

C₄ és C₈ szénhidrogének átalakulása Mo₂C és Re tartalmú katalizátorokon

Ph.D. értekezés

Széchenyi Aleksandar

Témavezető:

Dr. Solymosi Frigyes

Akadémikus

MTA Reakciókinetikai Kutatócsoport

Szeged

2007

Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés	3
2.	Célkitűzés.....	5
3.	Irodalmi áttekintés.....	6
3.1.	Molibdén-karbid mint katalizátor	6
3.2.	A n-bután átalakulása	7
3.3.	Az izobután átalakulása	7
3.4.	A n-oktán aromatiszációja	8
4.	Kísérleti rész.....	10
4.1.	A vizsgált katalizátorok előállítása és jellemzése.....	10
4.1.1.	Tiszta Mo ₂ C	10
4.1.2.	Hordozott Mo ₂ C	10
4.2.	Katalitikus mérések.....	12
5.	A n-bután és az 1-butén aromatiszációja Mo ₂ C és Re tartalmú katalizátorokon	14
5.1.	A n-bután kölcsönhatása hordozott Mo ₂ C katalizátorokkal.....	14
5.2.	A n-bután reakciója.....	14
5.2.1.	A ZSM-5 összetételének hatása a n-bután átalakulására	14
5.2.2.	A Mo ₂ C hatása	16
5.2.3.	A Re hatása	18
5.2.4.	A reakció során lerakódott szén vizsgálata.....	19
5.2.5.	A térsebesség hatása.....	20
5.2.6.	A hordozó hatása.....	21
5.3.	Az 1-butén reakciója a hordozott Mo ₂ C katalizátorokon	24
5.4.	Az eredmények értékelése.....	26
5.4.1.	A H-ZSM-5 katalizátorok.....	26
5.4.2.	A Mo ₂ C hatása.....	27
5.5.	Következtetések	30
6.	Az izobután és az izobutén aromatiszációja a Mo ₂ C/ZSM-5 katalizátorokon	31
6.1.	Az izobután átalakulása	31
6.1.1.	A ZSM-5 összetételének hatása az izobután átalakulására.....	31
6.1.2.	A Mo ₂ C hatása.....	32

6.1.3.	A reakció során lerakódott szén vizsgálata.....	36
6.1.4.	A térsebesség hatása.....	37
6.1.5.	Az izobután átalakulása $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ és $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátorokon	38
6.2.	Az izobutén átalakulásai a hordozott Mo_2C katalizátoron.....	40
6.3.	Az eredmények értékelése	41
6.3.1.	Az izobután átalakulása.....	41
6.3.2.	Az izobutén átalakulása	44
6.4.	Következtetések	45
7.	A n-oktán aromatiszálása Mo_2C tartalmú katalizátorokon	46
7.1.	A n-oktán átalakulásai	46
7.1.1.	Átalakulás tiszta Mo_2C -on.....	46
7.1.2.	Átalakulás $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on.....	46
7.1.3.	Átalakulás $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ -on.....	47
7.1.4.	Átalakulás ZSM-5 és $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ -ön	48
7.1.5.	Térsebesség hatása	52
7.1.6.	TPR mérések a használt katalizátorokon	53
7.2.	Az 1-oktén átalakulása	54
7.3.	Az eredmények értékelése.....	57
7.3.1.	A n-oktán reakciója tiszta Mo_2C katalizátoron.....	57
7.3.2.	A hordozott Mo_2C katalizátorok hatása	58
7.4.	Következtetések	60
8.	Összefoglalás.....	61
9.	Summary.....	63
10.	Publikációs lista.....	65
11.	Irodalomjegyzék.....	68
12.	Köszönetnyilvánítás.....	72

1. Bevezetés

Napjaink egyik legnagyobb kihívása a környezetkímélő vegyipari eljárások kidolgozása és bevezetése. Ebben a heterogén katalízis jelentős szerepet játszik, ezért fontos a meglévő heterogén katalitikus eljárások jobb megismerése, valamint új eljárások, katalizátorok kidolgozása és előállítása.

A szénhidrogének kémiájával és katalitikus átalakításával foglalkozók tábora igen nagy, és a legtöbb folyamatot már alaposan megvizsgálták és leírták. A szénhidrogéneket nagyon széles körben használjuk energiahordozóként, valamint vegyipari alapanyagként. Az ezek utáni kereslet és szükséglet az utóbbi évtizedekben nagymértékben megnőtt, ezért ezen a területen még mindig nagy szükség van az új anyagok, hatékonyabb, olcsóbb és tartósabb katalizátorok kifejlesztésére. Jelentős mennyiségű C_2 - C_4 alkánokat tartalmaz a természetes földgáz és a nyers kőolaj, valamint sok keletkezik a kőolaj feldolgozása során melléktermékként [1]. Ezek egy részét energiahordozóként, így pl. az etánt és a propánt hőerőművek tüzelőanyagként, a propánt és a butánt folyékony üzemanyagként (LPG) vagy a háztartásokban (PB) hasznosítják. A C_2 - C_4 telített frakció kisebb, de nem jelentéktelen részét értékesebb vegyületek előállításához, alapanyagként hasznosítják. Kis szénatomszámú olefineket a természetes források csak kis mennyiségben tartalmaznak. Mivel ezek értékes alapanyagok a műanyagiparban, az alkánok dehidrogénezése fontos vegyipari eljárás. Hazánkban is jelentős etilén termelés folyik (TVK), ezt részben a TVK saját polimerizáló üzemében polietilén előállítására használja, a többit a másik nagy hazai vállalatnak a BorsodChem-nek értékesíti, ahol PVC (polivinilklorid), TDI (toluol-diizocianát) és MDI (metilén-difenil-izocianát) gyártása történik. A másik fontos eljárás a katalitikus reformálás, amely során nagyobb szénatomszámú, elágazó láncú és aromás vegyületeket nyerünk. Magas oktánszámú, elágazó láncú szénhidrogéneket elsősorban belsőégésű motorok üzemanyagaként hasznosítjuk. Az aromás vegyületek ilyen célú felhasználása azonban ma már csökken, mert alkalmazásuk jelentős környezetszennyező és egészségkárosító kockázattal jár, de emellett mégis nélkülözhetetlen kiindulási anyagok a további vegyipari szintézisekhez. Korábban az aromás vegyületeket a kőszén száraz desztillálásával nyerték, azonban az így előállított termékek nagy mennyiségben tartalmaztak kén- és nitrogén tartalmú vegyületeket is. A heteroatomos vegyületeket kénsavas mosással távolították el, melléktermékként savas fázis maradt vissza, ami nagy környezeti terhelést jelentett. Napjainkban az aromás vegyületeket a kőolaj feldolgozás folyamata során, melléktermékként nyerjük.

Az aromások előállításának legújabb módszere a katalitikus reformálás. Erre a célra a zeolitok kiváló katalizátornak bizonyultak, rájuk alapozva számos eljárást dolgoztak ki. A kis szénatomszámú C_2 - C_4 szénhidrogének aromatizálására szolgál az M2 forming, a Mobil vállalat fejlesztése, melynek katalizátora a H-ZSM-5, valamint a Cyclar eljárás, a UOP-BP fejlesztéseként, ahol katalizátorként galliummal adalékolt H-ZSM-5-öt használnak. A nagyobb szénláncú C_6 - C_8 alkánokból a Chevron vállalat Aromax eljárásával gyártanak aromás vegyületeket, katalizátorként pedig nagy diszperzitású platinát használnak báriummal ioncserélt L-zeoliton.

Miután felfedezték, hogy a Mo_2C /ZSM-5 katalizátor képes aktiválni a metánt és azt kis konverzió mellett, nagy szelektivitással aromás vegyületekké, főleg benzollá alakítani [2-9], több kutatócsoport is bekapcsolódott a Mo_2C katalitikus szerepének és tulajdonságainak beható tanulmányozásába.

2. Célkitűzés

Laboratóriumunkban a Mo_2C tartalmú katalizátorok vizsgálata két irányban folyik: katalitikus hatásukat vizsgáljuk a szénhidrogének átalakításában, valamint a szénhidrogén fragmenteket tanulmányozzuk különböző elektronspektroszkópai módszerekkel. A metán átalakításában kapott eredmények, további kutatásokat ösztönöztek, és más szénhidrogének aromatizációját is megvizsgálták ezen a katalizátoron. Megvizsgálták az etán [10, 11], etilén [12] és propán [13] aromatizációját..

A dolgozatom célja, e munka folytatásaként, megvizsgálni és leírni a tiszta és hordozott Mo_2C katalitikus hatását a C_4 és a C_8 szénhidrogének aromatizálásában. Külön figyelmet szentelünk a ZSM-5 összetételének hatására a Mo_2C katalitikus teljesítményére, valamint az előállítás és az előkezelés hatásának feltérképezésére. Részletes méréseket végzünk a teljesen inaktív oxid hordozókra felvitt Mo_2C katalizátorokon. Annak érdekében, hogy részletesebben megismerjük az aromás vegyületek keletkezésének mechanizmusát, megvizsgáljuk az 1-butén, izobutén és 1-oktén reakcióit azonos katalizátorokon, ami feltevésünk szerint az átmeneti termékek sorának első tagjai.

3. Irodalmi áttekintés

3.1. Molibdén-karbid mint katalizátor

A molibdén tartalmú anyagok jól ismertek és részletesen tanulmányozták őket, mivel több ipari eljárásban is jó katalizátornak bizonyultak. Ismertek a szelektív oxidációban használt katalizátorok, ezen a területen a kutatócsoportunk is vizsgálta az etán oxidációját N_2O jelenlétében [14- 15, 16], valamint a metán parciális oxidációját alkáli-molibdátokon [17]. A kőolaj feldolgozásban a dehidroszulfurálás (a továbbiakban DHS) fontos eljárás, ennek jó katalizátora az alumínium-oxidra felvitt MoO_3 . Megállapították, hogy a reakció korai szakaszában MoS_2 keletkezik, és ezen történik a hidrogéneződés. Ezt a katalizátort átfogóan tanulmányozták, és részletesen leírták a redukálhatóságát és szerkezetét [18, 19].

R.L.Burwell és munkatársai részletesen megvizsgálták a $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátor szerkezetét és katalitikus aktivitását [20-26]. Eredményeik alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ redukálása során Mo^0 , azaz fém molibdén a katalizátor aktív fázisa.

J.S.Lee és M.Boduart voltak az elsők, akik tiszta Mo_2C -ot használtak katalizátorként a DHS reakcióban [27]. Az ő nevükhöz fűződik az a Mo_2C előállítási módszer [28], melyben MoO_3 -ból kiindulva, az ammónia hőmérséklet programozott reakciójával (a továbbiakban TPR az angol Temperature Programmed Reaction alapján) Mo_2N -et állítottak elő, majd ezt a következő lépésben CH_4/H_2 gázkeverékkel lapcentrált köbös kristály szerkezetű, termodinamikailag nem stabil $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ -á alakították. Azt is megállapították, hogy ha a MoO_3 -hoz Pt dotálnak, akkor egy lépésben CH_4/H_2 gázkeverékkel elő lehet állítani az $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ -ot, és hogy ezek az eljárások topotaktikusak. Továbbá azt is megállapították, hogy ha a tiszta MoO_3 -ot CH_4/H_2 gázkeverékkel, TPR-al reagáltatunk, hexagonális kristály szerkezetű, termodinamikailag stabil $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ keletkezik. Néhány tanulmányban R.L.Burwell és munkatársai által kidolgozott eljárás szerint gyártott $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ használtak katalizátorként a szénhidrogének hidrogenolízisében, és bebizonyították, hogy a reakció körülményei között kialakul a Mo_2C . [29].

L. Wang és Y.Xu felfedezése, mely szerint a metánt közvetlenül benzollá lehet átalakítani $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ [2,3] katalizátoron, új utat nyitott a metán kiaknázásában, és további kutatásokat indított ezen a területen [30-35].

utatócsoporthoz munkatársai az elsők között voltak, akik megállapították, hogy a Mo_2C és nem a MoO_3 a kulcsvegyület a metán aktiválásában [4-6], amely MoO_3 -ból keletkezik a reakció során, egy indukciós periódus alatt. Ezzel egy időben azonos megállapítást tettek J.H. Lunsford és munkatársai [8,9] is. Ezt követően nagy figyelmet szenteltek a Mo_2C kialakulásának, szerkezetének és aktivitásának vizsgálatára.

A Mo_2C előállítását és szerkezetét M.L.H. Green és munkatársai részletesen megvizsgálták. Több karbidizáló elegyet és hőmérsékletet alkalmaztak. Előállítottak Mo_2C -t CH_4/H_2 és $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ [36,37], valamint $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$ [38] és $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{H}_2$ [39] gázkeverékekkel is. Munkám során ezen csoport által kidolgozott karbidizálási eljárást alkalmaztam.

3.2. A n-bután átalakulása

A n-bután fontos építő elem a vegyiparban, részletesen megvizsgálták a kiaknázási lehetőségeit. Megvizsgálták a dehidrogénezését, hogy buténeket vagy butadiént nyerjenek [40-44], izomerizálását izobutáná [45-49], egy lépéses dehidro-izomerizálást izobutén gyártáshoz [50-56], és aromatiszálását [57-61]. A legtöbb megvizsgált reakciót a protonált zeolitok pl. a H-ZSM-5, jól katalizálja, de ezeken a katalizátorokon nagymértékű a krakkolódás, ami a nem kívánatos kisebb szénatomszámú termékekhez vezet. Több ízben is próbálkoztak a zeolitok aktivitásának növelésével és a termék eloszlás javításával, különböző fémek és fém oxidok dotálással [62-67]. Amit a bután aromatiszációját illeti a Ga és a Zn bizonyultak leghatékonyabbnak [68-72].

3.3. Az izobután átalakulása

Ebben a dolgozatban azt vizsgáljuk, hogy milyen szerepe van a ZSM-5 és SiO_2 -re rávitt Mo_2C -nak az izobután és izobutén átalakításában. Külön figyelmet szenteltünk a ZSM-5 összetételének, a Mo_2C mennyiségének, és az előkezelés hatásának. A savkatalizált izobután krakkolását már kiterjedten vizsgálták [57, 70, 73-78,]. A főtermékek az etén, a propén és a propán. Az aromatisz vegyületek együttes szelektivitása nem haladta meg a 7%-ot [70]. Hasonlóan, mint a n-bután esetében a Zn vagy Ga hozzáadása a zeolitra nagymértékben

megnöveli a konverziót és az aromás vegyületek szelektivitását. Ez a jelenség a fent említett promotorok dehidrogénező tulajdonságának köszönhető [70, 77, 78].

3.4. A n-oktán aromatiszációja

Az oktán katalitikus reformálásában két katalitikus utat fogadott el a szakirodalom: a mono és a bifunkciós katalitikus utat. Már régen (1930-as években) felfedezték, hogy az átmeneti fém oxidok és a nemes fémek katalizálják ezeket a reakciókat, azóta is sokan dolgoznak a katalizátorok optimalizálásán és a reakciómechanizmus pontosabb leírásán.

A monofunkciós katalizátorok esetében, két aromatiszációs mechanizmust javasolnak [79]: az egyik 1-6 vagy 2-7 gyűrűzárás, amit dehidrogénezés, aromatiszáció követ. Ezek alapján, előreláthatóan, két termék keletkezését várjuk: etil-benzol (EB) és orto-xilol (OX).

A másik mechanizmus szerint első lépés a dehidrogénezés (di illetve tri olefineken keresztül), amit terminális gyűrűzárás követ. A várható termékösszetétel azonos az előző mechanizmussal.

Lehetséges mellékreakciók a krakkolódás és az 1-5 gyűrűzárás, amely hozzájárulhat az aromás termékekhez, de EB és OX helyet más aromás vegyületek is keletkezhetnek: benzol (B), para- (PX) és meta-xilol (MX).

A bifunkciós katalizátoroknál a fém/fémoxid mellett savas hordozó is fontos szerepet játszik az oktán átalakulásában. A javasolt mechanizmus [79,80,81] szerint első lépés a dehidrogénezés fém/fémoxid helyen, amit sav katalizált gyűrűzárás követ, utolsó lépésként további dehidrogénezés következik a fém/fémoxid helyen.

Mellékreakcióként krakkolódás és izomerizáció jelenik meg. A savkatalizált reakciók gyorsabbak, mint a fém/fémoxid katalizáltak, ezért a mellékreakció termékei tovább reagálhatnak és nagyon sok végterméket eredményezhetnek [79,80].

A tiszta Mo₂C képes katalizálni a n-hexán és n-heptán dehidrociklizációját. Az újabb tanulmányok főleg a hordozott Pt katalizátorokra összpontosítanak. Hordozóként nem savas alumínium-oxidot és különböző nagy pórusú zeolitokat (pl. K-LTL, K-BEA, K-MAZ, K-FAU) [82-92] alkalmaznak, és csak néhány munkában használnak ZSM-5 zeolitot hordozóként [93,94].

E munka elsődleges célja hogy megvizsgálja a hordozott és tiszta Mo₂C katalizátor aktivitását a n-oktán átalakításában. Hordozóként SiO₂, Al₂O₃ és H-ZSM-5-öt használtunk. A

n-hexánnal és n-heptánnal ellentétben viszonylag kevés figyelmet szenteltek a n-oktán aromatizációjának. Ebből a kiindulási anyagból értékes vegyületeket, xilolt és etilbenzolt nyerhetünk [79-81], ezért technológiai jelentőségű hogy találjunk olyan katalizátort, amely ebben a folyamatban hatásos.

4. Kísérleti rész

4.1. A vizsgált katalizátorok előállítása és jellemzése

4.1.1. Tiszta Mo_2C

A tiszta Mo_2C -ot hőmérséklet programozott reakcióval állítottuk elő Green és munkatársai alapján MoO_3 -ból (Alfa Aesar, 99.998%) 10% $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ gázkeverékkel (Linde, 4.5 tisztaságú) [37]. A MoO_3 -ot szobahőmérsékletre 900 K-re fűtöttük 10% $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ gázkeverék 250 cm^3/perc áramlása mellett, 0.8 K/perc felfűtési sebességgel. A kész katalizátort Ar áramban szobahőmérsékletre hűtöttük. Az így előállított minták nagyon oxigén érzékenyek, szobahőmérsékleten levegővel érintkezve azonnal meggyulladnak. Ezért a karbidizált mintákat 1% O_2/Ar (Linde, 4.5) eleggyel szobahőmérsékleten passziváltuk 60 percig. A Mo_2C fajlagos felülete 20 m^2/g volt. Irodalmi adatok szerint az ilyen módon előállított Mo_2C hexagonális kristályszerkezetű ún. β formában van [37]. A katalitikus tesztreakciók előtt a katalizátort 873 K hőmérsékleten 60 percig H_2 áramban kezeltük, annak érdekében, hogy eltávolítsuk a karbidizálás során lerakódott nem karbidos szenet. Bizonyos esetekben a Mo_2C -ot in situ állítottuk elő a katalitikus mérés előtt, így a passziválási és aktiválási lépés kimaradt. Az in situ előállított Mo_2C fajlagos felülete Green és munkatársai szerint 95 m^2/g [37].

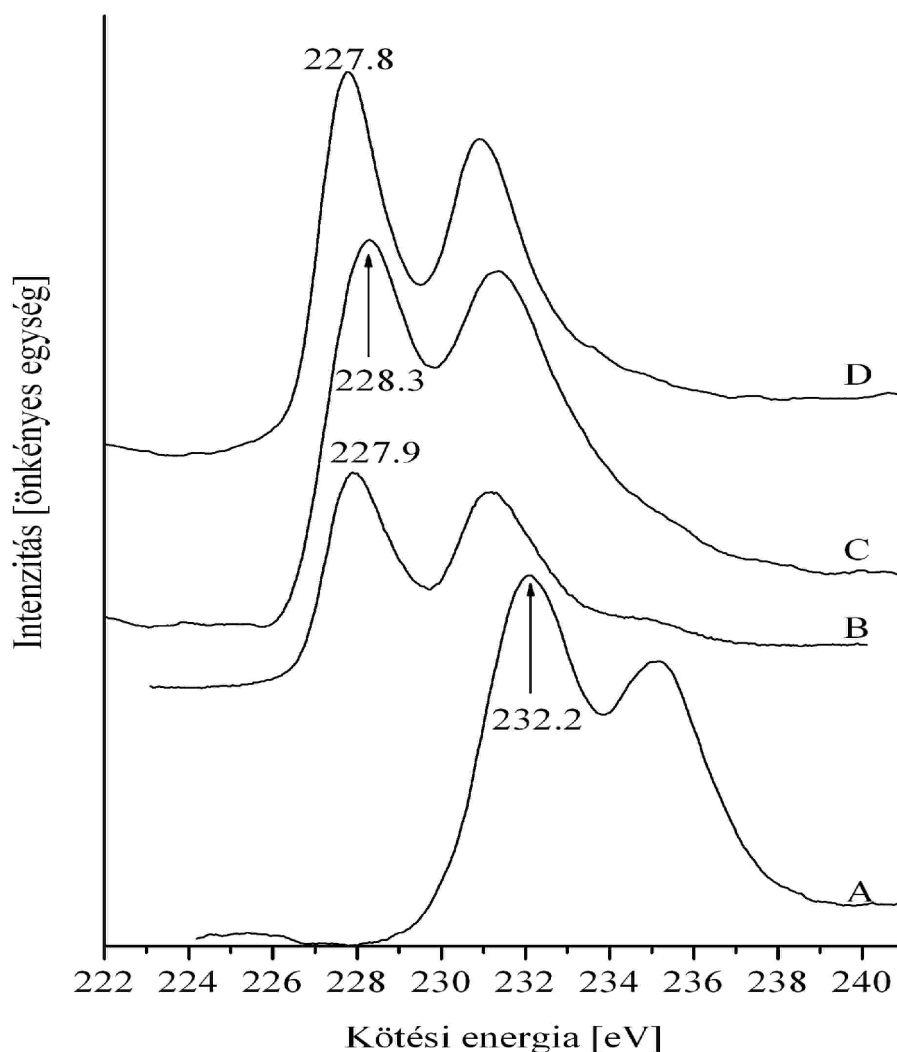
4.1.2. Hordozott Mo_2C

Hordozónak négy különböző $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányú ZSM-5 mintát használtunk. A kiindulási anyag Zeolyst International gyártmányú $\text{NH}_4/\text{ZSM-5}$ volt, amit 5 órán át hevítettünk 863 K hőmérsékleten, levegő atmoszférában, hogy kialakuljon a protonált forma, a H/ZSM-5. A MoO_3 tartalmú minták előállításához a zeolit protonált formáját használtuk. A felhasznált SiO_2 Aerosil (380) és Degussa gyártmányú volt, az Al_2O_3 pedig Degussa C gyártmányú volt, amely 0,4 % Cl-t tartalmaz.

A MoO_3 tartalmú katalizátorokat impregnálással állítottuk elő. A hordozókat ammóniumheptamolibdát, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (Reanal, 99.8%) oldattal impregnáltuk,

amit 373 K-es szárítás után 863 K-en 5 órán át kalcináltunk. A MoO_3 -t tartalmazó mintákat a tiszta Mo_2C esetében leírt módon karbidizáltuk etán/hidrogén eleggyel.

A katalizátort XPS és FTIR módszerekkel jellemeztük. XPS méréseket KRATOS XSAM 800 készülékkel végeztük $\text{Mg-K}\alpha$ sugárforrással (14 kV, 10 mA), hogy kompenzáljuk a feltöltési effektust, a kötési energiákat a Mo_2C Fermi-szintjére normalizáltuk. XPS-el meghatározott kötési energiák $\text{Mo}(3d_{5/2})$ 227.8-228.2 eV, $\text{Mo}(3d_{3/2})$ 230.7-231.1 eV és $\text{C}(1s)$ 283.8 eV. Ezek az értékek, az irodalommal összhangban, Mo_2C -ra jellemzők [2, 6, 95]. Az **1. ábrán** néhány katalizátor XPS spektruma látható.



1. ábra Az alkalmazott katalizátorok jellemző XPS spektrumai: $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ (A), Mo_2C (B), $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ (C), $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ (D).

A CO adszorpcióját követően a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ (30) katalizátoron 300 K-en és a minta evakuálása után viszonylag intenzív IR elnyelési sávokat találtunk 2034 cm^{-1} és egy kisebb

intenzitású sávot 1993 cm^{-1} -nél. A ZSM-5 összetétele nagyon kis mértékben befolyásolta a sávok helyét, de az intenzitások nagymértékben csökkentek a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány növelésével. Ráadásul a CO-ra jellemző sávok aránya is megváltozott. A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ (80) mintán a két sáv egyenlő intenzitású, míg a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ (280) mintán az 1993 cm^{-1} sáv erősebb, mint a 2034 cm^{-1} sáv. Hasonló spektrumot kaptunk $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ esetében. A 2034 cm^{-1} sávot a $\text{Mo}^{\delta+}$ -re ($0 < \delta < 2$) lineárisan adszorbeált CO-hoz rendelhetjük [izobután 29,30]. A híd módon adszorbeált CO-nak 1993 cm^{-1} -nél van jellemző elnyelési sávja. Az a megfigyelés, hogy 2180 cm^{-1} -nél nem jelenik meg elnyelés, ami a Mo^{4+} -ra adszorbeált CO-ra jellemző, azt mutatja, hogy a megvizsgált minták nem tartalmazzak Mo-O kötések. Az IR sávok helyét és arányát néhány Mo_2C tartalmú mintán az **1. táblázatban** gyűjtöttük össze. Az **1. táblázat** tartalmazza a tiszta H/ZSM-5 és SiO_2 gyártó által mért fajlagos felületi adatokat, a katalizátorok savasságát ammónia adszorpció és deszorpció segítségével határoztuk meg.

1. táblázat H/ZSM-5 és SiO_2 gyártó által mért fajlagos felületi adatokat, a katalizátorok savasságát ammónia adszorpció és deszorpció segítségével határoztuk meg.

H/ZSM-5 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány	Fajlagos felület [m^2/g]	Összes savas centrum/ elemi cella	CO abszorpciós sávok helye a Mo_2C tartalmú mintákon [cm^{-1}]		A CO sávok intenzitásának aránya
30	400	9,79	2034	1993	0,03
50	425	6,94	-	-	-
80	425	3,22	2035	1991	0,65
280	400	1,32	2039	1991	2,37
SiO_2 (Aerosil)	380	-	2031	1990	0,99

4.2. Katalitikus mérések

Katalitikus reakciókat 1 atm nyomáson, állóágas folyamatos áramlású rendszerben vizsgáltuk, amely 8 mm belsőátmérőjű kvarccsőből állt. Legtöbb esetben az áramlási sebesség 12 ml/perc volt. Vivőgáz minden esetben argon (Messer, 3.5 tisztaságú) volt. A reagáló gázelegy szénhidrogén tartalma 12,5% volt n-bután (Linde, 3.5), 1-butén (Linde, 3.5), izobután (Linde, 3.5) és izobutén (Linde, 3.5) esetében. Az elegy állandó összetételét a

keveréshez használt két Cole Parmer gyártmányú **EW-32711-44** típusú tömegáramszabályzó biztosította. A n-oktán (Carlo Erba Reagenti, 99 %-os tisztaság) és az 1-oktén (Aldrich, 98%) esetében a szénhidrogén tartalom 2% volt, amit szobahőmérsékletű telítéssel értünk el. A telítő edény állandó hőmérsékletének biztosításához vízfürdőt használtunk. Minden esetben 0,3 g katalizátort mértünk be. A katalizátor tableta törmelék formájában került felhasználásra, amelyeknek átlagos mérete 1-2 mm volt.

A reakciótermékeket gázkromatográfiásan elemeztük. HP 5890 készülékkel 60 m hosszú GS-GASPRO kolonnával, és két sorba kötött detektort használtunk. Az elválasztott reakció termékek először a hővezetőképesség mérő detektorba kerülnek, majd a lángionizációs detektorba jutnak. A HP 4890 készülékkel, amely két kolonnával volt felszerelve, a szénhidrogén termékek meghatározására HP-PLOT Al₂O₃ 30 m hosszú kapilláris kolonnát alkalmaztunk és lángionizációs detektort, míg a H₂, N₂, CO és CO₂ meghatározására PORAPAQ QS+S töltetes kolonnát és hővezetőképesség mérő detektort használtunk.

A konverziót a vizsgált szénhidrogén fogyása alapján számoltuk, de számoltunk konverziót hidrogén- és szénmérleg alapján is. A hidrogénmérleg és a szénhidrogén fogyása alapján számolt konverzió majdnem teljesen megegyezett. A reakció termékek szelektivitását a következő módon számoltuk:

$$S_i = \frac{x_i n_i}{\sum_i x_i n_i}$$

Ahol a x_i az i termék moláris mennyisége és az n_i a termék szénatom száma.

A reakció során lerakódott szén mennyiségét és reaktivitását hőmérséklet programozott reakcióval (TPR) határoztuk meg. A katalizátort a katalitikus tesztreakció után, szobahőmérsékletre hűtöttük argon atmoszférában, és 5 K/perc felfűtési sebességgel fűtöttük hidrogén áramban.

5. A n-bután és az 1-butén aromatizációja Mo₂C és Re tartalmú katalizátorokon

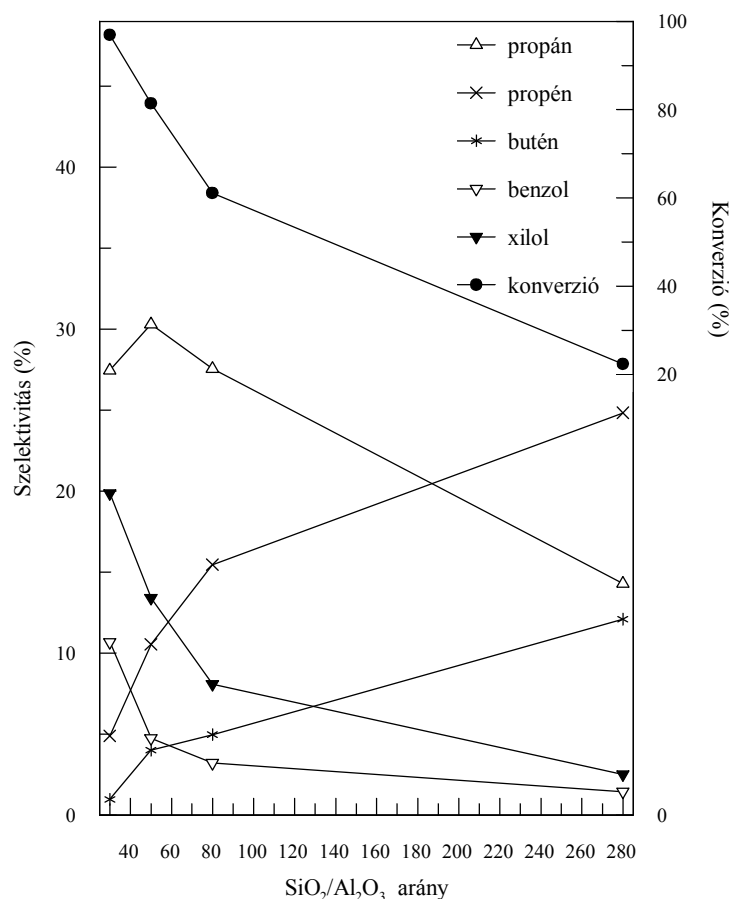
5.1. A n-bután kölcsönhatása hordozott Mo₂C katalizátorokkal

A bután 140-250 K között gyengén, nem disszociatív módon adszorbeálódik a Mo₂C/ZSM-5 katalizátoron. FTIR spektroszkópiával az adszorbeált butánra jellemző sávokat tudtuk azonosítani ebben a hőmérséklet tartományban. 300 K felett új sávok megjelenését figyeltük meg 2960, 2873, 1381 és 1330 cm⁻¹-nél. Ezek a sávok láthatóak maradtak 300-400 K-es evakuálás után is. A megfigyelt sávokat a butilidin rezgéseivel rendelhetjük. Ez az adszorbeált forma a n-bután és Mo₂C erős kölcsönhatása során alakul ki [96]. Meg kell jegyezni, hogy ezek a sávok nem jelentkeznek a n-bután és a tiszta ZSM-5 katalizátor kölcsönhatása során.

5.2. A n-bután reakciója

5.2.1. A ZSM-5 összetételének hatása a n-bután átalakulására

Először megvizsgáltuk a négy különböző összetételű ZSM-5 minta katalitikus hatását. A kísérletek eredményei a **2. ábrán** láthatók. A legaktívabbnak az a ZSM-5 minta bizonyult, melynél a SiO₂/Al₂O₃ aránya 30 (a továbbiakban ZSM-5 (30)). 823 K-en a konverzió 90% felett volt, és a katalizátor nagy stabilitást mutatott. A stabil viselkedés az összes ZSM-5 mintára jellemző. Legnagyobb szelektivitással a propán keletkezett (26-28%), ezt követte a xilol (18-20%), az etán (14,6%), a benzol (11-12%), az etén (6,7%), és a propén (4,9%). Butének csak nagyon kis mennyiségben keletkeztek, és az együttes szelektivitásuk sem haladta meg az 1%-ot. A ZSM-5 hatékonysága csökken a SiO₂/Al₂O₃ arány növekedésével, és a ZSM-5 (280) mintánál a konverzió már nem haladja meg a 23-24%-ot. Ezzel párhuzamosan az aromás vegyületek szelektivitása nagymértékben csökken, miközben a nyílt láncú, telítetlen termékeké növekszik. Ez különösen igaz a butének keletkezésére, amelyek egy nagyságrenddel nagyobb mennyiségben keletkeztek a ZSM-5 (280) mintán, mint a ZSM-5 (30) mintán. Toluol mindegyik mintán keletkezett, de a mennyisége nem haladta meg az 1%-ot.



2. ábra SiO₂/Al₂O₃ arány hatása a n-bután átalakulásában 873 K-en

A butének részletes analízise azt mutatta, hogy mind a négy izomer megtalálható a termékek közt, és minden esetben az izobutén keletkezett a legnagyobb mennyiségben. A bután átalakulása során keletkezett butének eloszlása a **2.táblázatban** látható.

2.táblázat Bután átalakulása során keletkezett butének eloszlása

Katalizátor			Szelektivitás (%)			
			trans-2-butén	1-butén	izobutén	cis-2-butén
ZSM-5	(30)		0,36	0,18	0,52	0,25
2% Mo ₂ C/ZSM-5	(30)		0,86	0,75	1,35	0,67
ZSM-5	(50)		0,95	0,74	1,59	0,73
2% Mo ₂ C/ZSM-5	(50)		1,27	1,04	2,09	0,97
ZSM-5	(80)		1,53	1,18	2,56	1,16
2% Mo ₂ C/ZSM-5	(80)		2,38	1,96	3,79	1,83
ZSM-5	(280)		3,59	2,54	5,75	2,68
2% Mo ₂ C/ZSM-5	(280)		8,94	7,41	14,43	6,92

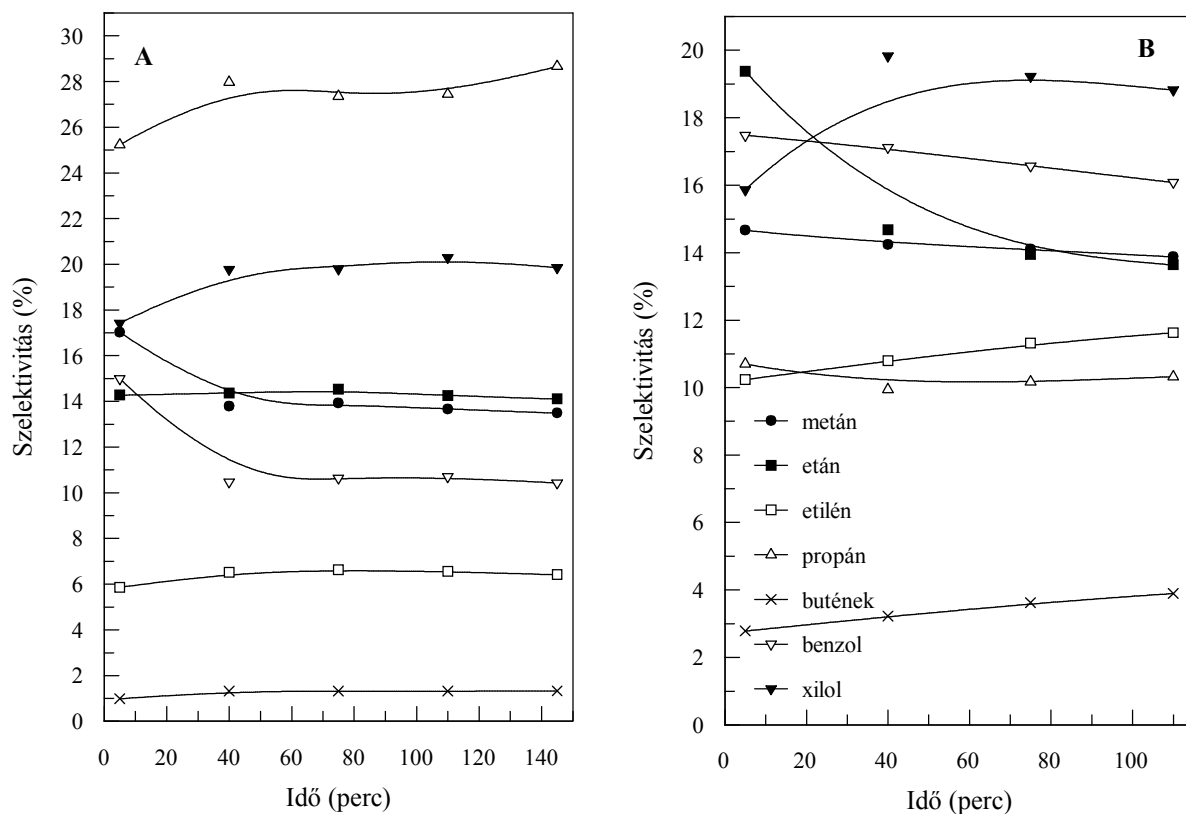
Az adatokat a reakció 40-ik percében rögzítettük.

5.2.2. A Mo_2C hatása

Tiszta Mo_2C -on a n-bután 823 K-en 10-15%-os kezdeti konverzióval alakul át. Ez az érték 20-30 perc reakció után 4-5%-ra csökken, és hosszú ideig közel állandó marad. A fő reakció a dehidrogénezés, ami különböző buténeket és hidrogént eredményez. A butének együttes szelektivitása 75-80%, és ezen felül a krakk termékek is megjelennek a termékek között. Aromás vegyületeket, benzolt, toluolt, és xilolokat csak kis mennyiségben találtunk.

A következő lépésben megvizsgáltuk a Mo_2C mennyiségének hatását a különböző összetételű ZSM-5 mintákon.

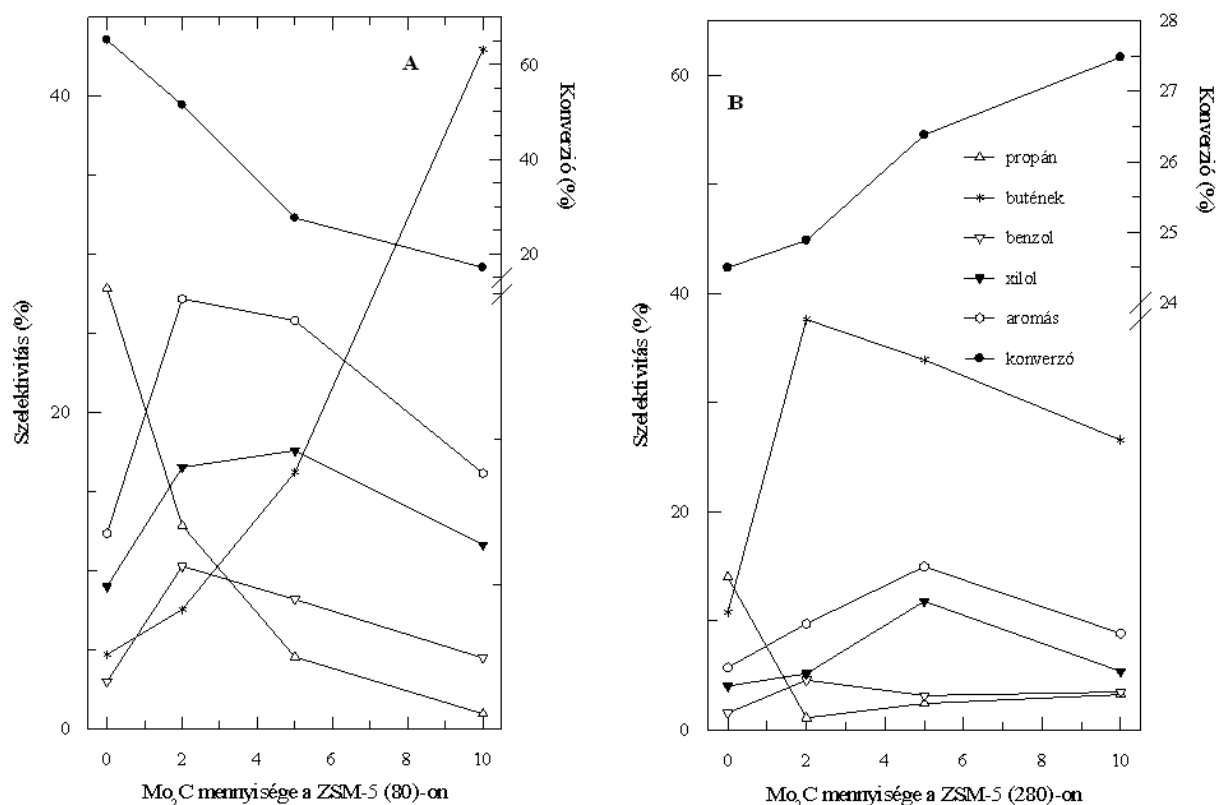
A tiszta ZSM-5 (30) katalizátor nagyon aktívnak bizonyult a bután átalakításában, így nem várhattunk nagy aktivitás változást a Mo_2C hozzáadásának hatására. 2% Mo_2C hozzáadása ZSM-5 (30)-hoz még csak kis aktivitás csökkenést okozott, amit aromás vegyületek kismértékű szelektivitás növekedés követett, ezt a **3. ábrán** láthatjuk. Ennél nagyobb mennyiségű Mo_2C hozzáadása már nem volt kedvező sem az aktivitás, sem az aromás vegyületek képződésének szelektivitása szempontjából. Jelentős változás csak a propán szelektivitás csökkenésében és butének szelektivitásának növekedésében volt megfigyelhető.



3. ábra A n-bután átalakulása során keletkezett termékek szelektivitása ZSM-5 (30) katalizátoron (A), és 2% Mo₂C/ZSM-5 (30) katalizátoron (B) 823 K-en, a reakcióidő függvényében

A kevésbé aktív ZSM-5 mintákon is hasonló hatást figyeltünk meg. A ZSM-5 (80) esetében 2% Mo₂C hozzáadása jelentősen növelte az aromás vegyületek szelektivitását, és csökkentette a propán szelektivitását. Nagyobb mennyiségű Mo₂C hozzáadása már csökkentette a katalizátor aktivitását és aromatiszációs készségét, miközben jelentősen növelte a butének keletkezését (**4. ábra**). A ZSM-5 (280) nem mutatott nagy aromatiszációs készséget. Ennél az anyagnál 2% Mo₂C hozzáadása nagymértékben növelte az aromatiszációs képességét, és kis mértékben a konverzió értékét is emelni tudta. Az aromás vegyületek szelektivitása 6%-ról 13-15%-ra, míg a butének szelektivitása 10%-ról 40%-ra növekedett. Ezzel párhuzamosan a krakk termékek mennyisége jelentősen csökkent.

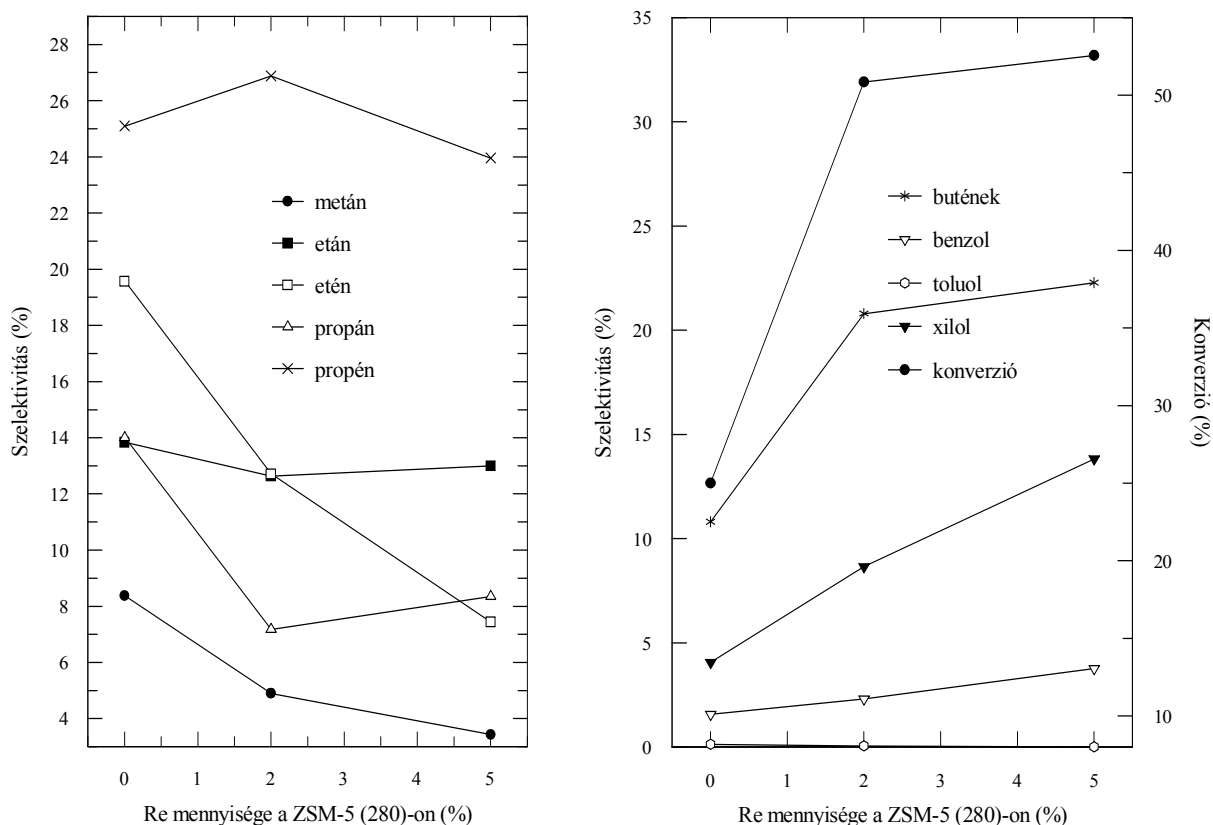
A hőmérsékletet 873 K-re emelve az aromás vegyületek szelektivitása jelentősen növekszik a propán keletkezésének rovására, és mivel a konverzió is nagyobb, így az aromás vegyületek hozama is jelentősen növekszik. A Mo₂C-nak nem volt hatása a keletkezett butének eloszlására, csak a mennyiségüket növelte.



4. ábra A Mo₂C mennyiségének hatása a n-bután átalakulásában, 823 K-en: (A) ZSM-5 (80) és (B) ZSM-5 (280) katalizátorokon. Az adatokat a reakció 40-ik percében rögzítettük

5.2.3. A Re hatása

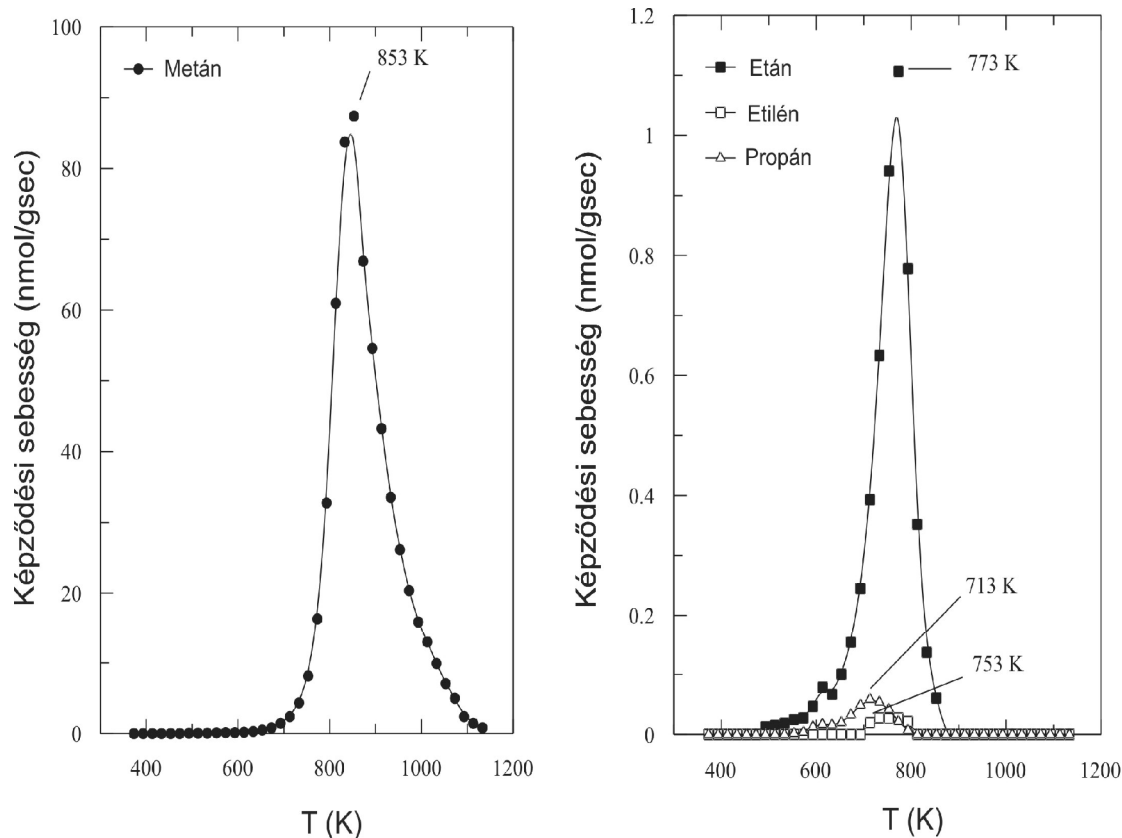
A Re hozzáadása a ZSM-5 katalizátorhoz minden esetben előnyösnek bizonyult. Az **5. ábrán** a Re tartalom hatása látható a ZSM-5 (280) katalizátoron a n-bután aromatiszációs reakciójában. A konverziót már 2% Re hozzáadása is kétszeresére növelte. Ezen a mintán adalék nélkül nagyon kis mennyiségben képződtek aromás vegyületek, de a 2 és 5% Re hozzáadása megnövelte a benzol és a xilol képződési sebességét. Az aromás vegyületek együttes szelektivitása 10-16 %-os értéket ért el. Jelentős növekedést a butének szelektivitásában észleltünk, míg az alacsonyabb szénatomszámú termékek képződése visszaszorult. A butének között az izo-butén keletkezett a legnagyobb mennyiségben. A Re hatása még szembetűnőbb abban az esetben, amikor a n-bután reakciójában egyébként inaktív SiO₂ hordozóra visszük fel. A Re/SiO₂ katalizátor nemcsak a n-bután krakkolását és dehidrogénezését katalizálta, hanem az aromatiszációjára is pozitív hatást gyakorolt. 2% Re tartalomnál a butének 60%-os szelektivitással keletkeztek, és az aromás vegyületek szelektivitása is elérte az 5%-ot.



5. ábra A Re mennyiségének hatása a n-bután átalakulásában ZSM-5 (280). Az adatokat a reakció 40-ik percében rögzítettük.

5.2.4. A reakció során lerakódott szén vizsgálata

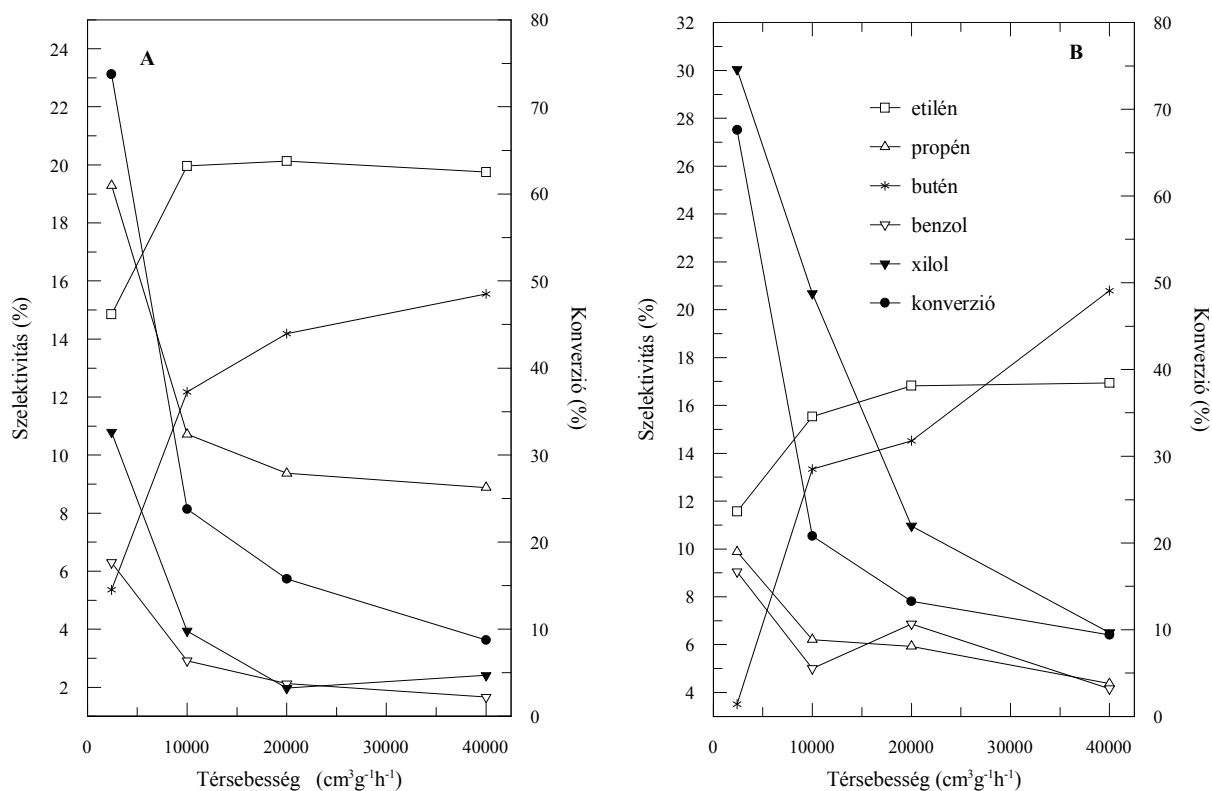
A reakció során lerakódott szén mennyiségét és reaktivitását hidrogénnel végrehajtott hőmérséklet programozott reakcióval (TPR) határoztuk meg. A Mo_2C gyártása során lerakódott főlegesen szenet hidrogénes előkezeléssel távolítottuk el. Az ezt követő TPR csak nagyon kis mennyiségű szenet mutatott ki. A **6. ábrán** látható, hogy a bután 2% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ (80) katalizátoron történő átalakítása során kis mennyiségű szén (1.76 mg/g katalizátor) rakódott le. A szén 500 K felett kezdett reagálni a hidrogénnel, és metán ($T_p=853$ K), etán ($T_p=773$ K), etilén ($T_p=753$ K) valamint propán ($T_p=713$ K) keletkezett. Mo_2C hiányában a lerakódott szén valamennyivel magasabb hőmérsékleten reagált, és egy nagyságrenddel kisebb mennyiségben rakódott le.



6. ábra A n-bután 2% Mo₂C/ZSM-5 (80) katalizátoron 823 K-en történő átalakulása során 120 perc alatt lerakódott szén mennyiségének meghatározása H-TPR módszerrel.

5.2.5. A térsebesség hatása

A térsebesség hatásának vizsgálata során nyert eredmények a **7. ábrán** találhatók. Mint az várható volt, a térsebesség növelésével a konverzió csökkent. Ezzel párhuzamosan az aromás vegyületek szelektivitása is csökkent, amit a telítetlen vegyületek, az etén, a propén és legfőképp a butének szelektivitásának növekedése kísért.



7. ábra A térsebesség hatása n-bután átalakulására 823 K-en: (A) ZSM-5 (80) és (B) 2% Mo₂C/ZSM-5 (80).

5.2.6. A hordozó hatása

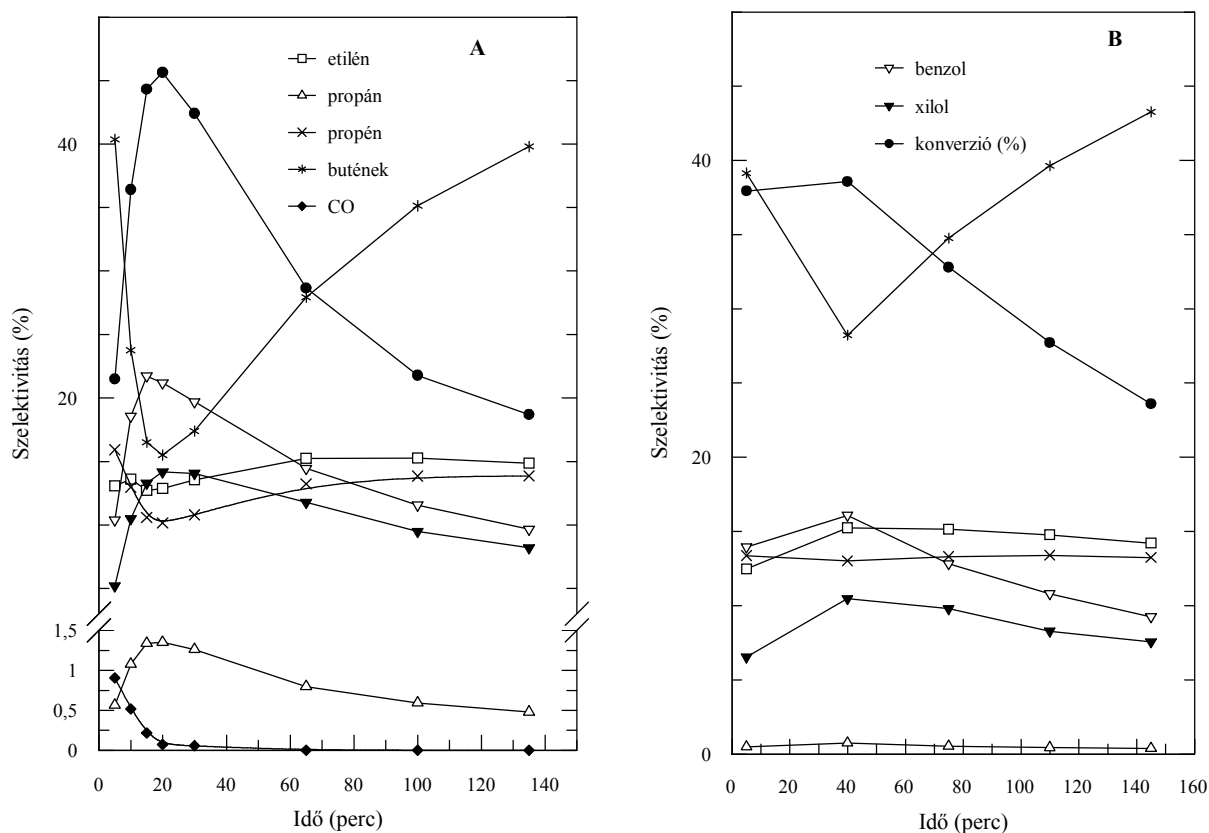
Kísérleteink során a Mo₂C hatását több oxidhordozón (Al₂O₃, TiO₂, MgO, SiO₂) is megvizsgáltuk. Az összes hordozó aktívnak bizonyult a bután dehidrogénezésében és krakkolásában. 823 K-en a konverzió az említett hordozókon 8-12%-ot ért el. Aromatizáció szempontjából a Mo₂C/SiO₂ bizonyult a legaktívabbnak, ezért a továbbiakban ezt a katalizátort vetettük részletes vizsgálatok alá.

A tiszta SiO₂ nagyon kis aktivitást mutatott a bután átalakításában, még 873 K-en is csak 2 % körüli konverziót mértünk.

A további kísérletek során először megvizsgáltuk, hogy hogyan viselkedik a bután átalakításában a Mo₂C/SiO₂ gyártásának kiindulási anyaga, a MoO₃/SiO₂ (**8.A ábra**.) A reakció első 20 percében víz és CO keletkezését észleltük, melyek a MoO₃ redukciójának termékei. A reakció első 5 percében nagyobb mennyiségben azonosítottunk még metánt, propánt és propént, aromás vegyületeket azonban csak nyomokban találtunk. A redukció előrehaladásával, feltehetően a karbid réteg kialakulásával párhuzamosan, folyamatosan nőtt a konverzió és az aromás vegyületek szelektivitása. A maximumot 20 perc reakció után érték el,

amikor már megszűnt a víz és CO keletkezése. Ezt követően a propén és butén szelektivitása is csökkent.

Amikor a kísérletet előzetesen előállított 2% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátoron végeztük, víz és CO keletkezését nem észleltük. A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalitikus aktivitása nagymértékben függ az előállítási módtól, a SiO_2 minőségétől, és a lerakódott szén mennyiségétől. Így például a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ (Aerosil) valamivel nagyobb aktivitást mutatott, mint a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ (Cabosil). Az Aerosilből készült katalizátoron a konverzió kezdeti értéke elérte a 40%-ot, és fokozatosan csökkent az idő elteltével.



8. ábra A n-bután reakciója (A) 2% $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ és (B) 2% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátorokon, 873 K-en, az idő függvényében

Hasonlóan a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ -höz, a hidrogénis előkezelés és a karbidizálás során lerakódott nem karbidos szén eltávolítása növelte a katalizátor hatékonyságát. Az aktivitás növekedése függ a karbidizálás folyamat során lerakódott szén mennyiségétől. 2% Mo_2C tartalom mellett a bután reakciójában a fő termékek a különböző butének, amelyek szelektivitása elérte a 40-45%-ot. Az aromás vegyületek 20-25%-os szelektivitással képződtek. A további termékek csökkenő sorrendben a következők: metán, propén, etén, propán, etán és izobután. Nagyobb

Mo₂C (**8.B ábra**) tartalom növelte a butének szelektivitását és csökkentette az aromás vegyületekét. Néhány jellemző érték a **3. táblázatban** látható.

3. táblázat A n-bután átalakulásának jellemző adatai különböző ZSM-5 és Mo₂C/ZSM-5 katalizátorokon 823 és 873 K-en

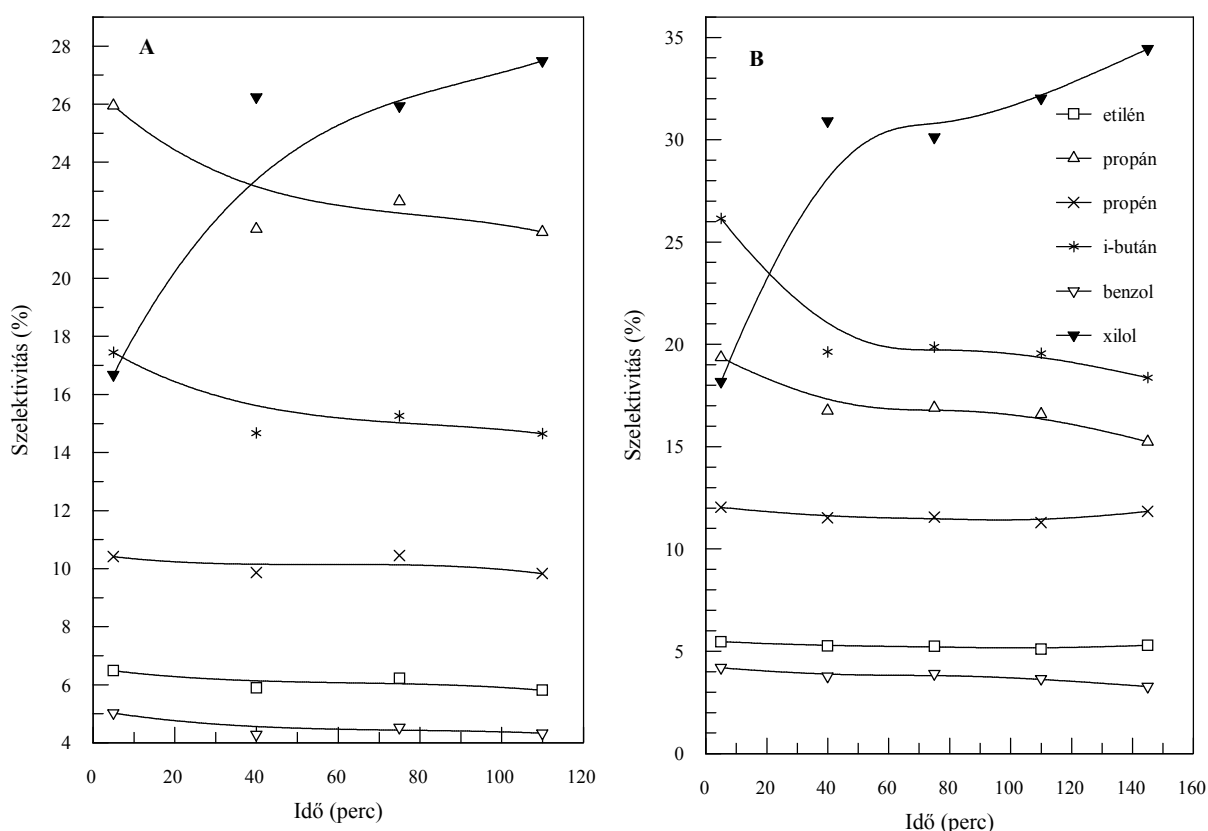
Katalizátor	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ arány	Konverzió (%)	Hozam (%)				
			propán	butének	benzol	xilol	Σ aromás
ZSM-5	30	96,74	27,05	1,27	10,12	19,13	29,71
2% Mo ₂ C/ZSM-5	30	86,40	8,59	2,78	14,79	17,13	32,30
2% Mo ₂ C/ZSM-5*	30	99,18	2,08	0,50	28,00	21,14	49,14
ZSM-5	50	82,91	25,70	3,27	3,81	11,28	15,41
2% Mo ₂ C/ZSM-5	50	85,18	9,41	2,37	12,09	16,81	28,90
2% Mo ₂ C/ZSM-5 *	50	96,79	4,51	1,29	23,53	18,34	41,86
ZSM-5	80	66,39	18,23	4,06	1,97	5,90	8,09
2% Mo ₂ C/ZSM-5	80	52,03	6,71	4,91	5,38	8,62	14,17
2% Mo ₂ C/ZSM-5*	80	65,43	3,85	4,26	8,34	9,86	18,20
ZSM-5	280	24,54	3,44	2,65	0,38	0,99	1,41
2% Mo ₂ C/ZSM-5	280	24,89	0,28	9,36	1,14	1,29	2,43
2% Mo ₂ C/ZSM-5*	280	30,96	1,02	5,03	1,88	2,22	4,11
2% Mo ₂ C/SiO ₂ **	(Aerosil)	36,95	0,25	15,74	4,07	3,00	7,07
2% Mo ₂ C/SiO ₂	(Aerosil)	14,69	0,05	7,90	0,97	0,79	1,47
2% Mo ₂ C/SiO ₂ *	(Aerosil)	32,80	0,17	11,40	4,20	3,21	7,42
10% Mo ₂ C/SiO ₂	(Aerosil)	35,15	0,18	19,46	2,54	2,58	5,12
10% Mo ₂ C/SiO ₂	(Cabosil)	33,24	0,09	20,34	2,14	2,04	4,18

* A mérést 873 K-en végeztük

** A mérést 7,5 cm³/perc áramlási sebességgel végeztük

5.3. Az 1-butén reakciója a hordozott Mo₂C katalizátorokon

Mivel a bután reakciójának egyik elsődleges terméke a butén, ezért megvizsgáltuk az 1-butén átalakulását a bután reakciójában alkalmazott katalizátorokon. A ZSM-5 alapú katalizátorokon az 1-butén könnyedén alakul át. A tiszta ZSM-5 (30) mintán a konverzió már 723 K-en elérte a 90%-ot. A konverzió számításánál az izomerizációban keletkezett termékeket nem vettük figyelembe. A főtermékek csökkenő sorrendben a propán, a xilol, az izobután és benzol voltak. Az aromás termékek kisebb szelektivitással képződtek a ZSM-5 (80) katalizátoron, mint a ZSM-5 (30)-on. Ha a hordozóra 2% Mo₂C-ot vittünk fel, az aromás termékek szelektivitása kis mértékben növekedett. A ZSM-5 (80) és a 2%Mo₂C/ZSM-5 (80)-on elvégzett mérések eredményei a 9. ábrán láthatók. Alacsony hőmérsékleten (623 K), az aromás vegyületek alacsony szelektivitással képződtek, és az izobutánt, a n-butánt, és a pentánokat találtuk a reakció fő termékeinek.



9. ábra Az 1-butén reakciója (A) ZSM-5 (80) és (B) 2% Mo₂C/ ZSM-5 (80) katalizátorokon, 773 K-en, az idő függvényében

Érdekes eredményeket kaptunk, amikor az 1-butén reakcióját a ZSM-5 (280) katalizátoron vizsgáltuk. Emlékeztetőül: ez a katalizátor nagyon kis aktivitást mutatott a bután

átalakításában. Az 1-butén esetében azonban már 723 K-en 84,5%-os konverziót mértünk. A fő reakció a krakkolódás, ami kisebb szénatomszámú telített és telítetlen szénhidrogéneket eredményezett, valamint kisebb mértékben keletkeztek 5 és 6 szénatomszámú nyíltláncú vegyületek is. Aromás vegyületek szintén keletkeztek ezen a katalizátoron. Elsősorban a xilolok, melyek 18,7%-os szelektivitással képződtek. A továbbiakban hiába adtunk Mo₂C-ot a ZSM-5 (280)-hoz, nem sikerült növelnünk annak katalitikus hatását. A legfontosabb eredményeket a **4. táblázatban** foglaltunk össze.

4. táblázatban Az 1-butén átalakulásának jellemző adatai különböző ZSM-5 és Mo₂C/ZSM-5 katalizátorokon 823 és 873 K-en

Katalizátor	Konverzió (%)	Szelektivitás (%)							Hozam (%)	
		metán	etán	etén	propán	propén	izobután	Σaromás	Σaromás	
H/ZSM-5 (30)	98,5	1,4	2,3	2,6	35,3	3,6	9,8	36,9	36,4	
2%Mo ₂ C /ZSM-5 (30)	98,8	1,3	2,3	2,70	30,9	3,3	9,6	41,1	40,6	
H/ZSM-5 (80)	95,1	0,6	1,2	5,8	21,6	9,8	15,3	31,8	30,2	
2%Mo ₂ C/ZSM-5 (80)	88,5	0,2	0,6	5,1	16,6	11,3	19,3	35,7	31,6	
H/ZSM-5 (280)	84,5	0,2	0,4	8,4	8,8	23,5	12,8	21,4	18,1	
2%Mo ₂ C/ZSM-5 (280)	83,84	0,1	0,6	6,9	6,3	26,2	9,9	23,0	19,1	

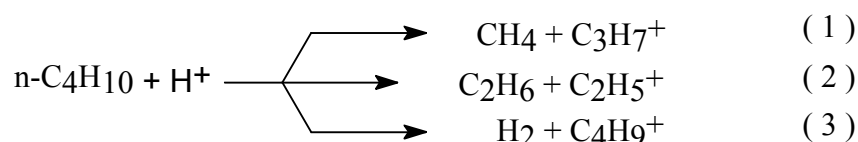
Mivel a szénhidrogének reakcióját, főleg az aromizációt, a hőmérséklet nagymértékben befolyásolja, megkíséreltük a 1-butén átalakulását 823 K-en követni, mely hőmérsékleten a bután átalakulást is vizsgáltuk. A butén krakkolódása nagyon gyors ezen a hőmérsékleten, és ez a folyamat nagy mértékű szénlerakódást, és ebből kifolyólag a katalizátor gyors deaktiválódását eredményezte. A nagy aktivitás ellenére, az aromás vegyületek szelektivitásai, úgy a tiszta, mint a Mo₂C tartalmú ZSM-5 (280) katalizátoron csak néhány százalékkal voltak nagyobbak, mint a bután esetében. Mo₂C/SiO₂ katalizátor nagyon kis aktivitást mutatott az 1-butén átalakításában 723 K-en. Ezen a hőmérsékleten a konverzió mindössze 13%, míg az aromás vegyületek szelektivitása csupán 3-5% volt. 823 K-en a konverzió megközelítette a 20%-ot, és az aromás vegyületek együttes szelektivitása pedig a 7-8%-ot.

5.4. Az eredmények értékelése

5.4.1. A H-ZSM-5 katalizátorok

Régebbi munkáink során megállapítottuk, hogy a ZSM-5 hatékonyan katalizálja a bután átalakulását. A ZSM-5 (Si/Al=56) mintán 773 K-en a propán a fő termék, és aromás vegyületek csak kis mennyiségben keletkeznek. Több próbálkozás is született a zeolitok aktivitásának növelésére, és a termékeloszlás befolyásolására. A legtöbb esetben különböző fémeket, és fém oxidokat adalékoltak a zeolitokhoz [58-67]. A bután aromatiszációs reakciójában a Ga₂O₃ és a ZnO bizonyultak leghatékonyabbaknak [67-72].

Térsebesség hatás mérések eredményeinek segítségével elvégezhető a különböző termékek szelektivitásainak zéró konverzióra történő extrapolálása (**10. ábra**). Ezzel a módszerrel a tiszta ZSM-5 katalizátoron megállapították, hogy a n-bután reakciójában a metán, az etán, a propén, az etén, a butének és a hidrogén a reakció elsődleges termékei [70]. Ezt a termékeloszlást a következő reakciókkal magyarázták:

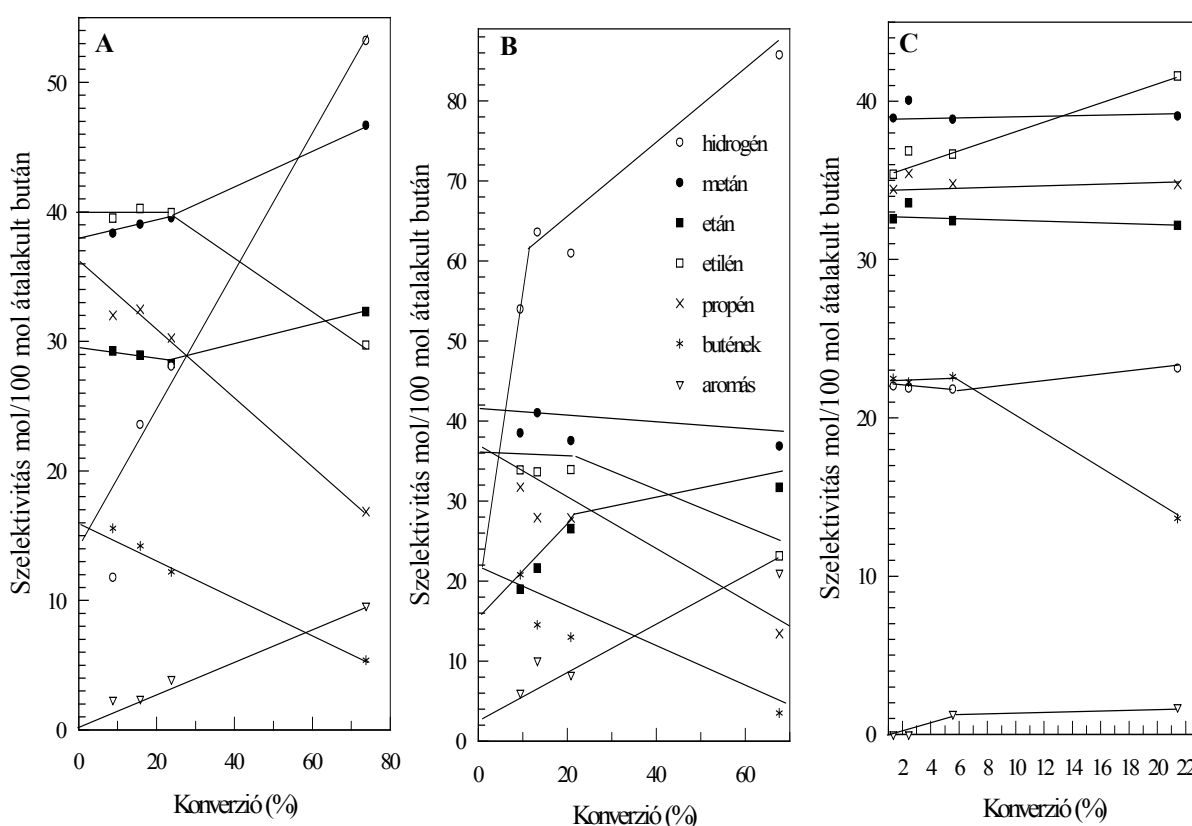


Feltételezve, hogy az átmeneti termék sav indukált pentakoordinált karbokation. A karbokationok proton leadásával telítetlen vegyületeket eredményeznek. A konverzió növekedésével a fent említett termékek szelektivitásai csökkennek és a propán szelektivitása növekszik, ami hidridtranszfer reakcióval magyarázható [70].

Eredményeink azt jelzik, hogy azonos fajlagos felület mellett a ZSM-5 katalizátorok összetétele nagymértékben befolyásolja a bután reakciójának irányát. A nagy alumínium tartalmú ZSM-5 (30) igen aktívnak bizonyult, és teljesen más termékösszetételt eredményezett, mint amelyet a kis alumínium tartalmú ZSM-5 (280) mintán találtunk. A ZSM-5 (30) mintán az aromás vegyületek keletkeztek nagy szelektivitással. Ezzel ellentétben a ZSM-5 (280) katalizátoron butének a reakció fő termékei (**4. ábra**). A két katalizátor közötti

különbséget a savas centrumok számával lehet magyarázni. Mint ismert, a savas centrumok száma az alumínium tartalom csökkenésével csökken (*1. táblázat*).

A térsebesség függés mérésekből, a szelektivitások 0 konverzióra történő extrapolálásával megállapítottuk, hogy az elsődlegesen lejátszódó reakciók [70] aránya igazolja a fenti feltevést, mely szerint a savasabb katalizátoron a C-C kötés, a kisebb savasságú mintákon a C-H kötés hasítása játszódik le nagyobb valószínűséggel. A konverzió növekedésével az aromás vegyületek megjelennek a termékek között, ami arra utal, hogy az elsődlegesen keletkezett butének másodlagos reakciókban (oligomerizáció, hidrogéntranszfer, ciklizáció és további dehidrogénezés) tovább alakulnak.



10. ábra A n-bután reakció során 823 K-en keletkezett termékek szelektivitása mint a konverzió függvénye (A) ZSM-5 (80), (B) 2% Mo₂C/ZSM-5 (80) és (C) ZSM-5 (280) katalizátoron.

5.4.2. A Mo₂C hatása

A Mo₂C hozzáadásával jelentősen megváltoznak a különböző ZSM-5 minták katalitikus tulajdonságai. A tulajdonságok javulása elsősorban a kisebb aktivitású ZSM-5 mintákon észlelhető. A Mo₂C hatását a következő pontokban foglalhatjuk össze:

- (i) ZSM-5 (280) kivitelével a n-bután konverziója kis mértékben csökkent.
- (ii) Kis mennyiségű Mo₂C hozzáadásával növekedett az aromás vegyületek hozama és szelektivitása.
- (iii) Jelentős mértékben növekedett a hidrogén és butének képződési sebessége.

A Mo₂C szerepe feltehetően az, hogy új, dehidrogénezésben aktív helyeket biztosít a bután átalakításához. Ezeken az aktív centrumokon keletkezett butének dimerizálódnak, oligomerizálódnak, majd aromatizálódnak a ZSM-5 Brønsted savas helyein, így növelve az aromás vegyületek szelektivitását. Amikor a különböző termékek szelektivitásait nulla konverzióra extrapoláljuk, a katalizátoron lejátszódó elsődleges reakciókról kaphatunk információt. Néhány katalizátorra jellemző adatot az **5. táblázatban** foglaltunk össze. Az elsődleges reakciókban keletkezett termékek azonosak a H-ZSM-5 és a Mo₂C/ZSM-5 katalizátorokon, de a termékek aránya különbözik. A Mo₂C tartalmú mintákon a bután dehidrogénezése a kedvezményezett reakció.

5. táblázat A bután átalakulása során keletkezett termékek szelektivitása nulla konverzióra extrapolálva.

Katalizátor	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Szelektivitás (molban, 100 mol elbomlott butánra vonatkoztatva)						
		metán	propén	etán	etén	hidrogén	butének	izobután
H-ZSM-5	(80)	38	36	29	40	15	16	4
2% Mo ₂ C/ZSM-5	(80)	40	35	14	34	20	20	7
H-ZSM-5	(280)	39	35	33	35	22	22	7
2% Mo ₂ C/SiO ₂	(aerosil)	1	2	1	3	120	80	29

A második fontos következtetésünk az, hogy az aromás vegyületek másodlagos reakciókban keletkeznek. Korábbi vizsgálatok megállapították, hogy a ZSM-5 savassága fontos tényező a bután átalakításában. A savasság nem csak az oligomerizációs folyamatokban, hanem a dehidrogénezési reakcióban is szerepet játszik [57]. A Mo₂C hozzáadása jelentős mértékben csökkenti a savas centrumok számát és erősségét is [97]. Feltételezzük, hogy ezt a hátrányos hatást ellensúlyozza a Mo₂C nagy dehidrogénező képessége. A Mo₂C jelentős katalitikus

szerepét jól tükrözik a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ -on észlelt eredmények. Itt a hatás egyértelmű, ugyanis a SiO_2 önmagában nem katalizálta a n-bután átalakítását. Ezzel ellentétben a Mo_2C hozzáadása a SiO_2 -hoz viszonylag aktív katalizátort eredményezett. Ezen a katalizátoron a n-bután dehidrogénezése játszódik le, és ez a folyamat 70-80%-os értékkel szerepel a reakciók között. A második reakciót az izomerizáció, a krakkolódás csak nagyon kis mértékben figyelhető meg. Az aromás vegyületek ezen a katalizátoron is a másodlagos reakciók során keletkeznek. Az elsődleges termékek tekintetében nagymértékű eltérést tapasztalhatunk a ZSM-5 mintákhoz viszonyítva (**5. táblázat**). A fő termékek a hidrogén és a butének, ezt követi az izobután, míg a többi termék csak jelentéktelen mennyiségben keletkezik. Ebből is arra lehet következtetni, hogy a krakkolás, oligomerizáció és az aromatizáció másodlagos folyamatok. Az aromás vegyületek megjelenése ezen a katalizátoron arra utal, hogy a Mo_2C -nak nem csak dehidrogénező hatása van, hanem valamilyen módon a keletkezett buténeket képes oligomerizálni és aromatizálni is. Mivel a SiO_2 nem rendelkezik Brönsted savas centrumokkal, feltételeztük hogy $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ karbidizálása során kialakulnak ilyen savas helyek. Részletes infravörös spektroszkópai vizsgálatok ezt a feltevést nem igazolták [97]. Azt sikerült kimutatni, hogy a Mo reagál a SiO_2 felületi OH csoportjaival, és ez a folyamat Lewis savasságot indukál. A karbidizálási eljárás során további OH csoportok lépnek reakcióba és ez új, erősebb Lewis savas centrumok megjelenését eredményezi. Valószínű, hogy a butének ezeken a Lewis savas centrumokon oligomerizálódnak és aromatizálódnak. $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátoron vizsgálva az 1-butén reakcióját megállapítottuk hogy, mint a ZSM-5 mintákon, a telítetlen köztitermékek aromatizációja nem kedvezményezett. Ez a megállapítás arra enged következtetni, hogy a Mo_2C felületén keletkezett átmeneti formák igazán felelősek a Mo_2C tartalmú katalizátorok megnövekedett aromatizációs képességében. Ezek az átmeneti formák valószínűleg adszorbeált butil formák, amelyek Mo_2C felületén keletkeznek. Ezt a feltételezést alátámasztják azok a vizsgálatok, melyek során UHV körülmények között követték a butil-gyökök átalakulását $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ (100) felületen [98]. A C_4H_9 fragmenteket $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$ foto- és termikus aktiválásával hozták létre. TPD vizsgálatokkal megállapították hogy a dehidrogénezés és hidrogéneződés mellett, kis mértékben a butil-gyökök összekapcsolása is lejátszódik.

5.5. Következtetések

- (i) A bután átalakulásának mértéke és a reakció útja nagymértékben függ a ZSM-5 összetételétől. A fő reakció a krakkolódás, az aromatiszáció elsősorban a nagy alumínium tartalmú mintákon megy végbe.
- (ii) Ha Mo_2C -ot adunk a ZSM-5-höz, akkor a katalizátor katalitikus tulajdonságai jelentősen megváltoznak, ami a dehidrogénezési és aromatiszációs készség nagymértékű növekedésében nyilvánul meg.
- (iii) A reakciótermékek szelektivitásának nulla konverzióra történő extrapolálásával arra a következtetésre jutottunk, hogy az aromás vegyületek másodlagos reakciókban keletkeznek, az első lépésben keletkező butének továbbalakulásával. Az aromatiszáció folyamata a ZSM-5 savas centrumain megy végbe.
- (iv) Mo_2C aktívnak bizonyult a bután dehidrogénezésében és aromatiszációjában abban az esetben is, amikor az önmagában teljesen inaktív SiO_2 -ra vittük fel. Ezek a folyamatok feltehetően a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ Lewis savas centrumain játszódnak le.
- (v) A Mo_2C sokkal kisebb hatással volt az 1-butén átalakulására a ZSM-5 mintákon, ami arra enged következtetni hogy a butil gyökök, amelyek a Mo_2C felületén keletkeztek felelősek az aromás vegyületek további keletkezésében.
- (vi) A Re katalizálja a n-bután dehidrogénezését és aromatiszációját akkor is, ha a teljesen inaktív SiO_2 -ra vittük fel.

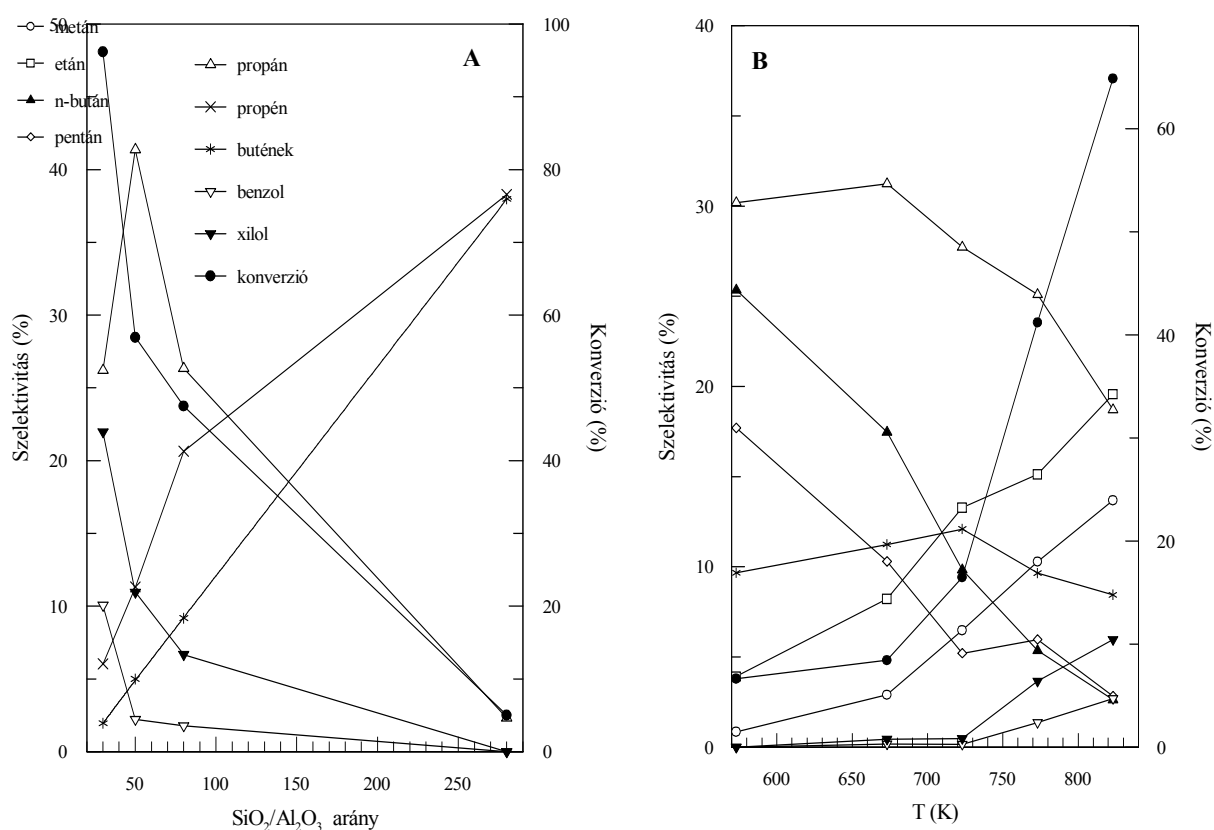
6. Az izobután és az izobutén aromatizációja a Mo₂C/ZSM-5 katalizátorokon

6.1. Az izobután átalakulása

6.1.1. A ZSM-5 összetételének hatása az izobután átalakulására

Az **11.A ábrán** látható adatokat elemezve megállapíthatjuk, hogy a zeolit összetétele nagymértékben befolyásolja annak katalitikus tulajdonságait. A ZSM-5 (30) mintán a konverzió már 773 K-en is igen magas értéket ér el (96%). Ez az érték fokozatosan csökken a SiO₂/Al₂O₃ arány növekedésével. Ezzel párhuzamosan az aromás vegyületek szelektivitása, így a xilol (22%) és a benzol (10%)-ra csökken. A kép azonos, ha az izobután fogyását és az aromás vegyületek keletkezését a zeolitok erős savas centrumainak számára vonatkoztatjuk (**6. táblázat**). Az aromás vegyületek szelektivitásának csökkenését a butének szelektivitásának nagy mértékű növekedése követi, ez az érték 2% a ZSM-5 (30) és már 38% a ZSM-5 (280) esetében. A butének részletes analízisével megállapítottuk, hogy mind a négy izomer keletkezett, és a termékösszetétel megfelel az adott hőmérséklethez tartozó termodinamikai egyensúly által meghatározott értékeknek.

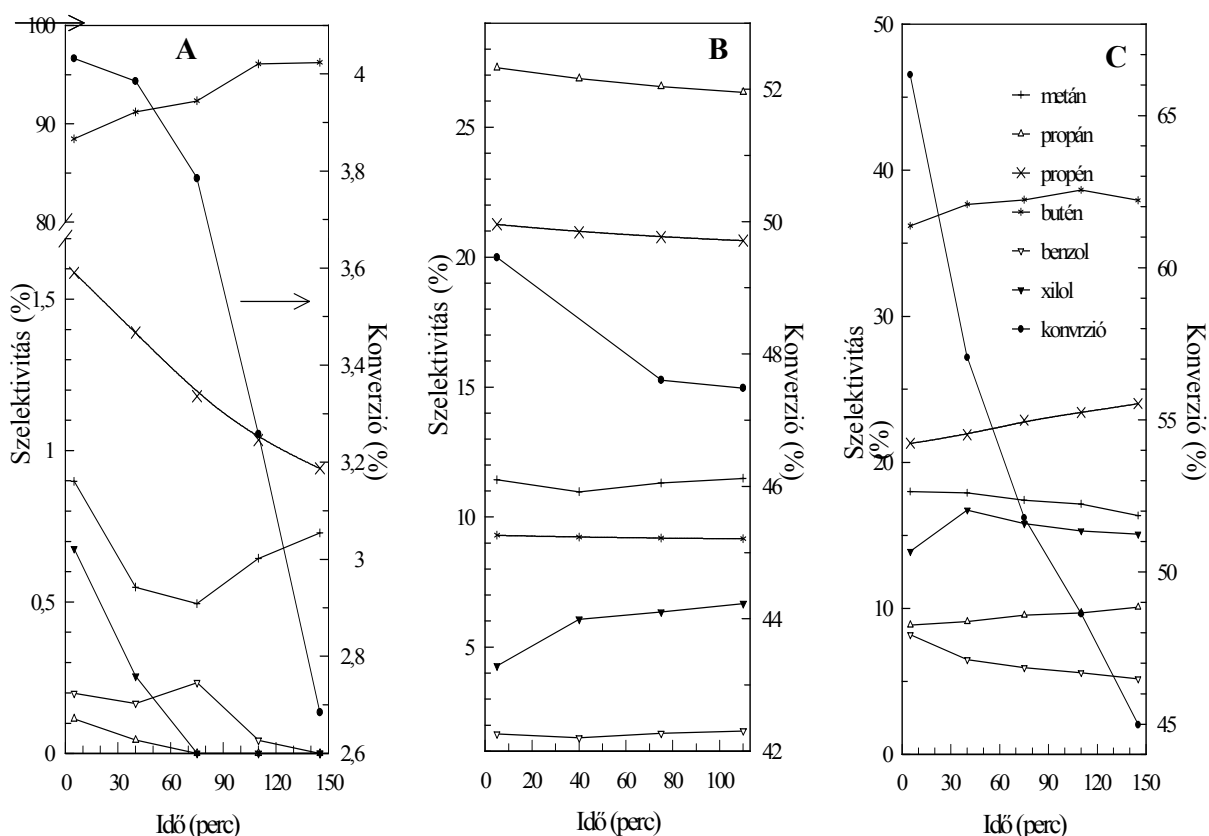
Minden esetben izobutén keletkezett a legnagyobb mennyiségben. A többi jelentős termék a n-bután, a metán, az etán, az etilén, a propán, és a propilén. A termékösszetétel jelentősen változott a zeolit összetételének változásával. Ahogyan azt az **11.B ábra** mutatja a termékösszetételt a hőmérséklet is befolyásolja. Az alacsonyabb hőmérséklet kedvez a propán, butének és a C₅ szénhidrogének keletkezésének. A hőmérséklet emelésével ezen termékek szelektivitása csökken, miközben növekszik a metán, az etán, az etén és a propén szelektivitása. A xilol és benzol keletkezését 723 K felett tudtuk megfigyelni.



11. ábra $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány hatása 773 K-en (A), és hőmérséklet hatása H/ZSM-5 (80) katalizátoron (B) az izobután reakciójában. Az adatokat a reakció 40-ik percében rögzítettük

6.1.2. A Mo_2C hatása

Vizsgálatainkat a tiszta Mo_2C katalitikus tulajdonságainak feltérképezésével kezdtük. Mérhető átalakulást 700 K felett észleltünk. 773 K-en a kezdeti konverzió 4 % volt, ami aztán lassan csökkent a reakcióidő előrehaladtával. A fő termékekként az izobutént és a többi butén izomert azonosítottuk, 90-95 % körüli együttes szelektivitással. A többi termék a metán, a propán és propén volt. Az aromás vegyületek csak nyomokban keletkeztek, kezdeti szelektivitásuk összesen sem haladta meg az 1%-ot, és reakcióidő előrehaladtával ez az érték nullára csökkent. Magasabb hőmérsékleten a konverzió kezdetben 4-5 % volt, és időben nem változott. A termékösszetétel azonos volt, mint 773 K-en. Az izobután átalakulására jellemző adatok a **12.A ábrán** láthatók.



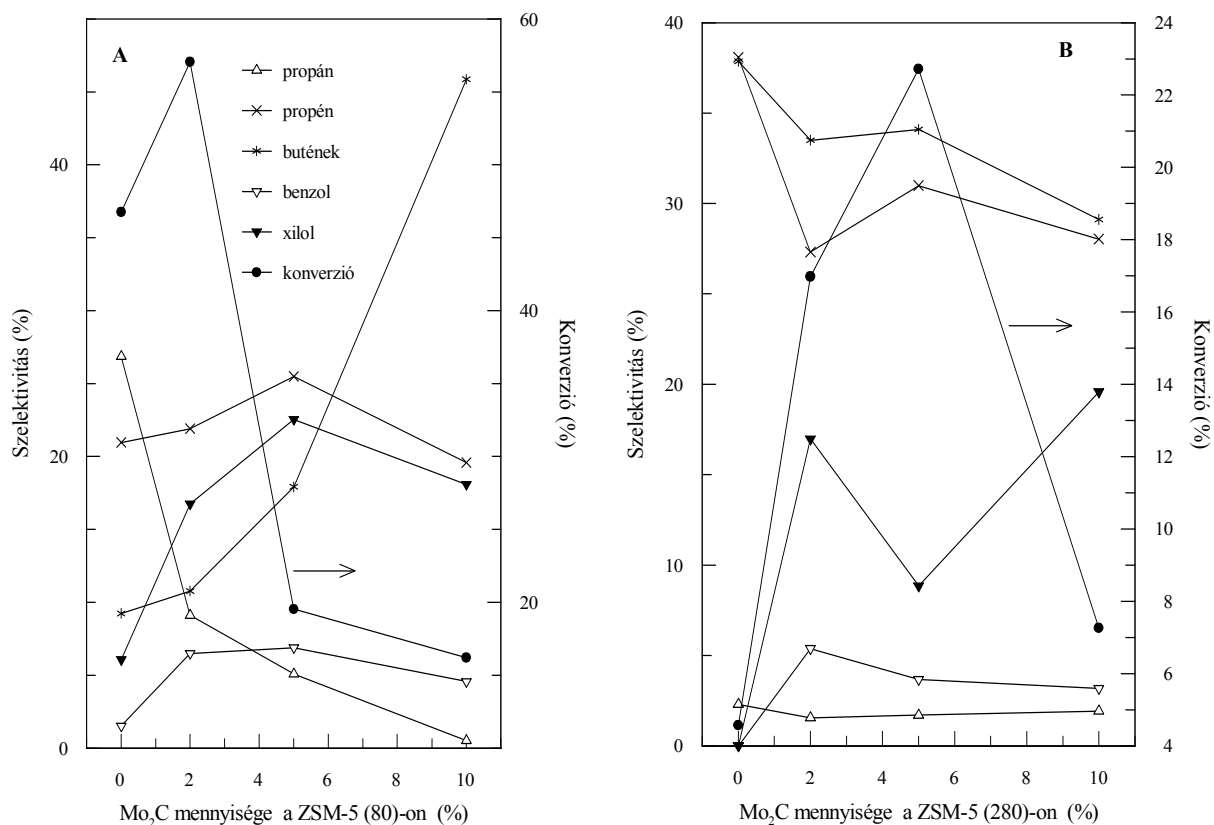
12. ábra Az izobután reakciója tiszta Mo_2C (A), ZSM-5 (80) (B) és 2% Mo_2C /ZSM-5 (80) katalizátoron 773 K-en.

Sokkal jobb eredményeket érhetünk el, amikor a Mo_2C -ot a H-ZSM-5-re visszük fel [99]. A H-ZSM-5 (30) esetében a 2% Mo_2C hatása nagyon kis mértékű, de a nagyobb $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányú zeolitoknál a Mo_2C hatása már sokkal jelentősebbnek bizonyult. A **12.B** és **12.C ábrán** látható az izobután konverziója és a termékek szelektivitása a tiszta, és a Mo_2C -al promotált H-ZSM-5 (80)-on. A Mo_2C megnövelte a konverziót és növelte az aromás vegyületek szelektivitását is. A Mo_2C -al promotált minta esetében azonban nagyobb mértékű katalitikus aktivitás csökkenést tapasztaltunk. A Mo_2C pozitív hatása akkor szembetűnő, amikor összehasonlítjuk az azonos konverzió melletti szelektivitás adatokat. Ezeket az értékeket a **6. táblázatban** foglaltunk össze.

6. táblázat: Az izobután átalakulása során keletkezett termékek szelektivitásai 48%-os konverziónál.

Katalizátor	Szelektivitás (%)									
	metán	etán	etilén	propán	propén	bután	butének	pentán	benzol	xilol
H-ZSM-5 (80)	11,0	2,8	16,0	26,9	21,0	4,7	9,2	0,8	1,5	6,1
2% Mo ₂ C/ZSM-5 (80)	17,2	2,5	11,7	9,7	23,4	2,9	11,6	0,0	5,6	15,3

A hőmérséklet minden esetben nagymértékben befolyásolta a termékösszetételt. Az aromás vegyületek 650 K felett keletkeztek. A hőmérséklet növelése kedvezett az aromatizáció folyamatának, több benzol és xilol képződött, a propán, propén és butének keletkezésének rovására. A **13. ábrán** látható a Mo₂C mennyiségének hatása a H-ZSM-5 (80) és a H-ZSM-5 (280) katalizátorok esetében. A két sorozat valamelyest eltérő eredményeket szolgáltatott. A H-ZSM-5 (80) esetében 2% Mo₂C tartalom felett a konverzióban nagy csökkenés észleltünk, amit a xilol szelektivitásának növekedése kísért. Az aromás vegyületek együttes szelektivitása majdnem háromszorosa volt a tiszta H/ZSM-5 (80) mintán észlelthez viszonyítva. Jelentős növekedést észleltünk a butének szelektivitásában is, ez az érték 9% volt a tiszta ZSM-5 minta esetében, míg a 10% Mo₂C tartalmú katalizátoron már 46%. A propán képződése megszűnt, míg a propén képződését a Mo₂C nem befolyásolta.



13. ábra A Mo₂C mennyiségének hatása izobután átalakulására 823 K-en: (A) ZSM-5 (80) és (B) ZSM-5 (280) esetében.

Az adatokat a reakció 40-ik percében rögzítettük.

A ZSM-5 (280) minta csak kis konverzióval alakította át az izobutánt, és az aromatizáció elhanyagolható volt. A Mo₂C hozzáadása jelentős katalitikus aktivitás növekedést eredményezett (**13.B ábra**). A tiszta ZSM-5 (280) esetében 5%-os konverziót mértünk, 5% Mo₂C hozzáadása után ez az érték 23%-ra növekedett. A tiszta mintához viszonyítva konverzió csökkenést csak a 10% Mo₂C tartalmú minta esetében tapasztaltunk. Aromás vegyületek viszonylag nagy mennyiségben képződtek, 2% Mo₂C tartalmú minta esetében együttes szelektivitásuk 22% volt. A ZSM-(80) mintával ellentétben a Mo₂C hozzáadása a ZSM-5 (280) esetében nem növelte a katalizátor dehidrogénező képességét. A keletkezett butének eloszlása a **7. táblázatban** látható.

7.táblázat: Az izobután reakciójában keletkezett butének eloszlása a különböző katalizátorokon

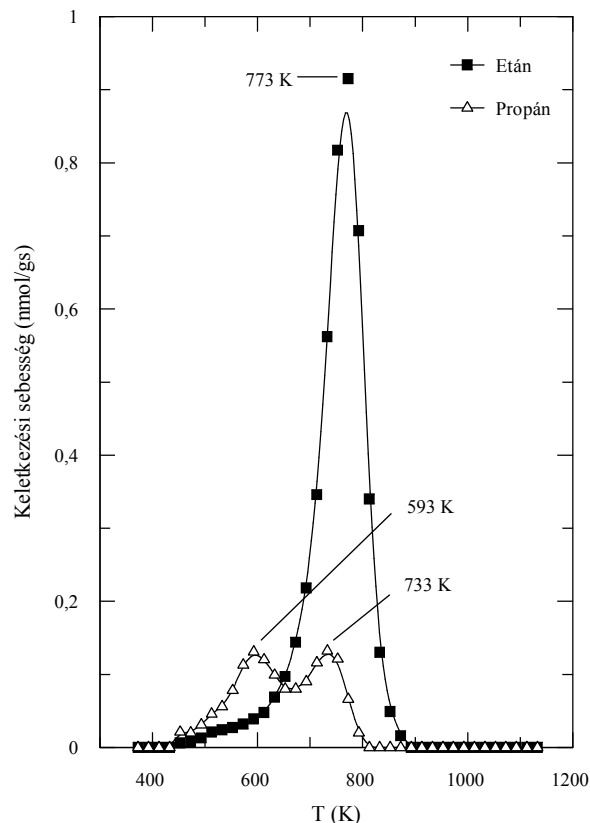
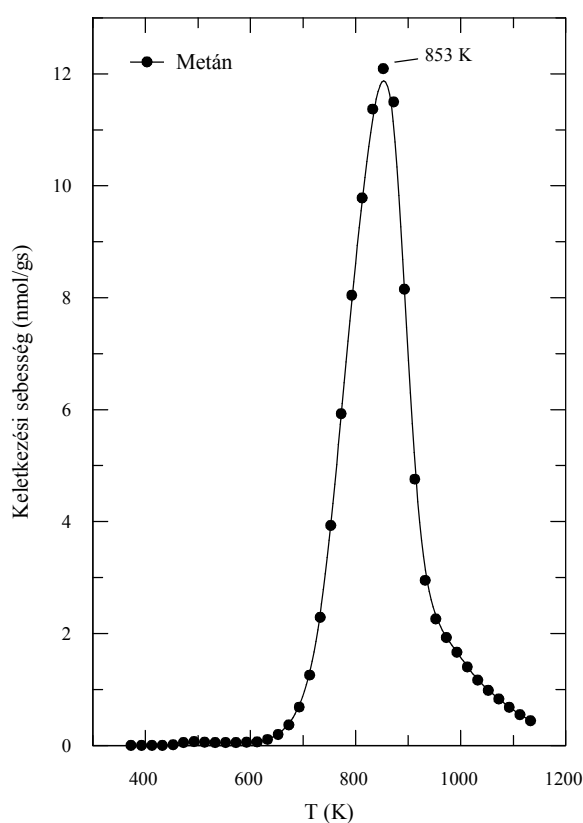
Az adatokat a reakció 45-ik percében rögzítettük

Katalizátor	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Szelektivitás (%)			
		Trans-2-butén	1- butén	izobutén	cis-2- butén
H/ZSM-5	(30)	0,5	0,3	0,8	0,4
2% Mo ₂ C/ZSM-5	(30)	1,1	0,8	1,9	0,8
H/ZSM-5	(80)	2,4	1,2	3,8	1,7
2% Mo ₂ C/ZSM-5	(80)	2,6	1,7	4,5	2,0
H/ZSM-5	(280)	8,8	6,3	16,1	6,6
2% Mo ₂ C/ZSM-5	(280)	7,6	5,7	14,3	5,8

Az összes katalizátoron az izobutén keletkezett a legnagyobb mennyiségben.

6.1.3. A reakció során lerakódott szén vizsgálata

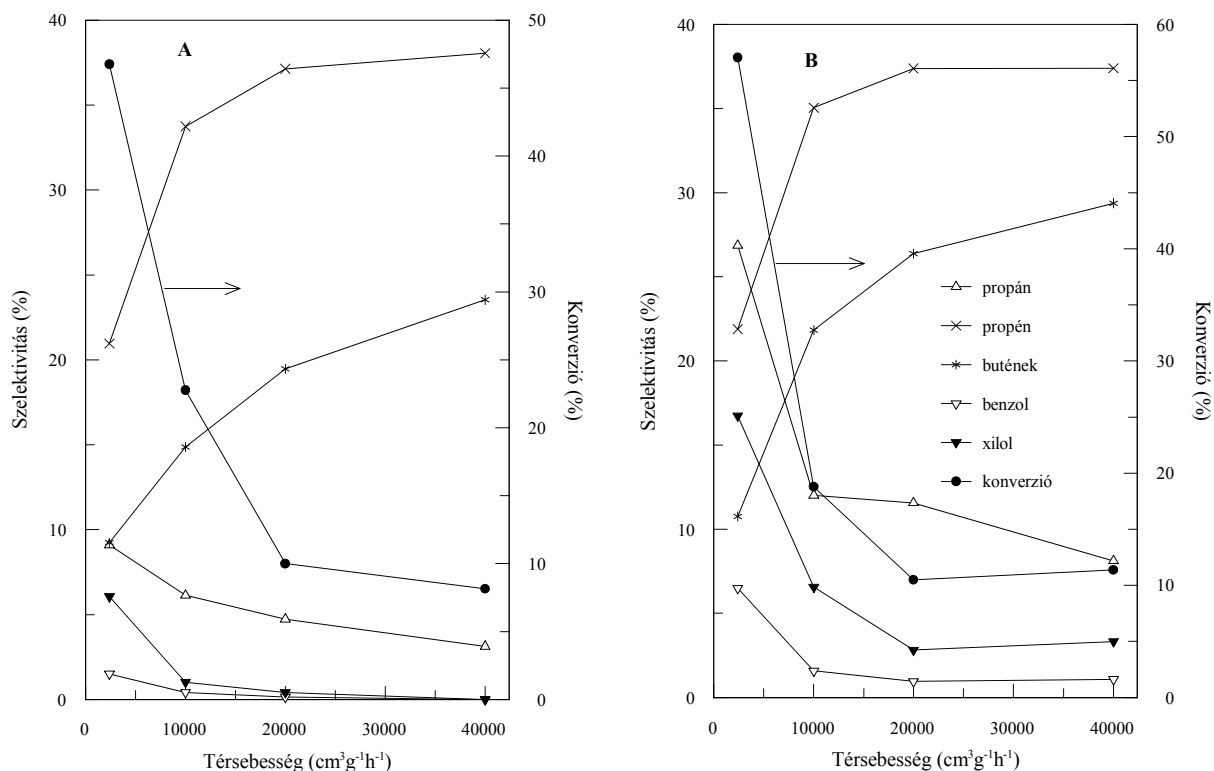
A TPR méréseket az izobután 773 K-en, 2 órán át történő reakciója után végeztük el. A tiszta ZSM-5 (80) minta esetében csak nagyon kis mennyiségű szénlerakódást észleltünk (0,021 mg C/g katalizátor). A 2% Mo₂C/ZSM-5 (80) esetében ez az érték 0,315 mg C/g katalizátorra növekedett. A TPR mérések során a metán csúcs maximuma 853 K-en, az etáné 773 K-en, míg a propáné 593 K-en jelentkezett. A 2% Mo₂C/ZSM-5 (80) katalizátoron nyert eredményeket a **14. ábrán** láthatjuk.



14. ábra Az izobután 120 perc reakció során lerakódott szén mennyiségének meghatározása TPR módszerrel, 773 K-en, 2% Mo₂C/ZSM-5 (80) katalizátoron.

6.1.4. A térsebesség hatása

A térsebesség hatásának vizsgálatával megállapítottuk, hogy növelésével csökken a konverzió és az aromás vegyületek szelektivitása, míg a telítetlen vegyületek szelektivitása növekszik úgy a tiszta ZSM-5(80), mint a 2% Mo₂C-dal adalékolt ZSM-5(80) esetében. Az eredmények a **15. ábrán** láthatók.

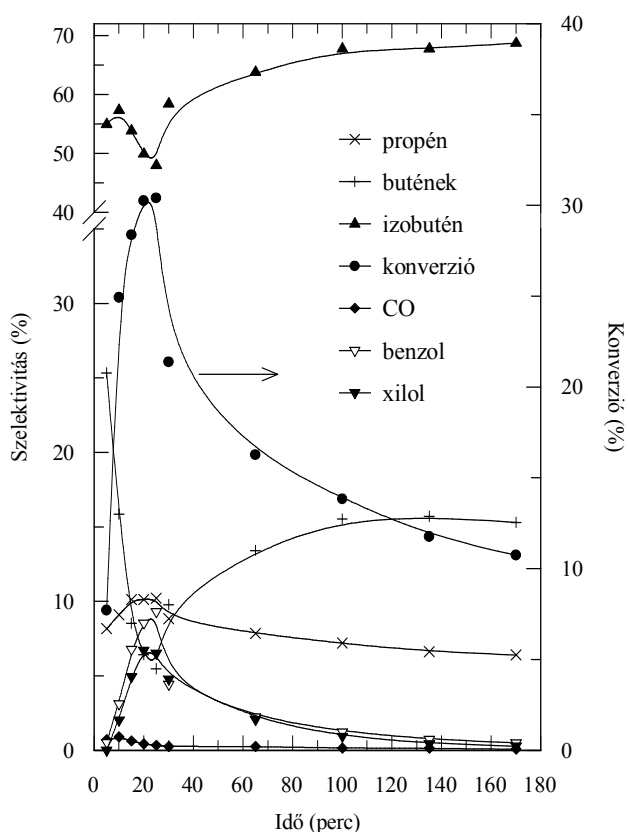


15. ábra Térsebesség hatása az izobután átalakulására 773 K-en: (A) ZSM-5 (80) és (B) 2 %Mo₂C/ZSM-5 (80).

6.1.5. Az izobután átalakulása MoO₃/SiO₂ és Mo₂C/SiO₂ katalizátorokon

Az előbbieken vázolt kísérleteket a Mo₂C/SiO₂ katalizátorokon is elvégeztük. Emlékeztetőül: ezek a minták aktívnak bizonyultak a n-bután dehidrogénezési és aromatizációs reakciójában. Mivel a SiO₂ hordozó teljesen inaktív az izobután átalakításában, ezért használatával alkalom nyílik arra, hogy képet kapjunk a nagy diszperzitású Mo₂C katalitikus viselkedéséről. A 2%Mo₂C/SiO₂ katalizátoron lényegesen kisebb aktivitást mértünk, mint a 2%Mo₂C/ZSM-5 katalizátorokon. A kezdeti konverzió 773 K-en csak 4-5 % volt, és 873 K-en is mindössze 14% körüli átalakulást találtunk. Ezek az értékek a reakcióidő előrehaladtával csökkentek. A reakció fő termékei az izobutén és az 1-butén voltak, együttes szelektivitásuk elérte a 82-86%-ot. Kezdetben a benzol és xilol is keletkezett kis mennyiségben, azonban szelektivitásuk nem haladta meg az 5-6%-ot. Abban az esetben, amikor a Mo₂C mennyiségét 10%-ra növeltük, a konverzió 873 K-en 21%-ra növekedett. Az aromás vegyületek szelektivitása eközben elérte a 16%-ot, a butének szelektivitása pedig 60% alá csökkent.

Annak ismeretében, hogy a SiO_2 inaktív hordozó, érdekesnek tűnt megvizsgálni a $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ katalitikus aktivitását az izobután magas hőmérsékletű reakciójában. Ilyen körülmények között ugyanis lejátszódhat a MoO_3 parciális karbidizációja. A kísérlethez 2% $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ használtunk. 773 K-en nagyon alacsony konverziót mértünk. Amikor a hőmérsékletet 873 K-re növeltük, 7%-os kezdeti konverziót találtunk. Ez az érték időben fokozatosan növekedett és 25 perc után elérte a maximális 30%-ot. A továbbiakban a konverzió csökkenni kezdett, és 170 perc reakció után már csak 11% volt. A fő termékeként a buténeket és a hidrogént azonosítottuk. Kisebb mennyiségben találtunk még propánt, propént, szén-monoxidot és vizet. Az aromás vegyületek csak a reakció tizedik perce után jelentek meg a termékek között, és a legnagyobb konverziónál elérték a 16%-os szelektivitást. Szelektivitásuk a reakcióidő előrehaladtával lassan csökkent. A jellemző adatok a **16. ábrán** és a **8. táblázatban** láthatók.



16. ábra Az izobután reakciója 2% $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ katalizátoron 873 K-en, az idő függvényében.

8. táblázat Az izobután átalakulásának jellemző adatai különböző ZSM-5 és Mo₂C/ZSM-5 katalizátorokon 773 K-en.

Az adatokat a reakció 40-ik percében rögzítettük

Katalizátor	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Konverzió (%)	Hozam (%)					
			propán	propén	butének	benzol	xilol	Σaromás
ZSM-5	30	96,2	25,2	5,8	1,9	9,7	21,1	30,8
2% Mo ₂ C/ZSM-5	30	87,3	20,1	9,7	3,7	6,1	16,8	22,9
ZSM-5	50	56,9	23,6	6,4	2,8	1,3	6,2	7,5
ZSM-5	80	46,8	12,6	9,8	4,3	0,7	2,8	3,5
2% Mo ₂ C/ZSM-5	80	57,1	5,2	12,5	6,1	3,7	9,6	13,3
ZSM-5	280	5,1	0,1	1,9	1,9	0,0	0,0	0,0
2% Mo ₂ C/ZSM-5	280	17,0	0,3	4,6	5,7	0,9	2,9	3,8
10% Mo ₂ C/SiO ₂	(aerosil)	21,1	0,12	2,45	11,3	1,73	1,66	3,39

6.2. Az izobutén átalakulásai a hordozott Mo₂C katalizátoron.

A következő kísérletsorozatban az izobutén átalakulását vizsgáltuk. Mint ismert, ez az anyag bizonyult az izobután reakcióiban a fő terméknek. Már 773 K-en is magas konverzió értékeket mértünk a ZSM-5 alapú katalizátorokon. A tiszta ZSM-5 (80) és (280) esetében több mint 90%-os konverziót figyeltünk meg, állandó aktivitás mellett. Számításaink során az izomerizációs folyamatokat is figyelembe vettük. A ZSM-5 (80) mintán a fő termékek a xilol (S=26%), a propán (S=21%), a propén (S= 12,6%), az etilén (S=9,1%) és a benzol (S=5,5%) voltak. Teljesen más szelektivitási sorrendet észleltünk a ZSM-5 (280) katalizátor esetében. Legnagyobb szelektivitást a propénre és a pentánra határoztunk meg, ezt követték a xilol, az etén, a benzol és a propán. Az aromás vegyületek szelektivitására sokkal kisebb értékeket kaptunk (xilol: 7,1 %, benzol: 1,5 %). 2% Mo₂C hozzáadása a ZSM-5 (80)-hoz 5%-al növelte a xilol szelektivitást, míg a ZSM-5 (280) esetében ez a növekedés 10% volt. A kísérleteket alacsonyabb hőmérsékleten is elvégeztük. Izobutén már 523 K-en is magas konverzióval alakult át, a ZSM-5 (80) mintán 45%-ot, a ZSM-5 (280) mintán 30%-ot mértünk. A Mo₂C hozzáadása a ZSM-5 (280) mintához 10-15%-os konverzió növekedést eredményezett. A hőmérséklet csökkentésével az aromás vegyületek szelektivitása nagymértékben csökkent, míg a különböző C₆-C₈ nem aromás szénhidrogének szelektivitása jelentősen nőtt. A Mo₂C csak kis mértékben növelte az aromás vegyületek képződését. Néhány 573 K-en nyert adat a **9. táblázatban** látható.

9. táblázat Az izobutén átalakulásának jellemző adatai különböző ZSM-5 és Mo₂C/ZSM-5 katalizátorokon 573 K-en.

Az adatokat a reakció 40-ik percében rögzítettük.

Katalizátor	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ arány	Konverzió (%)	Szelektivitás (%)								
			propán	propén	izobután	bután	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	Σaromás
H/ZSM-5	80	89,8	0,9	7,6	5,7	1,5	33,1	36,0	5,1	8,2	1,5
2%Mo ₂ C/ZSM-5	80	90,3	2,3	5,1	10,5	3,3	26,2	29,7	6,9	11,5	3,4
H/ZSM-5	280	82,9	1,1	7,1	7,0	1,8	30,9	34,9	6,3	7,1	3,1
2%Mo ₂ C/ZSM-5	280	89,4	1,9	5,3	11,4	2,9	26,7	30,7	7,3	8,4	4,5

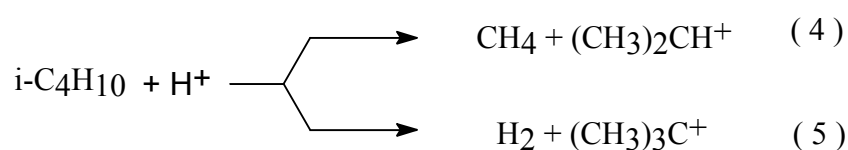
Ezen reaktáns esetében is vizsgáltuk a 2%Mo₂C/SiO₂ katalizátor aktivitását. 773 K-en a konverzió 4-5%-os volt. A fő reakció az izomerizáció, de keletkezett még propén, etén, metán és pentán is. xilolt is kimutattunk a termékek között, de a szelektivitása nem haladta meg a 4%-ot.

6.3. Az eredmények értékelése

6.3.1. Az izobután átalakulása

6.3.1.1 Tiszta ZSM-5 minták

A savkatalizált izobután krakkolási reakció jól leírt folyamat [70,73-78]. Ismert, hogy két elsődleges reakció vezet a metán és hidrogén képződéséhez, miközben izopropil (4) és terc.-butil (5) kationok keletkeznek.



A karbokationok egy proton leadásával stabilizálódhatnak, propént illetve buténeket eredményezve. A metán és hidrogén szelektivitása a ZSM-5 (80) mintán 0% konverzióra extrapolálva azt mutatja, hogy a két reakció 67:33 arányban játszódik le. A kezdeti termékeloszlás arra enged következtetni, hogy az izobután aktiválása egy pentakoordinált karbokationon keresztül történik. A ZSM-5 minták módszeres vizsgálata kimutatta, hogy a reakciót nagymértékben befolyásolja a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány. A konverzió 95% a ZSM-5 (30) minta esetében, míg a ZSM-5 (280) katalizátor esetében már csak 5%. Ez összhangban van azzal a ténnyel, hogy a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány növelésével csökken a zeolitok savas centrumainak száma. A tartózkodási idő függésének vizsgálatával megállapítottuk, hogy az elsődleges reakcióban metán, hidrogén butén és propén keletkezik. Az aromás vegyületek és az egyéb termékek pedig másodlagos átalakulásokban képződnek. Ahogyan a **6. táblázatban** látható az elsődleges reakciók aránya 60:40 a ZSM-5 (80), és 7:70 a ZSM-5 (280) esetében. Tisztán látható, hogy a kisebb savasságú zeoliton a C-H kötés bontása kerül előtérbe. Az aromás vegyületek közül a xilol keletkezik a legnagyobb mennyiségben, ezt benzol követi, míg toluolt csak kis mennyiségben találtunk. A $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány növelése csökkentette a katalizátor aromatisáló képességét. A ZSM-5 (280) minta esetében a dehidrogénezés a fő reakció, ami a legnagyobb mennyiségben izobutént eredményez ($S=37\%$). Ez arra enged következtetni, hogy a Brönsted savas centrumok nem csak az izobután aktiválásában játszanak szerepet, hanem az elsődleges termékek továbbalakításában, az oligomerizációs és aromatisációs folyamatokban is részt vesznek.

6.3.1.2 Mo_2C hatása

Mint az a **12.A ábrán** látható, a tiszta Mo_2C nagyon kis aktivitást mutatott az izobután átalakításában. Elsősorban a dehidrogénezést segítette elő, aromás vegyületek csak a reakció kezdetén keletkeztek és nem érték el az 1%-os szelektivitást. Ezek az eredmények egyeznek a n-bután átalakulásával a tiszta Mo_2C -on és a MoOxCy -on [100] találtakkal.

Amikor Mo_2C -ot adtunk a tiszta ZSM-5-höz, annak katalitikus aktivitása nagymértékben megváltozott. Ez a hatás a megnövekedett konverzióban és a megváltoztatott termékösszetételben mutatkozik. A ZSM-5(80) katalizátornál 2% Mo_2C hozzáadása csak kis mértékben befolyásolta a keletkezett butének szelektivitását, de nagymértékben növelte az aromás vegyületek keletkezését, a propán szelektivitásának rovására. Ez a hatás még

szembetűnőbb a ZSM-5 (280) minta esetében, amely csak kis mértékű aromatiszációs képességet mutatott (**13.B ábra**).

A ZSM-5 (80) minta esetében a Mo₂C csak 2%-os mennyiségben mutatott promotáló hatást. Nagyobb mennyiségű Mo₂C hozzáadása ehhez a zeolithoz már konverzió csökkenést okozott. Ez a jelenség a ZSM-5 (280) minta esetében csak nagyobb mennyiségű Mo₂C hozzáadása esetében volt észlelhető. Ez arra enged következtetni, hogy a Mo₂C hozzáadása csökkenti a zeolit savas centrumainak számát, amelyek szükségesek az izobután aktiválásához. Ezt a hatást a Mo₂C promotáló hatása nem tudja kompenzálni, így a nagy mennyiségű Mo₂C hozzáadása a zeolithoz kevésbé aktív katalizátort eredményez, mint amilyen a tiszta zeolit volt.

Ha a tartózkodási idő vizsgálatokban nyert szelektivitás értékeket nulla konverzióra extrapoláljuk, megkapjuk az elsődleges reakciókra jellemző adatokat. Ezek a **10. táblázatban** láthatók. A különböző mintákon meghatározott termékek azonosak, de az arányuk nagymértékben függ a katalizátor milyenségétől. Az izobután dehidrogéneződése kis mértékben növekszik a Mo₂C-ot tartalmazó mintákon. Mivel az aromás vegyületek csak másodlagos reakciókban keletkeznek, a Mo₂C promotáló hatása azzal magyarázható, hogy újabb aktív helyeket biztosít az izobután dehidrogénezéshez. Ezen folyamat termékei (a butének) pedig tovább oligomerizálódhatnak és aromatiszállódhatnak.

10. táblázat Az izobután átalakulása során 773 K-en keletkezett termékek szelektivitása nulla konverzióra extrapolálva.

Katalizátor	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Szelektivitás (molban, 100 mol elbomlott butánra vonatkoztatva)				
		metán	propén	hidrogén	butének	n-bután
H-ZSM-5	(80)	60	60	40	40	0
2% Mo ₂ C/ZSM-5	(80)	50	50	50	50	0
H-ZSM-5	(280)	7	7	70	70	23
2% Mo ₂ C/SiO ₂	(aerosil)	7	7	90	90	0

A Mo₂C szerepének megismerésében sokkal tisztább képet kapunk, ha azokat az eredményeket elemezzük, melyeket a teljesen inaktív SiO₂-ra rávitt Mo₂C esetében kaptunk. Elsősorban azt találjuk, hogy a nagy diszperzitású Mo₂C hatásos az izobután átalakításában. A konverziót tekintve sokkal kisebb értékeket kaptunk a SiO₂ esetében, mint a hasonló fajlagos felületű, nagy SiO₂ tartalmú ZSM-5 (280) mintánál. A 10% Mo₂C/SiO₂ katalizátor 21%-os konverzióval alakította át az izobutánt 873 K-en. Ezen a hőmérsékleten a xilol és a benzol 16% együttes szelektivitással keletkeztek. Ha megtekintjük a **10. táblázatban** szereplő

adatokat, mely a nulla konverzióra extrapolált szelektivitási értékeket tartalmazza, láthatjuk, hogy a dehidrogénezés a fő reakció (1. reakció), még a krakkolódás (2. reakció) csak nagyon kis mértékű. Ezek az eredmények arra engednek következtetni, hogy a Mo_2C nem csak az izobután dehidrogénezését katalizálja, de valamilyen más módon is elősegíti az aromatizációs folyamatot is. Hasonló viselkedést tapasztaltunk a n-bután és más szénhidrogének [2,7,10,11,13] átalakításában is. Mivel a tiszta SiO_2 nem tartalmaz Brønsted savas centrumokat, feltételezzük, hogy ezek a karbidizálási folyamat során alakulhatnak ki. Ezt a feltételezést a részletes IR vizsgálatok nem támasztották alá [32], de kimutatták, hogy az Mo reagál a SiO_2 felületi -OH csoportjaival, és Lewis savas centrumokat képez. A karbidizálási folyamat további -OH csoport fogyást, és erősebb Lewis savas centrumok kialakulását eredményezi. Ezek ismeretében arra következtethetünk, hogy a butének oligomerizálódása és aromatizálódása az így kialakult Lewis savas centrumokon megy végbe.

Érdekes eredményt kaptunk, amikor az izobutánt 873 K hőmérsékleten reagáltattuk a $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ katalizátoron (**16. ábra**). A CO és H_2O keletkezése egyértelmű bizonyítékai a MoO_3 redukciónak. Az a tény, hogy a reakció kezdetén nem észleltük az aromás vegyületek keletkezését, arra utal, hogy a kezdeti $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ katalizátor nem képes az izobutánt aromatizálni. A redukció és az ezzel párhuzamos karbidizálás előrehaladásával az izobután konverziója nő, ami bizonyítja, hogy a sokkal kisebb katalitikus aktivitású MoO_3 fokozatosan Mo_2C -dá alakul. A termékek között megjelennek az aromás vegyületek, amelyek szelektivitása katalizátor legaktívabb állapotában (reakció 20-27-ik percében) eléri a 16%-ot. Mivel a továbbiakban is észleltünk CO képződést, arra következtethetünk, hogy ebben az állapotban a karbidizálás még nem teljes és számolnunk kell a különböző Mo-O formák jelenlétével. Ez összhangban van azzal a megállapítással, hogy a butánnal való teljes karbidizáláshoz magasabb hőmérséklet szükséges [39]. Az izobután konverziójában és az aromás vegyületek szelektivitásában megjelenő maximum azt mutatja, hogy a reaktáns aktiválásához és aromatizálásához a Mo-O és Mo-C formák együttes jelenléte a kedvező.

6.3.2. Az izobutén átalakulása

Mivel az alkánok aromatizálása dehidrogénezéssel kezdődik, fontosnak láttuk megvizsgálni, hogy az általunk használt katalizátorokon hogyan alakul tovább az ebben a reakcióban képződő izobutén. A ZSM-5 mintákon az összetételtől függetlenül az izobutén teljesen átalakult 773 K-en. A fő folyamat a krakkolás, de csekély mennyiségű aromás vegyületet is ki

tudtunk mutatni. A Mo_2C jelenléte kis mértékben növelte az aromások képződést. Az izobutén reaktivitása alacsonyabb hőmérsékleten is nagy, 523-673 K-en sem csökken a konverzió 88% alá. Ebben a hőmérséklettartományban sok $\text{C}_6\text{-C}_8$ vegyület keletkezett, és a benzol valamint xilol szelektivitása sokkal kisebb, mint 773 K-en. A Mo_2C hozzáadása csak kis hatással volt a termékösszetételre. Ezzel párhuzamosan a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátor csak kis hatásfokkal katalizálta az izobutén átalakulását és az aromás vegyületek képződését. Hasonló eredményeket kaptunk az 1-butén esetében is. Az izobutén átalakulásból nyert eredmények arra engednek következtetni, hogy az aromás vegyületek nem csak a butének oligomerizációjában, és ezt követő aromatizációban keletkeznek. Feltételezzük, hogy azok az izobutil formák, amelyek a Mo_2C -on keletkeznek, reagálnak a hordozó savas centrumain és aromatizálódnak még mielőtt más úton stabilizálódhatnának.

6.4. Következtetések

- (i) A ZSM-5 összetétele nagymértékben befolyásolja az izobután átalakulását. A fő reakció a krakkolás. Az aromatizáció az alacsony $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányú zeolitokon kedvezményezett.
- (ii) A Mo_2C hozzáadása a ZSM-5-höz javított a katalizátorok dehidrogénezési és az aromatizációs készségén.
- (iii) Amikor Mo_2C -ot adtunk a teljesen inaktív SiO_2 hordozóra, a dehidrogénezésben és az aromatizációban aktív katalizátort nyertünk.
- (iv) A Mo_2C kis mértékben befolyásolta az izobutén átalakulását a ZSM-5 katalizátorokon és nem növelte jelentősen az aromás vegyületek képződését.

7. A n-oktán aromatizációja Mo₂C tartalmú katalizátorokon

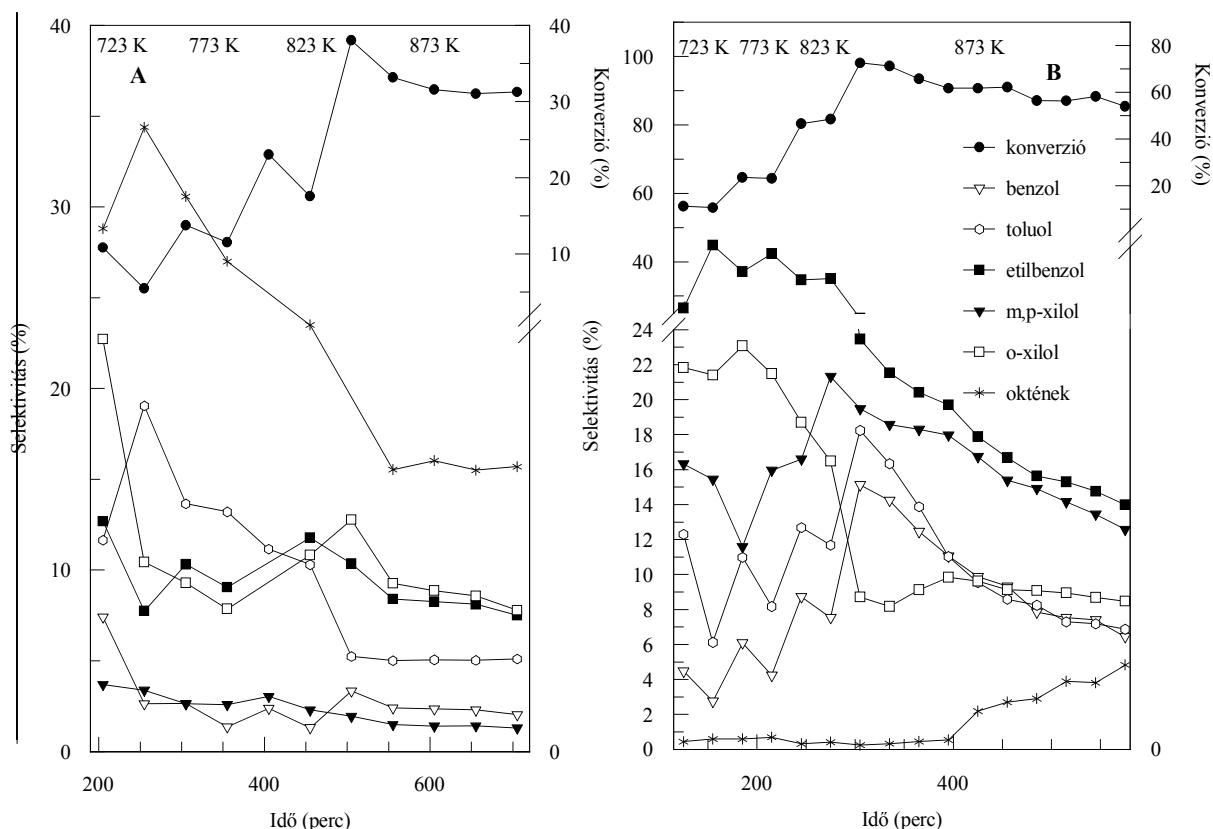
7.1. A n-oktán átalakulásai

7.1.1. Átalakulás tiszta Mo₂C-on

A tiszta Mo₂C katalitikus hatásának vizsgálatában nagy figyelmet szenteltünk arra, hogy eltávolítsuk a maradék Mo-O formákat a mintából. Ezt a Mo₂C közvetlenül a katalitikus vizsgálat előtti, in situ módon történő előállításával tudtuk elérni. Az **17.A ábrán** láthatók a n-oktán átalakulásának hőmérsékletfüggési adatai a tiszta Mo₂C-on. Jól mérhető átalakulást 623 K-en figyeltünk meg. A konverzió fokozatosan nőtt 873 K-ig, ahol elérte a 38 %-os értéket. Ezen a hőmérsékleten folytatva a reakciót, aktivitás csökkenést észleltünk. A fő termékek a különböző oktén izomerek voltak, amelyek ~35%-os szelektivitással keletkeztek 723 K-en (meg kell jegyezni, hogy az általunk használt kolonna és hőmérséklet program nem tették lehetővé a különböző oktén izomerek elválasztását). Aromás vegyületek (o-xilol, etilbenzol, toluol, benzol, m- és p-xilol) is keletkeztek a felsorolás szerinti csökkenő sorrendben. Ezek keletkezése 823 K-en volt optimális és együttes szelektivitásuk elérte a 34-37%-ot. 873 K-en az aromás vegyületek szelektivitása kis mértékben csökkent, a hozamuk azonban növekedett, a nagyobb konverzió miatt. A krakkolási termékek szelektivitása is nőtt a hőmérséklet emelésével (**11.táblázat**, 51. oldalon). A n-oktán bomlásának aktiválási energiája ezen a katalizátoron 82 kJ/mol.

7.1.2. Átalakulás Mo₂C/Al₂O₃-on

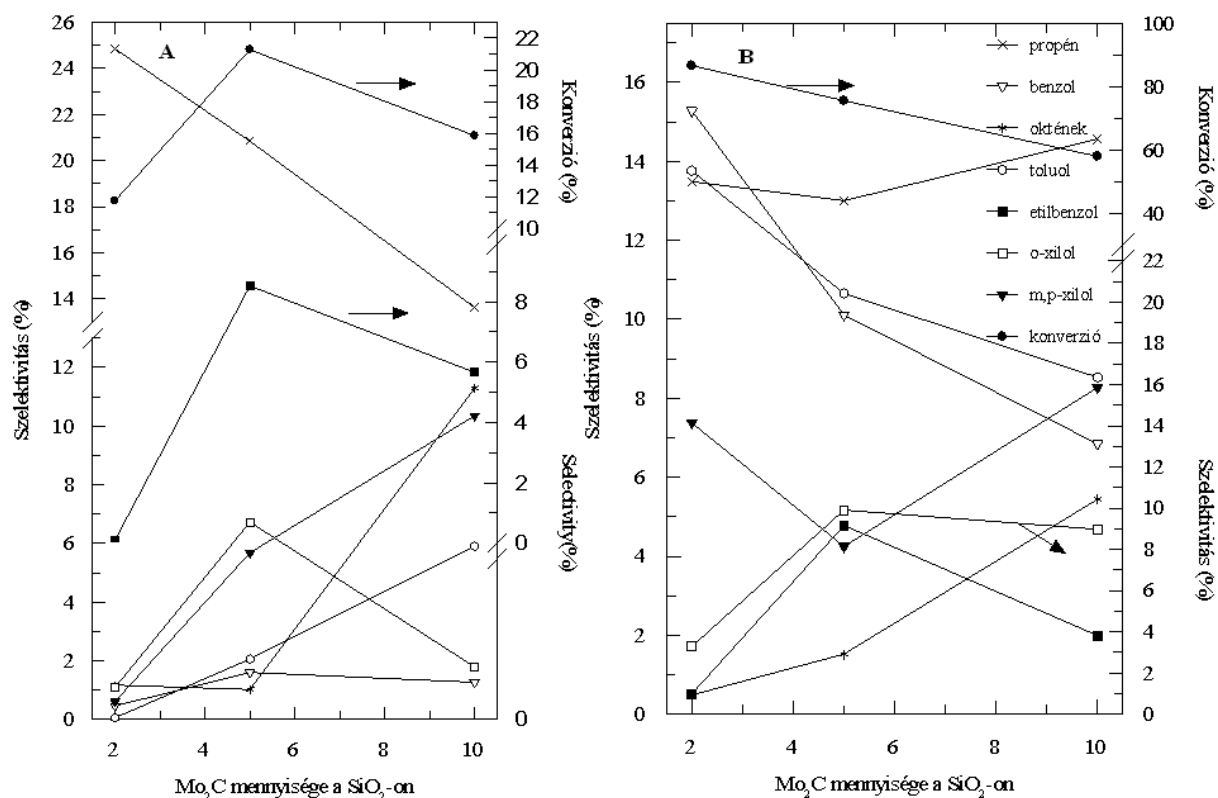
Sokkal nagyobb konverzió és aromás szelektivitási értékeket mértünk, amikor a Mo₂C-ot Al₂O₃-ra vittük fel. A konverzió 873 K-en elérte a 75%-ot és 10 óra alatt lassan 53 %-ra csökkent (**17.B ábra**). A 773-823 K-es hőmérséklettartományban a fő termékek az etilbenzol és o-xilol, amelyek 62%-os szelektivitással képződtek. Ebben a hőmérséklettartományban m-, p-xilol, toluol és benzol is keletkezett így az aromás vegyületek szelektivitása 773 K-en elérte a 92%-ot. A hőmérséklet 873 K-re történő emelése kedvezett a benzol és toluol képződésének, a reakcióidő előrehaladtával azonban az összes aromás vegyület képződése visszaszorult és a krakkolási folyamat termékeinek mennyisége nőtt. Érdeemes megemlíteni, hogy az oktének kevesebb, mint 1%-os szelektivitással keletkeztek.



17. ábra A n-oktán átalakulása Mo₂C (A) és 5% Mo₂C/Al₂O₃ (B) katalizátoron, különböző hőmérsékleteken.

7.1.3. Átalakulás Mo₂C/SiO₂-on

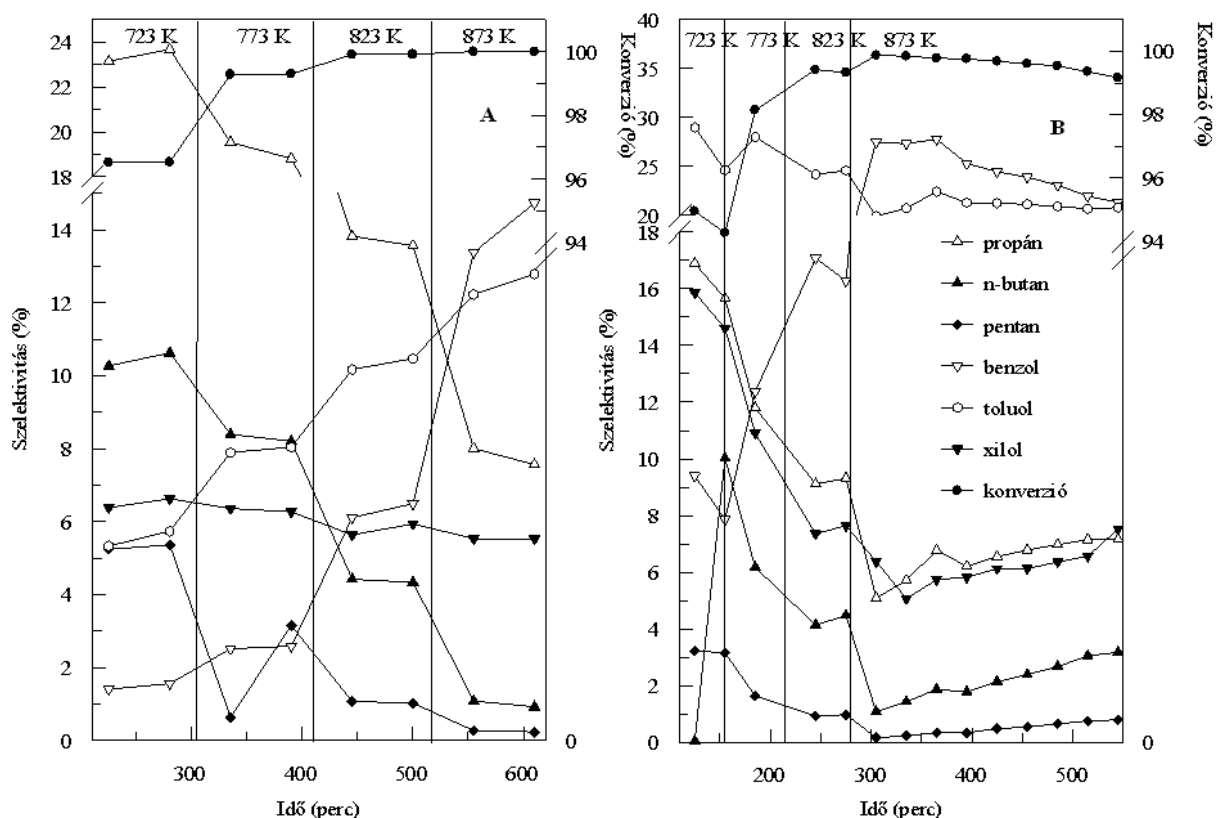
Valamennyire eltérő viselkedést tapasztaltunk, amikor a Mo₂C-ot a SiO₂ hordozóra vittük fel. A 2% Mo₂C/SiO₂ mintán a konverzió hasonlóan magas volt, mint az Al₂O₃-hordozós mintán, de a termék összetétele nagymértékben különbözött. 673-773 K-ig a fő termékek a propén, a butének és az etán voltak. Az oktének és aromás vegyületek szelektivitása alig érte el a néhány százalékot. 873 K-en az aromás vegyületek együttes szelektivitása nagymértékben növekedett a krakkolódási termékek rovására. Ezen a hőmérsékleten az aromások szelektivitása elérte 38-40%-ot. A fő aromás termék a benzol volt. A Mo₂C mennyiségének növelése lerontotta a Mo₂C/SiO₂ katalizátor hatását, főleg 873 K-en, és a termékösszetétel is megváltozott. A különböző Mo₂C tartalom hatását a **18. ábrán** mutatjuk be. Megjegyezzük, hogy a tiszta SiO₂ nem katalizálta az oktán átalakulását. 873 K-en a konverzió mindössze 1,4 % volt és aromás vegyület nem keletkezett.



18. ábra A Mo₂C mennyiségének hatása SiO₂-on, a n-oktán átalakulására 773 K (A) és 873 K (B) hőmérsékleten

7.1.4. Átalakulás ZSM-5 és Mo₂C/ ZSM-5-ön

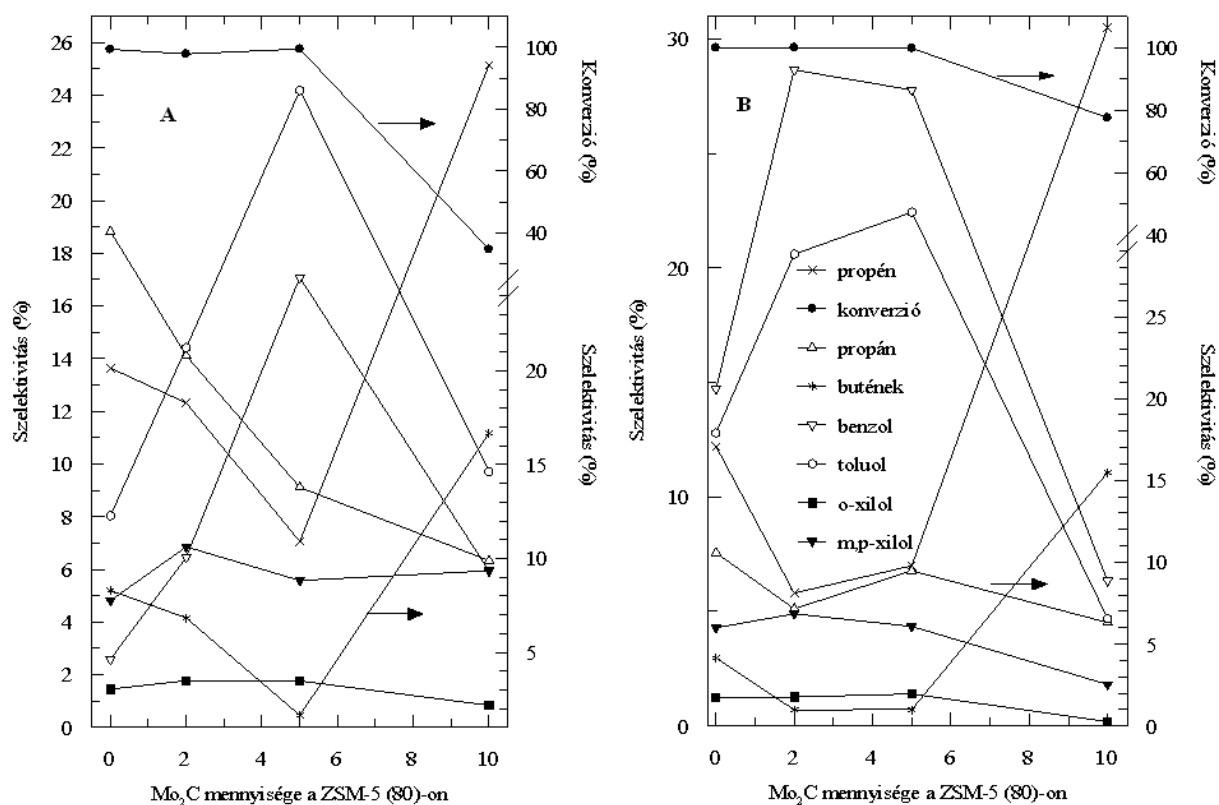
Kedvezőbb eredményeket észleltünk, amikor a Mo₂C-ot zeolittal kombináltuk. Olyan ZSM-5 mintákat választottunk, amelyeknek a SiO₂/Al₂O₃ aránya 80 és 280 volt. A korábbi tanulmányokkal összhangban [34-37], a tiszta ZSM-5 is aktív az oktán átalakulásában. Egészen alacsony hőmérsékleten, 523 K-en, különböző C₁-C₄ krakktermékek keletkeztek. A ZSM-5 (80) mintán az aromások (benzol, toluol és xilol) mérhető mennyiségben 623 K feletti hőmérsékleten jelentek meg, ahol az oktán konverziója 86% volt. A hőmérséklet növelése kedvezett a benzol és toluol képződésének. A xilolok, elsősorban m- és p-xilol, nagyon kis mértékben keletkeztek. 873 K-en az aromás vegyületek szelektivitása elérte a 30-33%-ot. Néhány fontos eredmény a **19.A ábrán** látható. Megjegyezzük, hogy okténeket és etilbenzolt csak nyomokban találtunk.



19. ábra A n-oktán átalakulása (A) ZSM-5 (80) és (B) 5% Mo₂C/ZSM-5 (80) katalizátoron, különböző hőmérsékleteken.

A ZSM-5 (280) kisebb aktivitást és aromatizáló képességet mutatott az előző zeolithoz viszonyítva. Az aromás szelektivitás 873 K-en ZSM-5 (280)-on 15% körüli volt. Okténeket egyetlen hőmérsékleten sem észleltünk. Néhány jellemző adatot az **11. táblázat** tartalmaz.

Mivel a tiszta ZSM-5 hatékonyan alakította át az oktánt, a Mo₂C hozzáadása főleg a termék összetételét befolyásolta. Mo₂C hozzáadása ZSM-5 (80)-hoz kedvezett a toluol és benzol képződésének, főleg magas hőmérsékleten, de hasonlóan a tiszta ZSM-5 mintához, nem észleltünk az etilbenzol és az oktének képződését (**19.B. ábra**). Nagyobb mennyiségű Mo₂C hozzáadása nem volt kedvező az aromás vegyületek képződésére (**20. ábra**). Mo₂C hozzáadása ZSM-5 (280) zeolithoz fokozta annak aromatizáló hatását. (**11. táblázat**).



20. ábra A Mo₂C mennyiségének hatása a n-oktán átalakulására ZSM-5 (80) katalizátoron: 773 K (A) és 873 K (B) hőmérsékleten.

11. táblázat

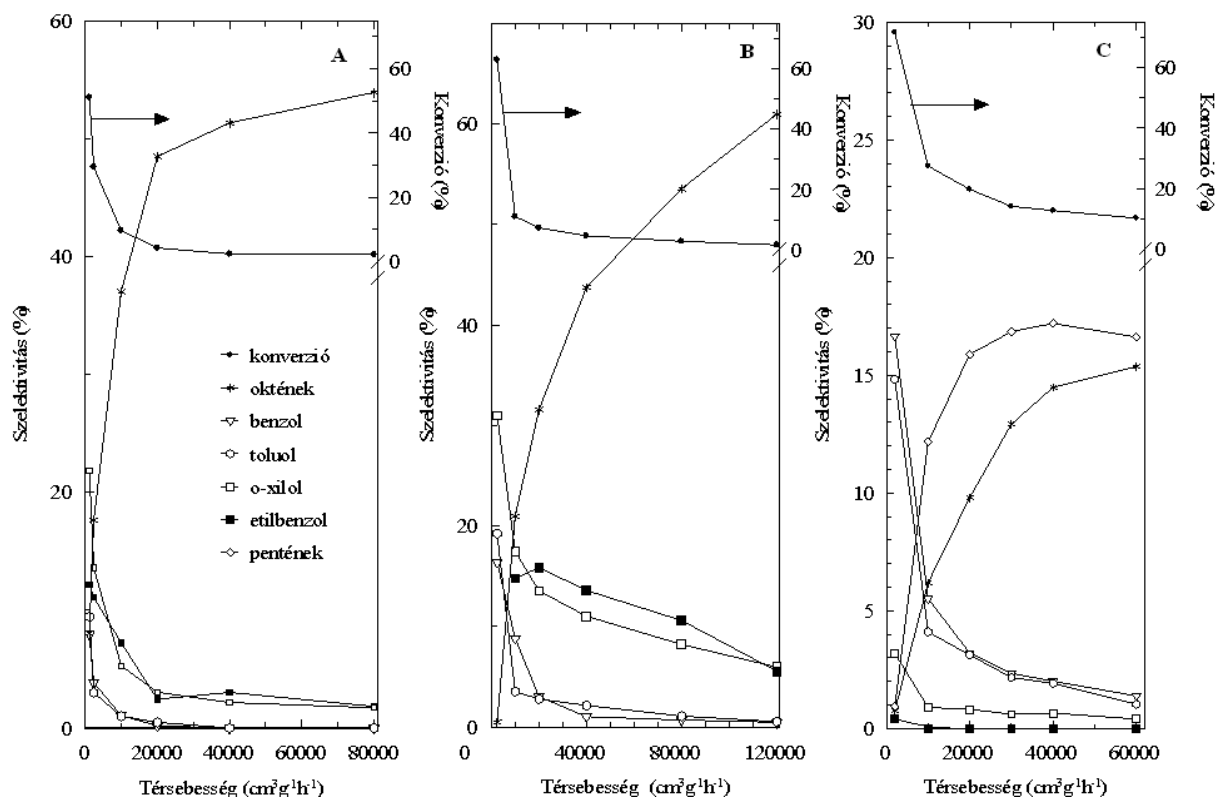
Az oktán átalakulásának jellemző adatai néhány katalizátoron

T (K)	Katalizátor	Konverzió (%)	Szelektivitás (%)											aromás	
			metán	etilén	propán	propén	butének	oktének	benzol	toluol	etilbenzol	m-,p-xilol	o-xilol	Σaromás hozam (%)	
773	Mo ₂ C *	11,5	0,4	0,4	0,3	7,7	12,8	27,0	1,4	13,2	9,1	2,6	7,9	34,2	3,9
873	Mo ₂ C *	33,2	3,2	8,2	1,5	9,4	9,5	15,6	2,4	5,0	5,0	1,5	9,3	23,2	7,7
773	5% Mo ₂ C/Al ₂ O ₃	23,2	2,2	0,0	0,1	1,5	0,3	1,1	4,2	8,2	21,5	16,0	42,3	92,2	21,4
873	5% Mo ₂ C/Al ₂ O ₃	71,2	6,2	4,0	0,6	3,2	2,1	0,5	14,2	16,3	8,2	18,1	21,5	78,3	55,7
873	2% Mo ₂ C/SiO ₂	82,7	9,9	12,8	3,8	13,5	8,2	0,5	15,3	13,8	0,5	7,4	3,3	40,2	33,3
873	5% Mo ₂ C/SiO ₂	75,5	9,9	10,5	4,2	13,0	7,3	10,7	10,1	1,5	4,8	4,9	9,3	30,6	23,1
873	10% Mo ₂ C/SiO ₂	58,0	7,8	9,6	3,2	14,6	10,9	5,4	6,8	8,5	2,0	8,2	9,0	34,6	20,0
773	H/ZSM-5 (80)	99,3	2,1	14,9	18,8	13,6	8,3	0,1	2,6	8,0	0,3	4,5	1,5	16,9	16,8
873	H/ZSM-5 (80)	100,0	7,9	23,3	7,6	12,2	5,0	0,0	14,7	12,8	0,0	4,3	1,2	33,0	33,0
773	2% Mo ₂ C/ZSM-5 (80)	97,8	2,2	10,5	14,1	12,3	6,8	0,0	6,4	14,4	0,7	6,1	1,8	29,4	28,8
873	2% Mo ₂ C/ZSM-5 (80)	100,0	9,7	13,7	5,1	5,8	1,1	0,0	28,7	20,6	0,0	4,9	1,3	55,5	55,5
773	5% Mo ₂ C/ZSM-5 (80)	98,1	2,8	5,9	11,8	6,4	1,8	0,0	12,3	28,0	0,0	8,4	2,6	51,3	50,3
873	5% Mo ₂ C/ZSM-5 (80)	100,0	8,5	13,2	5,7	6,2	0,8	0,0	27,3	20,7	0,0	3,6	1,4	53,1	53,1
773	10% Mo ₂ C/ZSM-5 (80)	34,8	0,8	6,4	6,3	25,2	16,7	0,0	5,9	9,7	0,0	6,0	0,8	22,4	7,8
873	10% Mo ₂ C/ZSM-5 (80)	76,6	3,6	15,9	4,5	30,5	15,5	0,0	6,3	4,7	0,0	1,8	0,2	13,0	10,0
773	H/ZSM-5 (280)	80,1	1,0	12,7	12,7	26,2	13,0	0,0	1,0	3,1	0,2	1,9	0,6	6,8	5,4
873	H/ZSM-5 (280)	98,6	3,9	22,9	9,0	27,1	7,2	0,0	4,9	6,7	0,0	2,6	0,8	15,0	14,8
773	2% Mo ₂ C/ZSM-5 (280)	82,6	1,2	12,5	12,2	24,5	12,2	0,0	1,6	5,3	0,3	3,0	1,0	11,2	9,3
873	2% Mo ₂ C/ZSM-5 (280)	99,4	4,3	20,2	8,9	22,8	4,6	0,0	9,1	10,5	0,0	3,8	1,1	24,4	24,3

*A katalizátor in situ készült

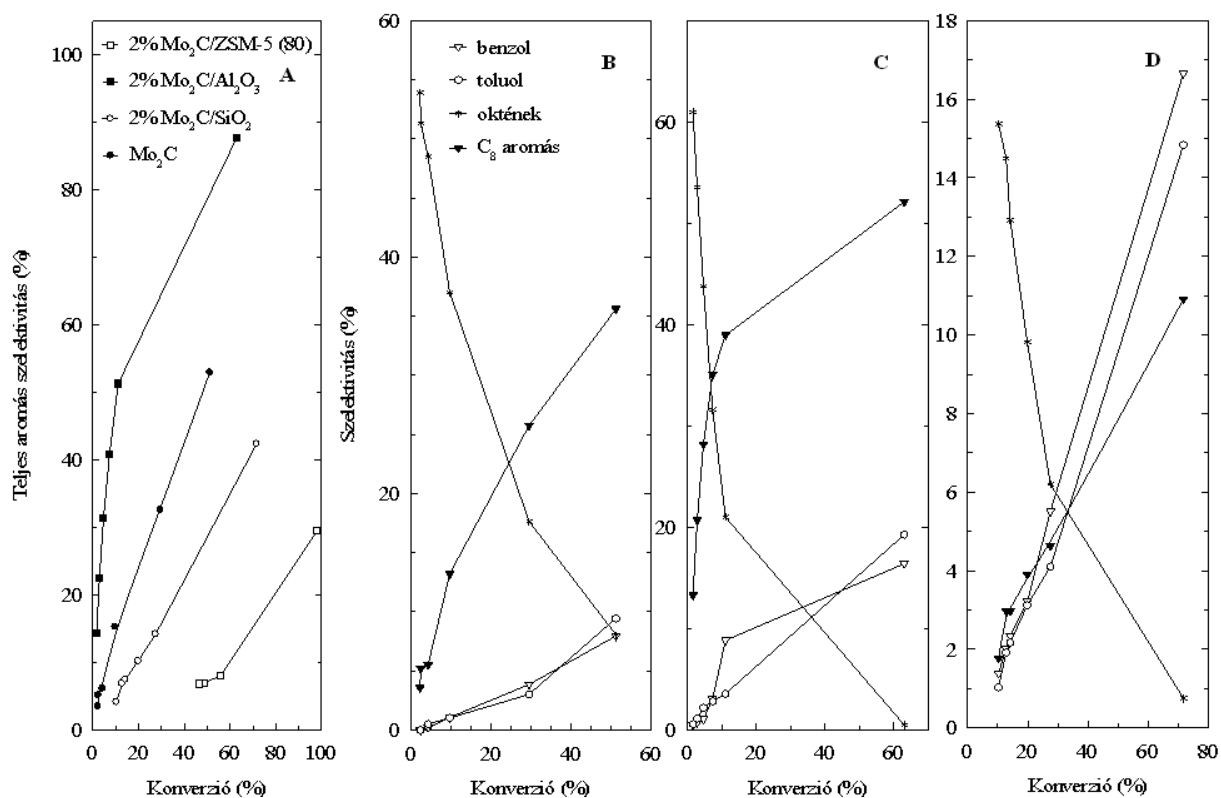
7.1.5. Térsebesség hatása

A térsebesség hatásának vizsgálatából megállapítottuk, hogy a konverzió és az aromás vegyületek szelektivitása csökkent, míg az oktének, a propén és más krakk termékek szelektivitása növekedett a térsebesség növelésével. Az adatokat az **21. ábrán** mutatjuk be.



21. ábra Térsebesség hatása a n-oktán átalakulására 873 K-en: Mo₂C (A), 5% Mo₂C/Al₂O₃ (B) 5% Mo₂C/SiO₂ (C) katalizátorokon.

A **21.A ábra** bemutatja az aromás vegyületek együttes szelektivitását a konverzió függvényében, amit a térsebesség változtatásával mértünk állandó hőmérsékleten. Az összes megvizsgált katalizátorra igaz, hogy a szelektivitások növekednek a konverzió növelésével és Mo₂C/Al₂O₃ katalizátor jelenlétében legnagyobb a szelektivitás egy adott konverziónál. Amikor az egyes termékek szelektivitásait ábrázoljuk a konverzió függvényben (**22.B-22.D ábrák**) látható, hogy kis konverzióknál a Mo₂C/ZSM-5 kivételével az összes katalizátoron az oktének szelektivitása a legnagyobb. Nagyobb konverzióknál az oktének gyorsan tovább reagálnak különböző másodlagos reakciókban.



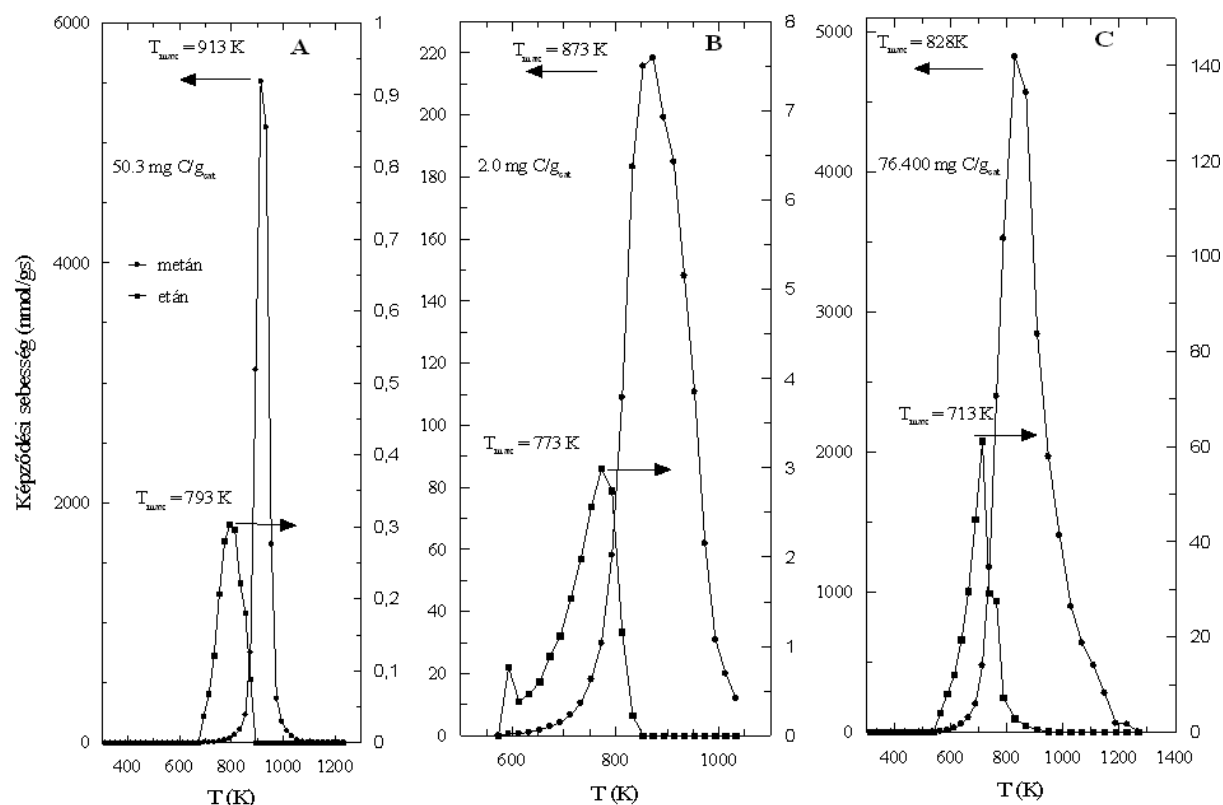
22. ábra Aromás vegyületek együttes szelektivitása a n-oktán konverzió függvényében különböző katalizátorokon (A). Termékek szelektivitása a n-oktán konverzió függvényében Mo₂C (B), 5% Mo₂C/Al₂O₃ (C) és 5% Mo₂C/SiO₂ (D) katalizátoron. A hőmérséklet 873 K, kivéve a 2% Mo₂C/ZSM-5 (80) esetében ahol a hőmérséklet 773 K volt.

Adatokat 0 % konverzióra extrapolálva megállapítottuk hogy az oktán dehidrogénezése az elsődleges folyamat és az összes többi termék másodlagos reakciók eredménye.

7.1.6. TPR mérések a használt katalizátorokon

A használt katalizátorokon hőmérséklet programozott reakciót (TPR) hajtottunk végre hidrogénnel, annak érdekében, hogy meghatározzuk a reakció során lerakódott szén reaktivitását és mennyiségét. A mintákat előkezeltük a vizsgált gáz eleggyel 823 K-en 120 percig, ezt követően lehűtöttük őket argonáramban. Tiszta és előkezeletlen Mo₂C esetében meghatároztuk a nem karbidos szenet (0.11mg C/g katalizátor). A metán képződése 600 K-en kezdődött és 798 K-en érte el a maximumot. Ugyanazon a mintán megismételtük a kísérletet, és 0.003 mg C/g katalizátort további szénlerakódást határoztunk meg. Hasonló mérést végeztünk Mo₂C-on 12 órás n-oktán reakció után. A lerakódott szén hidrogénezése 700 K-en kezdődött, etánt és metánt eredményezve. Az etán képződésének maximuma 793 K, a metáné 913 K volt (**23.A ábra**). A lerakódott szén mennyiség 50,3 mg C/g katalizátor. Mo₂C/ ZSM-5 (80) katalizátoron a kísérletet elvégeztük 2 és 12 óra oktán reakció után is. Az első esetben a

metán képződésének maximuma 873 K és a lerakódott szén mennyisége 2,0 mg C/g katalizátor volt. 12 óra reakció után a metán csúcs maximuma 828 K-en jelentkezett, és a lerakódott szén mennyisége pedig 76,4 mg C/g katalizátor volt (23.C. ábra).

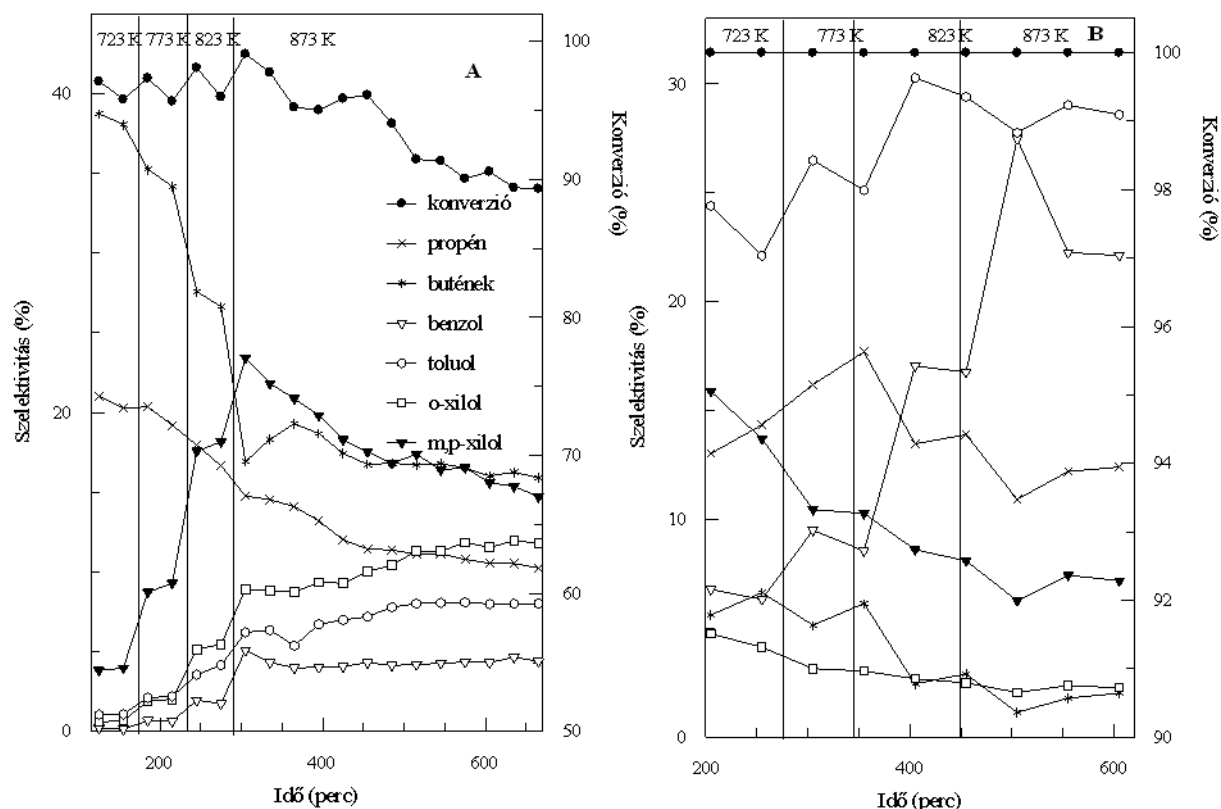


23. ábra A n-oktán reakciója során lerakódott szén mennyiségének meghatározása TPR módszerrel: Mo₂C katalizátoron 873 K hőmérsékleten 720 perc reakció után (A), 5% Mo₂C/ZSM-5 (80) katalizátoron 120 perc reakció után (B), és 5% Mo₂C/ZSM-5 (80) katalizátoron 720 perc reakció után (C).

7.2. Az 1-oktén átalakulása

A fenti eredmények megmutatták, hogy a tiszta Mo₂C-on nagy mennyiségben keletkeznek különböző oktén izomerek, míg a Mo₂C/ZSM-5-nél ezek teljesen hiányoznak. Annak érdekében, hogy jobban megismerjük ezt a jelenséget néhány katalizátoron megvizsgáltuk a 1-oktén átalakulását. Várakozásainkkal összhangban az oktén sokkal reaktívabb mint az oktán az összes megvizsgált mintán. A tiszta Mo₂C-on a fő reakcióút az izomerizáció. Összehasonlítva az etilbenzol és a xilol keletkezési sebességeket megállapítottuk, hogy okténból ezek a termékek kétszer nagyobb mennyiségben keletkeztek,

mint az oktánból. Az Al_2O_3 és SiO_2 hordozóra felvitt Mo_2C katalizátorokon az oktén konverziója nagyon magas volt, már alacsony hőmérsékleten is, így például 623 K-en elérte a 80-90%-ot. A 2% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron, az aromás vegyületek közül m- és p-xilol keletkezett a legnagyobb mennyiségben, ezt követték o-xilol, toluol és benzol (24.A ábra).



24. ábra Az 1-oktén átalakulása 2% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (A), és 2% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ (B) (80) katalizátoron, különböző hőmérsékleteken.

Megnövekedett konverzió és aromás szelektivitásokat mértünk a ZSM-5 alapú mintákon (24.B ábra). A fő termékek benzol és toluol voltak, a Mo_2C hozzáadása a ZSM-5 (80) katalizátorra 673K-873 K hőmérséklet tartományban megduplázta a fenti aromás termékek szelektivitását. Az 1-oktén átalakulására jellemző adatokat a 12. táblázatban gyűjtöttük össze.

12. táblázat

Az oktén átalakulásának jellemző adatai néhány katalizátoron

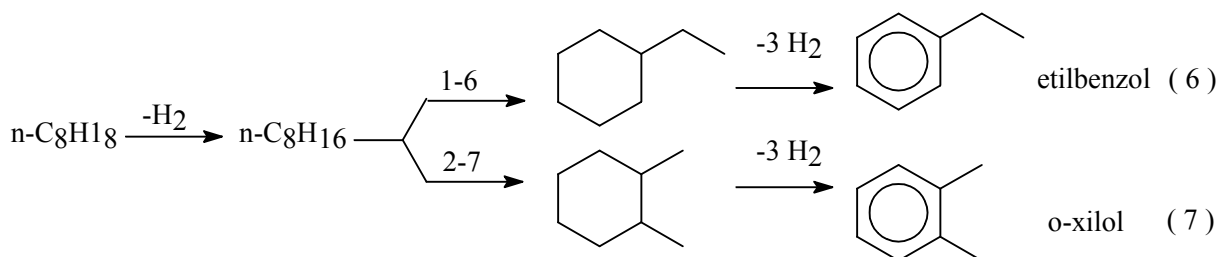
T (K)	Katalizátor	Konverzió %	Szelektivitás (%)										aromás	
			etilén	propén	butének	pentének	hexán	benzol	toluol	etilbenzol	m-,p-xilol	o-xilol	Σaromás	hozam (%)
673	2% Mo ₂ C/SiO ₂	96,3	0,1	20,4	41,0	7,1	26,2	0,0	0,4	0,0	0,3	0,0	0,8	0,7
773	2% Mo ₂ C/SiO ₂	96,8	0,7	21,1	40,4	8,4	25,2	0,1	0,9	0,2	0,7	0,1	2,0	2,0
873	2% Mo ₂ C/SiO ₂	98,1	12,2	20,4	20,7	2,8	8,3	6,4	7,7	2,5	7,0	4,0	27,6	27,1
673	2% Mo ₂ C/Al ₂ O ₃	94,2	0,2	19,9	38,7	15,5	16,6	0,0	1,0	0,0	1,7	0,2	2,9	2,8
773	2% Mo ₂ C/Al ₂ O ₃	95,7	0,8	19,2	34,2	13,9	13,7	0,6	2,2	2,0	10,0	2,0	16,9	16,2
873	2% Mo ₂ C/Al ₂ O ₃	97,8	5,5	14,5	18,3	4,1	7,2	4,2	6,1	4,3	20,8	8,5	43,9	42,9
673	H/ZSM-5 (80)	100,0	6,5	14,3	10,7	3,4	3,6	1,8	8,6	1,1	7,6	2,2	21,3	21,3
773	H/ZSM-5 (80)	100,0	20,9	26,4	10,4	2,0	0,4	3,2	10,1	0,3	5,8	1,7	21,1	21,1
873	H/ZSM-5 (80)	100,0	26,9	18,8	3,3	0,3	0,1	15,1	16,3	0,3	4,6	1,5	37,8	37,8
673	2% Mo ₂ C/ZSM-5 (80)	100,0	5,5	10,9	7,4	2,2	1,2	3,3	16,6	0,0	15,6	4,3	39,8	39,8
773	2% Mo ₂ C/ZSM-5 (80)	100,0	15,1	17,7	6,1	1,0	0,3	8,6	25,1	0,0	10,3	3,0	47,0	47,0
873	2% Mo ₂ C/ZSM-5 (80)	100,0	16,6	12,2	1,8	0,2	0,2	22,3	29,0	0,0	7,4	2,4	61,1	61,1

7.3. Az eredmények értékelése

7.3.1. A n-oktán reakciója tiszta Mo₂C katalizátoron

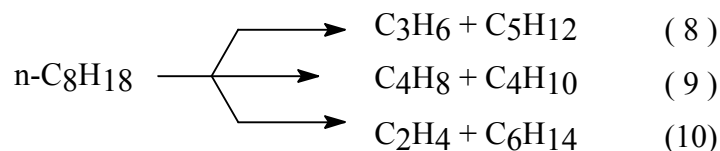
A hosszabb szénláncú alkánok reformálására, valamint az oktán aromatiszációjára különböző reakciómechanizmusok jelentek meg az irodalomban, attól függően, hogy a katalizátor mono, vagy bifunkciós [79, 101-103], amelyek oktán aromatiszációjára is vonatkoznak. Monofunkciós katalizátorok esetében két, azonos termékekhez vezető reakciómechanizmust javasolnak. Az egyik javasolt mechanizmus szerint első lépés az oktán dehidrogénezése okténné, amit 1-6 (6) vagy 2-7 (7) gyűrűzárási lépés követ. A következő lépés a gyűrűs köztitermék dehidrogénezése, ami etilbenzolt és o-xilolt eredményez. A másik mechanizmus szerint lépcsőzetes dehidrogénezés történik, amely folyamat eredményeként mono, di és trién keletkezik. Ezt a lépést terminális gyűrűzáras követi, ami azonos terméket eredményez, mint az első mechanizmus.

Bifunkciós katalizátorok (általában hordozott fémkatalizátor) esetében a fém és a hordozó tulajdonságai fontos szerepet játszanak az oktán reformálásában. E szerint az oktán dehidrogénezése a fémen megy végbe, amit gyűrűzáras követ a hordozó savas centrumain. Mellékreakcióként az izomerizáció és a krakkolás jelenik meg, mert a savas helyek által katalizált reakciók általában gyorsabbak, mint a dehidrogénezési folyamat. Ez nagyszámú termékhez vezet, amelyek aránya nagyon érzékeny az aktív helyek minőségére és arányára. Összhangban azzal a ténnyel, hogy a tiszta Mo₂C katalizálja a n-hexán és n-heptán aromatiszációját [104,105], és nem rendelkezik savas centrumokkal, az oktán aromatiszációja is végbemegy ezen a katalizátoron. Az elért szelektivitások 36-28%-osak voltak 20-31%-os konverzió mellett. A fentiek alapján a n-oktán Mo₂C-on lejátszódó aromatiszációjára a monofunkciós reakció út a valószínű [79], és a következő reakciókkal számolhatunk:



A toluol és a benzol a C₈ aromás vegyületek másodlagos hidrogenolízisben keletkezhetnek, ahogyan azt a Resasco és munkatársai megállapították [92].

Mellékreakcióként az oktán krakkolása jelenik meg (8-10 reakciók).



Mivel az oktán átalakulása során jelentős mennyiségű hidrogén képződik, nem zárhatjuk ki azt a lehetőséget, hogy a krakktermékek keletkezését a hidrogenolízis okozza. Mo₂C katalizátoron, érdekes módon, a keletkezett oktének jelentős hányada nem alakul tovább, ami arra enged következtetni, hogy a gyűrűzárás és a krakkolás lassú folyamatok ezen a katalizátoron. Ezt a megállapítást az is alátámasztja, hogy az 1-oktén reakciójában nem volt nagy eltérés az oktán reakciójához képest (**12. táblázat**). Nyilvánvaló ok a savas centrumok hiánya ezen a katalizátoron, amelyeknek nagy szerepe van az aromatizáció további lépéseiben [97, 105]. Magas hőmérsékleten a tiszta Mo₂C gyorsan elveszíti az aktivitását, amit nagy valószínűséggel szénlerakódás okoz. A TPR mérések megmutatták hogy a lerakódott szén reaktivitása kicsi, mivel csak magasabb hőmérsékleten reagált mint a karbidizálás során képződött szén.

7.3.2. A hordozott Mo₂C katalizátorok hatása

Amikor a Mo₂C-ot nagy fajlagos felületű Al₂O₃-ra vittük rá, az oktán konverziója nagymértékben nőtt. Ezzel párhuzamosan nagymértékben nőtt az etilbenzol és o-xilol szelektivitása is, a legnagyobb mértékben 773 K-en. Kis mennyiségben más aromás vegyületek is keletkeztek. A teljes aromás szelektivitás elérte a 92 %-ot. Ezek az adatok arra engednek következtetni, hogy ezen a katalizátoron a fő folyamatot az 1. és a 2. reakció írják le. A termékösszetétel összhangban van azzal a megállapítással, hogy a Mo₂C hozzáadása csökkenti az Al₂O₃ Lewis savas centrumainak számát [105]. Piridin adszorpciós FTIR vizsgálattal nem tudtunk Brönsted savas centrumokat kimutatni az Al₂O₃-on és a Mo₂C/Al₂O₃-on. A Brönsted savas centrumok hiányának következménye, hogy a C₈ vegyületek hidrogenolízise visszaszorult és magas etilbenzol és o-xilol szelektivitás volt elérhető. Érdekes, hogy oktének csak nagyon kis mennyiségben keletkeztek. A Mo₂C/SiO₂

katalizátoron a konverzió nagyobb, az aromás vegyületek szelektivitása kisebb volt, mint a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on. Ezen a katalizátoron elsősorban a krakkolási reakciók játszódnak le, a SiO_2 Lewis savas centrumain. Ebben az esetben feltételezhetjük a bifunkciós mechanizmust. 1-oktén reakciójának vizsgálatai igazolták, hogy ezek a katalizátorok képesek katalizálni az oktének aromatizációját 773 K fölött. Az oktének krakkolása magas hőmérsékleten nagyon gyors, ami megakadályozza, hogy nagy aromás szelektivitásokat érjünk el.

A savas centrumok jelentősége tisztán látszik a Brönsted savas centrumokat is tartalmazó ZSM-5 katalizátorokon nyert eredményekből. A kisebb szénatomszámú szénhidrogének analógiájára [57] feltételezzük, hogy az átalakulás első lépése a karbénium-ion keletkezése, amit dehidrogénezés és krakkolás, valamint az olefinek dehidrociklizációja követ. Az oktán konverziója 80-90 %-os volt már 773 K-en és többnyire kisebb szénatomszámú alkánokat és alkéneket eredményezett. A fentiekén kívül benzol és toluol is keletkezett. A fenti eredményekből arra következtethetünk, hogy a C_8 aromás vegyületek hidrogenolízise nagyon gyors a ZSM-5 savas centrumain. A Mo_2C hozzáadása a ZSM-5-höz nagymértékben megnövelte az aromás vegyületek szelektivitását: ez az érték elérte 51-55%-ot 97-100%-os konverzió mellett. Megjegyezzük, hogy a Mo_2C a ZSM-5 külső felületén helyezkedik el [30]. A Mo_2C -nak kettős szerepe van: elősegíti az oktán dehidrogénezését és a C_8 gyűrűs vegyületek kialakítását, valamint csökkenti a ZSM-5 Brönsted savas centrumainak számát, ami kisebb mértékű krakkolódást eredményez. Ennek következménye az is, hogy a C_8 aromás vegyületek hidrogenolízise, és toluollá illetve benzollá alakulása kerül előtérbe. Ezen felül a krakktermékek aromatizálása is hozzájárulhat a benzol és toluol képződéséhez.

A ZSM-5 alapú katalizátorokon az oktének teljesen hiányoztak a termékek közül 673 K fölötti hőmérsékleteken, ami arra utal, hogy az oktén nagyon gyorsan tovább alakul. 10% Mo_2C hozzáadása a katalizátor deaktiválásához vezetett, valószínűleg a savas centrumok megszüntetése és a zeolit pórusok blokkolása miatt. Magas hőmérsékletű mérések során jelentős mennyiségű szénlerakódást észleltünk. TPR mérések szerint a lerakódott szén kis aktivitást mutatott hidrogénnel szemben. Feltételezzük, hogy a Mo_2C a zeolit külső felületén helyezkedik el, míg a szén a pórusok belsejébe diffundál vagy ott keletkezik.

7.4. Következtetések

- (i) A tiszta Mo_2C aktívnak bizonyult a n-oktán dehidrogénezési reakciójában. A termékek között oktén izomereket és magasabb hőmérsékleten (723-873 K) aromás szénhidrogéneket találtunk. A fő aromás termék az o-xilol. Ezen felül etil-benzol, toluol és benzol is képződött. 873 K-en 23,2%-os aromás szelektivitást mértünk, 33%-os konverzió mellett. Megállapítottuk, hogy a reakció monofunkciós mechanizmus szerint játszódik le.
- (ii) A Mo_2C katalitikus hatása jelentősen növekedett azokban az esetekben, amikor különböző hordozókra (Al_2O_3 , SiO_2 és ZSM-5) vittük fel. Azt találtuk, hogy termékeloszlás jelentősen függ a hordozó minőségétől. A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on a C_8 aromások a fő termékek, míg a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ -on és a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ -ön ezen termékek hidrogenolízissel tovább alakulnak, benzol valamint toluol képződik belőlük. A vizsgált katalizátorok közül a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ bizonyult a leghatásosabbnak, melynek használatával 50-55%-os aromás hozamot tudtunk elérni. Ezen a katalizátoron a reakció bifunkciós mechanizmus szerint játszódik le.
- (iii) Az összes vizsgált katalizátor, hatásosnak bizonyult az 1-oktén gyűrűzárásában és aromatizálásában, amely bizonyítottan az oktán aromatizációs reakciójának elsődleges közterméke.

8. Összefoglalás

A n-bután reakcióját tanulmányoztuk Mo₂C-al dotált ZSM-5-ön és SiO₂-n. Különös figyelmet szenteltünk a ZSM-5 összetételének és az alkalmazott Mo₂C mennyiségének reakciókra gyakorolt hatására. A tiszta ZSM-5 800 K fölött tiszta állapotban is katalizálja a reakciót. A hőmérséklet és a zeolit összetétele nagymértékben befolyásolta a konverziót és a termék összetételt. A ZSM-5, amelyben a SiO₂/Al₂O₃ arány 30 a konverzió 90% körüli volt 823 K-en, ez 24 %-ra csökkent a 280 arányú mintán. A fő reakció a n-bután krakkolása. Mo₂C hozzáadása jelentősen megváltoztatta a ZSM-5 katalitikus hatását: a dehidrogénezés és az aromatizáció került előtérbe. A szelektivitások extrapolálásából a 0% konverzióra, megállapítottuk, hogy a Mo₂C tartalmú és tiszta ZSM-5 katalizátoron, a metán, a propilén, a hidrogén és a butének az elsődleges termékek. Az aromás vegyületek másodlagos reakciók során keletkeznek, többnyire a butének oligomerizációs és dehidrociklizációs folyamatokban. A Mo₂C aktiváló hatása a legjobban a teljesen inaktív SiO₂ hordozón a legszembetűnőbb. A fő reakció Mo₂C/SiO₂ katalizátoron a dehidrogénezés, aromás vegyületek, xilol, benzol, toluol is keletkeztek. Az 1-butén átalakulását a használt katalizátorokon a Mo₂C hozzáadása nem befolyásolta.

Az izobután reakcióját Mo₂C-al dotált ZSM-5-ön és SiO₂-n tanulmányoztuk. A tiszta ZSM-5 700 K fölött tiszta állapotban is katalizálja a reakciót. A konverziót és a termékösszetételt a hőmérséklet és a zeolit összetétele nagymértékben befolyásolta. Az alacsonyabb hőmérsékleteken a krakkolás és a dehidrogénezés volt a domináns reakció, míg a magasabb hőmérsékleten az aromatizáció lett a meghatározó átalakulás. A ZSM-5(30) esetében a konverzió 90% körüli érték volt 773 K-en, ez 4-5 %-ra csökkent a 280 arányú minta esetében. A konverzió csökkenésével párhuzamosan az aromás vegyületek szelektivitása 32%-ról 0,1%-ra csökkent. A Mo₂C hozzáadása jelentősen megváltoztatta a ZSM-5 katalitikus hatását: a dehidrogénezés és az aromatizáció került előtérbe. Dehidrogénezés eredményeként mind a négy butén izomer keletkezett, de minden esetben az izobutén keletkezett a legnagyobb mennyiségben. A szelektivitások 0 konverzióra történő extrapolálásából megállapítottuk, hogy az elsődleges termékek úgy a Mo₂C tartalmú mint a tiszta ZSM-5 katalizátoron a metán, a propilén, a hidrogén és a butének. Az aromás vegyületek másodlagos reakciók során keletkeznek, többnyire a butének oligomerizációs és dehidrociklizációs átalakulásai során. A Mo₂C aktiváló hatása a legjobban a teljesen inaktív SiO₂ hordozó esetében a szembetűnő. A fő reakció Mo₂C/SiO₂ katalizátoron a

dehidrogénezés, de aromás vegyületek, xilol és benzol is keletkezett, 5-16% szelektivitással, 4-12% konverzió mellett. Nagyobb szelektivitási értékeket 873 K hőmérsékleten észleltünk, a $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ karbidizálása során. Ez arra enged következtetni, hogy a Mo-O és a Mo-C felületi formák együttes jelenléte a legkedvezőbb az izobután aktiválására és aromatiszálására. Az izobután, ami az izobután dehidrogénezésének a terméke, nagyon könnyen aktiválható a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ katalizátoron. A magas hőmérséklet kedvez a xilol képződésének, míg alacsonyabb hőmérsékleten a $\text{C}_6\text{-C}_8$ szénhidrogének képződésének kedvezett. A Mo_2C promotáló hatása kisebb volt, mint az izobután esetében.

Megvizsgáltuk a n-oktán átalakulását a különböző Mo_2C tartalmú katalizátorokon. A tiszta Mo_2C -on, amelyet etán/hidrogén gáz eleggyel állítottunk elő, az oktán már 573 K-en kezd átalakulni, és 873 K-en eléri a 38%-os kezdeti konverziót. Alacsonyabb hőmérsékleteken 573-623 K között, a fő reakció a dehidrogénezés, amit némi krakkolódás kísér. Magasabb hőmérsékleten, 673-873 K között aromás vegyületek, (xilol, toluol, benzol és etilbenzol) is keletkeztek és együttes szelektivitásuk eléri a 58-30%-ot. A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron a termék összetétel ettől eltér. 773-823 K között a fő aromás termék az etilbenzol és o-xilol voltak, együttesen elérték a 62-51 %-os szelektivitást, 23-50%-os konverzió mellett. Ezzel ellentétben a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ katalizátoron, amely a jelen munkában a leghatékonyabb katalizátornak bizonyult, a toluol és a benzol voltak a fő aromás termékek. Ebből arra lehet következtetni, hogy a C_8 termékek hidrogenolízist szenvednek a ZSM-5 savas centrumain. Ez a katalizátor nagy stabilitást mutatott az oktán átalakítása során, a konverzió tíz óras reakció után is csak néhány százalékkal csökkent és az aromatiszáló képesség is szinte állandó maradt ennyi idő után. A n-oktán átalakulásának eredményeit mono- (a tiszta Mo_2C) és bifunkciós (a hordozott Mo_2C) mechanizmussal magyarázzuk.

9. Summary

The reaction pathways of n-butane have been investigated on Mo₂C deposited on ZSM-5 and SiO₂. Particular attention was paid to the effects of the composition of ZSM-5, to the influence of the Mo₂C loading, and to the nature of supports. ZSM-5 itself catalyzed the reaction of n-butane well above 800 K. Its efficiency sensitively depended on the composition of zeolite. Whereas the conversion of butane was ~90% on ZSM-5 with SiO₂/Al₂O₃=30 at 823 K, this value was only ~24% on the sample with SiO₂/Al₂O₃=280. The dominant reaction was the cracking of butane yielding several C₁-C₃ compounds. Deposition of Mo₂C markedly changed the catalytic performance of ZSM-5, and the dehydrogenation and the aromatization processes came into prominence. This is particularly true in the case of less effective ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃=280). From the extrapolation of selectivities to zero conversion we obtained that methane, ethane, ethylene, propylene, butene and hydrogen are the primary products on pure and Mo₂C-containing ZSM-5. Aromatics are formed in secondary process, in the oligomerization and aromatization of butenes. The favourable effect of Mo₂C is well exhibited in the case of SiO₂, which was practically inactive. For 2% Mo₂C/SiO₂ at 823 K the selectivity of aromatics was 16-17% at a butane conversion of 26%. On this sample the main reaction was the dehydrogenation process.

As the starting compound in the formation of aromatics is very likely butene, detailed measurements have been performed on its reaction on the previously studied catalysts. 1-butene exhibited a very high reactivity on pure ZSM-5 samples even at 723 K. The presence of 2% Mo₂C on the zeolites resulted only in a slight changes in the conversion and product selectivities. The possible mechanism of the reactions and the role of Mo₂C are discussed taking into account our surface science studies on the reaction of butyl species on Mo₂C/Mo(100) surface.

The reaction pathways of isobutane have been investigated on Mo₂C deposited on ZSM-5 and SiO₂. Particular attention was paid to the effects of the composition of ZSM-5 and to the influence of the Mo₂C loading. ZSM-5 itself catalysed the reaction of isobutane well above 700 K. The conversion and the product distribution sensitively depended on the temperature and the composition of zeolite. At lower temperature the cracking and the dehydrogenation reactions were the dominant process, while at higher temperatures the formation of aromatics (benzene, xylene and toluene) came into prominence. At 773 K the conversion of isobutane was more than ~90% on ZSM-5 with SiO₂/Al₂O₃=30, this value

decreased to 4-5% on the sample with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=280$. At the same time the selectivity of aromatics decreased from ~32 % to ~0.1 %. Deposition of Mo_2C markedly changed the catalytic performance of the ZSM-5 samples: the dehydrogenation and the aromatization processes became more dominant. In the dehydrogenation of isobutane, 1-butene, isobutene, trans-2-butene and cis-2-butene were produced. On all samples isobutene was produced with highest selectivities. From the extrapolation of selectivities to zero conversion we obtained that methane, propylene, butenes and hydrogen are the primary products on pure and Mo_2C -containing ZSM-5. Aromatics are generated in secondary processes, mainly in the oligomerization and aromatization of isobutenes. The promoting effect of Mo_2C is well exhibited in the case of SiO_2 , which is practically an inactive support. The main reaction of isobutane on $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ is its dehydrogenation. Aromatics, xylene and benzene, were also produced with 5-6 % selectivity at a conversion of 4-5 %. Higher values (16% selectivity for aromatics at a conversion level of 30%) were obtained at 873 K in the course of the reduction and carburization of $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ suggesting that the simultaneous presence of both the Mo-O and Mo-C species are the most favourable for the activation and aromatization of isobutane.

Isobutene, the primary product of the dehydrogenation of isobutane, is very reactive on pure and Mo_2C -containing ZSM-5. High temperature favoured the formation of xylene, while at lower temperature several C_6 - C_8 hydrocarbons were produced. The effect of Mo_2C was less than in the case of the reaction of isobutane.

The reaction pathways of n-octane were studied on various Mo_2C -containing catalysts. Pure Mo_2C prepared by $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ gas mixture exhibited relatively high activity. The decomposition of octane started at 573 K, and the conversion reached an initial value of ~38% at 873 K. At lower temperature, 573-623 K, the main process is the dehydrogenation with some cracking. At 673-873 K, however, aromatics, xylene, toluene, benzene and ethylbenzene also formed with 58-30 % selectivity. On $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ the product distribution was different. At 773-823 K the main aromatics were ethylbenzene and o-xylene, they formed with ~62-51 % selectivity at 23-50 % conversion.. In contrast, on $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5(80)}$, which was the most effective catalyst, toluene and benzene were the dominant aromatics. This suggests that the occurrence of the hydrogenolysis of C_8 aromatics on the acidic sites of ZSM-5. This catalyst exhibited a very stable activity: the conversion decreased only with few percent even after 10 hours, and the aromatizing capability also remained high. The results are interpreted by the monofunctional (pure Mo_2C) and bifunctional mechanism (supported Mo_2C) of the aromatization of n- octane.

10. Publikációs lista

Az értekezés alapját képező közlemények:

1. F. Solymosi, R. Németh, **A. Széchenyi**

Aromatization of n-butane over supported Mo₂C catalysts
Catal. Lett. 82 (2002) 213.

2. F. Solymosi, **A. Széchenyi**

Aromatization of n-butane and 1-butene over supported Mo₂C catalyst
J.Catal. 223 (2004) 221.

3. F. Solymosi, P. Tolmacsov, **A. Széchenyi**

Reactions of propane and n-butane on Re/ZSM catalyst
Stud. Surf. Sci. Catal. 147 (2004) 559.

4. F. Solymosi, **A. Széchenyi**

Aromatization of isobutane and isobutene over Mo₂C/ZSM-5 catalyst
Appl. Catal. A 278 (2004) 111.

5. **A. Széchenyi**, F. Solymosi

n-Octane aromatization on Mo₂C-containing catalysts
Appl. Catal. A 306 (2006) 149.

Az értekezés anyagához közvetlenül nem kapcsolódó közlemények:

6. M. Szekeres, **A. Széchenyi**, K. Stepan, T. Haraszti, I. Dékány

Layer-by-layer self-assembly preparation of layered double hydroxide/polyelectrolyte nanofilms monitored by surface plasmon resonance spectroscopy
Coll. Poly. Sci. 283 (2005) 937.

7. **A. Széchenyi**, R. Barthos, F. Solymosi.

Aromatization of ethanol on Mo₂C/ZSM catalysts
Catal. Lett. 110 (2006) 85.

8. R. Barthos, **A. Széchenyi**, F. Solymosi.

Decomposition and aromatization of ethanol on ZSM-based catalysts

J. Phys. Chem. B 110 (2006) 21816.

9. R. Barthos, **A. Széchenyi**, F. Solymosi.

The decomposition of ethanol over Mo₂C/carbon catalysts

Appl. Catal. A 327 (2007) 95.

10. **A. Széchenyi**, F. Solymosi

Production of hydrogen in the decomposition of ethanol and methanol over unsupported Mo₂C catalyst

J. Phys. Chem. C 111 (2007) 9509.

Az értekezés anyagának bemutatása előadások és poszterek formájában

1. F. Solymosi, **A. Széchenyi** and R. Németh

Aromatization of n-butane over supported Mo₂C catalysts

18th North American Catalysis Society Meeting

Cancun, Mexico, 2003. június 1-6.

2. F. Solymosi, P. Tolmacsov, **A. Széchenyi**

Reaction of propane and n-butane on Re/ZSM-5 catalyst

7th Natural Gas Conversion Symposium

Dalian, Kína, 2004. június 6-10.

3. **A. Széchenyi**, F. Solymosi

C₄ szénhidrogének átalakulása Mo₂C tartalmú hordozós katalizátorokon

Katalízis Munkabizottság és a Felületkémia és Nanoszerkezet Munkabizottság ülése

Szeged, 2005. május 19-20.

4. **A. Széchenyi**

Izobután és izobutén aromatizációja Mo₂/ZSM-5 katalizátoron

Matematikai és Természettudományi Kuratórium, Fiatal kutatók meghalgotása

Budapest, 2005. június 10.

5. F. Solymosi, **A. Széchenyi**: Aromatization of isooctane on Mo₂C catalysts
Catalytic Processing of Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals
Athens-Crete, Görögország 2006 május 15-19.

6. **A. Széchenyi**, F. Solymosi: Aromatization of n-octane on Mo₂C-containing catalysts
8th Pannonian International Symposium on Catalysis
Szeged, 2006, július 4-7.

11. Irodalomjegyzék

- [1] Gy. Olah, A. Molnár, Hydrocarbon Chemistry, A Wiley-Interscience publications, New York 1995.
- [2]. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu, J. Huang, Y. Xu, Catal. Lett. 21 (1993) 35.
- [3] Y. Xu, L. Wang, M. Xie, X. Gou, Catal. Lett. 30 (1995) 135.
- [4] F. Solymosi, A. Erdőhelyi, A. Szőke, Catal. Lett. 32 (1995) 43.
- [5] F. Solymosi, A. Szőke, J. Cserényi, Catal. Lett. 39 (1996) 157.
- [6] F. Solymosi, J. Cserényi, A. Szőke, T. Bánsági, A. Oszkó, J. Catal. 165 (1997) 150.
- [7] D.W. Wang, J.H. Lunsford, M.P. Rosynek, Topics in Catal. 3(4) (1996) 299.
- [8] J.H. Lunsford, M.P. Rosynek, D.W. Wang, Stud. Surf. Sci. Catal. 107 (1997) 257.
- [9] D.W. Wang, J.H. Lunsford, M.P. Rosynek, J. Catal. 169 (1997) 347.
- [10] F. Solymosi, A. Szőke, Appl. Catal. A166 (1998) 225.
- [11] F. Solymosi, R. Németh, Catal. Lett., 62 (1999) 197.
- [12] F. Solymosi, A. Szőke, Stud. Surf. Sci. Catal. 119 (1998) 355.
- [13] F. Solymosi, R. Németh, L. Óvári, L. Egri, J. Catal. 195 (2000) 316.
- [14] A. Erdőhelyi, F. Maté, F. Solymosi, J.Catal. 135 (1992) 563.
- [15] A. Erdőhelyi, F. Maté, F. Solymosi, Catal.Lett. 8 (1991) 229.
- [16] A. Erdőhelyi, J. Cserényi, F. Solymosi, Catalytic Selective Oxidation, ACS Symp.Ser.Div.Petr.Chem., Szerkeztők: S. T. Oyama, J. W. Hightower 37 (1992) 368.
- [17] A. Erdőhelyi, K. Fodor, F. Solymosi, J. Catal. 166 (1997) 244.
- [18] K. S. Sheshadri, L. Petrakis, J. Catal. 30 (1973)195.
- [19] F. E. Massoth. J. Catal. 30 (1973) 204.
- [20] A. Brenner, R. L. Burwell, J. Catal. 52 (1978) 353.
- [21] R. G. Bowman, R. L. Burwell, J. Catal 63 (1980) 463.
- [22] R. Nakamura, D. Pioch, R. G. Bowman, R. L. Burwell, J. Catal. 93 (1985) 388.
- [23] R. Nakamura, R. L. Burwell, J. Catal. 93 (1985) 399.
- [24] R. L. Burwell, J. Catal. 113 (1988) 567.
- [25] J-S. Chung, J. P. Zhang, R. L. Burwell, J. Catal. 116 (1989) 506.
- [26] J-S. Chung, R. L. Burwell, J. Catal. 116 (1989) 519.
- [27] J. S. Lee, M. Boudart, Appl. Catal. 19 (1985) 207.
- [28] J. S. Lee, L. Volpe, F. H. Ribiero, M. Boudart, J. Catal. 112 (1988) 44.
- [29] J. S. Lee, S. Locatelli, S. T. Oyama, M. Boudart, J. Catal 125 (1990) 157.

-
- [30] R.W. Borry III, E.C. Lu, K. Young-ho, E. Iglesia, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 119 (1998) 403.
- [31] J-Z. Zhang, M.A. Long, R.F. Howe, *Catal. Today* 44 (1998) 293.
- [32] L.S. Liu, L. Wang, R. Ohnishi, M.J. Ichikawa, *J. Catal.* 181 (1999) 175.
- [33] S.B. Derouane-Abd Hamid, J.R. Anderson, I. Schmidt, C. Bouchy, C.J.H. Jacobsen, E.G. Derouane, *Catal. Today* 63 (2000) 461.
- [34] Y-Y. Shu, D. Ma, L-L. Su, L-Y. Xu, Y-D. Xu, X-H. Bao, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 136 (2001) 27.
- [35] R. Ohnishi, L. Xu, K. Issoh, M. Ichikawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 136 (2001) 393.
- [36] A.J. Brungs, A.P.E. York, J.B. Claridge, C. Márquez-Alvarez, M.L.H. Green, *Catal. Lett.* 70 (2000) 117.
- [37] A. Hanif, T. Xiao, A.P.E. York, J. Sloan, M.L.H. Green, *Chem.Mater.* 14 (2002) 1009.
- [38] T Xiao, H. Wang, J. Da, K. S. Coleman, M.L.H. Green, *J. Catal.* 211 (2002) 183.
- [39] T. Xiao, A.P.E. York, V. C. Williams, H. Al-Megeren, A. Hanif, M.L.H. Green , *Chem.Mater.* 12 (2000) 3896.
- [40] J.Happel, H. Blanck, T:D: Hamill, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5(1966) 289.
- [41] G.A. Stepanov, A.L. Tsailingold, V.A. Levin, F.S.Pilipenko, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 7 (19981) 1293.
- [42] M.A. Char, D. Patel, M.C. Kung, H.H. Kung, *J. Catal.* 105 (1987) 483.
- [43] D. Patel, P.J. Andersen, H.H Kung, *J. Catal.* 125 (1990) 132.
- [44] W.R. McDonald, A.D. McIntyre, US Patent 3119111 (1964)
- [45] S.T. Sie, *Handbook of heterogeous catalysis*, vol. 4 VCH, Weinheim, (1997) 2014.
- [46] *Anno. Hydrocarbon processing* 61 (9)(1982) 170.
- [47] E. Baburek, J. Nováková, *Appl. Catal. A* 190 (2000) 241.
- [48] P. Canizares, A. Lucas, F. Dorado, A. Duran, I. Asencio, *Appl.Catal. A* 169 (1998) 137.
- [49] P. Canizares, A. Lucas, J.L. Valverde, F. Dorado, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 2592.
- [50] R. Bygningsacka, N. Kumar, L.E. Lindfors, *Catal.Lett.* 55 (1998) 173.
- [51] G.D.Pirngruger, K. Seshan, J.A. Lercher, *J.Catal.* 186 (1999) 188.
- [52]G.D.Pirngruger, K. Seshan, J.A. Lercher, *J.Catal.* 190 (1999) 396.
- [53] M.M. Agudelo, T. Romero, J. Guaregua, M. Gonzales, Us Patent 5416052 (1995).
- [54] V.K. Shum, Us Patent 4962266 (1990).
- [55] Ch.-L. O'Young, J.E. Browne, J.F. Matteo, R.A. Sawicki, J.Hazen, US patent 5198597 (1993)
- [56] G.D. Pirngruber. O.P.E. Zinck-Stagno, K. Seshan, J.A. Lercher, *J. Catal.* 190 (2000) 374.

-
- [57] Y Ono, Catal. Rev. Sci. Eng. 34 (1992) 179.
- [58] M. Guisnet, N.S. Gnep, F. Alario, Appl. Catal. A 89 (1992) 1.
- [59] N. Kumar, L.E. Lindfors, R. Byggningsbacka, Appl. Catal. A 139 (1996) 189.
- [60] N. Kumar, L.E. Lindfors, Appl. Catal. A 147 (1996) 175.
- [61] W.J.H. Defertog, G.F. Fromen, Appl. Catal. A 189 (1999) 63.
- [62] I.M. Harris, J. Dwyer, A.A. Garforth, C.H. Mcateer, W.J. Ball, Stud. Surf. Sci. Catal. 47 (1989) 271.
- [63] T. Yahsima, S. Ejiri, K. Kato, M.M. Ishaq, M. Tanigawa, T. Komatsu, S. Namba, Stud. Surf. Sci. Catal. 447 (1996) 100.
- [64] N. Kumar, R. Byggningsbacka, L.E. Lindfors, React. Kinet. Catal. Lett. 61 (1997) 297.
- [65] P.C. Doolan, P. Pujado, Hydrocarbon Process 68 (1989) 72.
- [66] P. Fejes, J. Halász, I. Kiricsi, Z. Kele, G. Tasi, E. Derouane, K. Dooley, J.N. Armor, Stud. Surf. Sci. Catal. 75 (1993) 421.
- [67] T. Inui, Y. Ishihara, K. Kawasi, H. Matsuda, Stud. Surf. Sci. Catal. 49 (1989) 1183.
- [68] G. Giannetto, A. Montes, N.S. Gnep, A. Fluorentino, P. Cartaud, M. Guisnet, J. Catal. 145 (1994) 86.
- [69] Y.F. Chu, A.W. Chester, US Patent 4392989 (1983) to Mobil Oil Corp.
- [70] Y. Ono, K. Kanae, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 87 (1991) 663, 669.
- [71] R. Le Van Mao, J. Yao, B. Sjiariel, Catal. Lett. 6 (1990) 23.
- [72] R. Le Van Mao, L. Dufresne, J. Yao, Appl. Catal. 65 (1990) 143, 173.
- [73] D. Seddon, Catalysis Today 6 (1990) 351.
- [74] E. A. Lombardo, W. K. Hall, J. Catal. 112 (1988) 565.
- [75] G. B. Vicker, G. M. Kramer, J. J. Ziemiak, J. Catal. 92 (1985) 355.
- [76] R. Shigeishi, A. Garforth, I. Harris, J. Dwyer, J. Catal. 130 (1991) 423.
- [77] G. Giannetto, S. Sansare, M. Guisnet, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1986) 1302.
- [78] G. M. Kramer, G. B. Vicker, J. Catal., 115 (1989) 608.
- [79] P. Mériaudeau, C. Naccache, Catal. Rev.-Sci. Eng. 39 (1997) 5, and references therein
- [80] Z. Paál, Adv. Catal., 29 (1980) 273.
- [81] B.H. Davis, Catal. Today 53 (1999) 443.
- [82] B.H. Davis, P.B. Venuto, J. Catal. 15 (1969) 363.
- [83] B.H. Davis, J. Catal. 42 (1976) 376.
- [84] B.H. Davis, G.A. Westfall, R.W. Naylor, J. Catal. 42 (1976) 238.
- [85] Z. Paál, J. Catal. 105 (1987) 540.

-
- [86] S.G. Braudenberg, W.I. Callender, W.K. Meerbott, J. Catal. 42 (1976) 262.
- [87] P. Mériaudeau, A. Thangaraj, C. Naccache, S. Narayanan, J. Catal. 146 (1994) 579.
- [88] C.-S. Huang, D.E. Sparks, H.A. Dabbagh, B.H. Davis, J. Catal. 134 (1992) 269.
- [89] D.J. Ostgard, L. Kustov, K.R. Poeppelmeier, W.M.H. Sachtler, J. Catal. 133 (1992) 342.
- [90] S. Jongpatiwut, P. Sackamduang, T. Rirksomboon, S. Osuwan, W.E. Alvarez, D.E. Resasco, J. Catal. 218 (2003) 1.
- [91] A. Trunschke, D.L. Loang, J. Radnik, K.-W. Brzezinka, A. Brückner, H. Lieske, Appl. Catal. A: General 208 (2001) 381.
- [92] S. Jongpatiwut, S. Trakarnroek, T. Rirksomboon, S. Osuwan, D.E. Resasco, Catal. Lett. 100 (2005) 7.
- [93] D.Z. Wang, X.D. Lu, X.Y. Dou, W.B. Li, C.H. Yang, Appl. Catal. 59 (1990) 75.
- [94] W. Zhang, P.G. Smirniotis, J. Catal. 182 (1999) 400.
- [95] L. Leclercq, M. Provost, H. Pastor, J. Grimblot, A.M. Hardy, L. Gengembre, G. Leclercq, J. Catal. 117 (1989) 371.
- [96] M.A. Chesters, C. De La Cruz, P. Gardner, E.M. McCash, P. Pudney, G. Shadi, N. Sheppard, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86 (1990) 2757.
- [97] F. Solymosi, L. Óvári, J. Mol. Cat. A: Chem. 207 (2004) 35.
- [98] L. Bugyi, A. Oszkó, F. Solymosi, Surf. Sci. 561 (2004) 57.
- [99] S. Yuan, S.B. Derouane-Abd Hamid, Y. Li, P. Ying, Q. Xin, E.G. Derouane, C. Li, J. Mol. Catal. A: Chem. 180 (2002) 245.
- [100] M. J. Ledoux, F. Meunier, B. Heinrich, C. Pham-Huu, M. E. Harlin, A.O.I. Krause, Appl. Catal. A, 181 (1999) 157-170.
- [101] V.T. Nghiem, G. Sapaly, P. Meriaudeau, C. Naccache, Topics in Catal. 14 (2001) 131.
- [102] G.A. Mills, H. Heineman, T.H. Milliken, A.G. Oblad, Ind. Eng. Chem., 45 (1953) 134.
- [103] P.B. Weisz, Adv. Catal., 13 (1962) 137.
- [104] F. Solymosi, R. Barthos, Catal. Lett. 101 (2005) 235.
- [105] R. Barthos, F. Solymosi, J. Catal. 235 (2005) 60.

12. Köszönetnyilvánítás

Mindenek előtt köszönetemet szeretném kifejezni témavezetőmnek, Dr. Solymosi Frigyes akadémikusnak, aki lehetővé tette, hogy ez a dolgozat megszülessen.

Köszönettel tartozom Dr. Kiss Jánosnak a kutatócsoport vezetőjének, Dr. Bánsági Tamásnak és Dr. Raskó Jánosnak akik munkájukkal és tanácsaikkal rengeteg segítséget nyújtottak.

Köszönet illeti a Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai Kutatócsoportjának valamennyi dolgozóját is, akik sokat segítettek és nagy türelmet tanúsítottak a dolgozat megszületése során.