

Diss. ETH No. 14422

Binary and Ternary Transition-Metal Phosphides as Hydrodenitrogenation Catalysts

A dissertation submitted to the
Swiss Federal Institute of Technology Zurich

for the degree of

Doctor of Natural Sciences

Presented by

Christoph Stinner

Dipl.-Chem. University of Bonn

born February 27, 1969

in Troisdorf (NRW), Germany

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Roel Prins, examiner

Prof. Dr. Reinhard Nesper, co-examiner

Dr. Thomas Weber, co-examiner

Zurich 2001

Zusammenfassung

Für die Entfernung von Schwefel (Entschwefelung, engl. hydrodesulfurization, HDS) und Stickstoff (Entstickung, engl. hydrodenitrogenation, HDN) aus Rohölfractionen in der Hydroraffination wird gewöhnlich Molybdändisulfid MoS_2 , promotiert mit Cobalt oder Nickel, das auf einen γ -Aluminiumoxid-Träger aufgebracht ist, als Katalysator verwendet. Die Gegenwart von Phosphor in sulfidierten $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ - und $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren verbessert die Entstickungseigenschaften. Es ist unklar, warum Phosphor, der als Phosphat zugesetzt wird, sich positiv auf die Hydrierung auswirkt. Eine mögliche Erklärung ist, dass ein Teil des Phosphates durch Wasserstoff reduziert wird und dabei mit Metallzentren an der Sulfid-Oberfläche reagiert, um kleine Bereiche, bestehend aus Metallphosphiden, zu bilden, die eine höhere intrinsische Aktivität als MoS_2 besitzen.

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden verschiedene Übergangsmetallphosphide (Co_2P , Ni_2P , MoP , WP , CoMoP und NiMoP) hergestellt. Dazu wurden aus wässrigen Metallsalzlösungen mittels Ammoniumdihydrogenphosphat Niederschläge gefällt, die nach anschließendem Kalzinieren im Wasserstoffstrom reduziert wurden. Die Reduktion wurde bei Temperaturen zwischen 823 und 1023 K durchgeführt. Die Bildung der erwarteten Metallphosphide wurde durch Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt. Zur Überprüfung der katalytischen Aktivität wurde die Entstickung von *o*-Propylanilin bei einer Temperatur von 643 K und einem Druck von 3 MPa untersucht. Es wurde angenommen, dass die Kantenatome im Falle des $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators und die Oberflächenatome im Falle des MoP -Katalysators die aktiven Zentren für die Entstickungsreaktion darstellen. Aufgrund dieser Annahme wurde ein direkter Vergleich der beiden Katalysatoren anhand der Turnover-Zahlen vorgenommen. Unter denselben Reaktionsbedingungen (643 K, 3.0 MPa, Abwesenheit von H_2S und gleiche Fliessgeschwindigkeit) besitzt der MoP -Katalysator eine sechsmal höhere intrinsische Aktivität wie der $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator. Dies bedeutet, dass die Bildung eines Phosphides die verbesserte katalytische Leistung im Falle phosphathaltiger Entstickungskatalysatoren erklären könnte.

Die anderen getesteten Phosphide waren ebenfalls katalytisch aktiv und besaßen Produktselektivitäten, die denen sulfidischer Katalysatoren ähnelten. Ausgehend von der spezifischen Oberfläche eines jeden Katalysators wurden die intrinsischen

Aktivitäten der verschiedenen Phosphide abgeschätzt. Der Einfluss von Schwefelwasserstoff auf die Aktivität und die Selektivitäten wurde untersucht. Zur Erzeugung des Schwefelwasserstoffs wurde dem flüssigen Reaktanden Dimethyldisulfid beigemischt. Die Cobaltverbindungen, Co_2P und CoMoP , besaßen die geringste Aktivität. Ni_2P und NiMoP waren demgegenüber aktiver, wobei aber Ni_2P eine irreversible Deaktivierung in der Gegenwart von H_2S erfuhr. MoP und WP waren die aktivsten Katalysatoren; MoP hatte die höchste Aktivität. Ausser WP deaktivierten alle Phosphide in der Gegenwart von H_2S . Dies kann dadurch erklärt werden, dass entweder die aktiven Zentren reversibel durch stark adsorbierte H_2S -Moleküle blockiert wurden oder eine irreversible Rekonstruktion der Oberfläche stattfand.

Neben den ungeträgerten Übergangsmetallphosphiden wurde die Darstellung geträgerter Phosphide untersucht. Es war möglich, Ni_2P , Ni_3P sowie Ni_{12}P_5 auf einem amorphen Siliciumdioxid-Träger durch Reduktion eines oxidischen Precursors herzustellen. Aufgrund der Resultate wurde angenommen, dass in einem ersten Reaktionsschritt Nickelmetall gebildet wird, dass die Reduktion des Phosphates zu einer flüchtigen Phosphorverbindung katalysiert. Diese Verbindung reagiert mit Nickel zu verschiedenen Zwischenstufen, von denen zwei als Ni_3P und Ni_{12}P_5 identifiziert werden konnten. Der Träger übt einen starken Einfluss auf das Reduktionsverhalten aus: Bei der Reduktion des ungeträgerten oxidischen Precursors bildet sich nur Ni_2P , wohingegen kein phasenreines Ni_2P erhalten wird, wenn ein geträgerter Precursor, der das gleiche stöchiometrische Verhältnis von Nickel zu Phosphor enthält, reduziert wird. Nur ausgehend von einem Precursor, der eine überschüssige Menge an Phosphor in Form von Phosphat enthält, lässt sich das gewünschte Ni_2P auf dem SiO_2 -Träger herstellen. Neben dem Einfluss des Phosphorgehaltes sind der Einfluss der Reduktionstemperatur und der Fließgeschwindigkeit des Wasserstoffs untersucht worden, woraus sich ergab, dass eine Mindesttemperatur und eine genügend schnelle Fließgeschwindigkeit erforderlich sind, um Ni_2P auf dem Träger darstellen zu können.

Es war möglich, die ungeträgerten Phosphide sowie die drei Nickelphosphide auf dem SiO_2 -Träger mittels ^{31}P MAS NMR-Spektroskopie zu charakterisieren. Die beobachteten chemischen Verschiebungen spiegeln das metallische Verhalten der Phosphide wider und können als Knight-Verschiebungen interpretiert werden, wodurch sie problemlos von Verschiebungen diamagnetischer Phosphate unterschieden werden können. Die Verschiebungen, die im Falle von Co_2P und Ni_2P beobachtet wurden,

waren grösser als jene der molybdän- und wolframhaltigen Phosphide. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die 4d- und 5d-Metalle aufgrund ihrer höheren effektiven Kernladung stärker kontrahierte Wellenfunktionen besitzen als die 3d-Metalle. Dementsprechend ist die Wechselwirkung der Metalle mit den Phosphoratomen schwächer und somit wird eine geringere Knight-Verschiebung beobachtet. Die Verschiedenartigkeit der Kristallstrukturen und somit auch der elektronischen Eigenschaften macht eine einfache Vorhersage der jeweiligen Verschiebung unmöglich. Röntgenpulverdiffraktometrie ist nicht geeignet, sehr kleine Metallphosphid-Kristallite, die sich in den Poren eines Trägers befinden, zu identifizieren, aber gerade solche kleinen Kristallite spielen in der Katalyse eine wichtige Rolle. Da Festkörper-Kernresonanzspektroskopie dazu geeignet ist, auch amorphe oder nanokristalline Metallphosphide zu charakterisieren, könnte Festkörper-Kernresonanzspektroskopie eine Alternative zu EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) für die Charakterisierung von Metallphosphiden auf Trägern darstellen.

Abstract

MoS₂ promoted with Co or Ni and supported on γ -alumina is the catalyst of choice for the removal of sulfur (hydrodesulfurization, HDS) and nitrogen (hydrodenitrogenation, HDN) from oil fractions in the hydrotreating process. The presence of phosphate in sulfided Mo/Al₂O₃ and Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts enhances the hydrodenitrogenation activity. It is difficult to understand how phosphate can aid hydrogenation. An explanation could be that part of the phosphate is reduced by hydrogen and reacts with surface metal centers of the sulfide by the formation of small domains of metal phosphides.

To check this hypothesis, different transition-metal phosphides (Co₂P, Ni₂P, MoP, WP, CoMoP, and NiMoP) were prepared by precipitation of aqueous solutions of metal salt(s) and di-ammonium hydrogenphosphate, subsequent calcination, and reduction with hydrogen. The reduction was performed at temperatures between 823 and 1023 K. Powder X-ray diffraction measurements showed that the expected metal phosphides had formed. The phosphides were tested in the hydrodenitrogenation (HDN) of *o*-propylaniline at 643 K and 3 MPa. It was assumed that edge atoms in the case of the MoS₂/Al₂O₃ catalyst and surface atoms in the case of the MoP catalyst are the catalytically active centers in the HDN reaction. From this assumption, a comparison between the two catalyst types could be made by calculating their turnover numbers. Under the same reaction conditions (643 K, 3.0 MPa, absence of H₂S and the same flow rate of the feed), the MoP catalyst was intrinsically six times more active than the MoS₂/Al₂O₃ catalyst. This means that phosphide formation might explain the improved catalytic performance of phosphate-containing hydrodenitrogenation catalysts.

The other phosphides were catalytically active as well, with product selectivities resembling those of sulfidic catalysts. Based on the surface area of each catalyst, the relative intrinsic activities of the different phosphides were estimated. The influence of H₂S, generated in situ by adding dimethyl disulfide to the feed, was tested on the activity and selectivities. The cobalt compounds, Co₂P and CoMoP, were the least active catalysts. Ni₂P and NiMoP performed better, but Ni₂P irreversibly lost some of its activity in the presence of H₂S. MoP and WP were the most active catalysts; MoP had the highest activity. Except for WP, all the phosphides lost activity in the presence of

H₂S. This can be explained by reversible blocking of active sites by strongly adsorbed H₂S molecules or by an irreversible surface reconstruction.

Apart from unsupported transition metal phosphides, the preparation of phosphides on a support was studied. It was possible to prepare Ni₂P, Ni₃P, as well as Ni₁₂P₅ on an amorphous silica carrier by reducing an oxidic precursor. It is assumed that in a first step Ni metal is formed, that catalyzes the reduction of phosphate to a volatile P species. This species probably reacts through different intermediates; two of them could be identified as Ni₃P and Ni₁₂P₅. The support influences the reduction behavior very much since the reduction of the unsupported oxidic precursor yielded only Ni₂P, whereas no pure Ni₂P was obtained from the supported precursor containing the same stoichiometric ratio of Ni and P. Only from a precursor that contained an excess amount of phosphorus in the form of phosphate, the desired Ni₂P could be obtained on the silica support. Apart from the P loading, the influence of the reduction temperature and the flow rate was studied. It was established that a minimum temperature and a sufficiently high flow rate are necessary to obtain Ni₂P on the silica support.

It was possible to characterize the unsupported phosphides as well as the three different Ni phosphides on the SiO₂ support by ³¹P MAS NMR spectroscopy. The observed NMR shifts reflect the metallic behavior of the phosphides and are interpreted as Knight shifts. The shifts of the phosphides are easily distinguishable from shifts caused by diamagnetic phosphates. The shifts observed for Co₂P and Ni₂P are larger than those of the Mo and W-containing phosphides. This can be explained by the fact that 4d and 5d metals have more contracted wavefunctions than 3d metals due their higher effective nuclear charge. Consequently, the metal interacts to a lesser extent with the P atoms, and the Knight shift becomes smaller. The variety of structures and, thus, of electronic structures make a straightforward prediction impossible.

X-ray diffraction is not a suitable technique to identify small metal phosphide crystallites supported on pore walls of a carrier like SiO₂, but such small crystallites are important for catalysis. Since solid state NMR spectroscopy can be used to characterize amorphous or nanocrystalline metal phosphides, this technique could be an alternative to EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) for characterizing supported metal phosphides.