quad (8)$$

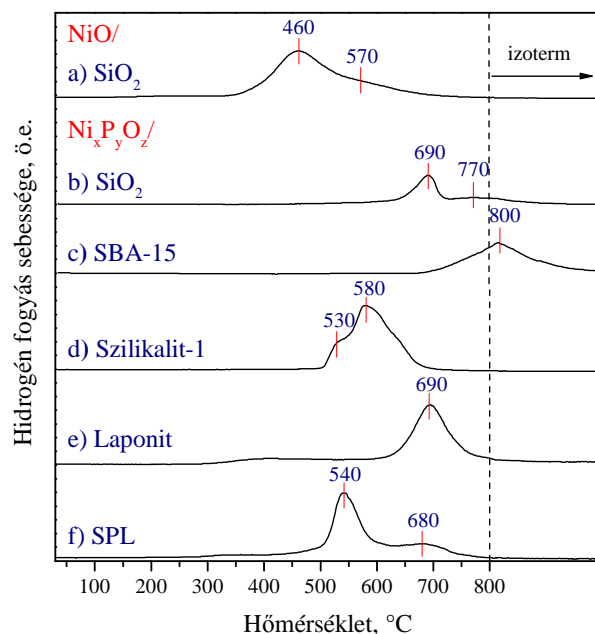
ahol n az adott komponens anyagmennyiségét jelöli.

A propil-amin hidrokonzverzióját vizsgáltuk a térsebesség függvényében 325°C -on és 375°C -on, illetve változó hidrogén parciális nyomás mellett is. A tömegre vonatkoztatott térsebességet $0,75\text{--}3,0 \text{ h}^{-1}$, míg a H_2/PA molarányt $5\text{--}20$ között változtattuk. A változtatott H_2/PA arány mellett a propil-amin parciális nyomásának állandó értéken tartásához az össznyomást $16,2$ és $56,7 \text{ bar}$ között változtattuk.

EREDMÉNYEK

3.1. KALCINÁLT KATALIZÁTOR PREKURZOROK VIZSGÁLATA H_2 -TPR ÉS *IN SITU* XRD MÓDSZERREL

Az aktív Ni_2P , illetve Ni fázis kialakulásához szükséges redukálási hőmérséklet meghatározásához a kalcinált katalizátor prekursorokat H_2 -TPR és *in situ* XRD módszerrel vizsgáltuk. Arra törekedtünk, hogy olyan optimális hőmérsékletet válasszunk, ahol megfelelően nagy a redukció sebessége, viszont az aktív fázis jelentős mértékű agglomerációja (diszperzitás csökkenés) még nem következik be. A minták H_2 -TPR görbéi az [5. ábrán](#) láthatók. A NiO viszonylag alacsony, 400°C feletti hőmérsékleten redukálódik nikkellé ([5. ábra, a](#)). A redukációs görbén két csúcs figyelhető meg 460 és 570°C -nál. Az alacsonyabb hőmérsékletű csúcs a hordozó felületével gyenge kölcsönhatásban lévő NiO redukációjához rendelhető, míg a magasabb hőmérsékletű a szilikagél hordozóval erős kölcsönhatásban, feltehetően Ni -szilikát formájában lévő Ni^{2+} -ionok redukációjához tartozik [\[73, 74\]](#).

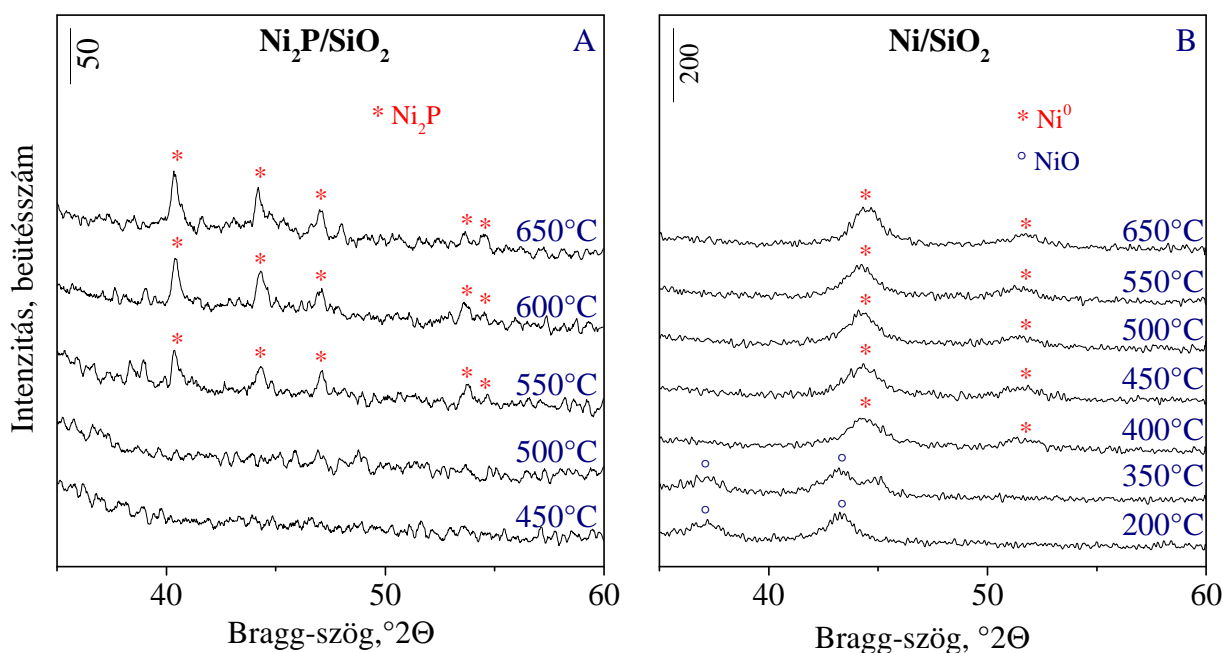


5. ábra: A NiO/SiO₂ (a) és a Ni_xP_yO_z/ SiO₂ (b), SBA-15 (c), Szilikalit-1 (d), Laponit (e) és SPL (f) katalizátor prekursor H₂-TPR görbéje. A függőleges, pontozott vonal a 800°C-os izoterm szakasz kezdetét jelöli.

A nikkelfoszfid prekursorának (Ni_xP_yO_z) redukciója és az aktív Ni₂P fázis kialakulása a NiO redukciójánál lényegesen bonyolultabb folyamat. A redukálódást a P-O kötések nagy termodinamikai stabilitása jelentősen megnehezíti. Ezért a Ni₂P fázis kialakulásához az alkalmazott hordozótól függetlenül magasabb redukálási hőmérséklet szükséges, mint fémnikkel fázis előállításához (5. ábra, a és b-f). Jelen munka során nem volt célunk a Ni₂P fázis kialakulásához vezető redukciós folyamat részlépéseinek feltárása. A folyamat megértését jelentősen megnehezíti, hogy egyszerre több tényezőtől függ, úgy a Ni/P molaránytól, illetve a hordozó és a prekursor vegyület közötti kölcsönhatás erősségétől. Jelenlegi ismereteink szerint viszonylag nagy Ni/P molaránynál (≥ 2) feltehetően először fémnikkel és foszfor-pentoxid keletkezik, s a nikkelen a H₂ disszociatív adszorpció révén aktiválódik. A foszfor-pentoxidot az aktivált hidrogén elemi foszforra vagy foszfinná (PH₃) redukálja. A foszfor vagy a foszfin fémnikkellel reagálva alakítja ki a nikkelfoszfid fázist [75, 42]. Sztöchiometrikus Ni/P aránynál (Ni/P=2) Smith és munkatársai [42] hasonló folyamattal írták le a redukciót. Foszforfelesleg (Ni/P = 1/2-1/3) alkalmazásakor azonban azt tapasztalták, hogy NH₄H₂PO₄ és NiNH₄PO₄ keletkezik, amiből kalcináláskor Ni₂P₄O₁₂ fázis képződik. A Ni₂P₄O₁₂ prekursorból végül a hidrogénezési lépésben alakul ki a Ni₂P.

A nikkel-foszfid prekursorának redukálhatóságát a hordozó kémiai tulajdonságain túlmenően a hordozó pórusszerkezete is befolyásolhatja. A szabályos, mezopórusos szerkezetű SBA-15 hordozón a prekursor redukciója 650°C fölötti hőmérsékletekre tolódik, míg a többi hordozón már alacsonyabb hőmérsékleten is megindul a redukálódás (5. ábra, b-f). A magasabb redukálódási hőmérséklet annak tulajdonítható, hogy a $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$ prekursor a hordozó pórusrendszerében alakul ki, ahol a redukció kinetikailag gátolt folyamat.

A Ni_2P aktív fázis kialakulását a hőmérséklet függvényében a különböző hordozókon *in situ* röntgendiffrakciós módszerrel is megvizsgáltuk. A 6. ábrán példaként a $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ és Ni/SiO_2 katalizátorok prekursorainak hidrogénes kezelése közben, a kezelés hőmérsékletén felvett röntgendiffraktogramjait mutatjuk be.



6. ábra: A $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ (A) és a Ni/SiO_2 (B) katalizátorok prekursorának hidrogénes kezelés közben, a kezelés hőmérsékletén felvett röntgendiffraktogramjai.

A nikkel-foszfid prekursora röntgenamorf, ami arra utalhat, hogy a hordozó felületén nagy diszperzitásban oszlik el (6.A ábra, 450 és 500°C-on felvett diffraktogramok). A Ni_2P jellemző reflexiók vonalai 40,7°, 44,5°, 47,3° és 54,2° Bragg-szögeknél várhatók, amelyek a Ni_2P (111), (201), (210) és (300) Miller-indexű kristálysíkjaihoz tartoznak (ICDD adatbázis

kártyaszáma: 03-0953). Ezek a jellemző reflexiók a $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátor prekursor redukciójakor csak 500°C felett jelennek meg (6.A ábra). A hőmérséklet további emelésével a vonalak intenzitása gyakorlatilag nem változik, amiből arra következtethetünk, hogy az aktív fázis szemcsemérete 650°C -on sem változik jelentős mértékben. A Ni/SiO_2 katalizátor prekursorának redukálásakor 400°C alatti hőmérsékleteken csak a NiO (111) és (200) Miller-indexű kristálysíkjaihoz tartozó reflexiói láthatók $37,3^\circ$ és $43,3^\circ$ Bragg-szögeknél (ICDD adatbázis kártyaszáma: 78-0643) (6.B ábra, 200°C és 350°C -on felvett diffraktogramok), míg 400°C felett már kimutathatók a fém nikkelle jellemző, $44,5^\circ$ és $51,8^\circ$ Bragg-szögnél megjelenő, a Ni^0 (111) és (200) Miller-indexű kristálysíkjaihoz rendelhető reflexiók (ICDD adatbázis kártyaszáma: 04-0852). A $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ katalizátor prekursorának redukciójakor a H_2 -TPR vizsgálatok eredményeivel összhangban csak magasabb hőmérsékleten, 700°C -on jelentek meg a nikkelfoszfid vonalai, míg a többi katalizátor prekursoránál már 550°C -nál megjelentek a Ni_2P reflexiói (a diffraktogramokat nem mutatjuk be).

A H_2 -TPR és *in situ* XRD eredmények alapján választott redukálási hőmérsékleteket az 1. táblázatban foglaljuk össze. A további vizsgálatokhoz a katalizátorokat prekursorukból a táblázatban megadott hőmérsékleten 3 órán át végzett redukálással állítottuk elő.

1. táblázat: A katalizátorok előállítása során alkalmazott redukálási hőmérsékletek.

Katalizátor	Redukálási hőmérséklet [$^\circ\text{C}$]
Ni/SiO_2	500
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	650
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$	700
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{Szilikalit-1}$	550
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{Laponit}$	550
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{SPL}$	600

3.2. A KATALIZÁTOROK KÉMIAI ÖSSZETÉTELE

A redukált katalizátorok kémiai összetételét a 2. táblázat tartalmazza. A katalizátorok előállításakor a P forrást a Ni-hez képest nagy sztöchiometriai feleslegben alkalmaztuk. A Ni és P kezdeti mólaránya a hordozón 1/2 volt. A redukció során a Ni_2P fázis kialakulása mellett a P felesleg egy része PH_3 formájában a katalizátor felületéről távozik, míg másik része redukálatlan foszfát formájában a hordozó felületén marad [39]. A kész katalizátorokban a tényleges Ni/P arány a kezdeti 1/2-es mólarány és a Ni_2P sztöchiometriájából adódó 2/1 érték közötti érték.

2. táblázat: A kiredukált katalizátorok kémiai összetétele.

Katalizátor	Ni	P	Ni/P mólarány	
	[m/m%]	[m/m%]	Kezdeti	Végső
Ni/SiO₂	6,76	-	-	-
Ni₂P/SiO₂	5,04	4,11	0,5	0,7
Ni₂P/SBA-15	7,32	4,07	0,5	0,9
Ni₂P/Szilikalit-1	6,36	3,36	0,5	1,0
Ni₂P/Laponit	5,65	3,99	0,5	0,7
Ni₂P/SPL	5,69	5,13	0,5	0,6

3.3. A HORDOZÓS Ni ÉS Ni_2P KATALIZÁTOROK FIZIKAI-KÉMIAI TULAJDONSÁGAI

A katalizátorok legfontosabb fizikai-kémiai tulajdonságait a 3. táblázatban foglaltuk össze. A Ni_2P aktív fázist tartalmazó katalizátorok BET felülete minden esetben lényegesen kisebb, mint az alkalmazott hordozóé. A legnagyobb különbség az SBA-15 hordozó és a $\text{Ni}_2\text{P/SBA-15}$ katalizátor felülete között van. Hasonlóan jelentős fajlagos felület és pórustérfogat különbséget figyeltek meg Cecilia és munkatársai [73] is. A szerzők szerint a Ni_2P mellett a redukálatlan foszfát-szerű képződmények eltömítik az SBA-15 hordozó csak egy irányban átjárható, párhuzamos csatornáit. Ez okozza a fajlagos felület kedvezőtlen csökkenését. Hasonló, bár szabályos mezopórus-rendszer hiányában kisebb hatással számolhatunk a többi hordozónál is.

A laponit hordozó fajlagos felülete pillérezés hatására ugyan jelentős mértékben nőtt. Az aktív Ni_2P kialakítása során, a többi hordozóhoz hasonlóan, ennél a hordozónál is jelentős fajlagos felületcsökkenés következik be. Ugyanakkor a Ni/SiO_2 katalizátor fajlagos felülete gyakorlatilag megegyezik a SiO_2 hordozóéval, ami a katalizátoron visszamaradó foszfát-szerű képződmények felületcsökkentő hatását támasztja alá.

3. táblázat: A katalizátorok fizikai-kémiai tulajdonságai.

Katalizátor	Fajlagos felület (BET)		Diszperzitás ^a	Dc ^b	Dc ^c
	[m ² ·g ⁻¹]		[%]	[nm]	[nm]
	Hordozó	Katalizátor			
Ni/SiO₂	563	558	9,2	11	2-10
Ni₂P/SiO₂	563	268	15,4	49 (55) ^d	20-60
Ni₂P/SBA-15	800	162	34,8	10 (10) ^d	5-15
Ni₂P/Szilikalit-1	297	248	9,1	100	100-300
Ni₂P/Laponit	354	212	13,3	120	100-120
Ni₂P/SPL	555	273	15,2	30	20-50

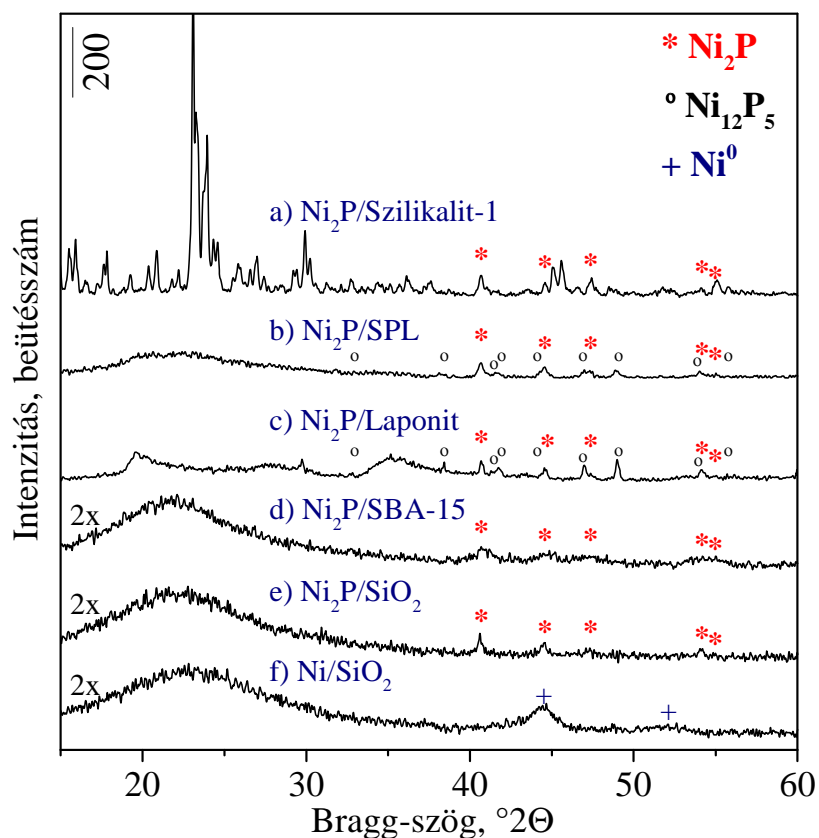
^a H₂-TPD módszerrel meghatározott diszperzitás.

^b Az XRD eredmények alapján a Scherrer-egyenlettel számított, átlagos szemcseméret.

^c A TEM felvételek alapján meghatározott szemcseméret-tartomány.

^d A zárójelben megadott érték a használt katalizátorra jellemző, átlagos szemcseméret.

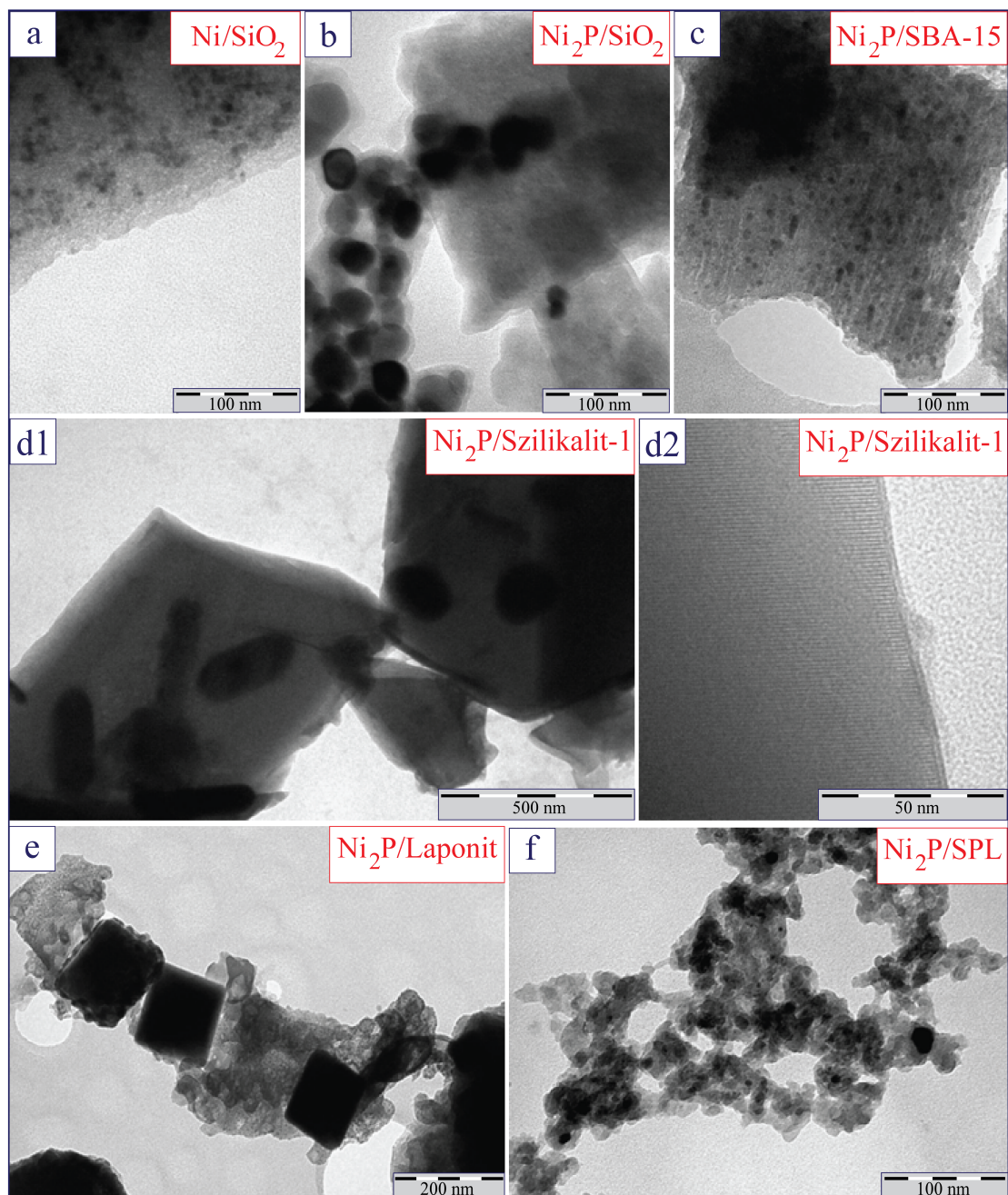
A kiválasztott redukciós hőmérsékleten előállított katalizátorok röntgendiffrakciós vizsgálatával igazoltuk Ni_2P és Ni fázis kialakulását (7. ábra). A $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ katalizátoron felvett diffraktogramon a Ni_2P fázis kiszélesedő vonalai figyelhetők meg, míg a többi hordozós Ni_2P katalizátor diffraktogramján nagyobb átlagos szemcseméretű Ni_2P fázis kialakulására utaló, nagyobb intenzitású és keskenyebb reflexiók mutatkoznak. A laponit és a SiO_2 -dal pillérezett laponit hordozós katalizátoron a Ni_2P mellett nikkelben dúsabb Ni_{12}P_5 fázis is megjelent (7. ábra b,c).



7. ábra: A kész, redukált Ni_2P /Szilikalit-1 (a), Ni_2P /SPL (b), Ni_2P /Laponit (c), Ni_2P /SBA-15 (d), Ni_2P /SiO₂ (e) és Ni/SiO₂ (f) katalizátor röntgen pordiffraktogramja.

A referencia Ni/SiO₂ katalizátoron a fém nikkelle jellemző reflexiós vonalak félérték-szélessége (7. ábra, f) kis átlagos szemcseméretű aktív fázis kialakulására utal. A félérték-szélességből ítélve a Ni_2P fázis szemcsemérete a Ni_2P /SBA-15 katalizátorban hasonlóan kicsi kell legyen. A jellemző reflexiós vonalak kiszélesedéséből a Scherrer-egyenlet segítségével kiszámítottuk az egyes katalizátorokban kialakuló aktív fázis átlagos szemcseméretét, amit a 3. táblázatban adtunk meg.

A katalizátoron kialakuló aktív fázis morfológiájára és szemcseméret-eloszlására TEM felvételekből következtettünk. A 8. ábrán bemutatott TEM felvételek a XRD eredményekkel összhangban azt mutatják, hogy az SBA-15 hordozón alakultak ki a legkisebb méretű Ni_2P szemcsék (8. ábra b-f, 3. táblázat).

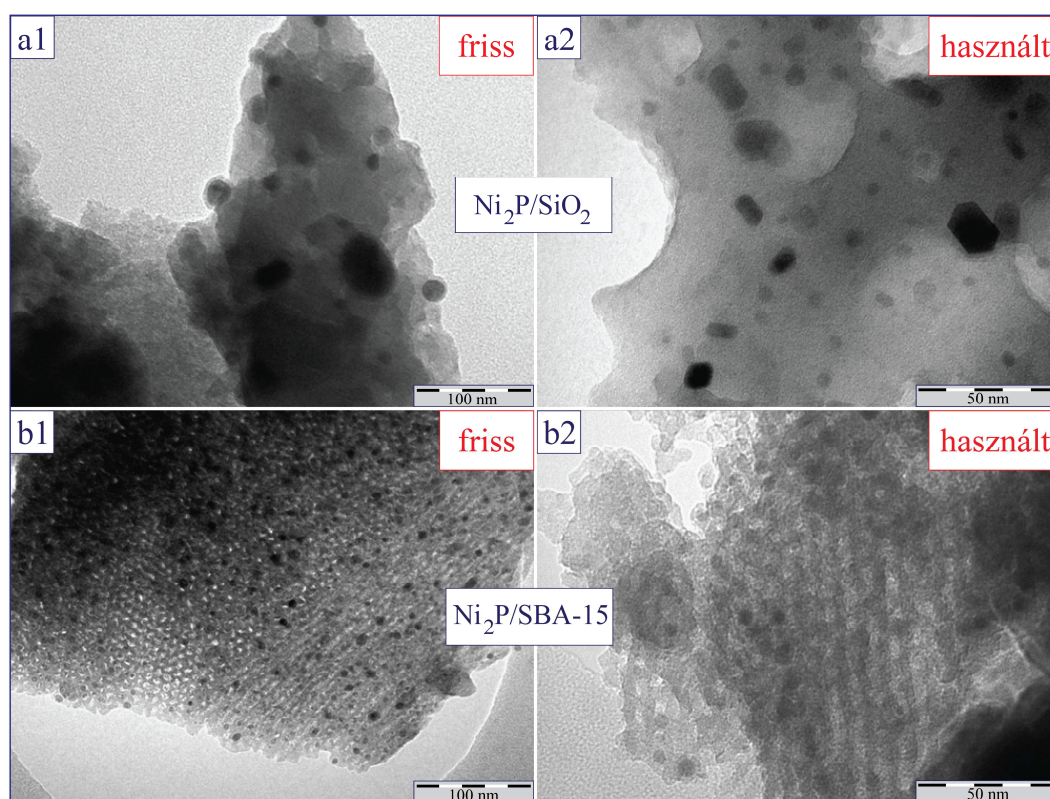


8. ábra: Redukált Ni/SiO₂ (a), Ni₂P/SiO₂ (b), Ni₂P/SBA-15 (c), Ni₂P/Szilikalit-1 (d1, d2), Ni₂P/Laponit (e) és Ni₂P/SPL (f) katalizátorok TEM felvételei.

A TEM képekből az is megállapítható, hogy a Ni₂P szemcsék inkább a mezopórusos SBA-15 hordozó párhuzamos csatornáiban képződtek és nem a hordozó külső felületén. Ezzel szemben az MFI szerkezetű, 0,5 nm-es pórusmértű, háromdimenziós csatornarendszerű szilikalit-1 hordozón a Ni₂P fázis az MFI szerkezetű krisztallitok külső felületén és nem a

mikropórusok belsejében alakult ki (8. ábra, d1, d2). A szilikagél hordozón – feltehetően a lényegesen magasabb redukálási hőmérséklet miatt – jelentősen nagyobb méretű Ni_2P részecskék képződtek, mint fém Ni szemcsék (8. ábra, a, b). A laponit és a SiO_2 -dal pillérezett laponit hordozós katalizátort összehasonlítva elmondható, hogy a fajlagos felület növekedése a kisebb méretű Ni_2P szemcse kialakulásának, s így a nagyobb diszperzitásnak kedvezett (8. ábra, e, f).

Az aktív fázis katalitikus körülmények között esetlegesen bekövetkező morfológiai változásaira szintén a TEM felvételekből következtettünk. A 9. ábrán a friss és a propil-amin HDN reakciójában használt $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ és $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ katalizátor TEM felvételeit mutatjuk be.



9. ábra: Friss $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ (a1), $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ (b1) és a propil-amin HDN reakciójában használt $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ (a2), $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ (b2) katalizátorok TEM felvételei.

A friss $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ mintán lekerekedett körvonalú, feltehetően részben amorf Ni_2P részecskék figyelhetők meg, míg a használt katalizátoron a kristályokat jól definiált, kis energiájú, szabályos síkok határolják. Ugyanakkor az XRD vizsgálatok eredményével összhangban (3. táblázat) az átlagos szemcseméret a friss és a használt katalizátoron a TEM felvétel szerint sem változott számottevően, ami azt mutatja, hogy a Ni_2P szemcsék átalakulása

nem járt szinteréződéssel. Az SBA-15 hordozónál a Ni_2P szemcsék a magasabb redukálási hőmérséklet miatt szabályosabb szerkezetűek már a friss katalizátoron is, valamint a mezopórusokban kialakult, kisebb szemcsék miatt a fent említett morfológiai változás kevésbé figyelhető meg.

Jelen munkában az aktív fázis diszperzitását a katalizátorokban a hidrogén kemisorpció kapacitásból számítottuk. A hidrogén kemisorpció kapacitást H_2 -TPD módszerrel mértük. Meg kell jegyezni, hogy a fém diszperzitása (a felületen hozzáférhető fématomszám és az összes fématom számának aránya) a röntgendiffrakciós mérésekből, illetve a TEM felvételek alapján meghatározott, átlagos szemcseméretekből is bizonyos megfontolások alapján kiszámítható [76]. Azonban a felületi atomok száma, s így a diszperzitás is katalitikus szempontból valamilyen kemisorpció módszerrel határozható meg a legmegbízhatóbban, mivel az csak az adszorptívum molekulák által hozzáférhető fématomokat veszi számításba. A korábbi tanulmányokban rendszerint CO kemisorpció módszert alkalmaztak a Ni_2P diszperzitásának meghatározására [8, 77, 78]. A nikkel azonban szén-monoxiddal könnyen különböző sztöchiometriájú karbonil vegyületeket (tetrakarbonil és szubkarbonilok) képez, ezért nikkel tartalmú katalizátoroknál a diszperzitás meghatározására leginkább H_2 kemisorpció módszert javasolnak és alkalmaznak [76]. A Ni/SiO_2 referencia katalizátoron a H_2 -TPD méréssel meghatározott 9,2 %-os diszperzitásból számított, átlagos szemcseméret 10,8 nm, ami jó egyezést mutat a XRD eredmények és a TEM felvételek alapján meghatározott Ni^0 szemcsemérettel (3. táblázat). Ugyanakkor a Ni_2P tartalmú mintákra hasonló vagy jóval nagyobb diszperzitás értékek adódnak, mint a Ni/SiO_2 katalizátorra, ami nyilvánvaló ellentmondásban van a Ni_2P nagyobb szemcseméretével. A Ni_2P katalizátorokon kemisorbeált H-atomok mennyisége meghaladja a felületi Ni atomok számát. Ismert, hogy nem csak a felületi fématomokról deszorbeálódhat hidrogén, hanem a tömbi fázisból is, továbbá a hordozott fémmel végbemenő, redox reakció révén a hordozó felületi hidroxil-csoportjaiból is származhat [79]. Az ellentmondásos eredmények arra figyelmeztetnek, hogy nem csak a CO kemisorpció, hanem a H_2 kemisorpció módszert is megfelelő körültekintéssel kell alkalmaznunk az aktív fázis diszperzitásának meghatározására oxidhordozós katalizátorokban. A talált ellentmondások feloldásához további vizsgálatok szükségesek.

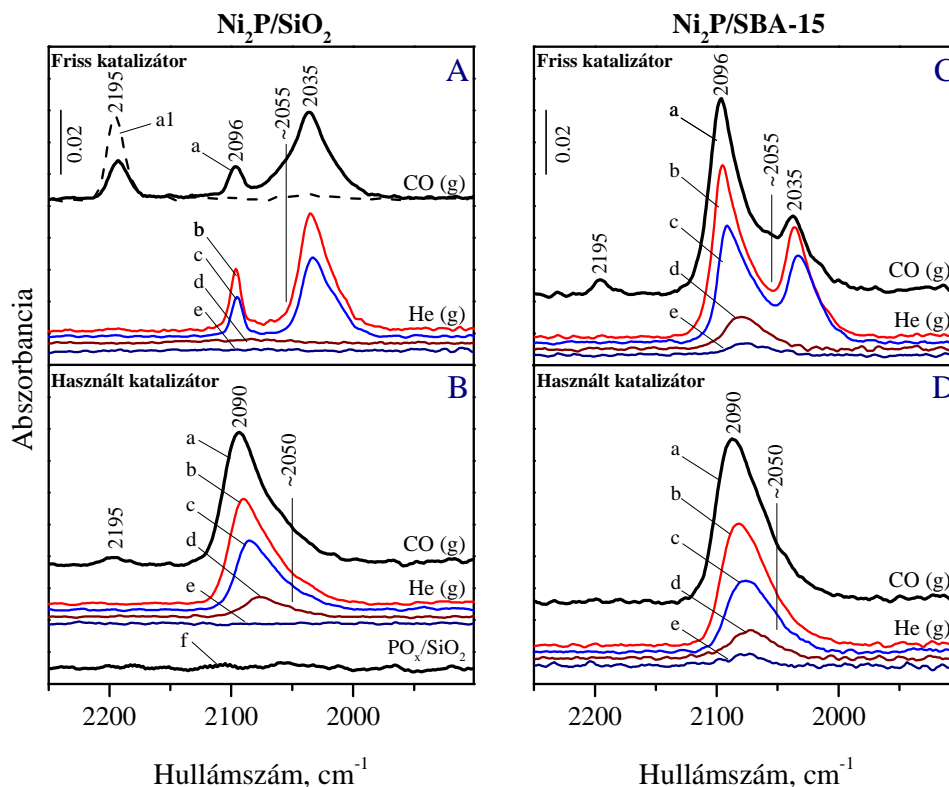
3.4. DRIFT SPEKTROSKÓPOS VIZSGÁLATOK

3.4.1. Az adszorbeált CO DRIFT spektruma

A katalizátorszerkezet és katalitikus aktivitás közötti összefüggések jobb megértéséhez a katalizátorban kialakult aktív fázis tulajdonságait CO kemisorpcióval jellemeztük. Ez a módszer kiválóan alkalmas a különféle fémes centrumok tanulmányozására, mivel a különféle aktív helyeken szelektíven kötődő CO az infravörös spektrumon az adott helyre jellemző, ún. karakterisztikus karbonil sávot ad. A $C\equiv O$ kötés erősségét, és így a felületi karbonilcsoportok $\nu(CO)$ frekvenciáját az adszorpció hely kémiai környezete és elektronállapota jelentős mértékben befolyásolja. Ezért a különböző karbonil képződményeket specifikus felületi alakulatokként azonosíthatjuk, melyekből a különböző szorpció helyek relatív mennyiségére következtethetünk.

A 10. ábrán a friss és a PA HDN reakciójában használt Ni_2P/SiO_2 és $Ni_2P/SBA-15$ katalizátorokon kemisorbeált szén-monoxid DRIFT spektrumai láthatók. A spektrumokat 3% CO/He gázeleggyel végzett érintkeztetés közben, illetve az azt követő héliumos öblítést (a gázfázisú CO eltávolítását) követően vettük fel. A nikkelt nem tartalmazó, foszfatált szilikagél referencia mintán nem adszorbeálódott CO, így karbonil sávok sem jelentek meg a spektrumon (10.B ábra, f). Ebből arra következtethetünk, hogy az aktív fázist is tartalmazó katalizátorokon a spektrumon megjelenő karbonil sávok csak a nikkelen adszorbeált szén-monoxidhoz rendelhetők.

A passzívált Ni_2P/SiO_2 katalizátoron gázfázisú CO jelenlétében, az infravörös spektrumon csak egyetlen karbonil sáv jelent meg 2195 cm^{-1} -nél (10.A ábra, a1). A minta aktiválása után – azaz miután a Ni_2P szemcsék felületéről a passzívált réteget *in situ* hidrogénes kezeléssel eltávolítottuk – ez a sáv lényegesen kisebb intenzitással jelent meg (10.A ábra, a), majd a gázfázisú CO eltávolítása után el is tűnt a spektrumról (10.A ábra, b). Ezek az eredmények arra engednek következtetni, hogy a 2195 cm^{-1} -nél jelentkező karbonil sáv a felülethez Van der Waals erővel és/vagy gyenge σ -kötéssel kötött szén-monoxidhoz, azaz legnagyobb valószínűséggel $Ni^{2+}(CO)$ -hoz rendelhető [16, 80].



10. ábra: A $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ (A,B), valamint a $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ (C,D) katalizátor felületén adszorbeált CO DRIFT spektrumai. A spektrumokat a friss (A,C), vagy a használt (B,D) katalizátorokon mértük gázfázisú CO jelenlétében (a,a1,f), illetve annak eltávolítása után He áramban, szobahőfokon (b jelű spektrumok), 100°C-on (c jelű spektrumok), 200°C-on (d jelű spektrumok) és 300°C-on (e jelű spektrumok) végzett 10 perces öblítés után. Az (a1) spektrumot a passzívált $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátoron, míg az (f) spektrumot a foszfatált SiO_2 hordozón (PO_x/SiO_2) mértük.

A Ni/SiO_2 referencia katalizátoron adszorbeált CO 2070 cm^{-1} -nél (~2030 cm^{-1} -nél jól kivehető vállal) és 1925 cm^{-1} -nél adott karakterisztikus karbonil sávot (nem mutatjuk). Az előbbi sáv egy Ni-atomhoz lineárisan, míg az utóbbi, 1925 cm^{-1} -nél megjelenő sáv két szomszédos felületi Ni-atomhoz hidas szerkezetben kötött karbonilcsoport $\nu(\text{CO})$ rezgéséhez tartozik [80, 81, 82]. Az aktivált $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátoron 2096, ~2055 és 2035 cm^{-1} hullámszámoknál jelentek meg további karbonil sávok (10.A ábra, a), melyek közül a gázfázisú CO eltávolításakor a 2055 cm^{-1} körüli sáv eltűnik, míg a másik két sáv intenzitása megnövekszik (10.A ábra, b). Ezek az ugyancsak lineárisan kötött CO-hoz rendelhető sávok [80, 81, 82] a Ni_2P fémes karaktere miatt hasonlóak, mint amik a SiO_2 hordozós Ni katalizátorokon általában megfigyelhetők [80, 83], csak valamivel magasabb hullámszámoknál jelentkeznek. Ugyanakkor a $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$

katalizátor spektrumán a Ni/SiO₂ katalizátorétól eltérően a 2000 cm⁻¹ alatti tartományban nem jelenik meg hidasan kötött, szén-monoxid karbonil sávja.

A lineárisan kötött CO-ra jellemző sávok közül Morandi és munkatársai [84] munkája alapján a 2096 cm⁻¹ körüli sávot a szabályos kristálylapok teraszatomjain adszorbeált CO-hoz, míg a 2035 cm⁻¹-nél jelentkező sávot a nagy energiájú hibahelyeken, éleken, sarkokon kötött CO-hoz rendeltük. Érdekes módon a használt Ni₂P/SiO₂ katalizátor spektrumán a 2090 cm⁻¹-nél megjelenő sáv válik erőssé (10.B ábra, a-e), ami arra utal, hogy a hidrogenitrogénezési reakció körülményei között a Ni₂P fázis kevesebb hibahelyet tartalmazó, rendezettebb szerkezetű aktív fázissá alakul. A friss és használt Ni₂P/SiO₂ katalizátorról készült TEM felvételek egyértelműen alátámasztják ezt a strukturális változást (9. ábra, a1, a2). A friss katalizátoron lekerekedett formájú, feltehetően részben amorf Ni₂P szemcséket figyelhetünk meg, míg a használt katalizátoron a kristályokat jól definiált, kis energiájú, szabályos síkok határolják. Ugyanakkor a Ni₂P átlagos szemcsemérete az átrendeződés közben nem változott (3. táblázat), ami azt mutatja, hogy számottevő szintereződés nem ment végbe. Amikor a TEM képen a Ni₂P szemcséket szabályos kristálylapok határolják, a spektrumon a 2090 cm⁻¹-es karbonil sáv a legerősebb, ami arra utal, hogy ez a sáv az említett kristálylapok Ni atomjain kötött szén-monoxidhoz tartozik. A sáv alacsony frekvenciájú oldalán megjelenő kiszélesedés (2050 cm⁻¹ körüli váll) feltehetően a Ni₂P kristallitok magasabb indexű kristálysíkjaihoz kötődő CO-hoz tartozik.

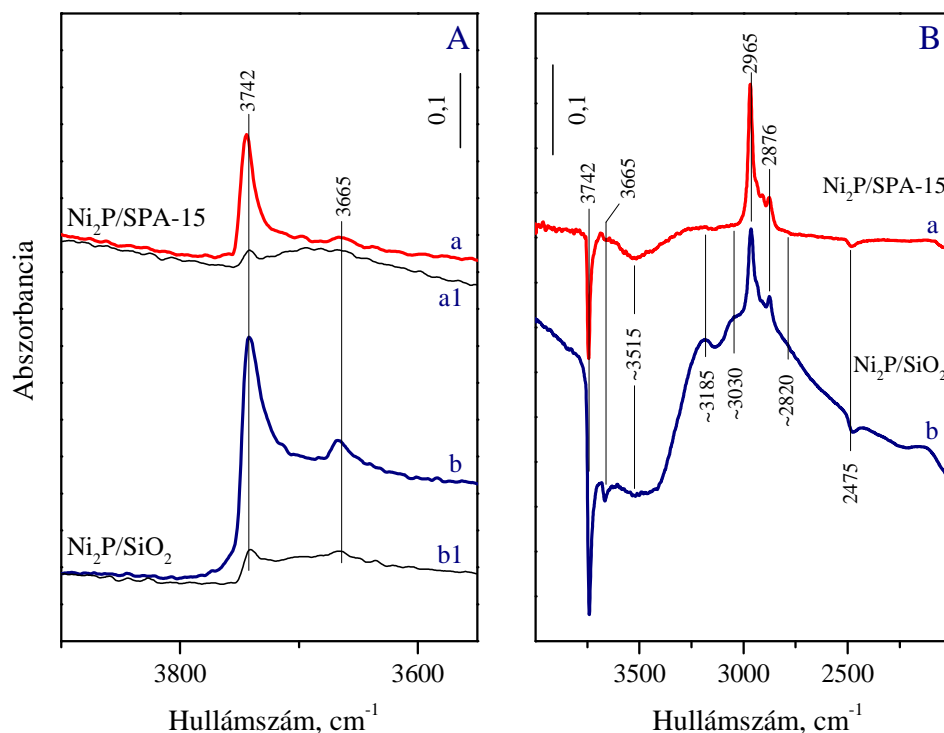
Az aktivált Ni₂P/SBA-15 katalizátoron kemisorbeált CO spektruma inkább a használt, mintsem a friss Ni₂P/SiO₂ katalizátoron kapott spektrumra hasonlít (v. ö. a 10.A, 10.B és 10.C ábra (a) jelű spektrumait), ugyanis a 2096 cm⁻¹-es karbonil sáv mutatkozik erősebb sávként, míg a Ni²⁺-CO felületi képződményekhez rendelhető, 2195 cm⁻¹-es sáv kis intenzitással jelenik meg a spektrumon. Megjegyezzük, hogy a Ni₂P/SBA-15 katalizátor prekursorát lényegesen magasabb hőmérsékleten kellett redukálni az aktív fázis kialakulásához, mint a Ni₂P/SiO₂ katalizátorét, ami magyarázatul szolgálhat az aktivált minták morfológiai különbségére.

3.4.2. Katalizátorok DRIFT spektruma

A friss és használt Ni₂P/SiO₂, illetve Ni₂P/SBA-15 katalizátor DRIFT spektrumát az O-H vegyértékrezgések tartományában, a 11.A ábrán mutatjuk be (nem különbségpektrumok). A friss katalizátor spektrumán megjelenő, 3742 cm⁻¹-es sáv a terminális Si-OH-csoportokhoz rendelhető,

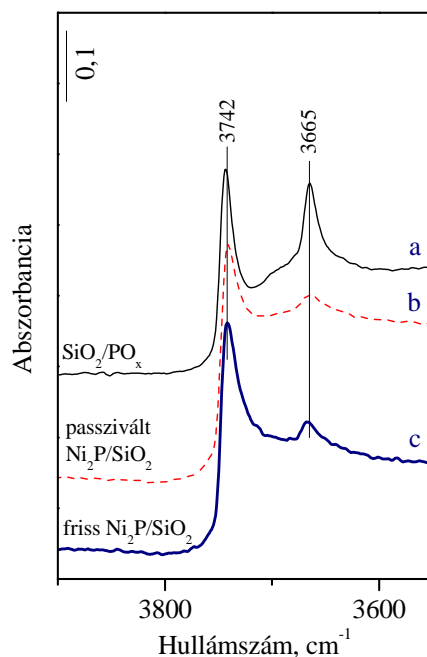
míg a $\sim 3515\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő, széles sáv (nincs jelölve) az egymással H-hidas kölcsönhatásban lévő Si-OH-csoportokra jellemző. A 3665 cm^{-1} -nél mutatkozó sáv olyan P-OH-csoportok $\nu(\text{OH})$ rezgéséhez rendelhető, amelyek a SiO_2 hordozóhoz észter kötéssel $((\text{SiO})_2\text{P}=\text{O}(\text{OH}))$ kapcsolódó hidrogén-foszfát képződményekhez tartoznak [85].

Amint a friss és használt katalizátorok spektrumainak összevetéséből látható, a PA/H_2 reaktánsleggyel való érintkezés nemcsak az aktív Ni_2P fázist (lásd fent), hanem a hordozó felületét is módosította (11. ábra). A használt katalizátorok OH-sávjainak intenzitása az aktivált mintákéhoz képest jelentős mértékben csökkent, ami arra utal, hogy az adszorbeált felületi képződmények fogyasztják az OH-csoportokat vagy perturbálják azok $\nu(\text{OH})$ rezgését (11.A ábra). Ahhoz, hogy feltárjuk a használt katalizátorok felületén visszamaradó, adszorbeált képződmények természetét, a használt és friss katalizátorok spektrumainak különbségspektrumát képeztük, amit a 11.B ábrán mutatunk be. A viszonylag széles, pozitív sávok ~ 3185 , 3030 és 2820 cm^{-1} -nél nagy valószínűséggel valamilyen adszorbeált felületi képződmény NH-csoportjának $\nu(\text{NH})$ rezgései lehetnek. Ezek a sávok nagyon hasonlóak a H-zeolitokon [86] vagy foszfátálással előállított PO_x/SiO_2 minta Brönsted-savas P-OH centrumain adszorbeált ammónia sávjaihoz [85, 87], ezért feltehetően azokhoz a felületi képződményekhez tartoznak, melyek az ammónia vagy az alkil-aminok protonálódásával képződtek. A negatív $\nu(\text{OH}(\text{P}))$ sáv 3665 cm^{-1} -nél és a $\nu_s(\text{P}-\text{O}(\text{H}))$ sáv első felharmonikusának negatív sávja [85] 2475 cm^{-1} -nél arra utalnak, hogy a P-OH helyek is részt vesznek a katalizátor és a N-bázis közötti kölcsönhatásban. Annak ellenére, hogy a szilanolos hidroxilcsoportok nem tudják protonálni az ammóniát, a 11.B ábra megfelelő negatív sávjai azt igazolják, hogy a reakció a Si-OH-csoportokat is valamilyen módon befolyásolja. A szilanolos OH-sávok eltűnése a hordozó dehidroxileződésével vagy a $\nu(\text{OH})$ frekvencia eltolódásával magyarázható, mely utóbbit az adszorbeált képződmények és a felület közötti H-kötés okozhatja. Ez utóbbi kölcsönhatás révén az eltolódó $\nu(\text{OH})$ -sáv oly mértékben kiszélesedhet és beleolvadhat az alapvonalba, hogy jelenlétére csak az alapvonal megváltozásából lehet következtetni. A $2970\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$ hullámszámtartományban megjelenő adszorpciós sávok az erősen kötött, telített szénhidrogének $\nu(\text{CH})$ rezgéseikhez tartoznak. Fontos megjegyezni, hogy ezek a képződmények minden bizonnyal nem az aktivált Ni_2P fázis felületét borítják be, mivel közel azonos intenzitású karbonil sávok figyelhetők meg az aktivált és használt katalizátorok spektrumain (10. ábra, A-D).



11. ábra: (A) Friss (a) és használt $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ (a1), valamint friss (b) és használt $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ (b1) katalizátorok DRIFT spektrumainak ν_{OH} tartománya. Mielőtt a spektrumokat felvettük szobahőmérsékleten a mintákat a DRIFTS cellában *in situ* kezeltük H_2 áramban 550°C -on 1 órát, majd öblítettük He-mal 550°C -on további 1 órát. (B) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ (a) és $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ (b) katalizátorok különbségspektrumai, melyeket a friss és a használt katalizátorok spektrumának különbségével képeztünk.

A 12. ábrán az aktivált és a passzívált $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátor, valamint a referencia PO_x/SiO_2 minta DRIFT spektrumának ν_{OH} tartományát hasonlítottuk össze. A He-ban, 450°C -on előkezelt PO_x/SiO_2 minta 3742 és 3665 cm^{-1} -nél ad éles sávokat (12. ábra, a), amelyeket a szabad Si-OH és a foszfátált SiO_2 felületén kialakult hidrogén-foszfát képződmények P-OH-csoportjainak $\nu(\text{OH})$ rezgéseirekhez rendeltünk (lásd fent) [85]. A passzívált és aktivált $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátor $\nu(\text{OH})$ sávjai a PO_x/SiO_2 mintára kapottakkal azonos frekvenciánál jelentek meg (12. ábra, b és c). A $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ és PO_x/SiO_2 mintákon a P-OH-csoportokhoz rendelt $\nu(\text{OH})$ sáv (3665 cm^{-1}) eltérő intenzitása annak köszönhető, hogy a $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátor prekursorának redukálásakor a bevitt foszfor csak egy része marad vissza felületi foszfát formájában a katalizátorban [39].



12. ábra: A PO_x/SiO_2 minta (a), a passzívált $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ (szaggatott vonal) (b) és friss $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ (c) katalizátor DRIFT spektrumának ν_{OH} tartománya. A mérés előtt a passzívált $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ mintát He áramban 550 °C-on a DRIFTS cellában *in situ* kezeltük, míg a $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátort H_2 áramban 550 °C-on *in situ* aktiváltuk.

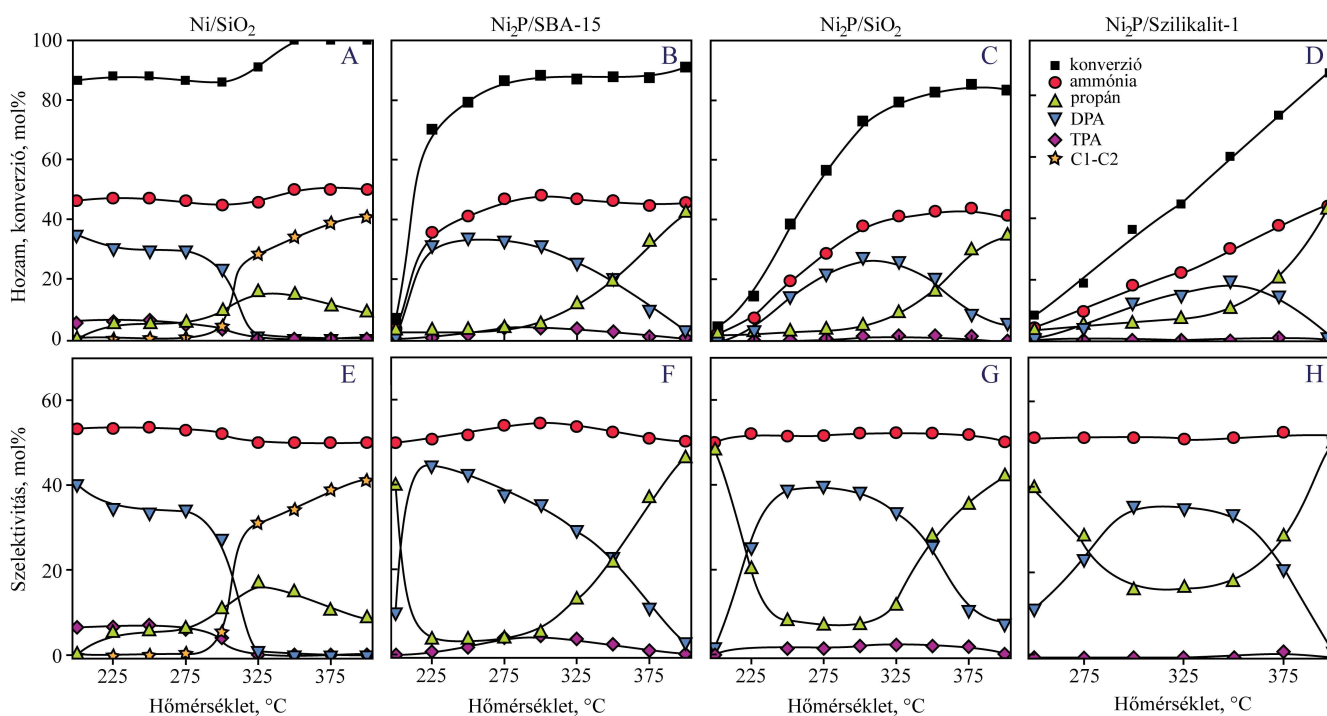
Érdekes módon a passzívált és aktivált $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátorok P-OH sávja hozzávetőlegesen azonos intenzitású. Ebből arra következtethetünk, hogy a passzívált Ni_2P szemcsék felületén lévő P-OH-csoportok mennyisége, ha van ilyen, a katalizátor egészére jellemző P-OH koncentrációhoz képest elhanyagolható.

3.5. KATALITIKUS EREDMÉNYEK

3.5.1. Propil-amin katalitikus hidrokonzverziója

Katalitikus kísérletekben a propil-amin (PA) hidrokonzverzióját tanulmányoztuk a hőmérséklet függvényében hordozós Ni_2P és referencia Ni katalizátoron. Fontos megjegyezni, hogy a reakciót a SiO_2 hordozón, illetve foszfátózott SiO_2 referencia mintán (SiO_2/PO_x) is vizsgáltuk, azonban ezeken a mintákon hidrogénező-dehidrogénező komponens hiányában számottevő reakció nem játszódott le (nem mutatjuk be). A SiO_2 alapú (szilikagél, SBA-15, szilikalit-1) hordozókkal kialakított katalizátorokon kapott eredményeket a 13. ábrán mutatjuk be.

A hidrodenitrogénezési (HDN) reakció termékei a propán és az ammónia, azonban a katalizátor aktivitásától és a reakciókörülményektől függően különböző koncentrációban dipropil-amin (DPA) és tripropil-amin (TPA) melléktermék is megjelent. A PA molekula C-N kötésének hidrogenolíziséből ekvivalens mennyiségű propán és ammónia keletkezik.



13. ábra: A propil-amin hidrokonverziója Ni/SiO₂ (A,E), Ni₂P/SBA-15 (B,F), Ni₂P/SiO₂ (C,G) és Ni₂P/Szilikalit-1 (D,H) katalizátoron a hőmérséklet függvényében. A propil-amin konverziót és a termékek hozamát (A-D), illetve a termékszelektivitásokat (E-H) WHSV= 1 g_{PA} g_{kat}⁻¹ h⁻¹ térssebességnél, 27,3 bar H₂ és 2,7 bar propil-amin parciális nyomásnál mértük.

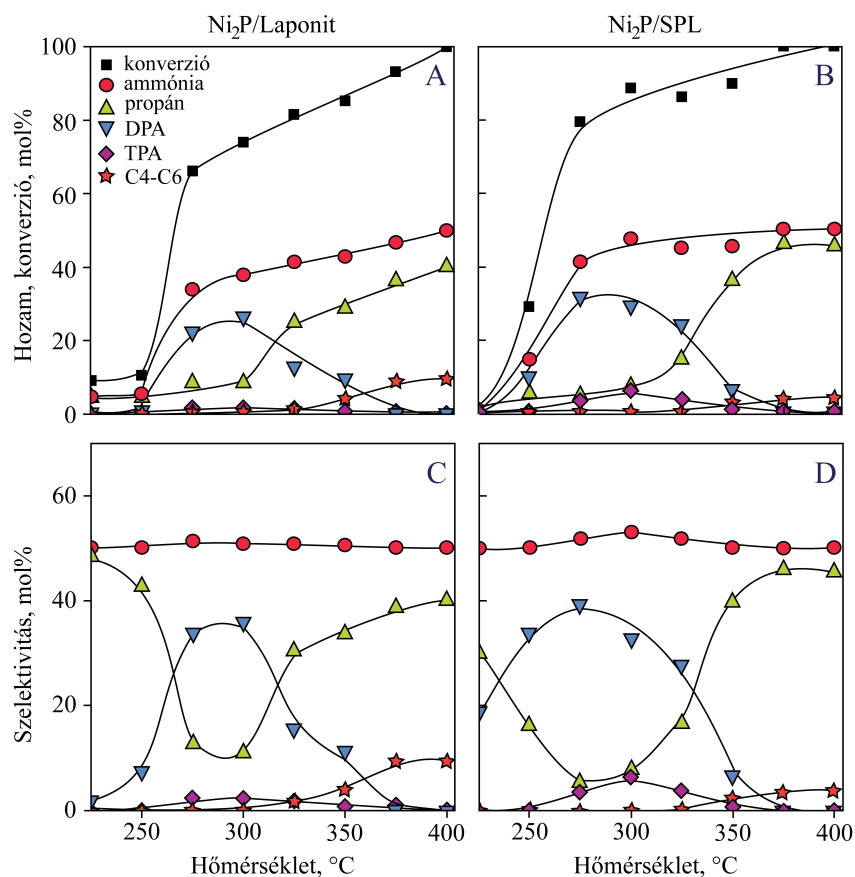
A DPA és TPA melléktermékek megjelenése összetett reakcióhálóra utal. A DPA és TPA melléktermék keletkezése ammónia kilépéssel jár, de propán nem keletkezik. Ezzel szemben a DPA és TPA melléktermékekben a C-N kötés hidrogenolízisekor a primer-, ill. szekunder amin mellett csak propán keletkezik, ammónia nem. Ezért a katalitikus vizsgálatok egyik fontos célja a PA HDN reakciójának lejárásához vezető reakcióutak jobb megértése és leírása.

A Ni/SiO₂ referencia katalizátor a PA hidrokonverziójában nagy aktivitást mutatott. Már 200°C-os reakció-hőmérsékleten is 80% körüli átalakulást értünk el, amely során a fő reakció a PA diszproporcionálódása DPA és ammónia termékekké. Kis mennyiségű TPA is megjelent a termékegyben (13. ábra, A, E). Alacsonyabb hőmérsékleteken (<300°C) propán alig

keletkezett, ami arra utal, hogy a katalizátor a PA C-N kötésének direkt hidrogenolízisében kevésbé aktív. Magasabb hőmérsékleteken (300°C felett) azonban már végbement a teljes HDN reakció, amely során ammónia, kevés propán és jelentős mennyiségű metán és etán képződött. A propánnál kisebb szénatomszámú termékek keletkezése nem meglepő, hiszen jól ismert, hogy a hordozós Ni katalizátorok a C-C kötés hidrogenolízisben rendkívül aktívak.

A SiO₂ alapú, hordozós Ni₂P katalizátorok kevésbé aktívak a PA hidrokonzverziójában, mint a referencia Ni/SiO₂ katalizátor (13. ábra, A-D). Azt a 80% fölötti PA átalakulást, amit a Ni katalizátoron már 200°C-on elértük, a Ni₂P/SBA-15 katalizátoron csak 275°C-on, míg a Ni₂P/SiO₂ katalizátoron 350°C-on értük el. Azonban már alacsony hőmérsékleten is jelentős szelektivitással képződött ammónia és propán, ami arra utal, hogy a Ni₂P katalizátorok aktívak a C-N kötés hidrogenolízisében (13. ábra, F-H). Magasabb hőmérsékleteken a PA diszproporcionálódása vált domináns reakcióvá, amint azt a megnövekedett DPA és a lecsökkent propánszelektivitás mutatja (13. ábra, F-H). Magasabb, 300°C feletti hőmérsékleteken azonban a C-N kötés hidrogenolízise is felgyorsult, s így propán és ammónia lett a főtermék. Ugyanakkor fontos megjegyezni, hogy a Ni/SiO₂ katalizátortól eltérően a Ni₂P katalizátorokon a PA közel teljes HDN konverziója mellett sem játszódik le a C-C kötések hidrogenolízise.

A különféle hordozós Ni₂P katalizátorokon a DPA hozamok alakulását összevetve jelentős különbségek figyelhetők meg (13. ábra, B-D). A Ni₂P/SBA-15 katalizátoron, amelyben az aktív Ni₂P fázis szemcsemérete a legkisebb (3. táblázat), több DPA keletkezett, mint a nagyobb Ni₂P szemcséket tartalmazó Ni₂P/SiO₂ és Ni₂P/Szilikalit-1 katalizátoron. Az eredmények arra utalnak, hogy a kisebb Ni₂P szemcseméret valamilyen módon a DPA keletkezésének kedvez. Ugyanakkor az sem zárható ki, hogy a hordozón a katalizátor előállításakor kialakuló, felületi foszfátsoportok és az általuk generált Brönsted-savas centrumok (lásd 3.4.2. fejezet) száma is befolyásolhatja a DPA keletkezési sebességét.

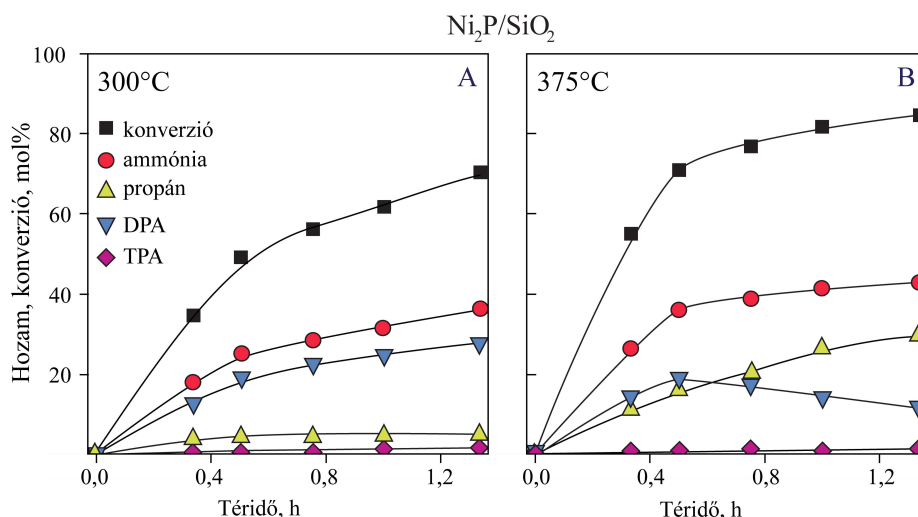


14. ábra: A propil-amin hidrokonverziója Ni₂P/Laponit (A,C) és Ni₂P/SPL (B,D) katalizátoron a hőmérséklet függvényében. A propil-amin konverziót és a termékek hozamát (A,B), illetve a termékszelektivitásokat (C,D) WHSV= 1 g_{PA} g_{kat}⁻¹ h⁻¹ térbességénél, 27,3 bar H₂ és 2,7 bar propil-amin parciális nyomásnál mértük.

A 14. ábrán a laponit és a SiO₂-dal pillérezett laponit hordozós Ni₂P katalizátoron, a reakció-hőmérséklet függvényében kapott PA hidrokonverziós görbéket mutatjuk be. A termékhozam- és szelektivitásgörbék hasonló lefutásúak, mint amiket a SiO₂ alapú, hordozós Ni₂P katalizátorokon kaptunk (13. ábra). Érdekes eltérés azonban, hogy a laponit hordozós katalizátorokon, magasabb hőmérsékleteken kis mennyiségű C4-C6 szénhidrogén is megjelent a termékelegyenben (14. ábra, A, B). A két laponit hordozós Ni₂P katalizátor között számottevő aktivitásbeli különbség nincs. Ugyanakkor szembevetendő, hogy a Ni₂P/Laponit katalizátorhoz viszonyítva kisebb méretű Ni₂P szemcséket tartalmazó Ni₂P/SPL katalizátoron (3. táblázat) keletkezett több DPA. Fontos megjegyezni, hogy a propil-amin gyakorlatilag teljes

hidrodenitrogénezését sikerült elérni a laponit hordozós Ni_2P katalizátoron is anélkül, hogy a reaktáns C-C kötésének hidrogenolízise végbement volna.

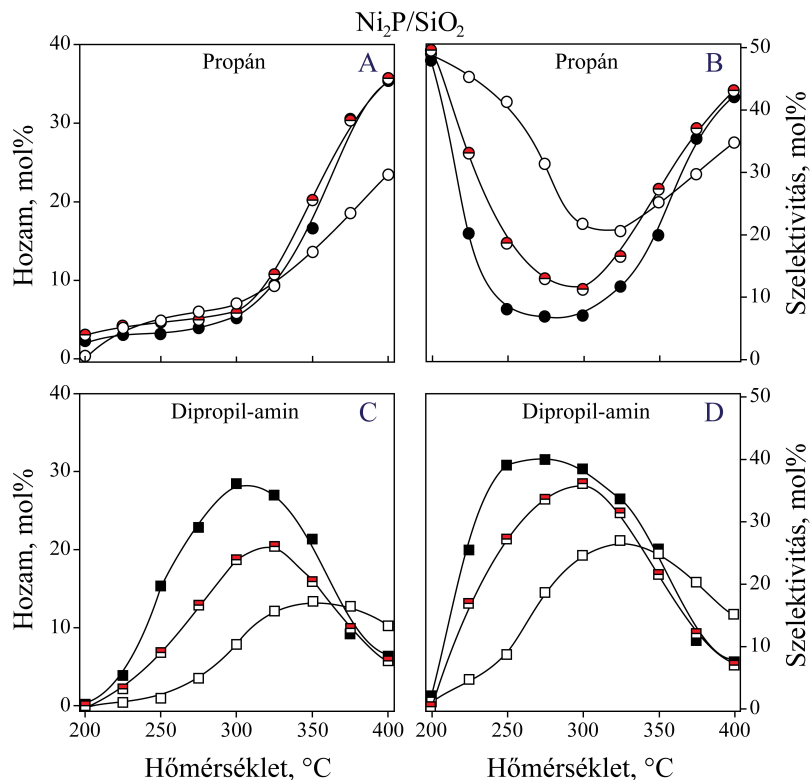
A propil-amin hidrokonzverzióját a téridő függvényében, a $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátoron vizsgáltuk (15. ábra). Amint a fentiekben láthattuk, 300°C -on a PA diszproporcionálódási reakciója dominál, míg 375°C -on a PA HDN reakciója, ezért a vizsgálatokat e két hőmérsékleten végeztük. A termékhozamgörbék lefutásából 300°C -os reakció-hőmérsékleten valamennyi termék elsődleges terméknek látszik, míg 375°C -on a DPA hozama maximum görbét ad és ezzel együtt a propán hozama jelentősen nő. Ez arra utal, hogy a magasabb reakció-hőmérsékleten a DPA már feltehetően köztermék, míg a propán a DPA-ból képződő, másodlagos termék.



15. ábra: A propil-amin hidrokonzverziója a téridő függvényében, 300°C -on (A) és 375°C -on (B), $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátoron. A termékek hozamát 27,3 bar H_2 és 2,7 bar PA parciális nyomások, valamint $\text{WHSV} = 0,75\text{--}3,0 \text{ g}_{\text{PA}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ térssebesség mellett mértük.

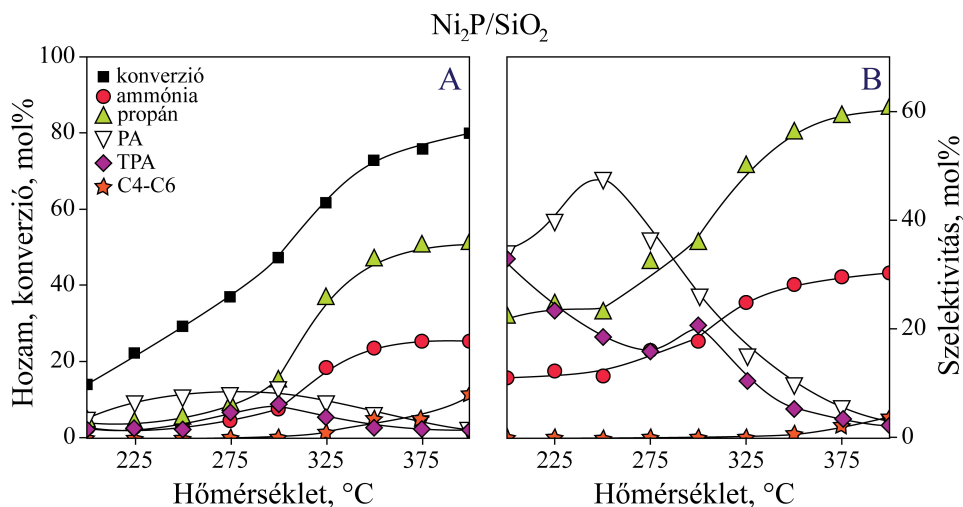
A H_2 parciális nyomásának a PA hidrokonzverziójára gyakorolt hatását ugyancsak a $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátoron vizsgáltuk. A propán és DPA hozamának és szelektivitásának alakulását állandó PA parciális nyomás és változó H_2 parciális nyomás mellett (azaz növekvő H_2/PA molaránynál), a hőmérséklet függvényében a 16. ábrán mutatjuk be. Alacsony hőmérsékleteken a propán hozamát alig befolyásolta a megnövelt H_2 parciális nyomás (16.A ábra). Azonban magasabb hőmérsékleten, ahol főleg a DPA és a TPA termékek alakultak tovább (13. és 14. ábra), a megnövelt H_2 parciális nyomás visszaszorította a DPA képződését, és így magát a PA

átalakulást is (16.C ábra). Ennek eredményeként a DPA hozama és szelektivitása magasabb szinten stabilizálódott a propán hozamának és szelektivitásának kárára (16. ábra, A-D).



16. ábra: A propán (A,B) és a DPA (C,D) hozama és szelektivitása $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátoron 27,3 bar (●, ■), 40,5 bar (◐, ◑), 64,3 bar (○, □) H_2 parciális nyomás és $1 \text{ g}_{\text{PA}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ térsebesség mellett, a hőmérséklet függvényében. A PA parciális nyomása a kísérletekben állandó, 2,7 bar.

Mivel a PA HDN reakciójában a PA diszproporcionálódásával keletkező szekunder amin fontos köztitermék, a DPA hidrokonzverzióját is vizsgáltuk a hőmérséklet függvényében, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátoron. Az eredményeket a 17. ábrán mutatjuk be. Alacsony hőmérsékleteken (<300°C) hidrogénezési és diszproporcionálódási reakciók is lejátszódtak, amelyekben kis mennyiségű PA és propán, valamint TPA és ammónia termékek képződtek. Magasabb, 300°C feletti hőmérsékleteken azonban a primer és tercier amin hozama csökkent, és szelektíven ammónia és propán képződött, valamint kis mennyiségű C4-C6 szénhidrogén is megjelent a termékelegyen. Fontos megjegyezni, hogy jelentős mennyiségű propán és ammónia ugyanabban a hőmérséklet-tartományban (300°C felett) keletkezett, mint a PA HDN reakciójában.



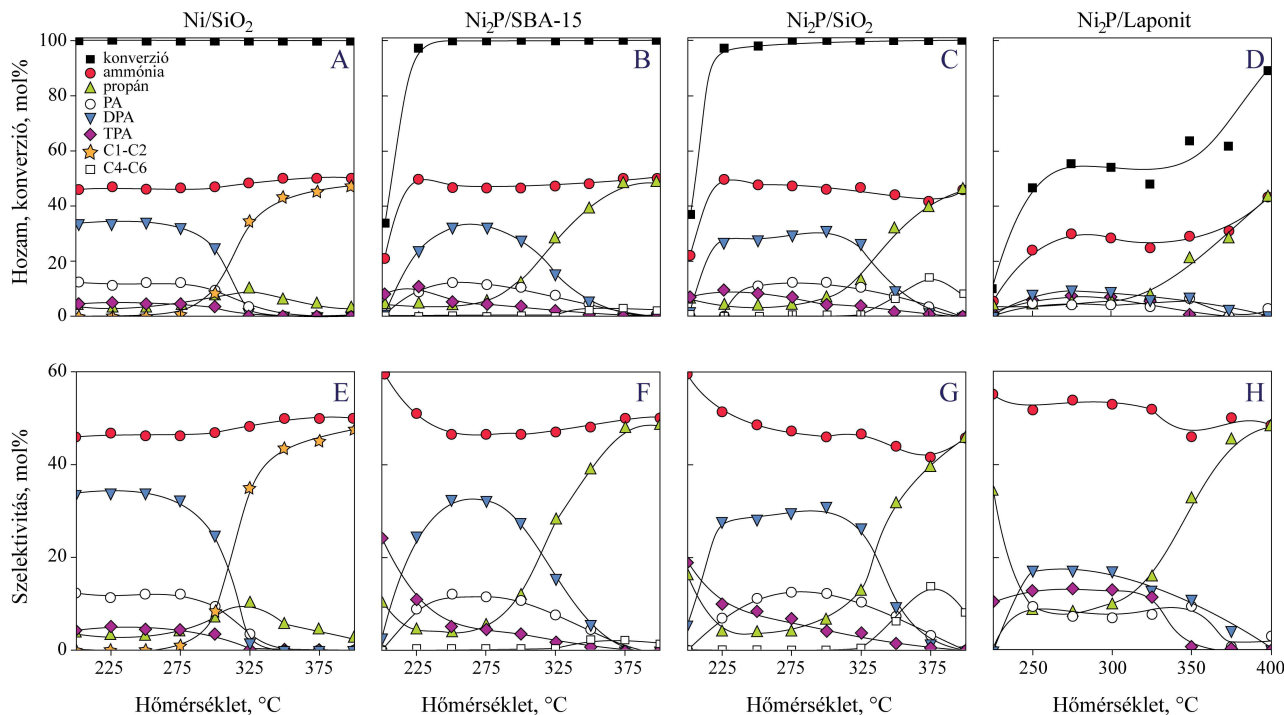
17. ábra: Dipropil-amin hidrokonverziója $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátoron, a hőmérséklet függvényében. A konverziót és termékhozamokat (A), valamint a szelektivitásokat (B) 27,3 bar H_2 és 2,7 bar DPA parciális nyomás mellett, valamint $\text{WHSV} = 1 \text{ g}_{\text{PA}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ térssebességnél mértük.

3.5.2. Propionitril katalitikus hidrokonverziója

A propionitril (PN) katalitikus hidrokonverzióját a hőmérséklet függvényében vizsgáltuk SBA-15, SiO_2 és laponit hordozós Ni_2P katalizátorokon, valamint Ni/SiO_2 referencia katalizátoron. Az eredményeket a 18. ábrán mutatjuk be.

A hordozós Ni és Ni_2P katalizátorok már alacsony hőmérsékleten nagy aktivitást mutattak a PN hidrokonverziós reakciójában. A 300°C alatti hőmérsékleteken a reakció fő termékei a PA, DPA, TPA és ammónia voltak. Ezek az eredmények arra utalnak, hogy az alkalmazott körülmények között a PN könnyen propil-aminná hidrogéneződik, ami azután tovább alakul DPA és TPA terméké. Amíg azonban a PN molekulában a nitrilcsoport könnyen aminná hidrogéneződik, addig a C-N kötés hidrogenolízise, amely szénhidrogén és ammónia terméket eredményezne, alig játszódik le 300°C alatt (18. ábra). Magasabb, 300°C feletti hőmérsékleteken viszont a C-N kötés hidrogenolízise válik domináns reakcióvá. Ennek eredményeként magasabb hőmérsékleteken ammónia és propán a főtermék, valamint a SiO_2 és SBA-15 hordozós katalizátorokon kisebb mennyiségű C4-C6 szénhidrogén is megjelent a termékelegyen (18. ábra, B,C). Ezzel ellentétben a Ni/SiO_2 katalizátoron az ammónia mellett jelentős mennyiségű metán és etán képződött (18. ábra, A). Az utóbbi termékek azt mutatják, hogy a Ni katalizátor –

hasnólán a propil-amin hidrokonverziójánál tapasztaltakhoz (lásd 3.5.1. fejezet) – nemcsak a C-N kőtés, de a C-C kőtés hidrogenolízisében is aktív.



18. ábra: A propionitril hidrokonverziója Ni/SiO₂ (A,E), Ni₂P/SBA-15 (B,F), Ni₂P/SiO₂ (C,G) és Ni₂P/Laponit (D,H) katalizátoron, a hőmérséklet függvényében. A konverziót és a termékhozamokat (A-D), valamint a termékszelektivitásokat (E-H) 27,3 bar H₂ és 2,7 bar PN parciális nyomásnál, valamint WHSV= 1 g_{PN} g_{kat}⁻¹ h⁻¹ térsébségénél mértük.

A Ni₂P/Laponit katalizátor – főként a 300°C alatti hőmérséklet-tartományban – a többi vizsgált katalizátorétól jelentősen eltérő, katalitikus tulajdonságokat mutat (18. ábra, D,H). A Ni₂P/Laponit katalizátor hidrogénező és diszproporcionálási aktivitása, mely primer, szekunder és tercier aminokat eredményez, jelentősen kisebb, mint a többi, oxidhordozós Ni₂P katalizátoré. További lényeges különbség figyelhető meg a termékelegy TPA/DPA arányában. A laponit hordozós katalizátoron lényegesen több TPA képződik, mely arra utal, hogy az aktív Ni₂P szemcsemérete és/vagy a hordozó fizikai-kémiai tulajdonságai fontos szerepet játszanak a hidrogénezési és diszproporcionálási reakciókban. Az azonban megállapítható, hogy a PN magasabb, 400°C körüli reakció-hőmérsékleten az összes vizsgált katalizátoron közel teljes konverzióval szénhidrogénné és ammóniává alakult.

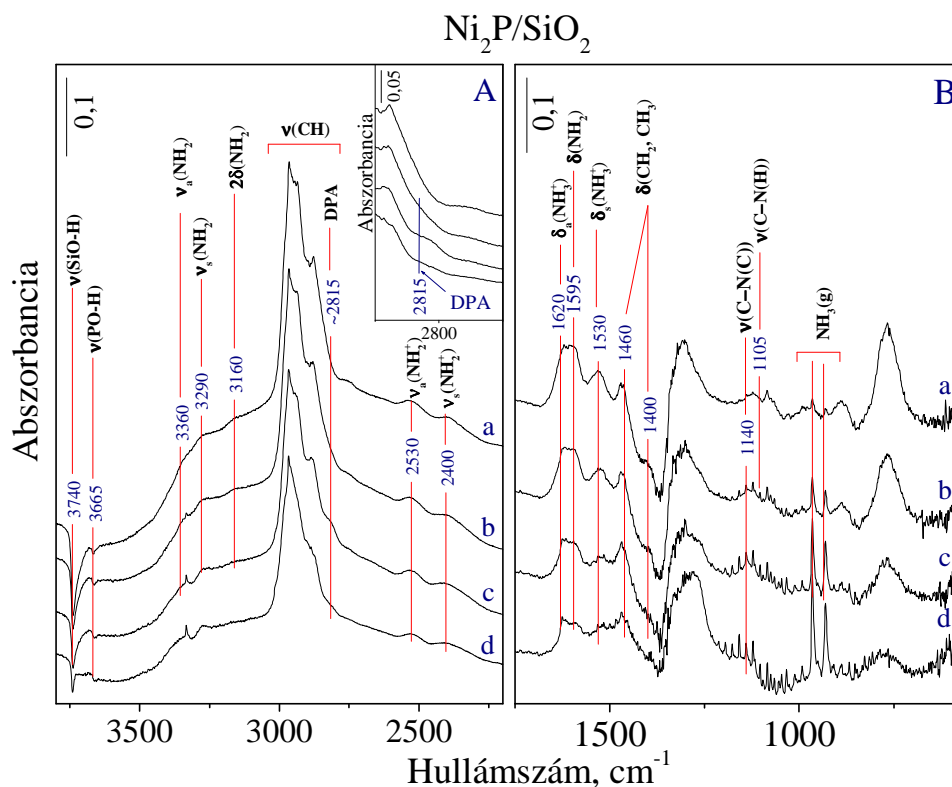
3.6. OPERANDO DRIFT SPEKTROSKÓPOS VIZSGÁLATOK

A HDN reakció mechanizmusának alaposabb megértéséhez, illetve a lehetséges reakcióutak feltárásához a katalitikus kísérletekhez hasonló körülmények között *operando* DRIFT spektroszkópos vizsgálatokat végeztünk. Az alábbiakban a reaktáns/H₂ eleggyel érintkező katalizátor és az aktivált, reaktánseleggyel még nem érintkeztetett katalizátor spektrumának különbségeként képzett spektrumokat mutatunk be. A DRIFT vizsgálatok alapján azonosítottuk a reakció során kialakuló aktív és inaktív felületi képződményeket.

3.6.1. A propil-amin HDN reakciója

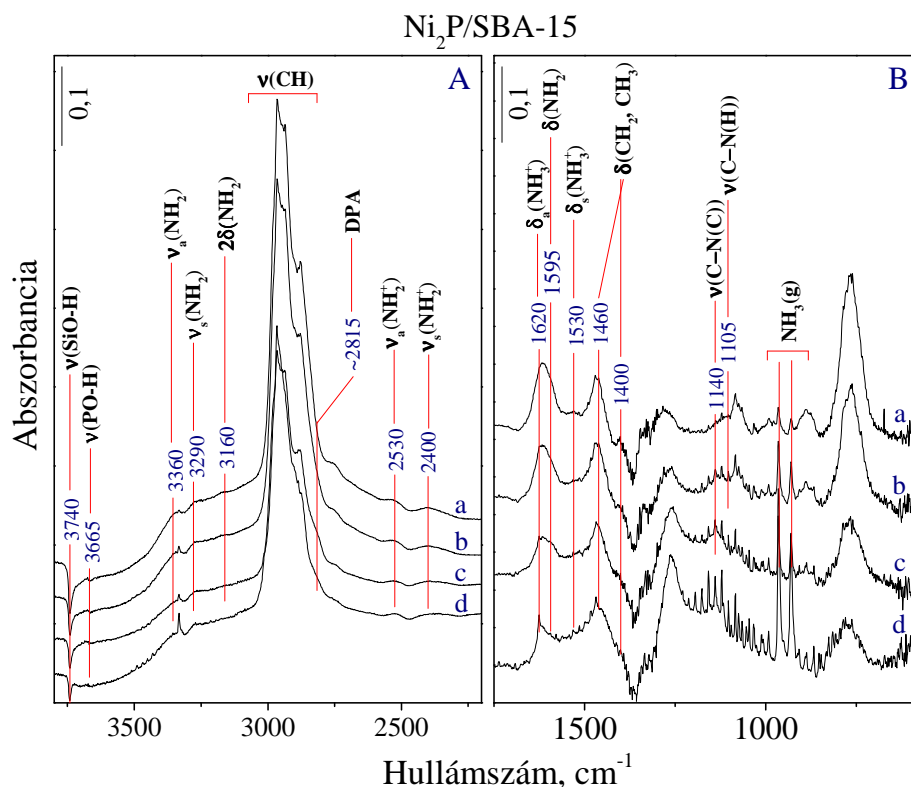
A 19. és 20. ábrán propil-amin/H₂ reaktánseleggy reakciójában kapott spektrumokat mutatunk be két katalizátorra. Mivel a változtatott reakciókörülmények hatására bekövetkező, spektrális változások hasonlóak, az alábbiakban csak a Ni₂P/SiO₂ katalizátorral kapott eredményeket tárgyaljuk részletesebben.

A Ni₂P/SiO₂ katalizátorral kapott spektrumon a $\nu(\text{OH})$ tartományban 3740, 3665 és $\sim 3520 \text{ cm}^{-1}$ hullámszámoknál negatív sávok jelentek meg (19.A ábra), ami arra utal, hogy a reaktáns/termék molekulái és a katalizátor közötti adszorpciós kölcsönhatás a felületi hidroxilcsoportok $\nu(\text{OH})$ rezgéseit perturbálja vagy a hidroxilcsoportokat fogyasztja. A gyengén savas hidroxilcsoportokkal a kölcsönhatás nem jár protonátadással, az adszorbeált molekula H-hidas kölcsönhatásban van a felületi csoporttal. Ennek eredményeként a különbségspektrumon a $\nu(\text{OH})$ sáv helyén negatív sáv jelenik meg, míg a kölcsönhatásban lévő OH-csoport kiszélesedő, intenzív $\nu(\text{OH})$ sávja az alacsonyabb hullámszámok felé tolódva jelentkezik. A szabad szilanolcsoportokhoz rendelhető, 3740 cm^{-1} -es, illetve az asszociált Si-OH-csoportokhoz rendelhető, 3520 cm^{-1} körüli, széles, negatív sáv (ez utóbbi a spektrumon nincs jelölve) megjelenéséből arra következtethetünk, hogy ezek a centrumok a reakció közben részben borítottak. A Si-OH-csoportok még az erős N-bázisokat sem protonálják [88], így csak H-hidas kölcsönhatás alakul ki közöttük. Az erős N-bázissal H-hidas kölcsönhatásban lévő Si-OH-csoportok eltolódott és kiszélesedett $\nu(\text{OH})$ sávjai a $3200\text{--}2700 \text{ cm}^{-1}$ hullámszám-tartományban jelenhetnek meg (lásd a megemelkedett alapvonalat a 19.A ábrán), ahol azonban az eltolódott $\nu(\text{OH})$ sávok egymással és más sávokkal is átfedhetnek, ezért nehéz elkülöníteni őket (ld. alább).



19. ábra: PA hidrogénezési reakciójában kapott DRIFT spektrumok (különbségspektrumok) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátorral, 250°C (a), 300°C (b), 350°C (c) és 400°C (d) hőmérsékleten. A hidrogént 0°C-on temperált, propil-amint tartalmazó telítőn vezettük át 30 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ áramlási sebességgel. A méréseket 20 bar össznyomáson végeztük, melyből a PA parciális nyomása 0,14 bar. A spektrumokat a PA/ H_2 elegyben és a tiszta H_2 gázban, azonos körülmények között felvett spektrumok különbségeként kaptuk.

A SiO_2 alapú, hordozós Ni_2P katalizátorok másik lehetséges kötőhelye a hordozón visszamaradt foszfátcsoportok által generált Brönsted-savas centrum, melynek karakterisztikus sávja 3665 cm^{-1} -nél jelenik meg (lásd 3.4.2. fejezet). A spektrumon, 3665 cm^{-1} -nél megjelenő, negatív sáv (19.A ábra, a) arra utal, hogy a reakcióban a Brönsted-savas centrumok is kölcsönhatásban vannak. Ugyanakkor a negatív P-OH sáv mellett protonált N-bázisra jellemző, pozitív sávok is megjelennek (ld. alább), ami azt igazolja, hogy a szilanolcsoportokkal ellentétben a P-OH-csoport az erős N-bázis protonálásához elég erős sav.



20. ábra: PA hidrogénezési reakciójában kapott DRIFT spektrumok (különbségspektrumok) $\text{Ni}_2\text{P/SBA-15}$ katalizátorral, 250°C (a), 300°C (b), 350°C (c) és 400°C (d) hőmérsékleten. A további kísérleti körülményeket lásd a 19. ábra feliratánál.

A PA HDN reakciójában különféle adszorbeált és/vagy protonált N-bázisok lehetnek jelen a katalizátor felületén, amelyeket a spektrumok értelmezésével az alábbiakban azonosítottunk. A jobb áttekinthetőség kedvéért a reakció megértése szempontjából a legfontosabb, különböző karakterisztikus sávok hozzárendeléseit a 4. táblázatban összefoglalva is megadjuk.

A spektrumokon 3000 cm^{-1} körül megjelenő, erősen átfedő sávok (19.A ábra) különféle, főleg adszorbeált képződmények metil- vagy metilénsoportjainak aszimmetrikus és szimmetrikus $\nu(\text{CH}_3)$ és $\nu(\text{CH}_2)$ vegyértékrezgéseirez rendeltethők. A megfelelő deformációs rezgések 1460 cm^{-1} -nél ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ és $\delta(\text{CH}_2)$), valamint 1400 cm^{-1} -nél ($\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ és $\omega(\text{CH}_2)$) [89, 90, 91] jelennek meg a spektrumon (19.B ábra).

4. táblázat: A PA HDN reakciójában a Ni₂P/SiO₂ és Ni/SiO₂ katalizátorokon kialakult felületi képződmények és gázfázisú komponensek karakterisztikus sávjai. ^a

Képződmény	Frekvencia, cm ⁻¹ (rezgés fajtája)
Propil-amin (PA)	3360 (ν _{as} (NH ₂)), 3290 ((ν _s (NH ₂))), 3160 (2×β _s (NH ₂)) ^b , 1595 (β _s (NH ₂)), 1105 ν(C-N(H))
Propil-ammónium-ion (PAH ⁺)	3200-2700 (ν(NH ₃ ⁺)) ^c , 1620 (δ _{as} (NH ₃ ⁺)), 1530 (δ_s(NH₃⁺))
Dipropil-amin (DPA)	2815 (ν_s(CH₂(N))), 1140 ν(C-N(C)) , 1600 δ(NH) ^d
Dipropil-ammónium-ion (DPAH ⁺)	2530 (ν_{as}(NH₂⁺)), 2400 (ν_s(NH₂⁺))
Ammónia (NH ₃)	3334 (ν_s(NH)), 1626 (δ_{as}(NH)), 965- 930 (δ_s(NH))
Ammónium-ion (NH ₄ ⁺)	3200-2900 (ν(NH ₄ ⁺)), 1500-1400 (δ(NH ₄ ⁺)) ^e

^a A félkövér betűkkel szedett sávoknak a PA HDN mechanizmusának felderítésében van fontos szerepük.

^b Az 1595 cm⁻¹ hullámszámnál megjelenő β_s(NH₂) első felharmonikusa.

^c Erősen kiszélesedett sáv, mely a vörös tartomány felé tolódott ν_{OH} sávokkal átfed.

^d Gyenge sáv, ami átfed a δ_{as}(NH₂) deformációs rezgés domináns sávjával, ezért alig kimutatható.

^e A CH deformációs sávokkal átfedő széles sáv.

Az N-H vegyértékrezgések tartományában 3360, 3290 és 3160 cm⁻¹-nél jelentek meg abszorpciós sávok (19.A ábra). Hasonló sávokat figyeltek meg WP/SiO₂ katalizátoron adszorbeált etil-aminra, melyeket a protonált amin (C₂H₅NH₃⁺) sávjaiként azonosítottak [54]. Azonban Brönsted-savas helyeket nem tartalmazó szilícium-dioxidon vagy Na-zeolitokon adszorbeált propil-aminra is gyakorlatilag ezekkel megegyező sávokat kaptak [91, 92], ami kizárja, hogy a fenti sávok protonált alkil-aminokhoz tartoznának. Sokkal valószínűbb, hogy a 3360 cm⁻¹-es sáv a molekulárisan adszorbeált primer amin NH₂-csoportjának aszimmetrikus (ν_{as}(NH₂)), míg a 3290 cm⁻¹-es sáv a szimmetrikus vegyértékrezgéséhez (ν_s(NH₂)) tartozik [89, 91]. Ugyanakkor a 3160 cm⁻¹-nél megjelenő sáv a deformációs rezgések tartományában 1595 cm⁻¹-nél megfigyelhető (19.B ábra) β_s(NH₂) rezgés első felharmonikusaként azonosítható. Ez utóbbi β_s(NH₂) sáv magas frekvenciájú oldalán, 1620 cm⁻¹ körül, illetve jól elkülönülve 1530 cm⁻¹ hullámszámnál további sávok figyelhetők meg. Hasonló sávokat kaptak szilárd Brönsted-savakon adszorbeált alkil-aminokból kialakult képződményekre, melyeket a protonált amin δ_{as}(NH₃⁺) és δ_s(NH₃⁺) deformációs rezgéseikhez rendeltek [92-94]. Az utóbbi δ_s(NH₃⁺)

deformációs rezgés sávja 1530 cm^{-1} -nél nincs átfedésben egyéb sávokkal, ezért különösen alkalmas arra, hogy követni tudjuk a felületen kötött alkil-ammónium-ionok képződését. Ugyanakkor az NH_3^+ -csoport vegyértékrezgése várhatóan intenzív, széles sávként jelenik meg 3200 és 2700 cm^{-1} között [89, 90]. A N-bázisokkal H-hidas kölcsönhatásban lévő, különféle szilanolcsoportok erős, kiszélesedett $\nu(\text{OH})$ sávjai (lásd fentebb) ugyanebbe a spektrumtartományba tolódva jelennek meg [95], s így az egymástól el nem különíthető, átfedő sávok széles burkológörbét adnak.

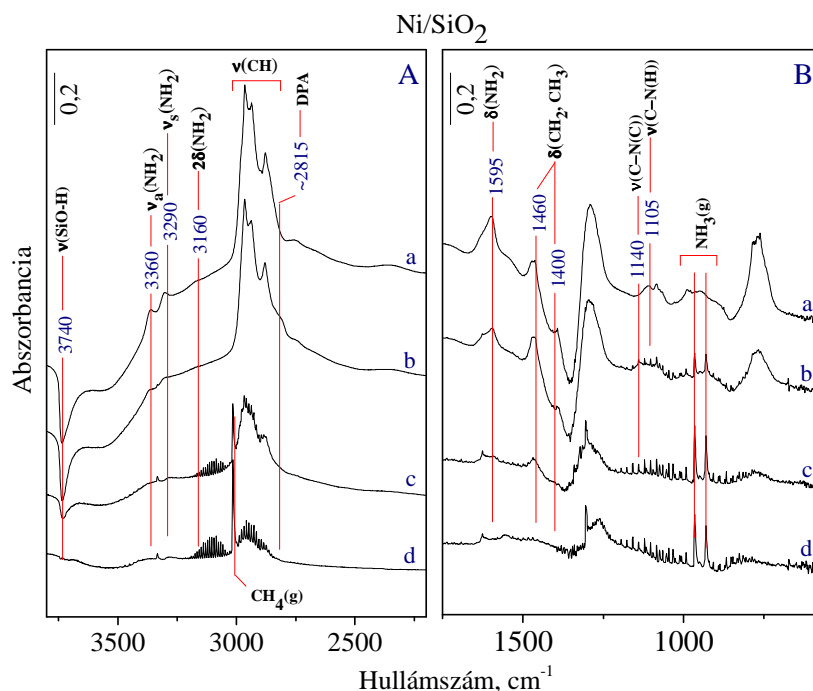
Az $\sim 1105\text{ cm}^{-1}$ -es sáv az adszorbeált PA $\nu(\text{C-N(H)})$ vegyértékrezgéséhez rendelhető [89, 90]. A reakció-hőmérséklet emelésével a sáv gyengül, miközben 2815 cm^{-1} -nél és 1140 cm^{-1} -nél új abszorpciós sávok jelennek meg (19.A és 19.B ábra, b-d). Az új sávok a PA diszproporcionálódási reakciójában képződő DPA szimmetrikus $\text{CH}_2(\text{N})$, illetve C-N(C) vegyértékrezgéséhez rendelhetők [89, 90]. Az alifás szekunder aminok $\delta(\text{NH})$ rezgése általában gyenge sávot ad, ezért hozzájárulásuk az 1600 cm^{-1} körüli sávhoz elhanyagolható. Fontos megjegyezni, hogy a DPA-hoz rendelt sávok intenzitása a reakció-hőmérséklet emelkedésével kezdetben 350°C -ig növekszik, majd efölött csökken (19.A ábra, nagyított rész). Ugyanakkor a dipropil-amin eltűnésével egyidejűleg a gázfázisú ammónia sávjai (965 - 930 , 1626 és 3334 cm^{-1} hullámszámoknál rotációs oldalsávokkal megjelenő sávok) erősödnek. Ezek az eredmények a katalitikus kísérletekkel összhangban arra utalnak, hogy a DPA a PA HDN reakciójának intermediér terméke (14. és 15. ábra).

A fentiekben azonosított sávok mellett 2530 és 2400 cm^{-1} -nél egy kis intenzitású dublett is megfigyelhető a spektrumon (20.A ábra). Mivel SiO_2 hordozón alkil-amint adszorbeáltatva hasonló sávok nem jelentkeznek [91, 92], ezért a fenti kettős sáv nagy valószínűséggel a felülethez kötött, protonált DPA (DPAH^+) $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2^+)$ és $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2^+)$ rezgéseirez rendelhető [89, 90]. Ezek a sávok a protonált PA $\delta(\text{NH}_3^+)$ sávjaival együtt kisebb intenzitással jelennek meg a $\text{Ni}_2\text{P/SBA-15}$ katalizátoron, mint a $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$ katalizátoron (v. ö. a 19. és 20. ábrát). Ez annak tulajdonítható, hogy a Brönsted-savas helyeket adó P-OH-csoportok koncentrációja is kisebb az SBA-15 hordozós mintán, hiszen az azokhoz rendelhető 3665 cm^{-1} -es sáv gyengébb, mint a $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$ katalizátor megfelelő sávja (lásd 11.A ábra).

Az 1530 cm^{-1} -nél megjelenő $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3^+)$ sáv intenzitásának változása azt mutatja, hogy a PAH^+ felületi koncentrációja a reakció hőmérsékletével változik (19.B ábra). Azonban ez a felületi koncentrációváltozás nem követi a DPA koncentrációjának változását. Ugyanezek a

megállapítások érvényesek a DPA^+ felületi képződményekre is (lásd a 2530 és 2400 cm^{-1} -nél megjelenő dublett intenzitásváltozását a 19.A ábrán). Mindebből arra következtethetünk, hogy a PAH^+ és a DPA^+ inaktív felületi képződmények, amelyek nem vesznek részt a reakcióban, s így a DPA képződéséhez Brönsted-savas helyekre nem feltétlenül van szükség. Annak érdekében, hogy tisztázzuk az erős Brönsted-savas helyek szerepét a PA diszproporcionálódásában, a reakciót az erősen savas P-OH-csoportokat nem tartalmazó Ni/SiO_2 katalizátoron is megvizsgáltuk.

A 21. ábrán a PA/H_2 elegyből kialakult felületi képződmények DRIFT spektrumait mutatjuk be Ni/SiO_2 katalizátoron. Mivel ez a katalizátor már alacsonyabb hőmérsékleten is jóval aktívabb volt a PA katalitikus HDN reakciójában, mint a $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$ katalizátor (13.C ábra), az első spektrumot 100°C-on vettük fel. Gyakorlatilag ugyanazok a felületi képződmények azonosíthatók a Ni/SiO_2 katalizátoron is, mint a két, SiO_2 alapú, hordozós Ni_2P katalizátoron, kivéve, hogy erős Brönsted-savas centrumok hiányában sem a PAH^+ ionra, sem a DPAH^+ ionra jellemző sávok nem jelentek meg a spektrumon (19-21. ábra, a).



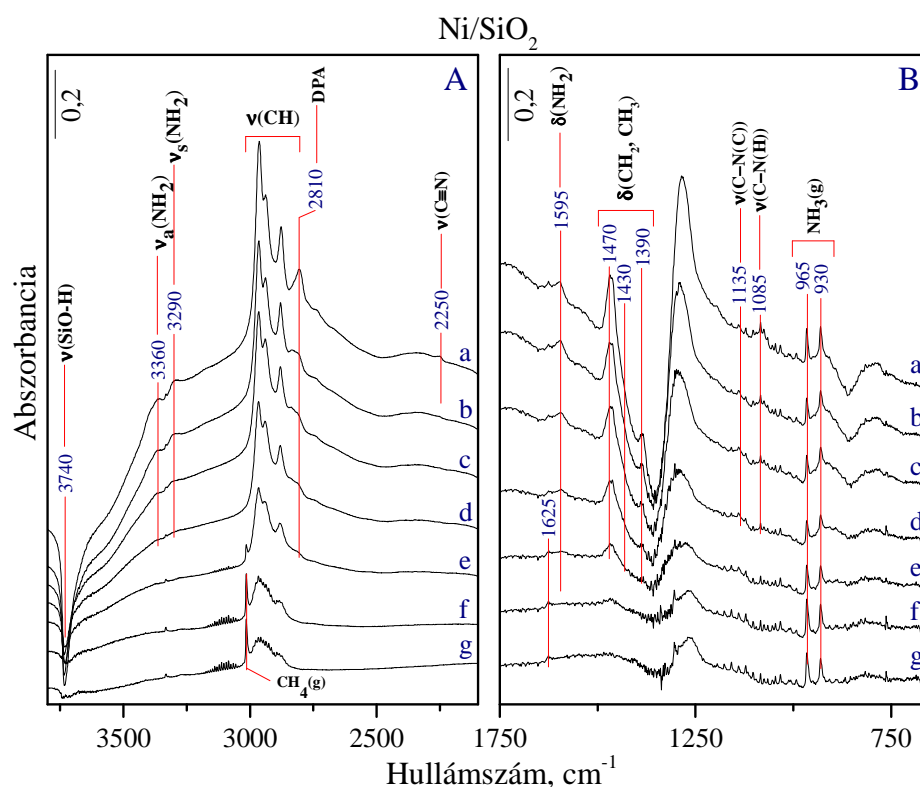
21. ábra: PA hidrogénezési reakciójában kapott DRIFT spektrumok (különbségspektrumok) Ni/SiO_2 katalizátorral, 100°C (a), 200°C (b), 300°C (c) és 400°C (d) hőmérsékleten. A további kísérleti körülményekhez lásd a 19. ábra feliratát.

A DPA-ra jellemző, 2815 cm^{-1} -nél ($\nu_s(\text{CH}_2(\text{N}))$) és 1140 cm^{-1} -nél ($\nu(\text{C-N}(\text{C}))$) jelentkező sávok, valamint a reakció termékeként képződő, gázfázisú ammónia éles sávjai már a 200°C -on felvett spektrumon megfigyelhetők (21.B ábra, b). A DPA intermedier 300°C feletti reakció-hőmérsékleten gázfázisú szénhidrogén és ammónia termékké alakul (21. ábra, c-d). Ugyanakkor az is megfigyelhető, hogy a legmagasabb, 400°C -os reakció-hőmérsékleten a gázfázisú metánra jellemző, 3015 cm^{-1} -es, éles rezgési sáv és annak rotációs oldalágai dominálnak a spektrumon. Ezek a spektrális változások jó egyezést mutatnak a katalitikus eredményekkel, és igazolják, hogy a PA HDN reakciója hasonló úton megy végbe hordozós Ni katalizátoron, mint nikkel-foszfid katalizátorokon. Lényeges azonban, hogy a Ni katalizátor nagy aktivitást mutat a C-C kötés hidrogenolízisében is, mely a szénhidrogén lánc rövidülését eredményezi (21. és 13.C ábra).

3.6.2. A propionitril HDN reakciója

A 22. ábrán a PN/ H_2 elegyből, a Ni/ SiO_2 katalizátoron kialakult felületi képződmények DRIFT spektrumait mutatjuk be. A legalacsonyabb reakció-hőmérsékleten (100°C), 2250 cm^{-1} hullámszámnál igen gyenge abszorpciós sáv figyelhető meg, mely a PN $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ vegyértékrezgéséhez rendelhető [62, 96]. A másik jellemző sáv, a $\text{C}\equiv\text{N}$ -csoport melletti metilénecsoporthoz tartozó $\delta(\text{CH}_2)$ deformációs rezgéséhez tartozó sáv, 1430 cm^{-1} -nél jelenik meg. A két sáv kis intenzitása a katalitikus eredményekkel összhangban igazolja, hogy a PN gyors átalakulása már 200°C alatt is nagymértékben lejátszódhat a Ni/ SiO_2 katalizátoron (18.A ábra). A PN hidrogéneződésével PA keletkezik, amelyre jellemző sávok 3360 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$), 3290 cm^{-1} ($\nu_s(\text{NH}_2)$), 1595 cm^{-1} ($\beta(\text{NH}_2)$) és 1085 cm^{-1} -nél ($\nu(\text{C-N}(\text{H}))$) jelennek meg (v.ö. 19. és 22. ábrát) [89, 91]. A gáz fázisú ammónia sávjai [965 és 930 cm^{-1} (inverziós dublett), 1625 és 3334 cm^{-1} -nél, rotációs oldalágakkal] szintén megfigyelhetők a spektrumon [90]. Az ammónia, mint reakciótermék, a PN hidrogéneződésével keletkezett PA diszproporcionálódási reakciójában, vagy az amin C-N kötésének hidrogenolízisével keletkezhet. A 3.5.2. fejezetben bemutatott katalitikus eredmények alapján azt feltételezzük, hogy az ammónia főleg az előbbi, diszproporcionálódási reakcióban képződik, mivel alacsonyabb, 300°C alatti hőmérsékleteken a propán mennyisége elhanyagolható volt, és főtermékként DPA képződött (18.A ábra). Ezzel összhangban a spektrumokon megjelennek a dipropil-amin keletkezésére utaló sávok 2810 cm^{-1} -nél ($\nu_s(\text{CH}_2(\text{N}))$) és 1135 cm^{-1} -nél ($\nu(\text{C-N}(\text{C}))$) [89, 90]. A gázfázisú metánra jellemző, éles rezgési sáv 3015 cm^{-1} -nél

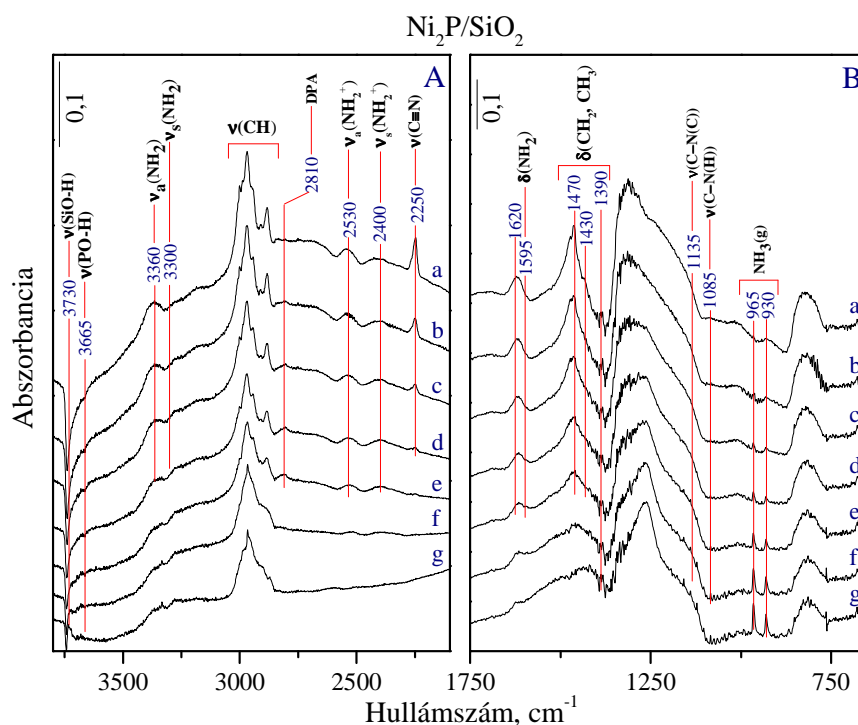
(rotációs oldalágakkal) 300°C-on és előtti hőmérsékleteken jelenik meg növekvő intenzitással (22.A ábra, e-g), ami arra utal, hogy a DPA a HDN reakcióban gázfázisú szénhidrogénné (főleg metánná) és ammóniává alakul. Ezek a spektrális változások a katalitikus kísérletekkel (3.5.2. fejezet) összhangban azt támasztják alá, hogy a PN HDN reakciója a Ni/SiO₂ katalizátoron PA és DPA köztitermékeken keresztül játszódik le. Ez a katalizátor ugyanúgy, mint a PA HDN reakciójában, a PN HDN reakciójában is jelentős aktivitást mutat a C-C kötés hidrogenolízisében, ami a szénhidrogénlánc rövidüléséhez vezet.



22. ábra: PN hidrogénezési reakciójában kapott DRIFT spektrumok (különbségspektrumok) Ni/SiO₂ katalizátorral, 100°C (a), 150°C (b), 200°C (c), 250°C (d), 300°C (e), 350°C (f) és 400°C (g) hőmérsékleten. A hidrogént egy 25°C hőmérsékleten temperált, propionitrilt tartalmazó telítőn vezettük át 30 cm³·min⁻¹ áramlási sebességgel. A méréseket 20 bar össznyomáson végeztük, amelyből a PN parciális nyomása 0,1 bar. A spektrumokat a PN/H₂ elegyben és a tiszta H₂ gázban, azonos körülmények között felvett spektrumok különbségeként kaptuk.

A Ni₂P/SiO₂ katalizátoron – néhány eltéréssel – hasonló jelenségek figyelhetők meg a PN hidrogénezésekor kapott különbségspektrumokon, mint a Ni/SiO₂ katalizátoron (v. ö. a 23. és 22. ábrát). A Ni₂P/SiO₂ katalizátor alacsony, 200°C-os reakcióhőmérsékleten mutatott, kisebb

aktivitásával összhangban (18. ábra) a PN karakterisztikus sávjai ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2250 cm^{-1} -nél és $\delta(\text{CH}_2)$ 1430 cm^{-1} -nél) 200°C alatti hőmérsékletnél nagyobb intenzitással jelentek meg a spektrumon (23. ábra, a-c).



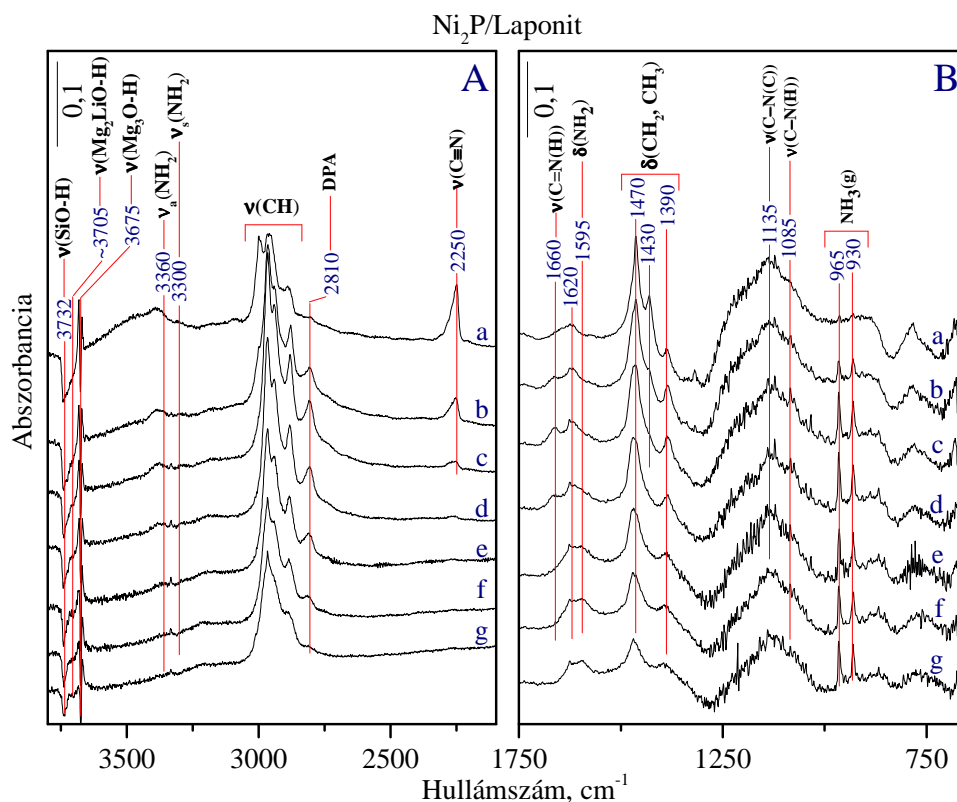
23. ábra: PN hidrogénezési reakciójának DRIFT spektrumai (különbségspektrumok) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátorral, 100°C (a), 150°C (b), 200°C (c), 250°C (d), 300°C (e), 350°C (f) és 400°C (g) hőmérsékleten. A további kísérleti körülmények a 22. ábra feliratánál láthatók.

További, két abszorpciós sávot (dublett) figyelhetünk meg 2530 és 2400 cm^{-1} -nél, melyek a felülethez kötött, protonált DPA $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2^+)$ és $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2^+)$ vegyértékrezgéseikhez rendelhetők [89, 90] (lásd 3.6.1. fejezet). Ez a kettős sáv a Ni/SiO_2 katalizátoron a Brönsted-savas centrumok hiányában nem jelenik meg (22.A ábra). Érdekes módon a DPA⁺ sávjai mellett nem jelenik meg a protonált propil-aminra jellemző sáv ($\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3^+)$ sáv 1530 cm^{-1} -nél), amit a PA hidrokonzverziója közben megfigyeltünk (19. ábra), noha a PN hidrokonzverziójában reakciótermékként PA is keletkezik (18. ábra). Ekkor azonban a PA a PN hidrogéneződésével képződik és a DPA képződés köztterméke. A DPA lényegesen nagyobb koncentrációban jelenik meg a termékelegyen, mint a PA (18. ábra) és protonaffinitása is nagyobb (DPA: 962.3 kJ/mol, PA: 917.8 kJ/mol [97]). Ezzel magyarázható, hogy a savas centrumok többségét DPA⁺ foglalja

el, és ez a képződmény a domináns protonált felületi képződmény. Fontos megjegyezni, hogy a $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátoron a DPA^+ -ra jellemző, fenti kettős sáv intenzitása, s így a protonált DPA felületi koncentrációja alig változik 350°C -ig, ami azt mutatja, hogy a DPA^+ egy erősen kötött, stabilis és ezért feltehetően inaktív felületi képződmény (23.A ábra, a-e). Ugyanakkor a DPA koncentrációja 300°C felett csökken, miközben szénhidrogén és ammónia jelenik meg a gázfázisban (23.A ábra, e-g). A $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátoron, a Ni/SiO_2 katalizátortól eltérően, metán nem keletkezik (v. ö. a 22.A. és 23.A ábrát), tehát a szénhidrogénlánc fragmentálódása elkerülhető.

Jelenlegi ismereteink szerint a PN hidrokonzverziójában a DPA termék nagy valószínűséggel propán-imin és N-propil-propán-imin köztitermékeken keresztül képződik (ld. 1.3.2. fejezet, 4. ábra). Ezen intermedierekben a $\text{C}=\text{N}$ -csoport karakterisztikus $\nu(\text{C}=\text{N})$ rezgésének $1690\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ körül kellene megjelennie [89, 90, 62]. Azonban ilyen abszorpciós sávot sem a Ni/SiO_2 , sem a $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátoron felvett spektrumokon nem tudtuk azonosítani. A $\text{C}=\text{N}$ kötés kialakulására utaló sáv hiánya arra utalhat, hogy az imin intermedierek hidrogéneződése, illetve a propil-amin intermediér addíciós reakciója a propán-1-imin intermedierre ezeken a katalizátorokon, az alkalmazott reakciókörülmények között gyorsan végbemegy. Az imin intermedierek gyors fogyása pedig olyan kicsi felületi koncentrációkat eredményezhet, ami a detektálásukat nem teszi lehetővé.

Érdekes módon a fenti imin köztitermék kialakulására utaló jelet a $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Laponit}$ katalizátor spektrumán találtunk, amelyen a PN hidrokonzverziójában kialakult felületi képződmények DRIFT spektrumait a 24. ábrán mutatjuk be. A laponitban a SiOH -csoportokon kívül (ν_{OH} rezgése 3732 cm^{-1} -nél) Mg_2LiOH - (ν_{OH} rezgése $\sim 3705\text{ cm}^{-1}$ -nél) és Mg_3OH -csoportok (ν_{OH} rezgése 3675 cm^{-1} -nél) is vannak [98]. E két utóbbi típusú, OH-csoportra jellemző, negatív $\nu(\text{OH})$ sávok arra utalnak, hogy a reakció közben ezek is kölcsönhatásban vannak a reaktáns-/termékmolekulákkal. A $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Laponit}$ és a $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátorral kapott spektrumok hasonlóak, azzal a különbséggel, hogy a laponit hordozós katalizátoron 1660 cm^{-1} hullámszámnál jól kivehető sáv jelent meg (24.B ábra).



24. ábra: PN hidrogénezési reakciójában a Ni₂P/Laponit katalizátorral kapott DRIFT spektrumok (különbségsspektrumok) 100°C (a), 150°C (b), 200°C (c), 250°C (d), 300°C (e), 350°C (f) és 400°C (g) hőmérsékleten. A további kísérleti körülményekhez lásd a 22. ábra feliratát.

Ezt a sávot C=N-csoportot tartalmazó köztitermék $\nu(\text{C}=\text{N})$ rezgéséhez rendeljük [62, 89, 90]. Ez a $\nu(\text{C}=\text{N})$ rezgés a propán-imin, vagy N-propil-propán-imin köztitermékhez is rendelhető (lásd 4. ábra), azonban az egyéb spektrális jellemzők alapján nem dönthető el, hogy a sáv ténylegesen melyik imin köztitermékhez tartozik. Butironitril hidrogénezésekor, Raney-Ni katalizátoron, 1671 cm^{-1} hullámszámnál figyeltek meg hasonló sávot, amit az N-butil-bután-imin köztitermékhez rendeltek [99]. Ez alapján feltételezzük, hogy az 1660 cm^{-1} -es abszorpciós sáv (24.B ábra) az N-propil-propán-imin intermedierre jellemző $\nu(\text{C}=\text{N})$ rezgés. A hőmérséklet függvényében a $\nu(\text{C}=\text{N})$ sáv intenzitása 1660 cm^{-1} -nél kezdetben növekszik, míg a PN 2250 cm^{-1} -nél jelentkező $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ sávja ezzel párhuzamosan csökken (24. ábra, a-d). Ugyanakkor az is megállapítható, hogy az előbbi, iminre jellemző sáv (1660 cm^{-1}) a DPA-ra jellemző, 2810 cm^{-1} -es sávval együtt a hőmérséklet függvényében maximumon halad át (24. ábra, a-g), ami arra utal, hogy az imin és a szekunder amin képződése összefügg egymással.

KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

4.1. A KATALIZÁTOROK TOPOLOGIÁJA

A katalizátorszerkezet és katalitikus aktivitás közötti összefüggések feltárásához az aktív Ni_2P fázis megfelelő jellemzése szükséges. A CO adszorpciós vizsgálataink eredményei a TEM vizsgálatokkal kiegészítve lehetővé tették, hogy az aktív fázisban kialakuló, különféle oxidációs állapotú és koordinációjú Ni centrumokat azonosítsuk, kialakulásukat és átalakulásukat nyomonkövessük.

A hordozós Ni_2P katalizátorokon passzívált állapotban nagyobb, míg hidrogénes aktiválás után lényegesen kisebb intenzitással megjelenő, 2195 cm^{-1} -es karbonil sávot (lásd 3.4.1. fejezet, 10.A ábra, a és a1 jelű spektrumok) a Ni^{2+} centrumokhoz gyengén kötött CO-hoz rendeltük. Hasonló karbonil sávot figyeltek meg Layman és munkatársai is [81, 82], amelyet azonban egy foszforatom és CO kölcsönhatásában kialakuló $\text{P}=\text{C}=\text{O}$ képződmény ν_{CO} rezgésének tulajdonítottak. Eredményeink arra utalnak, hogy ez az elképzelés nem helytálló, legalábbis vitatható. A passzívált $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátor felületén a Ni és P atomok jelentős része ugyanis +2, illetve +5 oxidációs állapotban, Ni-foszfát-szerű képződmény formájában van jelen [11, 82, 70, 71]. Busca és munkatársai [85] eredményeivel összhangban azt tapasztaltuk, hogy a foszfát és hidrogén-foszfát csoportokkal módosított felületű szilikagélen nem adszorbeálódik CO, s így karbonil sáv sem jelenik meg (3.4.1. fejezet, 10.A ábra, f). Ezek a megfigyelések egyértelműen arra utalnak, hogy foszfát vagy foszfát-szerű képződmények és CO kölcsönhatásában nem alakul ki a korábbiakban feltételezett $\text{P}=\text{C}=\text{O}$ képződmény, ezért a 2195 cm^{-1} -nél megjelenő karbonil sáv Hadjiivanov és munkatársainak korábbi, hordozós Ni katalizátorokon kapott eredményeivel összhangban [80] Ni^{2+} -CO képződményekhez rendelhető.

Az aktivált katalizátoron, a Ni_2P fázisban kialakuló, különféle koordinációjú, fémes Ni centrumok azonosításához a hordozós Ni-katalizátorokra kapott, korábbi eredményeket érdemes felidézni. Jensen és munkatársai [83] redukált Ni/SiO_2 katalizátoron, szobahőmérsékleten adszorbeált CO FT-IR spektrumait tárgyalják. A kísérleteinknél alkalmazott CO nyomáshoz hasonló nyomáson felvett spektrumaikon a 2067 és 1887 cm^{-1} -nél megjelenő karbonil sávot a fém Ni szemcséken lineárisan, illetve hidas szerkezetben kötődő CO-hoz rendelték. További abszorpciós sávok jelentek meg 2035 és 2002 cm^{-1} -nél, amelyeket a Ni szemcsék hibahelyein, illetve a hordozón kötött CO karbonilcsoportok sávjaiként azonosítottak. A $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$

katalizátoron a lineárisan kötött CO-ra jellemző $\nu(\text{CO})$ sáv magasabb frekvenciánál ($2090\text{--}2096\text{ cm}^{-1}$) (3.4.1. fejezet, 10. ábra) jelent meg, mint a Ni/SiO_2 katalizátoron korábban megfigyelt, megfelelő karbonil sáv (2067 cm^{-1}), ami azzal magyarázható, hogy a P atom elektron szívó hatása miatt a Ni atomokon az elektronsűrűség csökkent (lásd alább) [81, 82]. Mindemellett a Ni-P kötés kovalens, és a Ni_2P fázis fémes karaktert mutat [70, 81, 100], amit az erősen kötődő, még 100°C hőmérsékleten is stabilis karbonilcsoportok kialakulása is alátámaszt (3.4.1. fejezet, 10.A ábra, c). A fémes tulajdonság ellenére azonban a $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátor felületén nem alakulnak ki hidasan kötődő karbonilcsoportok, feltehetően azért, mert a foszfor jelenlétében a Ni_2P szemcsék felületén nincsenek annak kialakulásához szükséges, egymáshoz megfelelően közeli nikkell atomok [16]. Fontos megjegyezni, hogy a fémről a CO π^* -lazító orbitáljára irányuló, nagyobb mértékű elektron donáció miatt a nagyobb elektronsűrűségű fémfelületeken a CO erősebben kötődik, mint a kisebb elektronsűrűségű fémfelületeken. A π^* pálya nagyobb elektronsűrűsége miatt a karbonilcsoportban a $\text{C}\equiv\text{O}$ kötés gyengül, ezért rezgési frekvenciája is kisebb lesz [16, 84, 101]. A nikkell nagyobb energiájú helyein (pl. lépcsők, kiszögelések, sarkok, élek) kötött CO vegyértékrezgésének frekvenciája alacsonyabb, mint a terasz atomokon adszorbeált szén-monoxidé [84]. Ezek alapján a 2096 cm^{-1} -nél megjelenő sávot a kristálylapok terasz atomjain adszorbeált szén-monoxidhoz, míg a 2035 cm^{-1} -es sávot a nagy energiájú hibahelyeken kötött karbonilhoz rendeljük. A friss $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátoron a nagy intenzitású, 2035 cm^{-1} -es sáv (3.4.1. fejezet, 10.A ábra) arra utal, hogy a katalitikus reakció előtti állapotban a katalizátor Ni_2P szemcséi nagy koncentrációban tartalmaznak hibahelyeket, ami kisméretű és/vagy rendezetlen szerkezetű szemcsékre utal. A fenti két sáv intenzitásarányából azonban a kétfajta adszorpció hely tényleges arányára közvetlenül nem lehet következtetni. Ennek oka, hogy a szén-monoxid adszorpciója a Ni_2P szemcsék hibahelyein nemcsak azt eredményezi, hogy a $\nu(\text{CO})$ sáv az alacsonyabb hullámszámok felé tolódik, hanem ideális körülményt teremt arra is, hogy az egymáshoz közeli karbonil képződmények némileg eltérő frekvenciájú rezgései között dipoláris csatolódás alakuljon ki [101]. A csatolódás következtében az alacsonyabb frekvenciájú karbonil sáv adja át intenzitását a magasabb frekvenciájú karbonil sávnak. A sávintenzitás átadása miatt a terasz atomokon kötött CO 2096 cm^{-1} -es sávja megerősödik, ami ugyan elősegíti ennek a felületi képződménynek a detektálását, azonban a sávintenzitásokból levonható, kvantitatív következtetéseket nagymértékben megnehezíti. Ettől függetlenül a domináns, nagy

intenzitású, 2035 cm^{-1} -es sáv megjelenése egyértelműen jelentős mértékben hibahelyes szerkezetű Ni_2P fázisra mutat.

Érdekes módon, a friss Ni_2P katalizátorokon a fenti, 2035 cm^{-1} -nél megjelenő és hibahelyekhez rendelhető karbonil sávot a HDN reakcióban már használt katalizátorok egyikén sem tudtuk kimutatni (3.4.1. fejezet, 10.B és 10.D ábra), ami a Ni_2P szemcsék reakció közbeni átrendeződésére utal. Ezzel összhangban a használt $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátorról készült TEM felvétel különösen jól mutatja, hogy a reakció körülményei között a Ni_2P fázis egy rendezettebb, kristályos formát vett fel. Amint látható, a friss katalizátorhoz képest a feltehetőleg hibahelyeket hordozó, lekerekedett formájú részecskékből lapos síkokkal határolt, szabályos szemcsék alakultak ki (9. ábra, a1 és a2). Ugyanakkor az átrendeződés ellenére a Ni_2P szemcsék mérete közel azonos maradt (3. táblázat). Meg kell jegyezni, hogy a hibahelyekre utaló, 2035 cm^{-1} -es sávnak az eltűnése nem feltétlenül jelenti a Ni_2P hibahelyeinek teljes hiányát. Ugyanis Hollins [101] szerint amennyiben a nagyobb frekvenciájú képződmények hányada csak néhány százalékkal is növekszik, akkor a dipoláris csatolódás miatt ezeknek az alakulatoknak a sávja fog dominálni a spektrumon.

A fentiekből következik, hogy a $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ katalizátoron kevésbé hibahelyes szerkezetű Ni_2P szemcsék alakulnak ki, mint a $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátoron (3.4.1. fejezet, 10.C ábra). Mivel a Ni_2P szemcsék az SBA-15 hordozó viszonylag szűk csatornáiban képződnek, a pórusok mérete bizonyos mértékben behatárolja a Ni_2P szemcsék méretét és morfológiájának változását (3.3. fejezet, 9. ábra, b1 és b2). Azonban a CO kemisorpció és TEM vizsgálatokból lényegében mindkét katalizátorra ugyanazok a következtetések vonhatók le. Ezeknek a vizsgálatoknak az egyik leglényegesebb eredménye, hogy a működő katalizátor szerkezete és felülete nagymértékben különbözik a H_2 -ben aktivált katalizátorétól. Ugyanakkor, érdekes módon az aktivált és használt katalizátorban az aktív Ni_2P fázis CO kemisorpció kapacitása és szemcsemérete sem különbözik olyan jelentős mértékben, mint a részecskék morfológiája.

A hordozós Ni_2P katalizátorokon gázfázisú CO jelenlétében 2055 cm^{-1} -nél megjelenő, a fentiekben tárgyalt Ni^{2+} -CO karbonil sávjához (2195 cm^{-1} -nél) hasonlóan, gyengén kötött CO-ra jellemző karbonil sáv (3.4.1. fejezet, 10.A ábra, a és 10.C ábra, a) eredete ez idáig nem tisztázott. Hasonló karbonil sávot figyeltek meg SiO_2 hordozós Ni katalizátorokon is, amit a Ni és CO reakciójában képződött, majd a hordozó felületén adszorbeálódott $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sávjaként azonosítottak [80, 81]. Véleményünk szerint azonban erősen vitatható, hogy a $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ -on

kötött CO hasonló sávja adszorbeált $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -hoz tartozna, mivel a $\text{Ni}(\text{CO})_4$ kialakulása Ni_2P -on erősen gátolt folyamat [81]. Ennek ellentmond az a megfigyelés is, hogy a gázfázisú szén-monoxid eltávolításával a 2055 cm^{-1} -es sáv ugyan eltűnik, azonban ezzel párhuzamosan a 2096 és 2035 cm^{-1} -es sávok erősödnek (3.4.1. fejezet, 10.A ábra, a,b és 10.C ábra, a,b). Ezért sokkal valószínűbb, hogy a $\sim 2055\text{ cm}^{-1}$ körüli sáv nikkkel-szubkarbonil képződményekhez ($\text{Ni}(\text{CO})_x$, $x \leq 3$) rendelhető, melyek a felületen lévő CO mennyiségének csökkenésével monokarbonil vegyületekké alakulnak.

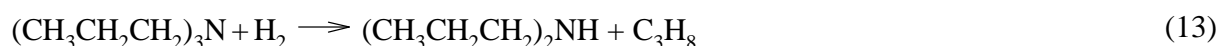
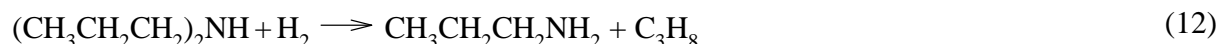
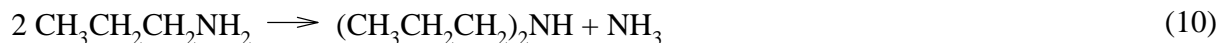
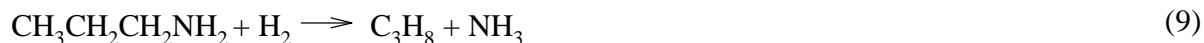
A HDN reakció lejátszódásához fontos, hogy a szerves nitrogén vegyület, jelen esetben az alkil-amin, a H_2 aktiválására képes fémcentrum közelében kötődjön meg. Ezt figyelembe véve Oyama és munkatársai [16, 53] arra a következtetésre jutottak, hogy a SiO_2 hordozós Ni_2P katalizátorokon a Brönsted-savas P-OH-csoportok legalább egy részének az aktív, hidrogénező fázis közelében kell lennie ahhoz, hogy a N-bázis adszorpcióját és az adszorbeálódott hidrogén és N-bázis kölcsönhatást megfelelően elősegítse. Véleményük szerint ezek a savas centrumok a passziválási lépésben csak a Ni_2P fázison generálódnak, míg a hordozón egyáltalán nem alakulnak ki. A passzivált katalizátor hidrogénes, aktiváló kezelése után ezek egy része visszamarad a felületen, így biztosítva a savas és fémes centrumok megfelelő közelségét. Ebből az következne, hogy a passzivált katalizátoron a megfelelő $\nu(\text{OH}(\text{P}))$ sáv intenzitásának lényegesen nagyobbak kellene lennie, mint az aktivált mintán. Ezzel szemben azt találtuk, hogy a $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátor felületén csak egy fajta P-OH-csoportot lehet azonosítani (3.4.1. fejezet, 12. ábra), amelyhez tartozó $\nu(\text{OH}(\text{P}))$ sáv intenzitása a Ni_2P szemcsék felületén lévő, foszfát-szerű, passziváló réteg jelenlététől, illetve hiányától függetlenül gyakorlatilag nem változott. Ez arra utal, hogy a P-OH-csoportok túlnyomó többsége a szilikagélhez kötött hidrogén-foszfátból származik, és csak kis hányada tartozhat a nikkeltartalmú aktív fázishoz, ha egyáltalán visszamaradtak ilyenek az aktiválás után, a Ni_2P felületén. A Ni^{2+} -CO képződményekhez tartozó, 2195 cm^{-1} -es karbonil sáv (3.4.1. fejezet, 10.A ábra) arra utal, hogy Ni^{2+} -ionok valóban maradtak az aktivált katalizátoron, amelyek akár a Ni_2P felületén visszamaradó, Ni-foszfát-szerű képződményekhez is tartozhatnak. Ennek azonban ellentmond az a tény, hogy míg a Ni^{2+} -CO sáv intenzitása, s így a Ni^{2+} -ionok koncentrációja a hidrogénes aktiváláskor jelentősen csökken, addig a P-OH-csoportok koncentrációja gyakorlatilag nem változik. A kettő közötti korreláció hiányában sem a Ni^{2+} -ionok, sem a savas P-OH-csoportok

elhelyezkedésére nem lehet pontosan következtetni. Az azonban megállapítható, hogy az utóbbi savas helyek túlnyomórészt a hordozón és nem a Ni_2P részecskék felületén alakulnak ki.

Oyama és munkatársai [14] a Ni_2P kristályokban a szomszédos P atomok számától függően 4-es és 5-ös koordinációjú Ni(1), illetve Ni(2) atomot különböztettek meg. Megállapításuk szerint mindkét fajta Ni atom megtalálható a Ni_2P kristályok felületén, de az olyan katalizátorokban, melyekben a Ni_2P szemcsék nagy diszperzitásban vannak jelen, a Ni(2) a meghatározó felületi forma. Kísérleti eredményeink egyértelműen igazolják, hogy a katalizátor kiindulási, redukált állapotában a Ni_2P szemcsék erősen hibahelyes szerkezetűek, azaz a felület túlnyomórészt alacsony koordinációjú Ni atomokkal borított. Ezek a hibahelyes szerkezetű szemcsék a reakció hőmérsékletén hidrogénben igen stabilisak, azonban a katalitikus reakcióban a PA reaktánssal érintkezve gyorsan rendezett szerkezetű Ni_2P szemcsékké alakulnak. Valóban általánosan elfogadott nézet, hogy magasabb hőmérsékleteken az adszorpció kölcsönhatás megnöveli a felületi atomok mobilitását és ezáltal elősegíti a felület szerkezeti átrendeződését. Feltételezésünk szerint valószínű, hogy jelen esetben az aktivált katalizátorban a hibahelyes szerkezetet a Ni_2P szemcsék környezetében kialakult Brønsted-savas centrumok stabilizálhatják. Amikor pedig a katalizátor a reaktánseleggyel érintkezik, az erősen bázikus reaktáns- és termékmolekulák a Brønsted-centrumokon protonálódva semlegesítik azokat, s ezután a Ni_2P fázis rendeződése már végbe tud menni. Végeredményben a jelen munkában vizsgált katalitikus rendszerben a katalitikusan aktív felületi alakulatok a reaktáns és a katalizátor közötti kölcsönhatás során képződtek. Ez az eredmény rámutat arra, hogy a katalíziskutatásban az *operando* vizsgálatok milyen fontos szerepet töltenek be.

4.2. PROPIL-AMIN HIDROKONVERZIÓ

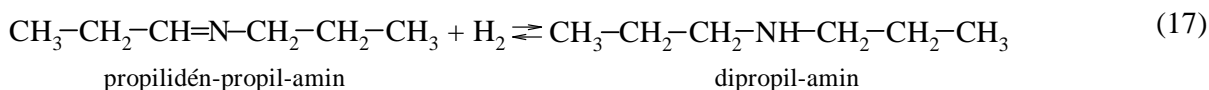
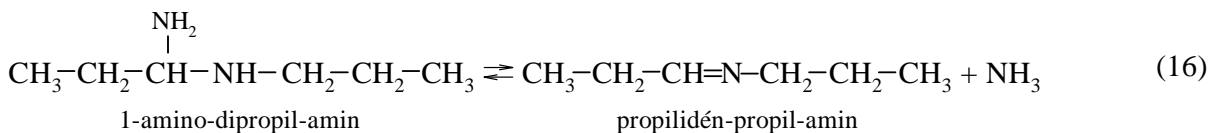
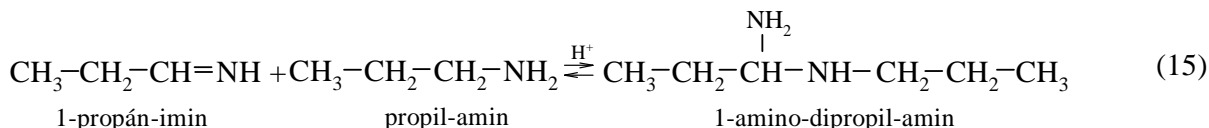
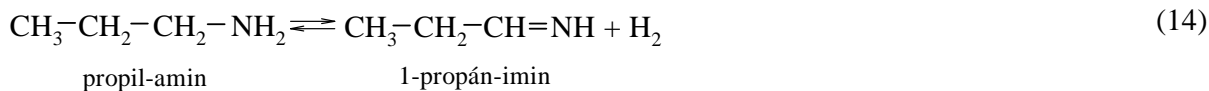
A propil-amin C-N kötésének direkt hidrogenolízisekor (9. egyenlet) ekvivalens mennyiségű ammónia és propán keletkezik, míg a PA diszproporcionálódási reakciójában magasabb rendű amin (DPA, TPA) és ammónia képződik, viszont propán nem (10. és 11. egyenlet). Ugyanakkor a diszproporcionálódási termék DPA és TPA C-N kötésének hidrogenolízisekor (12. és 13. egyenlet) ammónia nem, csak propán és primer-, illetve szekunder amin keletkezik. Ebből következik, hogy a magasabb rendű aminok hidrogénezési reakciójából származó propán a PA átalakulás másodlagos vagy harmadlagos termékének tekinthető.



A 13. ábrán (ld. 3.5.1. fejezet) bemutatott eredmények arra utalnak, hogy alacsonyabb ($\leq 300^\circ\text{C}$) hőmérsékleteken a PA-ból a C-N kötés hidrogenolízisével keletkező propán és ammónia, valamint a diszproporcionálódással képződő DPA és ammónia egyaránt elsődleges termékek lehetnek. Ugyanakkor a hőmérséklet emelésével ($>300^\circ\text{C}$), közel változatlan PA konverzió mellett, a DPA hozama csökkent, míg a propán hozama jelentősen nőtt. Ezek az eredmények arra utalnak, hogy magasabb hőmérsékleteken a propán főleg konszekutív reakcióban, a DPA intermedier hidrogenolízisével, másodlagos termékként keletkezik. Ezzel összhangban, amikor a dipropil-amin hidrokonzverzióját vizsgáltuk, jelentős mennyiségű propán szintén csak a magasabb hőmérséklet-tartományban (300°C felett) keletkezett (3.5.1. fejezet, 17. ábra).

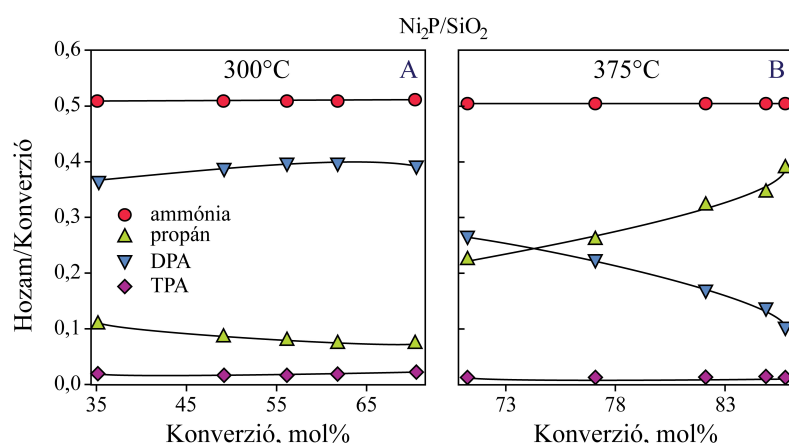
A propil-amin diszproporcionálódási reakcióját Verhaak és munkatársai [59] Ni/ γ - Al_2O_3 katalizátoron, atmoszférikus nyomáson és változtatott H_2 parciális nyomás mellett vizsgálták ($T = 150^\circ\text{C}$, $p_{\text{PA}} = 5,6 \text{ kPa}$). Hidrogén hiányában a katalizátor gyorsan elvesztette aktivitását, míg hidrogén jelenlétében szinte kizárólag DPA és ammónia keletkezett [59]. Azt tapasztaltuk, hogy a H_2 parciális nyomás növelése a DPA képződést visszaszorítja (3.5.1. fejezet, 16. ábra). Mindez rámutat arra, hogy az alkil-aminok HDN reakciója feltehetően komplex kémiai folyamat. A H_2 parciális nyomás reakcióra gyakorolt hatása arra utal, hogy a PA diszproporcionálódása telítetlen intermedieren, legvalószínűbben 1-propán-iminen keresztül megy végbe [59]. A kísérleti eredményeikre alapozva Verhaak és munkatársai [59] a PA dimerizációját a következő részlépéseken keresztül lejátszódó, bifunkciós, katalitikus folyamatként írták le: (i) a fémcentrumokon a PA 1-propán-iminné dehidrogéneződik (14. egyenlet), majd a katalizátor savas centrumain (ii) az 1-propán-imin és PA addíciós reakciójában 1-amino-dipropil-amin

keletkezik (15. egyenlet), amely (iii) dezammonizálódik és propilidén-propil-aminná (Schiff-bázis) alakul (16. egyenlet), végül ismét a fémcentrumokon (iv) a Schiff-bázis dipropil-aminná hidrogéneződik (17. egyenlet).



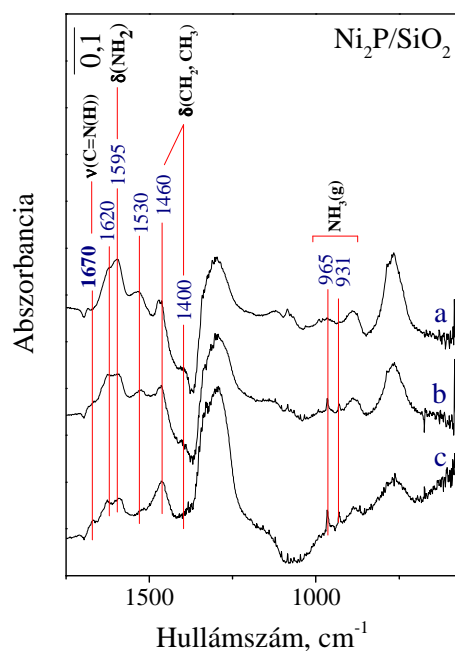
Ez a mechanizmuskép magyarázatot ad arra, hogy a Ni₂P/SiO₂ katalizátoron miért szorította vissza a megnövelt H₂ parciális nyomás a DPA képződését. A H₂ nyomás növekedésével ugyanis (14. egyenlet) a dehidrogénezési reakció szorul vissza, ami a PA dimerizációjának első lépése. A fenti reakciómechanizmus a hőmérséklet katalitikus aktivitásra gyakorolt hatására is magyarázatot ad. Viszonylag alacsony hőmérsékleten a katalizátor már képes aktiválni a hidrogént a C-N kötés hasításához, azonban a DPA képződés és a PA konverzió még alacsony marad. Magasabb hőmérsékleteken viszont a hidrogénezési-dehidrogénezési reakció egyensúlya a dehidrogénezés irányába tolódik. Ezt igazolják termodinamikai számításaink is, amelyek szerint a hőmérsékletet 200 és 400°C között változtatva a (14)-es egyenlet egyensúlyi állandója 9×10⁻¹⁰-ról 2×10⁻⁷-re nő. A propil-aminnal lejátszódó, a feltételezés szerint sav katalizálta reakcióban (15. egyenlet) az 1-propán-imin köztitermék gyorsan fog, ami a PA további dehidrogéneződését és a DPA képződést segíti elő. A PA konverziója 275-350°C körül éri el maximumát, ahol a DPA válik a fő felületi képződménnyé és terméké. Efölötti hőmérsékleteken ismét a DPA és PA C-N kötésének hidrogenolízise válik domináns reakcióvá, melyben propán és ammónia keletkezik.

Amint a fentiekben felvázolt, lehetséges reakcióutakból (9-13. egyenlet) látható, az ammónia midig csak elsődleges termékként keletkezhet, míg a propán elsődleges (9. egyenlet) és másodlagos (12-13. egyenlet) termékként is képződhet. A katalitikus kísérletek eredményei azt mutatják, hogy a propán alacsonyabb hőmérsékleten elsődleges terméknek, magasabb hőmérsékleten viszont a DPA intermedier hidrogenolízisén keresztül keletkező, másodlagos terméknek látszik. Ennek igazolására elvégeztük a téridő függvényen, két különböző hőmérsékleten felvett konverziós görbék analízisét (3.5.1. fejezet, 15. ábra). Az ún. elsőrendű Delplot analízis módszerrel [102, 103] az összetett reakciórendszerek elsődleges és másodlagos termékei egyszerűen megkülönböztethetők oly módon, hogy a konverzió függvényében a termékszelektivitásokat a nulla konverzióra extrapoláljuk. Egy adott komponens elsődleges termék, ha szelektivitási görbéjének y-tengelymetszete véges, míg másodlagos vagy magasabb rendű termék, ha az origóba fut. Ennek megfelelően az ammónia és a DPA elsőrendű Delplot görbéje a hőmérséklettől függetlenül mindig az elsődleges termék kritériumát teljesíti (25. ábra). Ezzel szemben 300°C-os reakcióhőmérsékleten a propángörbe tengelymetszete véges (25.A ábra), míg 375°C-on gyakorlatilag nulla (25.B ábra), ami arra utal, hogy míg alacsonyabb hőmérsékleten a propán elsődleges termék, addig magasabb reakcióhőmérsékleten már másodlagos termékké válik. Ebből arra következtethetünk, hogy a diszproporcinálódási reakció a hőmérséklettel lényegesen nagyobb mértékben gyorsul, mint a C-N kötés hidrogenolízise.



25. ábra: $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátoron, a PA hidrogénezési reakciójában képződő ammónia (●), propán (▲), DPA (▼) és TPA (◆) termék elsőrendű Delplot görbéje 300°C-on (A) és 375°C-on (B). A termékek hozamát $p(\text{H}_2) = 27,3$ bar, $p(\text{PA}) = 2,7$ bar parciális nyomások mellett és $\text{WHSV} = 0,75\text{--}3,0 \text{ g}_{\text{PA}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ térbesség-tartományban mértük.

A PA HDN reakciójában fontos köztitermék DPA képződése Verhaak és munkatársai [59] szerint bifunkciós reakciómechanizmus szerint megy végbe (14-17. egyenlet), így feltételezhetjük, hogy a HDN reakció lejátszódásához is bifunkciós, Brönsted-savas és fémes centrumokat is tartalmazó katalizátor szükséges. Katalitikus kísérleteink eredményei egyértelműen alátámasztják, hogy hidrogénező-dehidrogénező funkció hiányában a szilikagél hordozón nem keletkezik PA-ból sem DPA, sem propán, a reakció csak a Ni és Ni₂P aktív fázist tartalmazó katalizátorokon megy végbe. A hidrogénező/dehidrogénező aktivitás szükségessége arra utal, hogy a DPA valóban a PA dehidrogéneződéséből képződő köztiterméken, legnagyobb valószínűséggel 1-propán-iminen keresztül keletkezik. Ugyanakkor a fenti mechanizmuselképzelés szerint a további reakciólépésekben propilidén-propil-amin köztitermék is keletkezik (lásd 14-17. egyenlet). Azonban a reakciókörülmények között felvett, *operando* DRIFT spektrumokon telítetlen iminre vagy a protonált iminre utaló abszorpciós sávokat nem, csak DPA sávokat tudtunk azonosítani. Ennek feltehetőleg az az oka, hogy a köztitermék imin koncentrációja a katalizátor felületén túl kicsi ahhoz, hogy detektálni tudjuk, részben azért, mert a nagy H₂ nyomás a (14)-es egyenlet szerinti egyensúlyt balra tolja, másrészt azért, mert az imin gyorsan dipropil-aminná alakul. A köztitermékek detektálásához célszerű olyan reakciókörülményeket választani, amelyek kedveznek az intermedierek képződésének, ugyanakkor annak további, gyors átalakulása elkerülhető. Ilyen körülményeket úgy sikerült elérnünk, hogy a hidrogénezési reakcióval megegyező körülmények között, H₂ helyett héliumot alkalmazva, PA/He eleggyel érintkeztettük a Ni₂P/SiO₂ katalizátort (26. ábra). A spektrumon, 300°C-on már jól láthatóan megjelenő, 1670 cm⁻¹-es abszorpciós sáv nagy valószínűséggel a PA dehidrogénezési reakciójában keletkezett imin C=N-csoportjához rendelhető vegyértékrezgési sáv [89, 90, 99].



26. ábra: A PA/He eleggyel érintkeztetett $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátoron 200°C (a), 300°C (b) és 400°C (c) hőmérsékleten kapott DRIFT spektrumok. A héliumot 0°C-on temperált, propil-amint tartalmazó telítőn vezettük át 30 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ áramlási sebességgel. A méréseket 20 bar össznyomáson végeztük, melyből a PA parciális nyomása 0,14 bar. A spektrumokat a PA/He elegyben és a tiszta He gázban, azonos körülmények között felvett spektrumok különbségeként kaptuk.

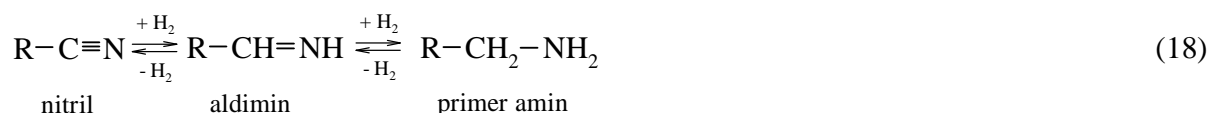
Amint a fentiekben említettük, az 1-propán-imin és a PA között lejátszódó (15. egyenlet) addíciós reakcióhoz Verhaak és munkatársai [59] szerint Brönsted-savas helyek szükségesek. Ezzel szemben a mi eredményeink arra utalnak, hogy a fémes centrumok mellett a Brönsted-centrumok nem játszanak a reakcióban lényeges szerepet. A DPA képződés savas centrumok hiányában is végbemegy. A Ni/SiO_2 és $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátorban nem csak az aktív fázis, hanem a hordozó is különbözik annyiban, hogy az előbbi katalizátorban a Ni olyan szilikagél felületén oszlik el, ami nem tartalmaz savas helyeket, míg az utóbbi Ni_2P katalizátorban, a szintézis során az erős N-bázis protonálására képes Brönsted-savas P-OH-csoportok generálódnak a hordozó felületén. Ezeket a Brönsted-savas helyeket, valamint az azokon protonálódott PA és DPA felületi képződmények abszorpciós sávjait az *operando* DRIFT spektroszkópos vizsgálatainkkal egyértelműen sikerült kimutatnunk. A PA^+ és DPA^+ felületi képződmények felületi koncentrációjának változása és a DPA köztitermék, illetve a propán és ammónia termékek képződése között azonban nem találtunk összefüggést, így ezek feltehetőleg erősen kötött, inaktív felületi képződmények (3.6.1. fejezet). Ugyanakkor érdekes

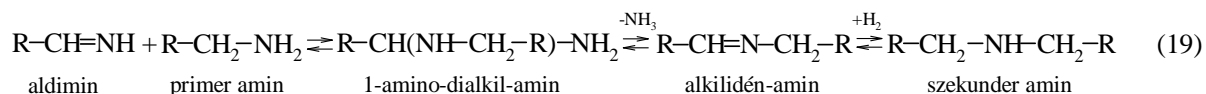
módon DPA a Brönsted-savas helyeket nem tartalmazó Ni/SiO₂ katalizátoron is ugyanúgy képződött. Mindebből arra következtethetünk, hogy a Brönsted-savas aktív centrumok nem feltétlenül szükségesek a PA diszproporcionálódásához, és ezért feltehetően elhanyagolható szerepük van a PA hidrokonzverziójában is. Az eredményekből arra is következtethetünk, hogy a különféle hordozós Ni₂P katalizátorokon tapasztalt, eltérő mértékű DPA képződés (13. és 14. ábra) inkább az aktív Ni₂P fázis szemcseméretével (3. táblázat), és nem a hordozó savasságával áll összefüggésben: a DPA képződésnek a nagyobb diszperzitás (kisebb szemcseméret) kedvez.

4.3. PROPIONITRIL HIDROKONVERZIÓ

A katalitikus vizsgálatok eredményeiből arra következtethetünk, hogy a propionitril és a propil-amin hidrokonzverziója nagymértékben hasonló reakcióutakon mehet végbe. A PN az alkalmazott reakciókörülmények között már alacsony hőmérsékleten könnyen PA-ná hidrogéneződik, majd annak továbbalakulásával magasabb rendű aminok (főleg DPA és kevesebb TPA) keletkeznek, amelyekből azután magasabb hőmérsékleten a C-N kötések hidrogenolízisével szelektíven ammónia és propán képződik (lásd 3.5. fejezet, 13. és 18. ábra). A PN HDN reakciója tehát feltehetőleg ugyanúgy, főleg DPA köztiterméken keresztül játszódik le, mint a PA HDN reakciója.

Az alkil-nitrilek primer aminná hidrogénezését célzó vizsgálatokban a céltermék primer amin mellett magasabb rendű amin melléktermékek, főleg szekunder amin keletkezését figyelték meg [60, 61, 63, 104]. A feltételezések szerint a fő reakcióban az alkil-nitril két lépésben, egy-egy molekula H₂ felvételével primer aminná hidrogéneződik (18. egyenlet). A szekunder amin képződéséhez vezető mellékreakció pedig a részlegesen hidrogénezett aldimin köztiterméken keresztül, a 19. egyenlet szerint megy végbe.





Amint a 19. egyenlet és a 15-17. egyenletek szerinti reakcióséma összevetéséből látható, a PN hidrogénezési reakciójában a szekunder amin ugyanúgy képződik, mint a PA diszproporcionálódási reakciójában. Eszerint a szekunder amin egy aldimin köztitermék és primer amin addíciós reakciójában keletkezik oly módon, hogy az 1-amino-dialkil-amin köztitermékéből ammónia lép ki, majd az így keletkezett alkilidén-amin szekunder aminná hidrogéneződik. A tercier amin képződését hasonló módon képzelik el, azzal az eltéréssel, hogy az aldimin köztitermék nem primer aminnal, hanem szekunder aminnal reagálva, 1-amino-trialkil-amin és enamin köztitermékeken keresztül alakul tercier aminná (lásd az 1.3.2. fejezetben a 4. ábrán bemutatott reakciósémát) [61, 62, 64]. Megjegyezzük, hogy a PA hidrokonzverziójában megfigyelt, rendszerint kis mennyiségű TPA (13. és 14. ábra) is feltehetőleg ugyanígy képződhetett. Az amin és nitril hidrokonzverziója közötti lényeges különbség azonban, hogy míg a magasabb rendű aminok képződéséhez szükséges aldimin intermediér aminból kiindulva csak dehidrogénezéssel (14) képződhet, addig nitrilből kiindulva az első részleges hidrogénezési lépésben keletkezik (18). Mivel a hidrogénezési-dehidrogénezési reakció egyensúlya magasabb hőmérsékleten a dehidrogénezés, míg alacsonyabb hőmérsékleten a hidrogénezés felé tolódik (lásd 4.2. fejezet), a magasabb rendű amin keletkezésének nitrilből kiindulva az alacsonyabb, míg aminból kiindulva a magasabb hőmérséklet kedvez. Katalitikus kísérleteink eredményei azt mutatják, hogy kb. 250°C alatt a DPA és TPA együttes hozama PN-ből kiindulva rendszerint nagyobb, mint amikor PA-ból indulunk ki (v. ö. 13., 14. és 18. ábrákat).

Amint a fentiekben rámutattunk, a PN hidrogéneződésével vagy a PA dehidrogéneződésével képződő aldimin mindkét reaktáns hidrokonzverziójában köztitermék. Az ilyen reaktív köztitermék viszont csak olyan körülmények között detektálható, amelyek kedveznek az intermediér képződésének, ugyanakkor gyors továbbalakulásának nem. A konszekutív reakció állandósult állapotában az intermediér felületi koncentrációja nagyobb, adott esetben elegendő ahhoz, hogy spektroszkópiai módszerrel detektálni tudjuk. A PA-ból kialakuló aldimin köztitermék továbbalakulásának sebessége a Ni₂P/SiO₂ és Ni/SiO₂ katalizátorokon a HDN reakció körülményei között már kis felületi koncentráció mellett elérte keletkezésének

sebességét, ezért nem tudtuk spektroszkópiailag kimutatni. Ki tudtuk viszont mutatni, amikor hidrogén helyett vivőgázként héliumot alkalmaztunk a reaktánskeletben (lásd 4.2. fejezet, [26. ábra](#)). Ha hidrogén nincs a rendszerben, az imin-amin egyensúly érthetően az iminképződés felé tolódik el. Ugyanígy a PN hidrokonzverziójában a $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ és Ni/SiO_2 katalizátorokon sem tudunk imin közterméket detektálni. Ugyanakkor a $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Laponit}$ katalizátoron érdekes módon ki tudunk mutatni telítetlen imin közterméket, amiből arra következtethetünk, hogy az imin intermedierek továbbalakulás a képződésével azonos sebességgel csak nagyobb felületi koncentrációnál valósul meg, azaz a szekunder amin képződés sebességi állandója ezen a katalizátoron kisebb, mint a SiO_2 hordozós katalizátoron. Amint arra az *operando* DRIFT spektroszkópiai vizsgálatok rámutattak, a $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Laponit}$ katalizátoron a felületi imin koncentráció és a DPA képződése között egyértelmű összefüggés van (lásd 3.2.6. fejezet), ami egyértelműen a 19. egyenlet szerinti reakciósémát támasztja alá.

Annak okát, hogy a $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Laponit}$ katalizátor aktivitása miért kisebb, mint a SiO_2 hordozós katalizátoroké, ez idáig nem sikerült kétséget kizáróan tisztáznunk. Feltevésünk szerint ennek oka a laponit hordozó azon kötőhelyeivel lehet összefüggésben, amik a szilícium-dioxid hordozóban nincsenek jelen. Ezek az adszorpció helyek a Mg_2LiOH (ν_{OH} rezgése $\sim 3705\text{ cm}^{-1}$ -nél) és a Mg_3OH (ν_{OH} rezgése 3675 cm^{-1} -nél) lehetnek, melyek feltehetően erősebben kötik meg a telítetlen intermediereket, mint a szilícium-dioxid hordozó szilanolcsoportjai, ezért ezek az intermedierek sokkal inkább fel tudnak halmozódni a laponit hordozós katalizátor felületén, mint a SiO_2 hordozós katalizátorokén. A telítetlen imin intermedierek nagyobb felületi koncentrációja nyilvánvalóan a hosszabb élettartamukkal van szoros összefüggésben. Feltehetőleg ezzel magyarázható a tercier amin nagyobb relatív koncentrációja is a $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Laponit}$ katalizátoron kapott termékeletben, ekkor ugyanis jelentősen megnőhet annak az esélye, hogy a propán-imin intermedierek nem csak PA-nal, hanem az előző reakciólépésben keletkezett DPA-nal reagálva TPA terméket ad.

Fontos megjegyezni, hogy az alkil-nitrilek hidrogénezésére javasolt mechanizmus (lásd a 18-19. egyenletet, illetve az 1.3.2. fejezetben a [4. ábrán](#) bemutatott reakciósémát) nem feltétlenül heterogén katalitikus folyamatra vonatkozik [62]. A katalitikus hidrogénezési reakcióban megfigyelt köztermékek és felületi képződmények teljes összhangban vannak a fenti mechanizmuselképzeléssel, bizonyos részletek, úgy mint a sav- és fémcentrumok szerepe a reakcióban még vitatott [60, 61, 63, 64]. Verhaak és munkatársai [63] az alkil-nitrilek

hidrogénezési reakciójakor lejátszódó, magasabb rendű aminok képződéséhez vezető mellékreakciókra is ugyanazt a bifunkciós mechanizmust feltételezték, mint a primer aminok diszproporcionálódására [59]. Eszerint a hidrogénezési reakciók az aktív fémcentrumokon játszódnak le, míg a kondenzációs és dezaminálási reakciókért, amelyekben a magasabb rendű aminok keletkeznek, a Brönsted-savas centrumok a felelősek. Feltételezésük szerint a hidrogénezési, illetve addíciós reakciólépések köztermékei a gázfázison keresztül vagy a felületen vándorolnak a fémcentrumok és a savas helyek között. Későbbi tanulmányokban hasonló bifunkciós mechanizmust javasoltak, amelyben a DPA és TPA termékek a katalizátor fémcentrumain adszorbeált imin és a savas helyein adszorbeálódott amin képződmények kondenzációs reakciójában keletkeznek [60, 62, 64]. Ezek a munkák ugyanakkor arra is rámutattak, hogy savas helyek hiányában a reakció csak a fémes helyeken is végbemehet. Ez utóbbi megállapítással összhangban Sachtlér és munkatársai [61] kimutatták, hogy a különböző rendű aminok szelektivitását a hordozó savasságától függetlenül elsősorban az aktív fém kémiai tulajdonságai határozzák meg. A mi eredményeink arra utalnak, hogy a propionitril hidrokonzverziójában, 300°C alatti reakcióhőmérsékleteken a különböző rendű aminok képződése a Ni/SiO₂ és Ni₂P/SiO₂ katalizátoron is ugyanazon a reakcióúton megy végbe. Mivel azonban az előbbi katalizátor nem, míg az utóbbi katalizátor tartalmaz Brönsted-savas centrumokat, Sachtlér és munkatársai [61] eredményeivel összhangban arra a következtetésre jutunk, hogy a reakció lejátszódásához Brönsted-savas centrumok nem szükségesek. A reakció közben a Ni₂P/SiO₂ katalizátor savas helyein kialakultak erősen kötött, protonált DPA képződmények (3.6.2. fejezet), ezek koncentrációjának változása azonban ugyanúgy, mint a PA hidrokonzverziójában kialakult PA⁺ és DPA⁺ képződményeké, sem a DPA képződéssel, sem a propán- és ammóniaképződéssel nem mutatott összefüggést, s így inaktív felületi képződményeknek tekinthetők. A fentiekből következik, hogy a PN hidrokonzverziójában a Brönsted-savas centrumok ugyanúgy nem játszanak lényeges szerepet, mint a PA hidrokonzverziójában (lásd 4.2. fejezet).

ÖSSZEFOGLALÁS

Mivel a fosszilis energia- és szénforrások egyre nehezebben elérhetők, egyre nagyobb szükség van olyan technológiák fejlesztésére, melyekkel a megújuló szénforrások vegyi anyagokká, cseppfolyós vagy gázállapotú energiahordozókká alakíthatók. A jelentős mennyiségben rendelkezésre álló biomassza, többek között a különböző állati melléktermékek, mint a hús- és csontliszt (MBM) a folyékony üzemanyagok előállításának potenciális, megújuló alapanyagai lehetnek. A biomassza-átalakítás egyik előnyös módja a pirolízis, amellyel kondenzálható, cseppfolyós termékek, úgynevezett bio-olajok állíthatók elő. Az állati melléktermék eredetű bio-olajokat energetikai célú hasznosításukhoz finomítani kell, mivel általában magas nitrogén tartalmú, kémiaiilag instabilis, poláris, viszkózus, korrozív folyadékok, melyek a hagyományos szénhidrogén üzemanyagokat nem helyettesítik, azokkal nem elegyíthetők. A nyers bio-olajok átalakítása energiahordozókká olyan katalitikus eljárásokkal valósítható meg, mint a vízgőzös reformálás, hidrogénező finomítás, krakkolás, dekarboxilezés/oligomerizáció és az észterezés. Annak ellenére, hogy a kőolajiparban léteznek katalitikus, hidrogénező, finomítási eljárások a különböző nyersanyagok heteroatom tartalmának eltávolítására, ezek a megoldások nem feltétlenül alkalmasak a bio-olajok hidrogénező finomítására, mivel ezek jelentősen eltérő koncentrációban és minőségben tartalmazhatnak heteroatom-tartalmú vegyületeket, mint a nyersolajok. A kőolajipari alapanyagoknak magas a S (max. 7%) és alacsony a N (kevesebb, mint 2%) tartalma, s ezek a heteroatomok főleg aromás, heterociklusos vegyületekben vannak jelen. Ezzel ellentétben a csontlisztből származó pirolízisolaj ~10 % N és ~5 % O mellett S atomot elhanyagolható mennyiségben tartalmaz, a nitrogéntartalmú vegyületei pedig főleg alifás nitrilek, aminok és amidok. Katalitikus hidrogénező nitrogénmentesítéssel (HDN) a pirolízisolajok nitrogén heteroatomja eltávolítható, melynek során szénhidrogént és ammóniát kapunk. Ez utóbbi termékek az üzemanyag- és műtrágyagyártás hasznos alapanyagai lehetnek. A kőolajipari technológiákban átmenetifém-szulfid katalizátorokat használnak a hidrogénezési reakciókhoz, ahol a kén jelenlétének fontos szerepe van a katalizátor aktivitásának megőrzésében. A katalíziskutatásban az utóbbi évtized egyik jelentős tudományos felismerése, hogy a katalizátorok egy új csoportja, az átmenetifém-foszfidok is nagy aktivitást mutatnak a hidrogénező finomításban. Ezek közül

kiemelkedőek a nikkel-foszfid (Ni_2P) katalizátorok, melyek jóval aktívabbak a szimultán HDS és HDN reakciókban, mint a hagyományos szulfid katalizátorok, ugyanakkor kéntartalmú vegyületek jelenléte nélkül is megőrzik HDN aktivitásukat.

Jelen munka állati eredetű biomasszák, elsősorban hús- és csontliszt pirolízisekor kapott, nagy nitrogéntartalmú (8-12 % N) bio-olajok átalakítására alkalmas technológia tudományos megalapozására irányult. Legfontosabb célunk a katalizátorszerkezet és -aktivitás közötti összefüggések feltárása és a HDN reakció mechanizmusának mélyebb megértése volt. Kísérleti munkánk során a bio-olajok alifás amin és nitril vegyületeire jellemző propil-amin és propionitril katalitikus HDN reakcióját vizsgáltuk. A vizsgálatokhoz oxidhordozós (szilikagél, szilikalit-1, SBA-15, laponit és szilícium-dioxiddal pillérezett laponit) Ni_2P katalizátorokat, valamint szilikagél hordozós Ni referencia katalizátort állítottunk elő. A katalizátorok összetételét, szerkezetét és fizikai-kémiai tulajdonságait kémiai analízissel (ICP-OES), röntgendiffrakciós (XRD), transzmissziós elektronmikroszkópiai (TEM), hőmérséklet-programozott redukciós és deszorpciós (H_2 -TPR és H_2 -TPD), CO kemisorpció és N_2 adszorpció vizsgálatokkal jellemeztük. A katalitikus tulajdonságokat átfolyós csőreaktorban, rendszerint 200-400°C hőmérséklet-tartományban, 30 bar nyomáson, 10-es H_2 /reaktáns mólarány mellett vizsgáltuk. A reakció során a katalizátorok felületén kialakuló, aktív és inaktív képződményeket *operando* diffúz reflexió, Fourier-transzformációs, infravörös spektroszkópiai (DRIFTS) módszerrel követtük nyomon.

A frissen elkészített katalizátorok mindegyikében a katalizátor szintézisnél alkalmazott $\text{Ni}/\text{P}=1/2$ arányhoz viszonyítva kevesebb, de a Ni_2P sztöchiometria alapján várt mennyiségnél több foszfor maradt vissza. A foszforfelesleg foszfát-szerű képződmények formájában túlnyomórészt a hordozó felületéhez kötődve maradt vissza, ahol ezáltal Brønsted-savas centrumok generálódtak. A TEM vizsgálatok arra engedtek következtetni, hogy az aktivált $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátoron a HDN reakció előtti állapotában erősen hibahelyes szerkezetű, de hidrogén atmoszférában igen stabilis Ni_2P részecskék alakultak ki, amelyek azonban a HDN reakció közben, a propil-amin reaktánssal érintkezve, a reakció körülményei között gyorsan átalakultak rendezettebb szerkezetű kristályokká. Az SBA-15 hordozós Ni_2P katalizátoron a szűk csatornában kialakuló, a csatorna mérete által behatárolt méretű Ni_2P részecskék morfológiai változása a TEM felvételeken kevésbé követhető nyomon, azonban a katalizátoron adszorbeált CO infravörös spektrumán megjelenő karbonil sávok átrendeződéséből erre egyértelműen

következtethettünk. A vizsgálataink alapján megállapítottuk, hogy a katalitikusan aktív fázis a reakció közben, a reaktánsmolekulákkal kölcsönhatásban alakul ki.

A propil-amin HDN reakciója főként szekunder amin köztiterméken keresztül játszódott le. Alacsonyabb, 300°C alatti reakció-hőmérsékleteken a Ni₂P katalizátorok nagy aktivitást mutattak a PA diszproporcionálódási reakciójában, melynek során túlnyomórészt dipropil-amin (DPA), kis mennyiségű tripropil-amin (TPA) és ammónia keletkezett. Magasabb, 350°C feletti hőmérsékleteken a DPA C-N kötésének hidrogenolízise és az abban keletkező PA C-N kötésének hidrogenolízise vált domináns reakcióvá, amely során nagy szelektivitással propán és ammónia keletkezett. Kísérleteink igazolták, hogy alacsony hőmérsékleteken (<300°C) kis mértékben a propil-amin C-N kötésének hidrogenolízise is végbemegy, s így a DPA mellett a propán is elsődleges termék, míg magas hőmérsékleteken (>300°C) a propán a DPA HDN reakciójából származó, másodlagos terméké válik. A hordozós Ni₂P katalizátorokon a legmagasabb, 400°C-os reakcióhőmérsékleten közel teljes hidrogenitrogéneződést sikerült elérnünk a C-C kötések felhasadása, azaz a szénlánc rövidülése nélkül. Ugyanakkor a reakcióban szintén jelentős aktivitást mutató Ni/SiO₂ referencia katalizátor nemcsak a C-N kötések, hanem a C-C kötések hidrogenolízisében is nagy aktivitást mutatott, ezért a reakcióban az ammónia és kevés propán mellett jelentős mennyiségű metán és etán képződött.

Kísérleteink igazolták, hogy a dipropil-amin melléktermék képződése a H₂ parciális nyomás növelésével visszaszorítható, ami azt a korábbi mechanizmusképet támasztja alá, hogy DPA képződése a PA dehidrogéneződéséből keletkező 1-propán-imin, illetve a további addíciós és ammónia kilépési reakcióban képződő 1-amino-dipropil-amin köztiterméken keresztül megy végbe. Az alkalmazott reakciókörülmények között imin köztitermékeket, feltehetően gyors továbbalakulásuk miatt, *operando* DRIFT spektroszkópiai módszerrel nem tudtuk kimutatni. Azonban hidrogén hiányában, a Ni₂P/SiO₂ katalizátort PA/He eleggyel érintkeztetve már sikerült kimutatnunk telítetlen iminek C=N-csoportjához rendelhető rezgési sávot.

A propionitril a hordozós Ni és Ni₂P katalizátorokon egyaránt már akár 200°C-os reakcióhőmérsékleten is gyorsan propil-aminná hidrogéneződött, s így hidrokonzverziója lényegében ugyanúgy megy végbe, mint a PA átalakulása. A reakció propil-amin köztiterméke főleg diszproporcionálódási reakcióban, a fentiekben említett mechanizmussal összhangban, telítetlen imineken keresztül alakult tovább, melynek során ammónia, valamint szekunder és tercier amin keletkezett. Lényeges különbség azonban, hogy a DPA képződéshez szükséges

1-propán-imin nem a PA dehidrogénezéséből, hanem a PN részleges hidrogénezéséből származik, amely hidrogénezési reakciónak az alacsonyabb reakcióhőmérséklet kedvez. Ammónia 300°C alatt szinte kizárólag csak a PA köztitermék diszproporcionálódási reakciójában keletkezett, míg 350-400°C között a C-N kötések hidrogenolízise vált meghatározó reakcióvá, amelyben nagy szelektivitással propán és ammónia keletkezett. A Ni_2P katalizátorokkal összevetve a szilikagél hordozós Ni katalizátor ugyanúgy, mint a PA hidrokonzverziójában, a PN átalakításában is mind a C-N kötés, mind a C-C kötés hasításában nagy aktivitást mutatott, melynek eredményeként jelentős mennyiségű etán és metán keletkezett.

A várt propán-imin és/vagy N-propil-propán-imin köztitermékeket a szilícium-dioxid hordozós katalizátorokon, a PN hidrokonzverziójában sem sikerült kimutatnunk. Viszont jelenlétüket sikerült igazolnunk a laponit hordozós Ni_2P katalizátoron, ami valószínűleg azzal magyarázható, hogy az imin a laponit hordozó kötőhelyeihez erősebben kötődik, mint a szilícium-dioxidhoz. Az erősebb adszorpció miatt az iminek tartózkodási ideje a felületen lényegesen hosszabb, s ezért felhalmozódnak annyira, hogy DRIFT spektroszkópiával kimutathatók lesznek. A telítetlen intermedierek (nagy valószínűséggel az N-propil-propán-imin) felületi koncentrációja szoros összefüggést mutat a dipropil-amin felületi koncentrációjával, ami egyértelműen az imin intermediereken keresztül lejátszódó reakciót támasztja alá.

Kísérleti eredményeink arra engednek következtetni, hogy Brönsted-savas centrumok sem a PA, sem a PN hidrogenitrogénezési reakciójában nem játszanak fontos szerepet. A szilícium-dioxid hordozós Ni_2P katalizátorok Brönsted-savas helyeit és az azokon erősen kötött, protonált PA és DPA képződményeket sikerült ugyan kimutatnunk, de ezek koncentrációjának változása sem a DPA, sem az ammónia képződésével nem mutat összefüggést. Ezek a protonált képződmények nagy valószínűséggel a reakció lejátszódása szempontjából inaktív felületi képződmények. Ezt támasztja alá az a megfigyelés is, hogy a HDN reakció a Brönsted-savas helyeket nem tartalmazó Ni/SiO₂ katalizátoron ugyanazon a reakcióúton játszódik le, mint az ilyen savas centrumokat tartalmazó $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátoron.

Eredményeink alapján arra a következtetésre juthatunk, hogy a nagy aktivitású Ni/SiO₂ hidrogénező katalizátor a C-N kötés szakítása mellett a C-C kötések felszakadását is katalizálja, s ezáltal az alifás amin vagy nitril reaktánsnál kisebb szénatomszámú alkánok keletkezését segíti elő. Azonban a Ni_2P katalizátorok aktívak és szelektívek a heteroatom részleges vagy teljes eltávolításában anélkül, hogy a C-C kötést felhasítanák a hidrokonzverziós folyamat során.

SUMMARY

Due to the tightening supplies of fossil energy and carbon resources, there is a growing need to develop technologies, which are able to convert the renewable carbon sources to value-added chemicals, liquid or gaseous energy carriers. A significant amount of available biomass, especially the various animal by-products, such as meat and bone meal (MBM), are potential renewable resources of liquid fuel production. A preferable way of biomass conversion is the pyrolysis, which produces mainly condensable liquid products, the so-called bio-oils. The utilization of bio-oils, obtained from animal by-products, requires refining of the oils, because they are usually polar, viscous, corrosive and chemically unstable fluids with high N content, moreover, these bio-oils are immiscible with conventional hydrocarbon fuels. The processes of transforming crude bio-oils to fuels or fuel additives are mostly catalytic and involve gasification by steam reforming, hydrotreating, cracking, decarboxylation/ oligomerization and esterification. Although suitable catalytic technologies are available at the refineries for heteroatom removal from different feedstocks, these solutions do not necessarily fit for the hydrotreating of bio-oils, since they contain heteroatom containing molecules in significantly different concentration and quality than crude oils. The heavy feeds of the oil industry have high sulfur (max. 7%) and low nitrogen (less than 2 %) content. These heteroatoms are mainly in aromatic heterocyclic molecules. In contrast, pyrolysis oils from bone meal contain about 10 % N together with 5 % O and negligible amount of sulfur. The N-compounds in the pyro-oil from animal by-products are mostly aliphatic nitriles, amines and amides. The catalytic hydrodenitrogenation (HDN) of these pyrolysis oils can remove the nitrogen content and provide hydrocarbon and ammonia, which are useful precursors of fuel and fertilizer, respectively. In the petrochemical industry the traditional catalysts for hydrotreating are transition metal sulphides. The presence of sulfur compounds has an important role in preserving the activity of these catalysts. Over the past decade one significant scientific result of catalyst research was that a new class of catalysts, the transition metal phosphides, were also active in hydroprocessing.

Among these catalysts nickel phosphide (Ni_2P) has been found to have outstanding performance in simultaneous HDN and HDS with activity higher than conventional promoted sulfides. Moreover phosphide catalysts had high activity in HDN reaction also in absence of sulfur compounds in the feed.

In the present work research efforts were focused on a scientific foundation of a technology that is suitable to reform bio-oils obtained from the pyrolysis of meat and bone meal having high nitrogen content (8-12% N). The most important objective of the present work is to find relationships between the catalyst structure and catalytic activity and to gain better understanding of the HDN reaction mechanism. In our experimental work the catalytic HDN reaction of the n-propylamine and propionitrile, as model compounds of aliphatic amines and nitriles in pyrolysis oil, was examined. Supported (silicagel, silicalite-1, SBA-15, laponite and silica pillared laponite) nickel-phosphide (Ni_2P) catalysts and silica supported Ni reference catalyst were prepared. The composition, structural and physical-chemical properties of the catalysts were determined using a wide range of techniques: elemental analysis (ICP-OES), X-ray powder diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), temperature-programmed hydrogen reduction and desorption (H_2 -TPR and H_2 -TPD), CO chemisorption and N_2 adsorption measurements. Catalytic activity of samples was investigated applying a flow-through tube reactor at temperatures between 200-400°C, total pressure of 30 bar, and H_2 /reactant molar ratio of 10. *Operando* Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) was applied to learn about the active and inactive species on the surface of the working catalyst.

In all cases the freshly prepared catalysts were found to have phosphorus contents that were smaller than the initial $\text{Ni/P}=1/2$ value used at catalyst synthesis, but they were higher than that expected from the Ni_2P stoichiometry. The excess phosphorus resided as phosphate-like species bonding to the surface of the support, where it generated Brønsted-acid sites. TEM experiments suggest that before the HDN reaction the Ni_2P particles in the $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$ catalyst had highly defected structure which were quite stable in hydrogen. However this structure rapidly converted to ordered crystals in contact with PA under reaction conditions. In case of $\text{Ni}_2\text{P/SBA-15}$, the morphological change of Ni_2P particles having size limited by the size of narrow channels was less obvious on TEM pictures. However this morphological change is clearly shown by the rearrangement of carbonyl bands on the infrared spectrum of CO adsorbed on the catalyst. From our results it was demonstrated that the catalytically active surface ensembles were generated in the interaction of the reactant and the catalyst.

The HDN reaction of n-propylamine proceeded through mainly secondary amine intermediate. At lower temperatures, below about 300°C, the Ni_2P catalysts were highly active in the PA disproportionation, where mainly dipropylamine (DPA), less tripropylamine and

ammonia were formed. At higher temperatures, above about 350°C, the hydrogenolysis of the DPA C-N bond and the hydrogenolysis of the C-N bond of obtained propylamine became the main reactions, giving propane and ammonia with high selectivity. Our experiments confirmed that at low temperatures (<300°C) the hydrogenolysis of PA C-N bond also proceeded at a small rate, thus beside DPA the propane was also primary product. Whereas at high temperatures (>300°C) propane became secondary product from the HDN reaction of DPA. Over supported Ni₂P catalysts at the highest temperature (400°C) near to full hydrodenitrogenation could be attained without hydrogenolysis of C-C bond leading to fragmentation of the hydrocarbon chain. However Ni/silica gel reference catalyst that showed also high activity in the reaction initiated not only the hydrogenolysis of the C-N bonds, but also that of the C-C bonds, thus beside ammonia and less propane, significant amount of methane and ethane were formed.

Our experiments showed that the formation of dipropylamine by-product could be suppressed by increasing H₂ partial pressure. This result confirmed the mechanism suggested earlier according to which formation of DPA proceeded through 1-propanimine obtained from PA dehydrogenation and 1-aminodipropylamine intermediate via PA dehydrogenation and further addition and ammonia elimination reactions. Although imine intermediates could not be detected by *operando* DRIFT spectroscopy at applied reaction conditions, probably due to their rapid conversion. However in absence of hydrogen the vibration bands of C=N-group of unsaturated imines formed from PA/He mixture over Ni₂P/SiO₂ catalyst could be detected.

Already below 250°C propionitrile was quickly hydrogenated to propylamine over supported Ni and Ni₂P catalysts, thus its hydroconversion proceeded the same way like the conversion of PA. In parallel with the above mentioned mechanism the propylamine intermediate of the reaction was denitrogenated mainly in disproportionation through unsaturated imine intermediates giving ammonia, secondary and tertiary amines. However the important difference is that the 1-propanimine, which is necessary for the DPA formation comes not from the dehydrogenation of PA, but from the partial hydrogenation of PN, which hydrogenation reaction is favored at lower reaction temperatures. Under 300°C ammonia was formed almost exclusively from the disproportionation of PA intermediate, whereas at 350-400°C the hydrogenolysis of C-N bond become the dominating reaction, in which propane and ammonia were produced in high selectivity. To compare with Ni₂P catalysts the silica gel supported Ni catalyst was highly

active in both of the C-N and C-C bonds hydrogenolysis at the conversion of PN, as well as at the hydroconversion of PA, resulting in significant amount of methane and ethane products.

In the reaction of PN hydroconversion the expected propanimine and/or N-propylpropanimine intermediates could not be detected by *operando* DRIFT spectroscopy over silica supported catalysts probably due to their low surface concentration. However, the presence of these imine intermediates could be substantiated on the Laponite supported Ni₂P catalyst, most probably due to the stronger adsorption of imines on the Laponite than on the silica. The stronger adsorption may increase the residence time of the imines on the catalyst surface, which allows their detection by DRIFT spectroscopy. The surface concentration of the unsaturated intermediate (most probably N-propylpropanimine) is strongly related to the surface concentration of dipropylamine which unequivocally confirms that the reaction proceed through imine intermediates.

Our results let us to conclude that Brønsted-acid sites of the silica supported Ni₂P catalysts do not have important role neither in the PA hydrodenitrogenation nor in the PN hydroconversion. The Brønsted-acid sites of Ni₂P catalysts and the protonated dipropylamine and propylamine species strongly adsorbed thereon could be identified, but their concentration changes did not show any correlation with the formation of either DPA or ammonia. These protonated species regarding the reaction are most likely spectator surface species. This finding is based on the observation that the HDN reaction proceeded on the same way over Ni/SiO₂ catalyst containing no Brønsted-acid sites, than over Ni₂P/SiO₂ catalyst having these acid sites.

Beside the C-N bond the highly active Ni/silica hydrogenation catalyst initiates also the C-C bond hydrogenolysis leading to the formation of alkanes, which have lower carbon number than the reactant aliphatic amine or nitrile. However, Ni₂P catalysts are active and selective in the partial or full removal of heteroatoms in a hydroconversion process without breaking C-C bonds.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretném köszönetemet kifejezni témavezetőmnek, *Dr. Lónyi Ferencnek* mindazért a sok segítségért és támogatásért, melyet a PhD értekezésem elkészítése, eredményeim értelmezése, publikálása és a kutatási munka egyéb területén nyújtott. Köszönöm a Környezatkémiai Kutatócsoport vezetőjének, *Dr. Valyon Józsefnek*, hogy lehetővé tette számomra, hogy a Magyar Tudományos Akadémia, Anyag- és Környezatkémiai Intézetében végezhessem a doktori cselekményemhez szükséges kísérleteket. Továbbá ezúton szeretném megköszönni a szakmai kérdésekben való segítőkész tanácsait, építő jellegű kritikáit, szigorú szakmai elvárásait. Köszönet illeti *Dr. Kalló Dénest* a katalízis területén nyújtott, számos szakmai tanácsáért és elméleti tudásom gyarapításáért. A munka során jelentkező szakmai feladatokban segítségemre volt még *Dr. Szegedi Ágnes*, *Dr. Barthos Róbert*, *Dr. Kollár Márton* és *Dr. Harnos Szabolcs*. A Környezatkémiai Kutatócsoport valamennyi dolgozójának köszönöm a barátságos légkört és a mindennapokban nyújtott támogatásukat. Segítőkészségük, ösztönzésük és nagy szakmai tapasztalatuk nélkül ez a munka nem készülhetett volna el.

Külön köszönöm a Szegedi Tudományegyetem, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék oktatóinak, különösen belső konzulensemnek, *Dr. Halász Jánosnak*, hogy megszerettették velem a katalízist és segítették tanulmányaimat.

Végül, de nem utolsó sorban szeretném megköszönni családom és barátaim kitartó támogatását, melynek köszönhetően eredményesen végezhettem munkámat és tanulmányaimat.

IRODALOM

- [1] M. Ayllón, M. Aznar, J.L. Sánchez, G. Gea, J. Arauzo, Chem. Eng. J. 121 (2006) 85-96.
- [2] A. Chaala, C. Roy, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 4517-4522.
- [3] S. Czernik, R. French, C. Feik, E. Chornet, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 4209-4215.
- [4] F. Seyedejn-Azad, E. Salehi, J. Abedi, T. Harding, Fuel Process. Technol. 92 (2011) 563-569.
- [5] F. Lónyi, J. Valyon, E. Someus, J. Hancsók, Fuel 112 (2013) 23-30.
- [6] S.T. Oyama, T. Gott, H. Zhao, Y.-K. Lee, Catal. Today 143 (2009) 94-107.
- [7] S.T. Oyama, J. Catal. 216 (2003) 343-352.
- [8] X. Wang, P. Clark, S.T. Oyama, J. Catal. 208 (2002) 321-331.
- [9] T.C. Ho, Appl. Catal., A 378 (2010) 52-58.
- [10] H. Tominaga, M. Nagai, Appl. Catal., A 389 (2010) 195-204.
- [11] A. Infantes-Molina, J.A. Cecilia, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, Appl. Catal., A 390 (2010) 253-263.
- [12] X. Duan, X. Li, A. Wang, Y. Teng, Y. Wang, Y. Hu, Catal. Today 149 (2010) 11-18.
- [13] E. Peeters, M. Cattenot, C. Geantet, M. Breyse, J.L. Zotin, Catal. Today 133-135 (2008) 299-304.
- [14] S.T. Oyama, Y.-K. Lee, J. Catal. 258 (2008) 393-400.
- [15] Y.-K. Lee, Y. Shu, S.T. Oyama, Appl. Catal., A 322 (2007) 191-204.
- [16] Y.-K. Lee, S.T. Oyama, J. Catal. 239 (2006) 376-389.
- [17] Y. Shu, S.T. Oyama. Carbon 43 (2005) 1517-1532.
- [18] M. Balat, M. Balat, Int. J. Hydrogen Energy 34 (2009) 3589-3603.
- [19] L. Gucci, A. Erdőhelyi, Catalysis for Alternative Energy Generation, Springer (2012).
- [20] Halász J., Hannus I., Kiricsi I., Környezetvédelmi Technológia, Szegedi Egyetemi Kiadó, Szeged (2007).
- [21] Dinya L., Biomassza-alapú energiatermelés és fenntartható energiagazdálkodás, A Magyar Tudományos Akadémia folyóirata, 2010. augusztus.
- [22] Szendrei J., Agrártudományi közlemények, 2005/16. Különszám
- [23] R. Wandas, T. Chrapek, Fuel Process. Technol. 85 (2004) 1333-1343.
- [24] D. Li, Z. Li, W. Li, Q. Liu, Z. Feng, Z. Fan, J. Anal. Appl. Pyrolysis 100 (2013) 245-252.
- [25] J. Ancheyta, Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining, Wiley (2011).
- [26] E. Furimsky and F.E. Massoth, Catal. Rev. 47 (2005) 297-489.
- [27] G.C. Bond, Heterogén katalízis, Elvek és alkalmazások, Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1990).
- [28] A. Infantes-Molina, A. Romero-Pérez, E. Finocchio, G. Busca, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, J. Catal. 305 (2013) 101-117.
- [29] J. Ramírez, G. Macías, L. Cedeño, A. Gutiérrez-Alejandre, R. Cuevas, P. Castillo, Catal. Today 98 (2004) 19-30.

-
- [30] K.K. Soni, P.E. Boahene, N. Rambabu, A.K. Dalai, J. Adjaye, *Catal. Today* 207 (2013) 119–126.
- [31] C.W. Coiling and L.T. Thompson, *J. Catal.* 146 (1994) 193–203.
- [32] K. Miga, K. Stanczyk, C. Sayag, D. Brodzki and G. Djéga-Mariadassouy, *J. Catal.* 183 (1999) 63–68.
- [33] S. Ramanathan, C.C. Yu and S.T. Oyama, *J. Catal.* 173 (1998) 10–16.
- [34] Z.-B. Yu, M.-H. Qiao, H.-X. Li, J.-F. Deng, *Appl. Catal., A* 163 (1997) 1–13.
- [35] B. Dhandapani, S. Ramanathan, C.C. Yu, B. Frühberger, J.G. Chen and S.T. Oyama, *J. Catal.* 176 (1998) 61–67.
- [36] V. Zuzaniuk and R. Prins, *J. Catal.* 219 (2003) 85–96.
- [37] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Az elemek kémiája II.*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest (1999).
- [38] S.T. Oyama, X. Wang, Y.-K. Lee, K. Bando and F.G. Requejo, *J. Catal.* 210 (2002) 207–217.
- [39] S.T. Oyama, X. Wang, Y.-K. Lee and W.-J. Chun, *J. Catal.* 221 (2004) 263–273.
- [40] Y. Shu, S.T. Oyama, *Carbon* 43 (2005) 1517–1532.
- [41] T.I. Korányi, A.E. Coumans, E.J.M. Hensen, R. Ryoo, H.S. Kim, É. Pfeifer, Zs. Kasztovszky, *Appl. Catal., A* 365 (2009) 48–54.
- [42] R. Wang, K.J. Smith, *Appl. Catal., A* 380 (2010) 149–164.
- [43] R. Wang, K.J. Smith, *Appl. Catal., A* 361 (2009) 18–25.
- [44] K.-S. Cho, H.-R. Seo, Y.-K. Lee, *Catal. Commun.* 12 (2011) 470–474.
- [45] S. Yang, C. Liang, R. Prins, *J. Catal.* 237 (2006) 118–130.
- [46] J. Chen, Y. Chen, Q. Yang, K. Li, C. Yao, *Catal. Commun.* 11 (2010) 1154–1156.
- [47] Q. Guan, W. Li, *J. Catal.* 271 (2010) 413–415.
- [48] Q. Guan, W. Li, M. Zhang, K. Tao, *J. Catal.* 263 (2009) 1–3.
- [49] G. Shi, J. Shen, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1693–1696.
- [50] B. Ibeh, S. Zhang, J.M. Hill, *Appl. Catal., A* 368 (2009) 127–131.
- [51] G. Berhault, P. Afanasiev, H. Loboué, C. Geantet, T. Cseri, C. Pichon, C. Guillot-Deudon and A. Lafond, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 2985–2992.
- [52] N. Nelson, R.B. Levy, *J. Catal.* 58 (1979) 485–488.
- [53] S.T. Oyama, Y.-K. Lee, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2109–2119.
- [54] P. Clark, X. Wang, P. Deck and S.T. Oyama, *J. Catal.* 210 (2002) 116–126.
- [55] J.L. Portefaix, M. Cattenot, M. Gueriche, M. Breysse, *Catal. Lett.* 9 (1991) 127–132.
- [56] M. Cattenot, J.L. Portefaix, J. Afonso, M. Breysse, M. Lacroix, G. Perot, *J. Catal.* 173 (1998) 366–373.
- [57] Y. Zhao and R. Prins, *J. Catal.* 222 (2004) 532–544.
- [58] Y. Zhao, P. Kukula and R. Prins, *J. Catal.* 221 (2004) 441–454.
- [59] M.J.F.M. Verhaak, A.J. Van Dillen, J.W. Geus, *Appl. Catal., A* 109 (1994) 263–275.
- [60] F.M. Cabello, D. Tichit, B. Coq, A. Vaccari and N.T. Dung, *J. Catal.* 167 (1997) 142–152.
- [61] Y. Huang, W.M.H. Sachtler, *Appl. Catal., A* 182 (1999) 365–378.
- [62] I. Ortiz-Hernandez and C.T. Williams, *Langmuir* 23 (2007) 3172–3178.
- [63] M.J.F.M. Verhaak, A.J. Van Dillen, J.W. Geus, *Catal. Lett.* 26 (1994) 37–53.

-
- [64] B. Coq, D. Tichit, S. Ribet, *J. Catal.* 189 (2000) 117-128.
- [65] J. Von Braun, G. Blessing, F. Zobel, *Chem. Ber.* 36 (1923) 1988-2001.
- [66] J.L. Dallons, A. Van Gysel, G. Jannes, in "Catalysis of Organic Reactions" (W. E. Pascoe, Ed.), Dekker, New York (1992) p. 93.
- [67] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548-552.
- [68] H. Mao, B. Li, X. Li, Z. Liu, W. Ma, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 4787-4791.
- [69] T. Gott, S.T. Oyama, *J. Catal.* 263 (2009) 359-371.
- [70] S.J. Sawhill, D.C. Phillips, M.E. Bussell, *J. Catal.* 215 (2003) 208-219.
- [71] P. Bui, J.A. Cecilia, S.T. Oyama, A. Takagaki, A. Infantes-Molina, H. Zhao, D. Li, E. Rodríguez-Castellón, A.J. López, *J. Catal.* 294 (2012) 184-198.
- [72] S. Velu, S.K. Gangwal, *Solid State Ionics* 177 (2006) 803-811.
- [73] J.A. Cecilia, I. Jiménez-Morales, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 368-369 (2013) 78-87.
- [74] J. Chen, H. Shi, L. Li, K. Li, *Appl. Catal., B* 144 (2014) 870-884.
- [75] X. Liu, J. Chen, J. Zhang, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1905-1909.
- [76] F. Delanay (ed.), *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, Marcel Dekker, New York (1984) pp. 299-366.
- [77] H.Y. Zhao, D. Li, P. Bui, S.T. Oyama, *Appl. Catal., A* 391 (2011) 305-310.
- [78] J.A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, S.T. Oyama, *Appl. Catal., B* 136-137 (2013) 140-149.
- [79] F. Lónyi, A. Kovács, Á. Szegedi and J. Valyon, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 10527-10540.
- [80] K. Hadjiivanov, M. Mihaylov, D. Klissurski, P. Stefanov, N. Abadjieva, E. Vassileva, L. Mintchev, *J. Catal.* 185 (1999) 314-323.
- [81] K.A. Layman, M.E. Bussell, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 10930-10941.
- [82] S.J. Sawhill, K.A. Layman, D.R. Van Wyk, M.H. Engelhard, C. Wang, M.E. Bussell, *J. Catal.* 231 (2005) 300-313.
- [83] M.B. Jensen, S. Morandi, F. Prinetto, A.O. Sjøstad, U. Olsbye, G. Ghiotti, *Catal. Today* 197 (2012) 38-49.
- [84] S. Morandi, M. Manzoli, F. Prinetto, G. Ghiotti, C. Gérardin, D. Kostadinova, D. Tichit, *Microporous Mesoporous Mater.* 147 (2012) 178-187.
- [85] G. Busca, G. Ramis, V. Lorenzelli, P.F. Rossi, A.L. Ginestra, P. Patrono, *Langmuir* 5 (1989) 911-916.
- [86] T. Gerlach, F.-W. Schütze, M. Baerns, *J. Catal.* 185 (1999) 131-137.
- [87] G. Ramis, P.F. Rossi, G. Busca, V. Lorenzelli, A.L. Ginestra, P. Patrono, *Langmuir* 5 (1989) 917-923.
- [88] G. Busca, *Chem. Rev.* 107 (2007) 5366-5410.
- [89] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*, Elsevier Inc., USA (2011) Ch. 6.
- [90] S. Holly, P. Sohár, *Infrared Spectroscopy (in Hungarian)*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1968) Ch. 2.

-
- [91] R. Schenkel, R. Olindo, J. Kornatowski, J.A. Lercher, *Appl. Catal., A* 307 (2006) 108-117.
- [92] T. Morimoto, J. Imai, M. Nagao, *J. Phys. Chem* 78 (1974) 704-708.
- [93] P.A. Jacobs, J.B. Uytterhoeven, *J. Catal.* 26 (1972) 175-190.
- [94] A.K. Ghosh, G. Curthoys, *J. Chem. Soc. FT1* 80 (1984) 99-109.
- [95] C. Pazé, S. Bordiga, C. Lamberti, M. Salvalaggio, A. Zecchina, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 4740-4751.
- [96] G.A. Growder, *Spectrochim. Acta, Part A* 42 (10) (1986) 1229-1231.
- [97] E.P. Hunter, S.G. Lias, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 27 (1998) 413-656.
- [98] H. Pálkova, J. Madejová, M. Zimowska, E.M. Serwicka, *Microporous Mesoporous Mater.* 127 (2010) 237-244.
- [99] A. Chojecki, *Selective Hydrogenation of Butyronitrile over Raney-Metals*. Ph.D. Dissertaion, Technischen Universität München (2004) p. 74.
- [100] J.A. Rodriguez, J.-Y. Kim, J.C. Hanson, S.J. Sawhill, M.E. Bussell, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 6276-6285.
- [101] P. Hollins, *Surf. Sci. Rep.* 16 (1992) 51-94.
- [102] N.A. Bhore, M.T. Klein, K.B. Bischoff, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 313-316.
- [103] M.T. Klein, Z. Hou, C. Bennett, *Energy Fuels* 26 (2012) 52-54.
- [104] N.T. Dung, D. Tichit, B.H. Chiche, B. Coq, *Appl. Catal., A* 169 (1998) 179-187.