ETH zürich

ETH Library

# Support and fluorination effects in hydrodenitrogenation over Ni-Mo hydrotreating catalysts

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**
Qu, Lianglong

**Publication date:**
2002

**Permanent link:**
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-004441162

**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 No. 14843

# Support and Fluorination Effects in Hydrodenitrogenation over Ni-Mo Hydrotreating Catalysts

A dissertation submitted to the
**Swiss Federal Institute of Technology Zurich**

For the degree of
**Doctor of Technical Sciences**

Presented by

**Lianglong Qu**

Bachelor of Science (Chemistry), Zhengzhou University, China
Master in Engineering (Organic Chemical Engineering), China Petrochemical Co.
Senior Engineer of China Petrochemical Co.
Born on 25 October 1965
in Henan, China

Accepted on the recommendation of

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

Zurich, 2002

# Abstract

The effects of support and *in-situ* fluorination on hydrodenitrogenation have been studied under typical industrial conditions, *i.e.* 583 to 643 K and 5.0 MPa in a continuous microflow reactor over sulfided Ni-Mo catalysts supported on alumina and amorphous silica-alumina. The *in-situ* fluorination was performed after the sulfidation of catalysts with *o*-fluorotoluene at 643 K and 5.0 MPa. *O*-toluidine, methylcyclohexylamine were chosen as model nitrogen-containing compounds. The hydrogenation of methylcyclohexene, an important intermediate in the hydrodenitrogenation was studied to elucidate the effect on hydrogenation of olefins. Hydrogenation of toluene was also studied under the same conditions as in hydrodenitrogenation. Kinetic parameters were obtained by fitting Langmuir-Hinshelwood type equations with experimental data with the non-linear program Scientist®.

The oxidic Ni-Mo catalysts were characterized with magic-angle solid-state nuclear magnetic resonance spectra and temperature-programmed reduction to study the interaction between Mo and Ni species and the supports. The sulfided catalysts were further measured with transmission electron microscopy to study the degree of stacking of the $MoS_2$ in these catalysts.

The hydrodenitrogenation of *o*-toluidine proceeds by two reaction pathways: path 1 is the hydrogenation to methylcyclohexylamine, followed by elimination forming methylcyclohexene, and subsequent hydrogenation to methylcyclohexane; path 2 is the direct hydrogenolysis to form toluene, which accounts for only 10% of the total conversion. A direct path from methylcyclohexylamine to methylcyclohexane may also exist, but it is not the main path for the hydrodenitrogenation of methylcyclohexylamine.

Higher hydrodenitrogenation activities were obtained with the silica-alumina-supported Ni-Mo catalysts than with their alumina-supported counterparts. A much stronger promotional effect was induced by the silica-alumina support in the hydrodenitrogenation activity of *o*-toluidine, an aromatic nitrogen-containing compound. Silica-alumina-supported catalysts also showed superior hydrogenation activity for toluene. However, the alumina-supported catalysts exhibited better hydrogenation activity and lower isomerization activity for cyclohexene than the silica-alumina-supported catalysts.

The *in-situ* fluorination enhanced the activities of all catalysts for the hydrodenitrogenation of methylcyclohexylamine, and to a larger extent for the hydrodenitrogenation of *o*-toluidine, and for the hydrogenation of toluene. Also, the isomerization of cyclohexene was promoted by the *in-situ* fluorination, whereas the hydrogenation of cyclohexene was not influenced.

Kinetic parameters confirmed that the promotional effects on the hydrodenitrogenation introduced by the silica-alumina support and by the *in-situ* fluorination are mainly caused by enhancing the (hydrogenation and) elimination path to form methylcyclohexene, and less by effects on the direct denitrogenation path from methylcyclohexylamine or from *o*-toluidine. The results for the hydrogenation of cyclohexene excluded the promotional effect of fluorination on the hydrogenation of olefins. Similar activation energies and heats of adsorption suggested that the intrinsic activity of the active sites for hydrodenitrogenation was not influenced by the support or by the *in-situ* fluorination, only the number of sites was increased, possibly by a higher degree of stacking of the $MoS_2$ crystallites in the catalysts.

Based on the different effects of the support and the *in-situ* fluorination on the four model reactions, four kinds of active sites involved in the HDN of aromatic nitrogen-containing compounds were distinguished. The active site for the $C(sp^2)$—N bond cleavage is highly unsaturated and accommodates aromatic amines in a flat adsorption mode. The site for the $C(sp^3)$—N bond cleavage involves not only a surface vacancy, but also an acid site for the elimination, or a site to provide $SH^-$ for nucleophilic substitution. Hydrogenation of aromatics is favored by higher stacking of the $MoS_2$ slabs with more edge and corner sites, whereas the hydrogenation of olefins is favored on catalysts with better dispersion and lower stacking of $MoS_2$ slabs.

On the silica-alumina support, Mo and Ni species adsorb preferentially on the alumina sites during impregnation. When the support contains a large amount of silica (less alumina), a lower metal dispersion is obtained because of the weaker interaction of Mo and Ni species with the support. Upon sulfidation, a higher stacking of $MoS_2$ is then formed with the silica-alumina-supported catalysts. This is the reason for the much higher activities for the hydrogenation of aromatics and for the hydrodenitrogenation of aromatic nitrogen-containing compounds.

# Zusammenfassung

Die Auswirkungen von verschiedenen Trägern, sowie einer *in-situ* Fluoridierung auf die Entstickung wurde unter typischen industriellen Bedingungen untersucht. Es wurde bei 583–643 K und 5.0 MPa in einem kontinuierlichen Durchflussreaktor mit sulfidierten Ni-Mo Katalysatoren auf Alumina und amorphem Silica-Alumina gearbeitet. Die *in-situ* Fluoridierung wurde nach der Sulfidierung des Katalysators mit o-Fluortoluol bei 643 K und 5.0 MPa durchgeführt. o-Toluidin und Methylcyclohexylamin wurden als stickstoffhaltige Modellverbindungen verwendet. Die Hydrierung von Methylcyclohexen, welches ein wichtiges Zwischenprodukt der Entstickung darstellt, wurde untersucht, um den Einfluss der Hydrierung von Olefinen zu bestimmen. Die Hydrierung von Toluol wurde unter den Bedingungen der Entstickung untersucht. Kinetische Parameter wurden durch Anpassen der experimentellen Daten mit Langmuir-Hinshelwood–Gleichungen mit Hilfe des nichtlinearen Programs Scientist® bestimmt.

Die oxidischen Ni-Mo Katalysatoren wurden mittels magic-angle spinning Festkörperkernresonanzspektroskopie und temperaturprogrammierter Reduktion charakterisiert, um die Wechselwirkung zwischen den Mo- und Ni-Spezies und dem Träger zu untersuchen. Die sulfidierten Katalysatoren wurden mittels Transmissions-Elektronen-Mikroskopie betrachtet, um das Ausmass des sogenannten $MoS_2$–Stacking zu bestimmen.

Die Entstickung von o-Toluidin verläuft über zwei verschiedene Reaktionswege: Weg 1 beinhaltet die Hydrierung zu Methylcyclohexylamin, gefolgt von der Eliminierung von Ammoniak zu Methylcyclohexen und abschliessender Hydrierung zu Methylcyclohexan. Weg 2 verläuft über die direkte Bildung von Toluol durch Reaktion mit Wasserstoff. Dieser Weg trägt aber nur 10% zum totalen Umsatz bei. Ein direkter Weg von Methylcyclohexylamin zu Methylcyclohexan ist ebenfalls möglich, ist aber nicht der Hauptweg während der Entstickung von Methylcyclohexylamin.

Silica-Alumina erwies sich als der Träger, der zu aktiveren Ni-Mo–Entstickungskatalysatoren führte als Alumina. Silica-Alumina induzierte einen viel stärkeren

Effekt bei der Entstickung von o-Toluidin, der aromatischen stickstoffhaltigen Modellverbindung. Silica-Alumina geträgerte Katalysatoren zeigten auch bessere Aktivitäten für die Hydrierung von Toluol. Auf der anderen Seite zeigten Alumina geträgerte Katalysatoren eine bessere Aktivität für die Hydrierung von Cyclohexen und gleichzeitig weniger Isomerisierung als Silica-Alumina geträgerte Katalysatoren.

Die *in-situ* Fluoridierung erhöhte die Aktivität aller Katalysatoren für die Entstickung von Methylcyclohexylamin und in noch stärkeren Masse für die Entstickung von o-Toluidin und die Hydrierung von Toluol. Ausserdem wurde die Isomerisierung von Cyclohexen durch die *in-situ* Fluoridierung begünstigt, während die Hydrierung von Cyclohexen nicht beeinflusst wurde.

Die kinetischen Parameter zeigen, dass der begünstigende Effekt des Silica-Alumina Trägers und der *in-situ* Fluoridierung auf die Entstickungsreaktion, hauptsächlich durch eine Verbesserung des (Hydrierungs- und) Eliminierungs-Schrittes zur Bildung von Methylcyclohexen zustande kommt. Der Einfluss auf die direkte Entstickung, bei der Methylcyclohexylamin oder o-Toluidin direkt umgewandelt werden, spielt eine untergeordnete Rolle. Auf Grund der Resultate der Hydrierungsreaktion von Cyclohexen kann ein begünstigender Effekt der *in-situ* Fluoridierung auf die Hydrierung von Olefinen ausgeschlossen werden. Gleichbleibende Aktivierungsenergien und Adsorptionswärmen legen den Schluss nahe, dass die intrinsische Aktivität der für die Entstickung aktiven Zentren durch die verschiedenen Träger und die *in-situ* Fluoridierung nicht beeinflusst wird. Naheliegender ist der Schluss, dass nur die Anzahl aktiver Zentren zunimmt. Dies geschieht wahrscheinlich durch verstärktes $MoS_2$-Stacking in den Katalysatoren.

Basierend auf den unterschiedlichen Einflüssen des Trägers und der *in-situ* Fluorierung wurden vier Arten aktiver Zentren für HDN von aromatischen Stickstoffverbindungen unterschieden. Das aktive Zentrum für das Brechen von $C(sp^2)$—N Bindungen ist stark ungesättigt und bindet aromatische Amine an ihrer flachen Seite. Das Zentrum für das Brechen von $C(sp^3)$—N Bindungen hat nur eine freie Bindungsstelle, aber auch ein saures Zentrum für die Eliminierung oder ein Zentrum, das den Angriff von $SH^-$ für die nukleophile Substitution ermöglicht. Hydrogenierung von Aromaten wird durch eine hohe Überlagerung von $MoS_2$ Platten mit mehr Kanten- und Eckatomen bevorzugt, während die Hydrogenierung von

Olefinen auf Katalysatoren mit höherer Dispersion und geringerer Stacking von $MoS_2$ Platten bevorzugt.

Auf Silica-Alumina Trägern werden Mo und Ni während der Imprägnierung bevorzugt auf Aluminapartikeln adsorbiert. Wenn der Träger viel mehr Silica (und weniger Alumina) enthält, bekommt man aufgrund der schwächeren Wechselwirkungen zwischen Mo und Ni und dem Träger eine viel schlechtere Verteilung der Metallteilchen. Das führt während der Sulfidierung zu verstärktem $MoS_2$-stacking, wenn Silica-Alumina als Katalysatorträger verwendet wird. Das erklärt die viel höheren Aktivitäten für die Hydrierung von aromatischen Verbindungen und für die Entstickung von aromatischen stickstoffhaltigen Verbindungen.