



Doctoral Thesis

Why do chelating ligands improve the activity of NiMo hydrotreating catalysts?

Author(s):

Cattaneo, Riccardo

Publication Date:

2000

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004056334> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 13760

Why do chelating ligands improve the activity of NiMo hydrotreating catalysts?

A dissertation submitted to the
Swiss Federal Institute of Technology Zurich

for the degree of
Doctor of Technical Sciences

presented by
Riccardo Cattaneo

Dipl. Chem. Eng. ETH Zurich
born on 25 November 1971
from Porlezza (Italy)

Accepted on recommendation of

Prof. Dr. R. Prins, Examiner
Prof. Dr. A. Wokaun, Co-examiner

Zurich, 2000

Summary

Hydrotreating catalysts are used in the refining industry to remove S, N, O and metals from petroleum derivatives. The aims of this process are two. On the one hand, the decrease of SO₂ and NO_x emissions during the combustion of fuels which contribute to the phenomenon of acid rain, on the other hand, the protection of S-sensitive catalysts which are used in later stages of the refining process. The materials studied in this work consisted of sulfided NiMo catalysts supported on SiO₂ and γ -Al₂O₃. The addition of chelating ligands during the preparation of these catalysts induces an increase in the activity of the final catalysts. The used chelating ligands were nitrilotriacetic acid (NTA), ethylene diamine (EN) and ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA). This work aims to characterize these catalytic materials in the oxidic precursors, during sulfidation and in the final sulfided state. The information obtained concerning the structural features should explain the beneficial effect of the ligands on the catalytic activity.

The structure of SiO₂-supported catalyst precursors was studied by means of Raman, UV-Vis and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy. These techniques revealed that in the absence of chelating ligands Ni interacts strongly with the support and nickel silicates are formed. The chelating agents form complexes with Ni and hinder the contact between Ni and the support. Mo is mainly present as polymolybdate units in the catalyst precursors when no ligands or small ligand amounts are employed. The concentration of the ligands was varied in order to observe the effects on Ni and Mo. As soon as the amount of ligands present in the catalyst precursors is higher than the quantity needed to complex all Ni, Mo starts to be affected by the ligands and to be present in smaller units on the support.

The sulfidation processes of Ni and Mo were followed by means of Quick EXAFS (QEXAFS). The presence of the ligands retards the sulfidation of Ni. The change in the sulfidation temperature of Ni indicates that the mechanism of sulfidation of Ni changes when chelating ligands are used. In the catalyst containing Ni and Mo the sulfidation of Mo takes place in a narrower temperature interval than in the catalyst containing only Mo. When the concentration of the ligands is increased, the sulfidation of Mo tends to be similar

to that in the catalyst prepared in the absence of Ni. According to these observations the presence of Ni influences the sulfidation of Mo when no ligands are employed. With the addition of chelating ligands Ni does not interact with the environment, so that Mo and Ni are sulfided independently.

EXAFS measurements of the sulfided catalysts suggested the presence of nickel sulfide clusters in which Ni has either a square pyramidal or an octahedral geometry. The formation of smaller clusters with similar geometry could be enhanced by the use of chelating ligands. Therefore, the higher activity observed in catalysts prepared with chelating ligands could be due to a higher dispersion of Ni. No Ni-Mo proximity could be detected by EXAFS, what suggests that the Ni-Mo-S model proposed in the past on the basis of EXAFS data was a wrong interpretation. The interactions between Mo and the support, formed in the presence of small amounts of ligands, induce the formation of more regular MoS₂ crystallites. When no ligands are employed the static disorder of the MoS₂ particles is more pronounced. When larger amounts of NTA and EDTA (molar ratios NTA:Ni and EDTA:Ni > 1.5) are employed the size of the MoS₂ crystallites decreases because of the formation of Mo complexes in the catalyst precursors.

The hydrodesulfurisation (HDS) activity is strongly affected by changes in the sulfidation mechanism and final structure of Ni, while the hydrodenitrogenation (HDN) activity is more dependent on the structure of the MoS₂ slabs.

Riassunto

I catalizzatori di idroraffinazione vengono usati nell'industria petrolifera per eliminare S, N, O e metalli dai derivati del petrolio. Questo processo ha due scopi. Da un lato la diminuzione delle emissioni di SO_2 e di NO_x durante la combustione dei carburanti derivati dal petrolio, che contribuiscono al fenomeno delle piogge acide, dall'altro la protezione dei catalizzatori che vengono impiegati nei successivi trattamenti delle frazioni del greggio, che spesso vengono disattivati dallo zolfo. I catalizzatori studiati in questo lavoro sono a base di solfuri di Ni e Mo dispersi su SiO_2 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. L'aggiunta di agenti chelanti durante la preparazione di questi materiali favorisce un aumento dell'attività catalitica. Gli agenti chelanti utilizzati sono l'acido nitrilotriacetico (NTA), l'etilendiammina (EN) e l'acido etilendiamminotetracetico (EDTA). Lo scopo di questa tesi è caratterizzare questi materiali durante l'intera preparazione, partendo dai precursori essiccati, per passare alla fase di solforazione e quindi ai catalizzatori veri e propri in forma solforica. Le informazioni riguardanti la struttura dovrebbero spiegare l'aumento dell'attività catalitica conseguito con l'aggiunta dei leganti.

La struttura dei precursori dispersi su silice è stata studiata tramite Raman e spettroscopie UV-Vis e EXAFS (extended X-ray absorption fine structure). Queste tecniche hanno rivelato che, in assenza di agenti chelanti, il Ni interagisce con il supporto formando silicati di nichel. I leganti formano complessi con il Ni e impediscono il contatto fra Ni e supporto. Se non vengono impiegati leganti o ne vengono utilizzate piccole quantità, il molibdeno è essenzialmente presente sotto forma di polimolibdati nei precursori essiccati. La concentrazione dei leganti è stata variata per osservare gli effetti su Ni e Mo. Non appena la concentrazione di legante nel precursore supera la quantità necessaria a complessare tutto il Ni, il Mo comincia a subire l'effetto dei leganti e a formare unità più piccole.

Il processo di solforazione di Ni e Mo è stato studiato tramite la tecnica EXAFS veloce (QEXAFS). La presenza dei leganti ritarda la solforazione del Ni. Lo spostamento della temperatura di solforazione del Ni indica che il meccanismo di solforazione del Ni cambia quando vengono utilizzati gli agenti chelanti. Nel catalizzatore contenente Ni e Mo,

preparato senza leganti, la solforazione del Mo avviene in un intervallo di temperatura più stretto rispetto al catalizzatore contenente solo Mo. All'aumentare della concentrazione dei leganti, la solforazione del Mo diventa simile a quella nel catalizzatore preparato in assenza di Ni. Questo comportamento dimostra che la presenza del Ni influenza la solforazione del Mo. I leganti impediscono ogni contatto fra il Ni e l'ambiente circostante, in modo che Ni e Mo vengano solforati indipendentemente.

Le misurazioni EXAFS sui catalizzatori solforati hanno suggerito la presenza di clusters di solfuro di nichel, nei quali il Ni ha una struttura quadrata piramidale o ottaedrica. L'uso di agenti chelanti potrebbe favorire la formazione di clusters più piccoli ma di simile struttura geometrica. Perciò, l'elevata attività dei catalizzatori preparati con agenti chelanti potrebbe essere dovuta a una maggiore dispersione del Ni. Nessun segno di vicinanza fra Ni e Mo è stato rivelato dai risultati EXAFS nei catalizzatori solforati. Ciò suggerisce che il modello Ni-Mo-S, proposto in passato sulla base di risultati EXAFS, era una interpretazione sbagliata. Le interazioni tra le speci di Mo e il supporto, formatesi in presenza degli agenti chelanti, porta allo sviluppo di particelle di MoS₂ più regolari. Quando, invece non vengono usati i leganti, il disordine statico del disolfuro di molibdeno è maggiore. L'uso di grandi quantità di NTA e EDTA (rapporto molare NTA:Ni e EDTA:Ni > 1.5) provoca la formazione di particelle di MoS₂ più piccole rispetto agli altri casi. Questo effetto viene spiegato con la presenza di complessi di Mo nei precursori essiccati.

L'attività di deidrosolforazione (HDS) è fortemente influenzata da cambiamenti del meccanismo di solforazione e dalla struttura finale del Ni, mentre l'attività di deidronitrogenazione (HDN) è maggiormente dipendente dalla struttura delle piastrelle di MoS₂.