

MTA doktori értekezés tézisei

**A FINOMÍTÓ HIDROGÉNEZÉS
KATALIZÁTORAINAK AKTIVÁLÁSA**

Korányi Tamás

2008

I. Bevezetés és célkitűzések

A heterogén katalitikus folyamatok meghatározó szerepet játszanak a kőolajfeldolgozó iparban, többek között a reformálásban, a hidrokrakkolásban és a finomító hidrogénezésben. A motorizáció elterjedése miatt a légszennyeződés kritikussá válása az üzemanyagok kéntartalmának 10 ppm alá történő csökkentését kívánja meg napjainkban. Az üzemanyagcellák várható alkalmazása további drasztikus csökkentést (0,1 ppm) igényel. A meglévő technológia már nem alkalmas ennek a célkitűzésnek az elérésére, új katalizátorok kifejlesztésére van szükség.

A finomító hidrogénezés során a kőolajleválásban nyert frakciókat megfelelő katalizátorokon (általában hordozós fém-szulfidokon) hidrogénnel kezelik nagy nyomáson (30 – 80 bar között) és magas hőmérsékleten (623 – 723 K) a heteroatomok (**kén** – hidrogénező kéntelenítés, hidrodeszulfurálás, **HDS**, **nitrogén** – hidrogénező nitrogéntelenítés, hidrodenitrogénezés, **HDN**, **oxigén** – hidrodeoxigénezés, **HDO**, **fém** – hidrogénező fémtelenítés, hydrodemetallation, **HDM**) minél nagyobb mértékű eltávolítása céljából. A heteroatomok (S, N, O, fém) eltávolítása több szempontból is fontos. Az üzemanyagok elégetése során a heteroatomokból környezetszennyező kén- és nitrogén-oxidok keletkeznek, amelyek a kipufogó katalizátorokat is mérgezik. A légszennyezésen felül ezek az oxidok korróziót is okoznak. A kőolajfrakciók további feldolgozása során használt katalizátorokat a kén- és a fémtartalom mérgezi.

A finomító hidrogénezés hagyományos katalizátorai molibdén- (vagy volfrám-) és kobalt- (vagy nikkel-) szulfidok $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hordozón. Mivel az előbbiek általában jóval aktívabbak az utóbbiaknál a katalitikus folyamatban, ezért a molibdén- (vagy volfrám-) szulfidokat katalizátornak, a kobalt- (vagy

nikkel-) szulfidokat pedig a molibdén aktivitás promotorának tekintik. A vegyes Co-Mo- vagy Ni-Mo-szulfidok aktívabbak a molibdén-szulfidoknál. Értekezésemben olyan molibdént nem tartalmazó, zeolit hordozós nikkel- (kobalt-) szulfid katalizátorokkal is foglalkozom, melyek aktívabbnak mutatkoztak a hagyományos ipari $\text{Co(Ni)Mo/Al}_2\text{O}_3$ katalizátoroknál. A katalizátorok ún. módosító elemeket is tartalmazhatnak, melyek a katalizátor katalitikus és mechanikus tulajdonságait változtatják meg. A legfontosabb módosító elem - másnéven additív - a foszfor.

A finomító hidrogénezés újtípusú katalizátorai a hagyományos $\text{Co(Ni)-Mo/Al}_2\text{O}_3$ -nál nagyobb aktivitást mutató SiO_2 hordozós átmenetifém-foszfidok. Értekezésemben bemutatom, hogy ezekben a katalizátorokban a foszfor nemcsak additív, hanem egy új aktív fázis, Ni_2P formájában van jelen. A foszfidokon kívül foszfoszulfidokat is javasoltak lehetséges aktív fázisoknak az Ni_2P részecskék felületén, melyek pontos sztöichiometriája még nem ismert.

Doktori értekezésemben a kandidátusi dolgozat megvédése (1988) óta eltelt időben a hidrodeszulfurálás (HDS) és hidrogenitrogénezés (HDN) témakörében végzett munkám legjelentősebb eredményeit foglalom össze. Céлом a finomító hidrogénezés katalitikus rendszerének minél szélesebb körű tanulmányozása.

Értekezésemnek azért adtam a „Finomító hidrogénezés katalizátorainak aktiválása” címet, mert a szerkezet és aktivitás témakörét egységesen, egymás kölcsönhatásában tárgyalom. Témám a finomító hidrogénezés katalitikus rendszere tágabb értelemben vett aktiválásának (a katalizátor prekursorból az aktív fázis kialakulásának) és működésének tanulmányozása a hagyományos katalizátoroktól kezdve az egyfémes szulfidokon át az

újtípusú foszf(oszulf)idokig (újgenerációs aktív fázisokig) bezárólag. Az értekezés felépítésének tehát az a logikája, hogy a hagyományos szerkezeti modellektől haladok az egyre újabb, végül teljesen új, egyedi aktív fázisok, ill. szerkezeti modellek felé.

A dolgozatban 3 különböző, egymástól jól elhatárolható (bár esetenként egymással átfedő) katalitikus rendszerrel foglalkozom. A kétfémes hagyományos katalizátorokon belül az első téma a kandidátusi értekezésemmel lezárt kutatások folytatásaként további bizonyítékok keresése a kobalt-oxitiomolibdenátok létezésére és szerepére a tiofén HDS reakcióban az oxidformájú prekursor aktiválása során (oxiszulfid modell). A kétfémes hagyományos katalizátorokon belül a második téma a teljesen szulfidált Ni-W (Mo) katalizátorok (Ni-W-S és Ni-Mo-S modell) jellemzése és katalitikus aktivitásának vizsgálata. Háromféle, nagynyomáson teljesen szulfidált katalizátor savassága, az aktív fázis és a hordozó kölcsönhatása, valamint a katalizátor tiofén HDS aktivitása között kerestünk kapcsolatot.

A második katalitikus rendszer az egyfémes zeolit hordozós nikkel- (kobalt-) szulfidok. Többek között a következő kérdésekre keresek választ: Hol helyezkedik el az aktív fázis a faujazit szerkezetben? Kimutathatók-e SH csoportok a szulfidált zeolitok felületén? A téma legfontosabb célkitűzése olyan molibdént nem tartalmazó, zeolit hordozós nikkel- (kobalt-) szulfid katalizátorok kifejlesztése, melyek a hagyományos ipari Co(Ni)Mo/Al₂O₃ katalizátoroknál aktívabbak a HDS-ben.

A harmadik, talán legfontosabb téma a nagyon érdekes „foszfor promotor hatás” szisztematikus vizsgálata. Célkitűzésünk egy igen sokrétű, komplex kutatás volt: a szóbajöhető Ni(Co)P(S) modellvegyületek és katalizátorok előállításától kezdve a szerkezet- és felületvizsgálatokon

keresztül a légköri- és nagynyomáson végzett HDS és nagynyomású HDN vizsgálatokig terjedt, lehetőleg minél többféle katalizátor hordozón. Az újgenerációs katalizátorok fajlagos- és saját aktivitását összehasonlítottam referencia- és hagyományos ipari katalizátorok aktivitásával.

A különféle témákat az aktiválási folyamat lényegének kutatása kapcsolja össze: milyen összetételű hagyományos és új típusú katalizátorokat, milyen előállítási és előkezelési módszerekkel, milyen hordozón tudunk aktívabbá, szelektívebbé és stabilisabbá tenni az iparban jelenleg használt hagyományos HDS és HDN katalizátoroknál.

II. Vizsgálati módszerek

A finomító hidrogénezés katalizátorai szulfid- ill. fosz(foszul)fid-formájukban aktívak, de a hordozóra legtöbbször oxidformában viszik fel a katalizátor előállítása során. A hordozó (hordozómentes modellvegyületek, szén-, alumínium-oxid-, szilícium-dioxid-, zeolit- és mezopórusos anyag-hordozók), az előkezelések (impregnálás módja, kalcinálási hőmérséklet) és az aktiválás (előkezelés nélkül, előredukálás, szulfidálás kénhidrogénnel vagy tiofénnel) hatását vizsgálom a különböző katalizátorokon. A katalitikus aktivitás jellemzésére általánosan elfogadott módszerekkel, tiofén- és dibenzotiofén- (DBT) HDS-sel, valamint *orto*-metil-anilin- (OMA), piridin- és kinolin-HDN-nel teszteljük a katalizátor mintákat légköri- vagy nagynyomáson.

MoO_3 - CoMoO_4 - Co_3O_4 összetételű hordozómentes modellvegyületeket és $(\text{Co})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátor prekursorokat oldatokból történő bepárlással, koimpregnálással vagy konszekutív impregnálással (esetleg szilárd-szilárd fázisú nedvesítéssel), majd kalcinálással állítottunk elő.

Ni(Co) tartalmú NaY, HY, HZSM5 és HMOR hordozós zeolitokat állítottunk elő folyadék- vagy szilárd fázisú ioncserével, impregnálással, vagy direkt szintézissel, majd kalcinálással.

Ni(Co)-foszf(oszulf)id és foszfát modellvegyületeket és SiO₂-, CMK-5- valamint SBA-15-hordozós katalizátor prekursorokat állítottam elő szintézissel (elemekből vagy szulfidokból), vizes oldatból történő lecsapással (Ni₃(PO₄)₂) és impregnálással (hordozós katalizátorok).

A modellvegyületek és a katalizátorok kémiai összetételét a következő módszerekkel határoztuk meg: a fémtartalmat atomabszorpcióval vagy ICP-vel (Inductive Coupled Plasma), a kén- és foszfortartalmat hamvasztás után kénre konduktometriával vagy BaSO₄ gravimetriával, foszforra spektrofotometriával, a foszf(oszulf)id és foszfát modellvegyületekre pedig elektronmikroszkópiás - energia diszperzív analízissel (EM-EDAX). Néhány katalizátor elemösszetételét Prompt-Gamma Aktivációs Analízissel (PGAA) is megmértük.

A modellvegyületeket és a hordozós katalizátor prekursorokat általában átáramlásos reaktorban 673 K-re fűtöttük, majd ezen a hőmérsékleten 2 órán át előkezeltük nitrogénben vagy argonban (nem redukív, NON előkezelés), vagy hidrogén áramban (előredukálás, RED), vagy H₂/H₂S-ben (előszulfidálás, SUL). Az előkezelést követték a következő bekezdésben ismertetett felület- és szerkezetvizsgálatok, vagy a tiofén HDS katalitikus reakció H₂/tiofén gázeleggyel légköri- vagy nagynyomáson, vagy a DBT HDS, piridin, kinolin vagy OMA HDN reakció a folyadékelegyet hidrogénáramba injektálva 20 vagy 30 bar nyomáson.

A következő módszerekkel vizsgáltuk a prekursorok és katalizátorok felületét és szerkezetét: BET fajlagos felületmérés és porozimetria,

röntgendiffrakció (XRD), transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM), hőmérsékletprogramozott- redukció (TPR), szulfidálás (TPS) és deszorpció (TPD), termogravimetria (TGA), röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS), Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR), dinamikus oxigén kemiszorpció (DOC), CO kemiszorpció és ^{29}Si -, ^{31}P - és ^{129}Xe - magmágneses rezonancia (NMR) spektroszkópia.

A következő katalitikus aktivitásokkal és termékszelektivitásokkal jellemeztük a katalizátorokat: tiofén HDS elsőrendű reakciósebességi állandó (k_{HDS}), tiofén abszolút-, relatív- (hozam) és hasznos konverzió, C_4 hidrogénező szelektivitás és izomerizáló szelektivitás, piridin hidrogénezés- (k_{PY}) és piperidin hidrogenolízis- (k_{C_5}), DBT HDS- (k_{DBT}) és OMA HDN- (k_{OMA}) pszeudo elsőrendű reakciósebességi állandók, difenil- (DBT HDS) és toluol (OMA HDN) termékszelektivitások, a kinolin HDN esetében pedig a szénhidrogén termékek hozama.

III. Új tudományos eredmények

1. Hagyományos kétfémes Co(Ni)-Mo(W) katalizátorok

1.1. Egy hordozómentes CoMoO_4 - Co_3O_4 tartalmú $r = \text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo}) = 0,68$ összetételű katalizátor prekursor szulfidálását követtük 673 K hőmérsékleten hidrogén/tiofén reakcióeleggyel *in situ* infravörös spektroszkópiával. Az egyik Mo-O sáv eltolódása, valamint új, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoO_3S^- , stb. ionokhoz rendelhető sávok megjelenése az infravörös spektrumban megerősítette azt a kandidátusi értekezésemben szereplő következtetést, hogy a szulfidálás kezdeti szakaszában jelentkező kiemelkedő tiofén HDS katalitikus aktivitás a

rövid életű kobalt-oxitiomolibdenát átmeneti termékeknek tulajdonítható.

- 1.2. Hordozómentes MoO_3 , $r = \text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo}) = 0,005$ összetételű Co/MoO_3 és CoMoO_4 hidrogénnel előredukált katalizátor prekursorokon a tiofén tartalmú hidrogén reakcióeleggyel érintkezve kezdetben nem képződött kénhidrogén. Az MoO_3 és Co/MoO_3 modellvegyületekben ekkor csak kismértékben szulfidálódtak az Mo atomok $\text{O} \rightarrow \text{S}$ csere mechanizmussal. A CoMoO_4 -ben lévő nagy mennyiségű kobalt megkönnyítette a molibdén atomokon anion hiányhelyek létrehozását, a tiofén molekula kénatomja ezeket betöltve jelentős mértékben szulfidálta a prekuzort, kobalt-oxitiomolibdenát képződött H_2S képződése nélkül és ekkor a CoMoO_4 minta éppen a legnagyobb katalitikus aktivitásának szakaszában volt. Csak ezt követően szulfidálódtak a kobalt atomok a reakcióban képződött kénhidrogén által, a kobalt-szulfid pedig feldúsult a katalizátor felületén. A kénhidrogén megjelenése után a Co/MoO_3 kivételével hatékonyabban és gyorsabban szulfidálódtak a molibdén atomok $\text{O} \rightarrow \text{S}$ csere mechanizmussal.
- 1.3. A katalizátorhordozó minőségét (szén vagy Al_2O_3), az impregnálás módját (szilárd-szilárd fázisú nedvesítés, koimpregnálás- vagy konszekutív impregnálás vizes oldatból), a kalcinálási hőmérséklet hatását, valamint a szinergikus hatást (adott összetételnél a CoMo katalizátor aktivitása nagyobb mint összetevőinek külön-külön mért összegzett aktivitása) és a dezaktiválódás jelenségét vizsgáltuk az

enyhének tekinthető előkezelési körülmények (előredukálás hidrogénáramban vagy előszulfidálás H_2/H_2S elegyben 673 K-en 2 órán át légköri nyomáson) között a tiofén HDS aktivitásra átáramlásos reaktorban légköri nyomáson. Víz(gőz) jelenlétében a felületi heptamolibdenát prekursorból a szulfidálás során olyan diszperzebb szulfidált fázist tartalmazó katalizátor alakult ki, amely nagyobb tiofén HDS aktivitást mutatott a szilárd/szilárd fázisú szétterítéssel készített mintánál. A kalcinálási hőmérséklet emelése növelte a $CoMo/Al_2O_3$ katalizátorok egységnyi fajlagos felületre számított tiofén HDS aktivitását, mert a felületi molibdén nagymértékben szulfidálódott. Jellegzetes szinergikus hatás egyik rendszerben (hordozómentes, szén vagy Al_2O_3 hordozós katalizátorok) sem mutatkozott, ill. csak átmenetinek bizonyult, ami részben a fémek hatásos szulfidáltsága hiányának, részben a közvetlen Co-Mo kapcsolat megszűnésének, a Co_9S_8 krisztallitok formájában (EM) jelentkező felületi kobalt szegregálódásnak (XPS), és a katalizátor így bekövetkező dezaktiválódásának tulajdonítható.

- 1.4. Koimpregnálással előállított $CoMo/Al_2O_3$ katalizátorok maximális tiofén HDS aktivitása $Co:Mo = 1:1$ felületi atomaránynál jelentkezett (XPS). A felületi kén- és molibdén tartalom párhuzamosan változott. Ezt a maximális aktivitást az előzőleg XRD-vel és IR-rel hordozómentes rendszerekben kimutatott rövid élettartamú kobalt-oxitiomolibdenát aktív fázisnak tulajdonítottuk. Csak a kénhidrogénes előszulfidálás során szulfidálód(hat)ott hatékony(abb)an a felületi kobalt, de ez nem eredményezett a nem előkezelt és előredukált

hordozós katalizátorokhoz képest kiugróan nagy katalitikus aktivitást. Ezért a kobalt-oxitomolibdenát(ok) elbomlása után az MoS_2 a katalitikus aktivitás alapvető hordozója.

1.5. Amorf $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ASA) és Al_2O_3 hordozós Ni-W és Ni-Mo/ Al_2O_3 katalizátorok savasságát piridin adszorpcióval tanulmányoztam és tiofén HDS aktivitásukat is vizsgáltam. Jellegzetes Brönsted savasságot mutattam ki az ASA hordozón és az Ni-W/ASA katalizátoron, az Al_2O_3 hordozós mintákon jóval kisebb savasság jelentkezett. A katalizátor készítése során a hordozó eredeti Brönsted savassága kismértékben nőtt, de Lewis savassága alig változott. A nikkel nagy része nem a katalizátorok felületén helyezkedik el szinterelődés, ill. inaktív aluminát-szerű (spinell) fázisok képződése miatt. Szulfidálás hatására mind a Brönsted, mind a Lewis savasság csökkent, legkevésbé az Ni-Mo/ Al_2O_3 katalizátor Lewis savassága változott.

1.6. Az amorf $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ASA) hordozót és az Ni-W/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizátorokat ^{29}Si NMR-rel jellemeztem. A ^{29}Si NMR spektrumok relatív sávintenzitás arányai viszonylag nagy koncentrációban $\text{Si}(\text{OH})_2$ (szilanol) csoportok jelenlétét mutatták ki az ASA hordozón. A szilanol csoportok mennyisége a szulfidálatlan katalizátorban lecsökkent a hordozóhoz viszonyítva, majd a szulfidálás hatására ismét nőtt. Ebből arra következtettünk, hogy a szulfidálatlan katalizátorban az NiW felületi képződmények reakcióba lépnek az ASA hordozó szilanol csoportjaival, de a szulfidálás hatására a szilanol csoportok részlegesen

regenerálódnak, a képződő WS_2 monoréteg lemezek összetöredeznek és WS_2 halmok alakulnak ki.

1.7. Az átáramlásos rendszerben viszonylag nagyobb mértékben szulfidálódtak az Ni-W(Mo) katalizátorok, ezért nagyobb tiofén HDS katalitikus aktivitást mutattak, mint az impulzus rendszerben, izomerizáló szelektivitásuk pedig a savas helyek fedettsége miatt volt kicsi. Az impulzus rendszerben alig szulfidálódtak a katalizátorok (leginkább az $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$), savas helyeik többnyire szabadon maradtak. Ezért az $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ katalizátor bizonyult katalitikusan a legaktívabbnak. Az NiW/ASA katalizátornak volt a legnagyobb az izomerizáló szelektivitása az impulzus rendszerben a legtöbb savas hely miatt. Az átáramlásos rendszerben 623 K, 673 K, vagy 723 K-en végzett szulfidálás után mért tiofén HDS aktivitásokban nem voltak szignifikáns különbségek a katalizátorok között, a 673 K szulfidálási hőmérséklet optimálisnak bizonyult.

2. Egyfémes zeolit hordozós nikkel- (kobalt-) szulfidok

2.1. Nikkellel vagy kobalttal részlegesen ioncserélt vagy impregnált NiNaY, CoHY, Ni(Co)HZSM5 és Ni(Co)HMOR zeolitok szulfidálás előtti savasságát infravörös spektroszkópiával és piridin adszorpcióval tanulmányoztam. Az erősen Brönsted savas SiOHAl csoportok koncentrációja a MOR – ZSM5 – NiNaY zeolit sorban csökken. A CoHY zeolitokban az SiOHAl csoportoknak tulajdonítható jelentős Brönsted savasságot és némi rácson kívüli alumínium-oxidot mutattam ki. Az NiNaY zeolitokban hidratált Ni^{2+} és $(\text{NiOH})^+$ ionokat

azonosítottam. Az NiNaY zeolitok gyenge Brönsted savassága a tiofén HDS reakció körülményei által megkívánt nitrogén előkezelés során képződő kis mennyiségű SiOHAl csoportnak tulajdonítható. Az átmenetifém ionok diszperzitása Lewis savasságuk alapján a zeolit fémtartalmával arányosan növekszik.

2.2. Tiofén kölcsönhatását és felületi kémiáját tanulmányoztam a fenti szulfidálatlan zeolitokon (kivéve a CoHY-t) gravimetriával, időfelbontásos *in situ* infravörös (IR) spektroszkópiával és hőmérsékletprogramozott deszorpciós tömegspektrometriával (TPD-MS). Megállapítottam, hogy a ZSM5 és MOR zeolitokon a tiofén kezdetben az erősen Brönsted savas helyekhez (az SiOHAl csoportokhoz), majd nagyobb tiofén nyomáson a ZSM5 esetében a konkrétan nem azonosítható gyengén Lewis savas helyekhez kötődik, az NiNaY zeolitokon pedig a nem hidratált (Na^+) kationokon adszorbeálódik. A ZSM5 zeolitokon már 10^{-2} - 10^{-1} mbar tiofén nyomáson elértem a teljes (1:1) kationos hely fedettséget. A többi zeoliton ezt még 1 mbar tiofén nyomáson sem sikerült elérni, mivel a tiofén molekula nem adszorbeálódik a hidratált nikkel- ill. $(\text{NiOH})^+$ ionokon, ill. kobalt tartalmú megfelelőiken. Az evakuálást követő hőmérsékletprogramozott deszorpció során az SiOHAl csoportokhoz kötődő tiofén, vagy annak egy része felületi reakció miatt csak részben deszorbeálódott, a faujazitokról ((Ni)NaY) viszont teljes mértékben eltávozott. A tiofén tehát legerősebben, nagy kationos hely fedettséggel és részben irreverzibilisen az erősen Brönsted savas SiOHAl csoportokhoz kötődik, koordinatív kötéssel reverzibilisen kapcsolódik

a hidrátburok mentes Lewis savas Ni^{2+} ionokhoz, leggyengébben pedig az Na^+ ionokhoz kötődik.

2.3. Ni^{2+} ionokkal részlegesen ioncserélt (NiNaY) és NiCl_2 oldattal impregnált (Ni/NaY) szulfidálatlan faujazitokat kétféle előkezelés után jellemeztem xenon adszorpciós izotermákkal és ^{129}Xe NMR-rel. A három különböző hőmérsékleten felvett xenon adszorpciós izotermából számított izosztérikus adszorpciós hők nem mutattak jellegzetes különbségeket a zeolitok között. A nikkel tartalom növekedésével általában csökkenő xenon adszorpciós kapacitás és a ^{129}Xe NMR jel nulla xenon nyomásra extrapolált kémiai eltolódásának növekedése azt jelezte, hogy a nikkel tartalmú részecskéknek legalább egy része a faujazitok nagyüregében marad a különféle előkezelések során. A tiofén HDS reakció körülményei között előkezelt szulfidálatlan zeolitokban a nikkel ionok nagymértékben hidratált állapotban vannak. Az ezeknél lassabban felfűtött, hosszabb ideig szárított faujazitok nagyüregében kevésbé hidratált Ni^{2+} ionok helyezkednek el a nagyobb kémiai eltolódású ^{129}Xe NMR sávok alapján. Az impregnálással előállított mintákban a nikkel tartalmú részecskék heterogénebb eloszlásban fordulnak elő, mint az ioncserével előállított nikkel tartalmú faujazitokban.

2.4. A szulfidált NiNaY és CoHY faujazitok IR spektrumában kétféle SH sáv azonosítható, amelyek közül a 2580 cm^{-1} -nél megjelenő éles sáv Lewis savas kationos helyekhez, feltehetően Na^+ ionokhoz koordinatíván kötődő H_2S -hez, a 2520 cm^{-1} hullámszámnál jelentkező

széles sáv pedig az SiOHAl csoportokhoz hidrogénhíddal kapcsolódó H₂S-hez rendelhető. Szulfidálás után a Lewis savas Ni (Co) helyek eltűnése, pontosabban a CoHY minták esetén koncentrációjuk jelentős csökkenése bizonyítéknak tekinthető az NiNaY zeolitok teljes, valamint a CoHY zeolitok nagymértékű szulfidáltságára. Az NiNaY zeolitok Brönsted savasságának nagymértékű növekedése is a szulfidáltságra utal, mivel az ioncserével előállított NiNaY zeolitok kationos helyein a nikkel ionokat a protonok váltják föl.

2.5. A szulfidált NiNaY zeolitok nikkel tartalmának növekedésével csökkenő xenon adszorpciós kapacitás, valamint a ¹²⁹Xe NMR jel növekvő kémiai eltolódása a faujazit nagyüregének csökkenő üres térfogatát mutatja, tehát az üregben nikkel-szulfid található. 2 m% nikkel tartalmú faujazitok szulfidálása során a nikkel-szulfid teljesen elhagyja a nagyüreget és valószínűleg a zeolit külső felületére szegregálódik. 2 m%-nál nagyobb nikkel tartalom esetében a szulfidált fázis egy része a nagyüregben marad. Az irodalomban leírt kétféle ¹²⁹Xe NMR jel kémiai eltolódást értelmező modell közül egyikkel sem lehet helyesen kiszámolni a szulfidálatlan vagy szulfidált nikkel tartalmú faujazitok nagyüregének átmérőjét.

2.6. Az ioncserével előállított zeolitokban a nikkel tartalmú részecskéknek az impregnálással előállított faujazitoknál homogénebb eloszlása részben magyarázza az előbbieknél nagyobb kezdeti HDS aktivitását. A CoHY és NiNaY zeolitok tiofén HDS aktivitását - melyek közül a legaktívabbaké meghaladta az ipari Co(Ni)Mo/Al₂O₃ katalizátorok

aktivitását - háromféle aktivitásra bontottam az abszolút tiofén konverziók, a hozam és a C₄ termékek szelektivitása alapján: C-C kötéshasadás nélküli C-S kötés hidrogenolízis aktivitásra (más néven hasznos konverzióra), valamint krakkolódásra és kokszolódásra. A „hasznos” konverzió a szulfidált nikkel (kobalt) részecskékhez rendelhető, a kokszolódás és krakkolódás a savassággal hozható összefüggésbe, a krakkolódás pedig a hidrogenolízis termékek konszekutív reakciójának tulajdonítható.

3. Újtípusú nikkel-foszf(oszulf)id katalizátorok

3.1. A hiányos irodalmi adatokat kiegészítve nikkel- és kobalt-foszf(oszulf)id modellvegyületeket állítottam elő. Sikeresen szintetizáltam homogén és kristályos Ni₅P₄ és NiP₂ összetételű foszfidokat, homogén és többé (NiPS₃) vagy kevésbé (CoPS és CoPS₃) kristályos foszfoszulfidokat röntgendiffrakciós (XRD), elektronmikroszkópos (EM) és energia diszperzív röntgen analízis (EM-EDAX) szerkezetvizsgálatok alapján. Az NiPS₃ egyértelműen sztöchiometrikus vegyületnek bizonyult az irodalomban közölttől eltérő jellegzetes XRD sávok, a hexagonális (EM) és homogén (EM-EDAX) kristályok, valamint az egyedi röntgen-fotoelektron spektrumok (XPS) alapján. Az Ni₃(PO₄)₂ röntgenamorf, de az elektronmikroszkópos vizsgálatok szerint homogén vegyület, a kobalt-foszfát pedig kevésbé kristályos minta. A kobalt tartalmú vegyületek általában kevésbé kristályosak, homogének, ezért kevésbé jellemezhetők jól, mint a nikkel tartalmú megfelelőik. Előkezelések (előredukálás hidrogénben vagy előszulfidálás H₂S/H₂ gázáramban) hatására a kezelés

intenzitásának (nyomás, hőmérséklet, időtartam) függvényében mindegyik modellvegyület alacsony felületi kéntartalmú Ni_2P vagy Co_2P tömbi összetételű foszfiddá alakul át. $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ -ből kiindulva az előkezelés során némi Ni_5P_4 is kimutatható, de a végtermék mindig a porózus szerkezetű Ni_2P . Az NiPS_3 kénhidrogénes kezelés hatására kristályos Ni_2P -vé alakul, miközben felületi kéntartalma az eredeti érték negyedére csökken. A CoPS_3 nehezebben alakul át az előkezelések hatására, mint az NiPS_3 . A tiszta és homogén Ni_2P kémiai és fizikailag is ellenáll a kénhidrogénes kezelésnek. A modellvegyületek fajlagos felülete katalitikus szempontból nagyon kicsi és az előkezelések hatására sem változik meg jelentősen.

- 3.2. Először nyert bizonyítást, hogy a nikkel-, foszfor- (és esetleg kén-) tartalmú modellvegyületek nagy tiofén hidrodeszulfuráló (HDS) és kinolin hidrogenitrogénező (HDN) aktivitása elsősorban a bennük levő, vagy az előkezelések, ill. a katalitikus reakció során belőlük kialakuló alacsony felületi kéntartalmú Ni_2P fázisnak tulajdonítható. A kereskedelemről beszerezett Ni_2P modellvegyület viszonylag kis katalitikus aktivitása kis fajlagos felületének ($6 \text{ m}^2/\text{g}$) következménye, ugyanakkor az alkalmazott előkezelések és reakciókörülmények között az Ni_2P nagy fizikai és kémiai stabilitást mutat. Az Ni_5P_4 inkább csak nagynyomáson végzett előkezelések hatására képes Ni_2P -vé alakulni, de mérsékelt katalitikus aktivitása valószínűleg a szinterelődés miatt nem lesz jelentős. A foszfátok ($\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ és $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$) nagy nyomáson végzett előredukálás vagy légköri nyomású előszulfidálás hatására mutatják a legnagyobb aktivitást, mert ekkor a kereskedelmi

Ni₂P mintáénál (6 m²/g) nagyobb és a reakció körülményei között viszonylag stabilis 38 m²/g fajlagos felületű Ni₂P (ill. valószínűleg Co₂P) képződik belőlük. Az NiPS₃ modellvegyület eredeti formájában katalitikusan inaktív, de a foszfátokhoz képest enyhébb körülmények között, a tiofén tartalmú hidrogén reakcióeleggyel aktiválható leghatékonyabban porózus szerkezetű Ni₂P-vé. (Az NiPS₃-ből képződött Ni₂P ugyan nagy kezdeti HDN aktivitást mutatott, de instabilisnak bizonyult, mivel gyorsan dezaktiválódott). Kén jelenléte H₂S formájában nem szükséges az Ni₃(PO₄)₂ és NiPS₃ aktiválásához, az csupán a kiindulási vegyület megfelelő redukcióját könnyíti meg, amit a TPS eredmények bizonyítanak. A kobalt tartalmú modellvegyületek aktivitása jóval kisebb nikkel tartalmú megfelelőiknél, valószínűleg a nikkel kobaltnál nagyobb hidrogénező képessége miatt. Leginkább a Co₃(PO₄)₂ és a CoPS₃ mutatott érdemleges aktivitást nikkel tartalmú megfelelőikkel azonos aktiválási körülmények között, ezért feltételezhető, hogy az aktív fázis a kobalt tartalmú vegyületekben is a Co₂P. Ennek ellenére a kereskedelemből beszerzett Co₂P gyakorlatilag inaktívnak mutatkozott.

- 3.3. Szilícium-dioxid hordozót egyszerűen (NH₄)₂HPO₄ és Ni(NO₃)₂ vizes oldataival impregnálva olyan katalizátor prekursorokat állítottam elő, amelyekben a nikkel (legalábbis részben) közvetlen kontaktusba került a foszforral. A prekursor szulfidálása során nikkel-szulfid (Ni₃S₂ és esetleg NiS) és XRD-vel azonosított nikkel-foszfid (Ni₂P) képződött. Az SiO₂ hordozós katalizátorok a legnagyobb tiofén HDS aktivitást légköri nyomáson végzett szulfidálás után mutatták; a nagynyomású

szulfidálás csökkentette az aktivitást, bár Ni_2P fázis még ekkor is képződött. Valószínűleg az Ni_2P diszperzitásában és koncentrációjában jelentkező eltérések okozták ezt a jelenséget. (A kinolin HDN esetében minden előkezelés nagynyomáson történt.) A tiszta hidrogénnel végzett nagynyomású aktiválás is eredményes volt. A dinamikus oxigén kemiszorpciós (DOC) mérések tanúsága szerint a szulfidált foszformentes katalizátorok tiofén HDS aktivitása a nikkel-szulfid fajlagos felületével arányosan növekszik. Az Ni_2P tartalmú katalizátorok aktivitása viszont a nikkel-szulfid fajlagos felületének növekedésénél sokkal jelentősebben nő, ami azt mutatja, hogy - a hordozómentes modellvegyületek vizsgálatával nyert eredményekkel összhangban - az Ni_2P valóban egy nagyon aktív vegyület a tiofén HDS és kinolin HDN katalitikus reakcióban. Foszfor hozzáadására a nikkel tartalmú szén-, SiO_2 -, és Al_2O_3 -hordozós katalizátorok kinolin HDN aktivitása jelentősen nő, és egyes esetekben (pl. $\text{P/C} + \text{Ni(7)/SiO}_2$) még az ipari, foszfor tartalmú $\text{NiMoP/Al}_2\text{O}_3$ katalizátor aktivitását is meghaladja. Általában elmondható, hogy a foszfornak csak viszonylag kis pozitív hatása van a tiofén HDS-ben, de az aktivitást növelő hatás sokkal erősebb a HDN reakciókban.

- 3.4. Nagy- (N), kis (K) feleslegben és sztöichiometrikus (S) mennyiségben foszfort tartalmazó 20 m% számított nikkel-foszfid tartalmú CMK-5 szénhordozós nikkel-foszfid prekursorokat állítottunk elő. A prekursorok aktiválása során a feleslegben (N, K) levő foszfor maradéktalanul eltávozik és Ni_2P képződik (az (S) katalizátorokban egy kevés Ni_{12}P_5 mellett) közel egységes, viszonylag nagy átmérőjű

részecskék formájában. A tisztán Ni_2P tartalmú (N) és (K) katalizátorok a kétféle aktív fázist tartalmazó (S) katalizátornál jóval nagyobb katalitikus aktivitást mutatnak a párhuzamos tiofén HDS és piridin HDN reakcióban, de nem érik el a hagyományos referencia katalizátor ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) aktivitását. Az Ni_2P (és Ni_{12}P_5) aktív fázisok valószínűleg nem lépnek be a CMK-5 hordozó mezopórusaiba.

3.5. A 20 m% számított nikkel-foszfid tartalmú nagy- (N), kis (K) feleslegben és sztöichiometrikus (S) mennyiségben foszfort tartalmazó SBA-15 hordozós prekursorokból nem távozik el maradéktalanul a feleslegben levő foszfát az aktiválás során, hanem eltömi a pórusokat és inhomogén nikkel-foszfid aktív fázis eloszlást, ennek következtében kisebb diszperzitást eredményez az (N) és (K) katalizátorokban az (S) katalizátorhoz képest. A redukció alatt a hőmérséklet emelésével előbb fém nikkel, majd Ni_3P , aztán Ni_{12}P_5 , végül Ni_2P fázisok képződnek, de foszforfeleslegben felgyorsul a redukció. A kalcinálásnak nincs érdemleges hatása ezekre a folyamatokra. CO kemiszorpcióval az aktív helyek sűrűsége megmérhető, mert infravörös spektroszkópiával kimutattuk, hogy egy $\text{Ni}^{\delta+}$ aktív helyhez kb. egy CO molekula kötődik, de a foszforfelesleggel rendelkező katalizátorokban az erősen savas felületi foszfátokhoz is kapcsolódik CO. A kizárólag Ni_{12}P_5 fázist tartalmazó (S) katalizátorban az aktív helyek sűrűsége közel háromszorosa egy $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátorra az irodalomban közölt értéknek. Az Ni_{12}P_5 fázist tartalmazó (K) és (S) katalizátorok kismértékben szulfidálódnak és a képződő nikkel-foszfoszulfid aktív fázis tömbi és felületi összetétele meglepően jó egyezést mutat.

3.6. A redukciót követően az Ni_{12}P_5 fázist tartalmazó (S) katalizátor nagyobb HDS és HDN konverziót, valamint a katalizátor tömegegységére vonatkoztatott aktivitást mutat, mint az Ni_2P fázist (is) tartalmazó (K) és (N) katalizátorok. Az utóbbi katalizátoroknak viszont jóval nagyobb az aktív helyek sűrűségére vonatkoztatott katalitikus aktivitása. A párhuzamos DBT HDS és OMA HDN reakciók előrehaladtával az (S), (K) és (N) katalizátorok közötti kezdeti aktivitás- és szelektivitásbeli különbségek részben kiegyenlítődnek, tehát valószínűleg a katalitikus reakció során képződő H_2S hatékonyan szulfidálja a katalizátort és mindhárom katalizátorban kialakul a legaktívabb nikkel-foszfoszulfid fázis, amelynek pontos sztöichiometriája egyelőre ismeretlen.

3.7. „Enyhe” körülmények között, 773 K hőmérsékleten történt redukcióval állítottunk elő 10, 20 és 30 m% számított nikkel-foszfid tartalmú SBA-15 hordozós - SBA10, SBA20 és SBA30-al jelölt - katalizátorokat. Az SBA20 katalizátor csak $\text{Ni} + \text{Ni}_3\text{P}$ -ig redukálódik, ugyanakkor a 100 K-el magasabb hőmérsékleten redukált 3.5-3.6 pontokban tárgyalt (S) katalizátor Ni_{12}P_5 -ig redukálódik. Az SBA20 és SBA30 katalizátorokban az aktív helyek CO kemisorpcióval meghatározott sűrűsége 4-5-szöröse a 3.5. pontban említett $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátor diszperzitásának. A párhuzamos DBT HDS és OMA HDN katalitikus reakció során az „enyhe” körülmények között redukált katalizátorok aktivitásokban és szelektivitásokban tapasztalt, az (S), (K) és (N) katalizátorokénál jóval nagyobb stabilitása valószínűleg a 723 K

hőmérsékleten $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ gázeleggyel történt előszulfidálás következménye, aminek az eredményeképpen kialakul(hat) bennük a katalitikusan legaktívabb nikkel-foszfoszulfid fázis. Konverzióban kifejezett és tömegegységre vonatkoztatott katalitikus aktivitásuk nagymértékben növekszik az aktív fázis tartalommal. Az SBA30 katalizátor kiemelkedően nagy DBT HDS és OMA HDN aktivitást mutat a hagyományos ipari és saját készítésű $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ referencia katalizátorokhoz képest. Az SBA30 katalizátor difenil HDS és toluol HDN szelektivitása a legalacsonyabb, ami azt mutatja, hogy mindkét reakcióban több végtermék képződik rajta, mint a többi katalizátoron. A fáradt katalizátorok PGAA módszerrel meghatározott összetétele alapján az aktív fázis optimális sztöichiometriája $\text{Ni}_{2,5}\text{P}_{1,0}\text{S}_{0,5}$ lehet.

IV. Az eredmények gyakorlati hasznosításának lehetőségei

Az értekezésben foglalt eredmények alap kutatás jellegűek, egy részüket viszont az Európai Unió és a Shell két különböző ún. JOULE projektben közvetlenül is támogatta. A mély hidrodeshulfurálási projekt eredményei felhasználásra kerül(het)nek a kőolajfeldolgozó iparban, különösen az amorf $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ hordozós katalizátorok a kétlépéses mély HDS technológia második fázisában. A vizsgált zeolit hordozós katalizátorok ipari alkalmazása vízzel, bázisokkal és a szulfidálási hőmérséklettel szembeni érzékenységük miatt a finomító hidrogénezésben nem valószínű, a hidrokrakkolásban viszont használ(hat)ják ezeket a zeolitokat. Az Ni_2P tartalmú újtípusú HDN katalizátorok is ipari alkalmazásra kerülhetnek a nem túl távoli jövőben, a Shell-től már személyesen is érdeklődtek 2007 végén az SBA-15 hordozós katalizátorokon mért nem publikált eredményeim iránt.

V. Tudományos közlemények jegyzéke

(A dőlt betűvel szedett közlemények nem tartoznak az értekezés anyagához)

Egyszerzős közlemények:

1. T.I. Korányi:
Phosphorus Promotion of Ni(Co) - Containing Mo - Free Catalysts in Thiophene Hydrodesulfurization,
Applied Catalysis A: General, **239**, 253-267 (2003).
2. Korányi T.I.:
Katalizátorok Jellemzése Szilárdfázisú NMR Spektroszkópiával,
Proc. 9th International Conference of Chemistry (K. Majdik, Ed.), p. 132-135,
EMT, Cluj-Napoca, Nov. 14-16, 2003, Romania.

Többszerzős közlemények:

1. L. Szepes, T. Korányi, G. Náray-Szabó, A. Modelli and G. Distefano:
Ultraviolet Photoelectron Spectra of Group IV Hexamethyl Derivatives
Containing a Metal-Metal Bond,
Journal of Organometallic Chemistry, 217, 35-41 (1981).
2. L. Tóth, A. Barna, G. Sáfrán, M. Menyhárd and T. Korányi:
Electron Microscopic and AES Studies on Thin Layers of NiCr,
Vacuum, 33, 111-115 (1983).
3. Korányi T. és Paál Z.:
Hidrogenitrogénezés,
Kémiai Közlemények, 64, 127-156 (1985).
4. Szepes L., Korányi T. és Náray-Szabó G.:
Fém-Fém Kötést Tartalmazó Elemorganikus Vegyületek Vizsgálata VUV
Fotoelektron-Spektroszkópiával,
Kémiai Közlemények, 66, 23-29 (1986).

5. T.I. Korányi, T. Szilágyi, I. Manninger and Z. Paál:
Investigation of Unsupported Co-Mo Catalysts in Their Oxidic State and During Sulfidation by Thiophene,
Polyhedron, **5**, 225-227 (1986).
6. T.I. Korányi and Z. Paál:
Preparation of α - and β -CoMoO₄ and Their Catalytic Activity in Thiophene Hydrodesulfurization,
Proc. 3rd European Conference on Solid State Chemistry (R.J. Schubert, M. Sicklinger and K.J. Range, Eds.) Vol. 3, p. 568-569, Univ. Regensburg, Regensburg, 1986.
7. T. Korányi, M. Dobrovolszky and Z. Paál:
Activity Development of Unsupported and Al₂O₃ Supported Co-Mo Catalysts in Thiophene HDS,
Acta Chimica Hungarica, **124**, 73-82 (1987).
8. T.I. Korányi and Z. Paál:
Activation of Unsupported Co-Mo Catalysts in Thiophene Hydrodesulfurization,
Proc. 6th International Symposium on Heterogeneous Catalysis (D. Shopov, A. Andreev A. Palazov and L. Petrov, Eds.) Part 1, p. 485-490, Publ. House Bulg. Acad. Sci., Sofia, 1987.
9. Z. Paál, T.I. Korányi and M.A. Dobrovolszky:
Razvityije Aktivnosztyi Nanyeszennih i Nyenanyeszennih Co-Mo Katalizatorov pri jih Szulfidirovanii v Modelnoj Reakcii Obesszerivanija Tiofena,
Kinetika i Kataliz, **28**, 127-136 (1987) (oroszul).
10. T.I. Korányi, G. de Vries and Z. Paál:
Effect of Prereduction on the Structure and HDS Catalytic Properties of Co-Mo Catalysts,
Bulletin des Sociétés Chimiques Belges, **96**, 997-1002 (1987).
11. J.R. Günter, O. Marks, T.I. Korányi and Z. Paál:
High-Resolution Electron Microscopy of Cobalt-Molybdenum Catalysts Structural Changes and Activity,

Applied Catalysis, **39**, 285-294 (1988).

12. T.I. Korányi and Z. Paál:
Sulfur Uptake and Activity of CoMoO₄ During Its First Contact with Thiophene,
Proc. 3rd Czechoslovak Conference on Preparation and Properties of Heterogeneous Catalysts (V. Zapletal, Ed.) p. 75-76, Czech. Acad. Sci., Bechyne near Tabor, 1988.
13. T.I. Korányi, I. Manninger and Z. Paál:
Sulfidation of Co-Mo Catalysts by Thiophene: Structure and Activity,
Solid State Ionics, **32/33**, 1012-1018 (1989).
14. T.I. Korányi, G. de Vries, Xu Xian Lun and Z. Paál:
Structure and Catalytic Properties of Al₂O₃ Supported and Unsupported Co-Mo
HDS Catalysts: The Problem of Synergy,
Catalysis Today, **5**, 185-198 (1989).
15. T.I. Korányi, I. Manninger, Z. Paál, O. Marks and J.R. Günter:
Activation of Unsupported Co-Mo Catalysts in Thiophene Hydrodesulfurization,
Journal of Catalysis, **116**, 422-439 (1989).
16. T. Szilágyi, T.I. Korányi, Z. Paál and J. Tilgner:
An in-situ Infrared Cell and Its Application in Study of Sulfidation of a Model
Co/Mo Catalyst,
Catalysis Letters, **2**, 287-294 (1989).
17. T.I. Korányi and Z. Paál:
Activation of Unsupported and Al₂O₃ Supported Co-Mo Catalysts in Thiophene
Hydrodesulfurization,
Proc. Catalysts in Petroleum Refining 1989 (D.L. Trimm, S. Akashah, M.
Absi-Halabi and A. Bishara, Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol.
53, p. 261-281, Elsevier, Amsterdam, 1990.
18. T.I. Korányi, V. Rozanov, R. Kremó and Z. Paál:
Activation of Carbon-Supported Cobalt-Molybdenum Catalysts in Thiophene
Hydrodesulfurization,
Journal of Molecular Catalysis, **63**, 31-41 (1990).

19. T.I. Korányi, Z. Paál, J. Leyrer and H. Knözinger:
Comparative Activity Study in Thiophene Hydrodesulfurization of
Molybdena/Alumina Catalysts Prepared by Impregnation and Solid/Solid
Wetting,
Applied Catalysis, **64**, L5-L8 (1990).
20. T.I. Korányi and Z. Paál:
Correlation of Surface Composition and Thiophene HDS Activity of Moderately
Sulfided CoMo/Al₂O₃ Catalysts,
Applied Surface Science, **52**, 141-149 (1991).
21. W.J.J. Welters, T.I. Korányi, V.H.J. de Beer and R.A. van Santen:
Hydrodesulfurization Activity of Zeolite Supported Nickel- and Cobalt Sulfide
Catalysts,
Proc. 10th International Congress on Catalysis (L. Guzzi, F. Solymosi and P.
Tétényi, Eds.), Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. **75C**, p. 1931-1934,
Elsevier, Amsterdam, 1993.
22. T.I. Korányi, L.J.M. van de Ven, W.J.J. Welters, J.W. de Haan, V.H.J. de Beer
and R.A. van Santen:
Xenon NMR Analysis of Sulfided and Non-Sulfided NiNaY Zeolite Catalysts
Prepared by Ion Exchange,
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **72**, 143-152
(1993).
23. T.I. Korányi, L.J.M. van de Ven, W.J.J. Welters, J.W. de Haan, V.H.J. de Beer
and R.A. van Santen:
Comparison of (Non)-Sulfided NiNaY Zeolite Catalysts Prepared by
Ion-Exchange and Impregnation by Xenon Adsorption and ¹²⁹Xe NMR,
Catalysis Letters, **17**, 105-116 (1993).
24. T.I. Korányi, M. Schikorra, Z. Paál, R. Schlögl, J. Schütze and M. Wesemann:
Surface State, Composition and Catalytic Activity of Slightly Sulfided
Co-Mo/Al₂O₃ Catalysts Pretreated at Different Temperatures,
Applied Surface Science, **68**, 307-317 (1993).

25. T.I. Korányi, W.R.A.M. Robinson, J.N.M. van Gestel, S. Eijsbouts and V.H.J. de Beer:
Phosphorus Promotion of Ni-Containing Mo-Free HDS and HDN Catalysts,
Book of Abstracts of the 1st European Congress on Catalysis (EUROPACAT-I),
Vol. **1**, p. 281, Montpellier, Sept. 12-17, 1993, France.
26. T.I. Korányi, A. Jentys and H. Vinek:
The Application of Transition Metal Containing Zeolites as Catalysts for
Hydrodesulfurization Reactions,
Proc. 1st World Congress Environmental Catalysis (G. Centi, C. Cristiani, P.
Forzatti and S. Perathoner, Eds.), p. 427-430, SCI Pub., Rome, 1995.
27. T.I. Korányi, A. Jentys and H. Vinek:
Adsorption and Reaction of Thiophene over Nickel- and Cobalt- Containing
Zeolites,
Proc. Catalysis by Microporous Materials (H.K. Beyer, H.G. Karge, I. Kiricsi and
J.B. Nagy, Eds.), Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. **94**, p. 582-589,
Elsevier, Amsterdam, 1995.
28. Paál Z., Dobrovolszky M., Korányi T. és Tétényi P.:
Molibdénbázisú Katalizátorok Kénfelvétele és Katalitikus Tulajdonságaik,
Kémiai Közlemények, **80**, 13-48 (1995).
29. W.R.A.M. Robinson, J.N.M. van Gestel, T.I. Korányi, S. Eijsbouts, A.M. van der
Kraan, J.A.R. van Veen and V.H.J. de Beer:
Phosphorus Promotion of Ni(Co)-Containing Mo-Free Catalysts in Quinoline
Hydrodenitrogenation,
Journal of Catalysis, **161**, 539-550 (1996).
30. T.I. Korányi, N.H. Pham, A. Jentys and H. Vinek:
The Application of Cobalt Containing Acidic Zeolites as Catalysts for
Hydrodesulfurization Reactions,
Proc. 1st International Symposium, 6th European Workshop, Hydrotreatment and
Hydrocracking of Oil Fractions, (G.F. Froment, B. Delmon and P. Grange, Eds.),

Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. **106**, p. 509-517, Elsevier, Amsterdam, 1997.

31. T.I. Korányi, F. Moreau, V.V. Rozanov and E.A. Rozanova:
Identification of SH Groups in Zeolite-Supported HDS Catalysts by FTIR Spectroscopy,
Journal of Molecular Structure, **410-411**, 103-110 (1997).
32. T.I. Korányi, M. Dobrovolszky, T. Koltai, K. Matusek, Z. Paál and P. Tétényi:
Preparation and Characterization of Candidate Catalysts for Deep Hydrodesulfurization of Gasoils. Sulfidation and Acidity Characteristics of Supported Ni/W and Ni/Mo Catalysts,
Fuel Processing Technology, **61**, 55-71 (1999).
33. T.I. Korányi, E. Magni and G.A. Somorjai:
Surface Science Approach to the Preparation and Characterization of Model Ziegler-Natta Heterogeneous Polymerization Catalysts,
Topics in Catalysis, **7**, 179-185 (1999).
34. E. Magni, T.I. Korányi and G.A. Somorjai:
Gold-Induced MgCl₂ Reduction by AlEt₃. Surface Science Study of a Novel Reaction and Its Potential Application in Ziegler–Natta Catalysis,
Langmuir, **16**, 8113-8121 (2000).
35. E. Meretei, J. Halász, D. Méhn, Z. Kónya, T.I. Korányi, J. B.Nagy, I. Kiricsi:
Structural Consequences of Mild Oxidative Template Removal in the Synthesis of Modified MCM-41 Silicates,
Journal of Molecular Structure, **651-653**, 323-330 (2003).
36. D. Vuono, L. Pasqua, F. Testa, R. Aiello, A. Fonseca, T.I. Korányi, J. B.Nagy:
Synthesis and Characterization of MCM-22 and MCM-49 Zeolites,
Recent Advances in the Science and Technology of Zeolites and Related Materials, (E. van Steen, L. Callanan, M. Claeys, Eds.) Part A-C, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. **154**, p. 203-210, Elsevier, Amsterdam, 2004.

37. T.I. Korányi, J. B.Nagy:
²⁷Al and ²⁹Si NMR Studies of Alumina and Amorphous Silica-Alumina Supported NiW(Mo) HDS Catalysts,
Reaction Kinetics and Catalysis Letters, **85**, 131-138 (2005).
38. T.I. Korányi, K. Föttinger, H. Vinek and J. B.Nagy:
Characterization of Aluminium Siting in MOR and BEA Zeolites by ²⁷Al, ²⁹Si NMR and FTIR Spectroscopy,
Proc. 3rd International FEZA Conference, Prague, Aug. 23-26, 2005, Czech Republic, Studies in Surface Science and Catalysis, 158, 765-772 (2005).
39. T.I. Korányi, J. B.Nagy:
Distribution of Aluminum in Different Periodical Building Units of MOR and BEA Zeolites,
Journal of Physical Chemistry B, 109, 15791-15797 (2005).
40. T.I. Korányi, J. Mihály, É. Pfeifer, Cs. Németh, T. Yuzhakova, J. Mink:
Infrared Emission and Theoretical Study of Carbon Monoxide Adsorbed on Alumina-Supported Rh, Ir and Pt Catalysts,
Journal of Physical Chemistry A, 110, 1817-1823 (2006).
41. T.I. Korányi, J. B.Nagy:
Elucidating the Dealumination Mechanism of Mordenites by Their Periodical Building Unit (PBU) Structure,
Sampling Catalysis Research in the Pannonian Region, Proc. 8th Pannonian Int. Symp. Catal. (ISBN 963 06 0138 9), Szeged (Hungary), 2006, pp. 150-155.
42. T.I. Korányi, J. B.Nagy:
Distribution of Aluminum and Boron in the Periodical Building Units of Boron-Containing β Zeolites,
Journal of Physical Chemistry B, 110, 14728-14735 (2006).
43. D. Vuono, L. Pasqua, F. Testa, R. Aiello, A. Fonseca, T.I. Korányi, J. B.Nagy:
Influence of NaOH and KOH on the Synthesis of MCM-22 and MCM 49 Zeolites, Microporous and Mesoporous Materials, 97, 78-87 (2006).

44. R.M. Mihályi, G. Pál-Borbély, H.K. Beyer, Á. Szegedi, T.I. Korányi:
Characterization of Aluminum and Boron Containing Beta Zeolites Prepared by Solid-State Recrystallization of Magadiite, Microporous and Mesoporous Materials, **98**, 132-142 (2007).
45. T.I. Korányi, J. B.Nagy:
Distribution of Aluminum in the Periodical Building Units of Faujasites, Journal of Physical Chemistry C, **111**, 2520-2524 (2007).
46. T.I. Korányi, Z. Vít, J. B.Nagy:
Support and Pretreatment Effects on the Hydrotreating Activity of SBA-15 and CMK-5 Supported Nickel Phosphide Catalysts,
Catalysis Today, **130**, 80-85 (2008).
47. T.I. Korányi, Z. Vít, D.G. Poduval, R. Ryoo, H.S. Kim, E.J.M. Hensen:
SBA-15 Supported Nickel Phosphide Hydrotreating Catalysts,
Journal of Catalysis, **253**, 119-131 (2008).
48. T.I. Korányi, É. Pfeifer, J. Mihály, K. Föttinger:
Infrared Spectroscopic Investigation of CO Adsorption on SBA-15- and KIT-6-Supported Nickel Phosphide Hydrotreating Catalysts,
Journal of Physical Chemistry A, (közlésre beküldve).
49. T.I. Korányi, R. Ryoo, H.S. Kim, E.J.M. Hensen, É. Pfeifer, Á. Szegedi, R.M. Mihályi:
Effective Mild Activation of SBA-15-Supported Nickel Phosphide Hydrotreating Catalysts,
Extended Abstract, 14th International Congress on Catalysis, Seoul, 2008.
(konferenciára beküldve).
50. T.I. Korányi, R. Ryoo, H.S. Kim, E.J.M. Hensen, É. Pfeifer, Á. Szegedi, R.M. Mihályi, J. B.Nagy:
Comparison of KIT-6, SBA-15 and Mesoporous MFI Supported Nickel Phosphide Hydrotreating Catalysts,
Abstract, 6th International Mesostructured Materials Symposium, Namur, 2008.
(konferenciára beküldve).