

DISS. ETH No. 15963

**The Effect of Phosphate and Glycol on CoMo
Hydrodesulfurization Catalysts
supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
Doctor of Technical Sciences

Presented by
Daniele Nicosia
Master of Science in Chemistry, University of Palermo
born 25.10.1973
citizen of Italy

Accepted on the recommendation of
Prof. Dr. R. Prins, examiner
Prof. Dr. A. Baiker, co-examiner

Zurich, 2005

Summary

Hydrodesulfurization (HDS) is a catalytic industrial process used to lower the sulfur content of feedstocks. When sulfur-containing molecules are burned, sulfidic oxides are released into the atmosphere. These species react with water in the atmosphere and give rise to acid rain. As regulations concerning the emission of pollutants are becoming more stringent, it is necessary to optimize the HDS process. The optimization of the HDS process requires the improvement of the HDS catalyst.

Cobalt and molybdenum sulfides, supported on alumina, are extensively used in refineries as HDS catalysts. Molybdenum sulfide is the catalyst, while cobalt sulfide is the promoter. These catalysts are usually prepared by pore volume impregnating the alumina support with an aqueous solution containing Co and Mo salts. The wet powder is then dried and calcined. The resulting oxidic state is not catalytically active yet. A further sulfidation step is required in order to convert the oxidic precursor into active sulfides.

Phosphate or chelating ligands, such as EDTA or NTA, are sometimes used as additives to improve the performance of these kinds of catalysts. According to a patent recipe recently released, the use of phosphate and a glycol, like triethylene glycol (TEG), in the CoMo catalyst preparation, leads to a strong increase of the catalytic performance. While the role of phosphate has been widely elucidated, the role of TEG and how it can be aided by phosphate is still not clear.

Subject of this thesis was to investigate the role of phosphate and TEG as additives on the catalytic activity of CoMo HDS catalysts. After having tested the effectiveness of these additives on the activity of these kinds of catalysts, structural investigations were carried out on the three levels of preparation: the impregnation solution, the dried oxidic catalyst precursor, and the final sulfided catalyst. Experimental techniques like ^{13}C and ^{31}P NMR,

Raman, Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS), FTIR, UV were extensively used. Moreover, the effect of phosphate and glycol on the sulfidation mechanism was also investigated by performing *in situ* QEXAFS experiments. As a result we found that in the impregnation solution, phosphate complexes both molybdenum and cobalt to a Co-diphosphopentamolybdate anion ($\text{CoHP}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{3-}$). During the impregnation this species comes into contact with the alumina support and, upon this strong interaction, it decomposes to monophosphate and to an Anderson type $\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}^{3-}$ species. However, in the presence of TEG this process is affected because TEG strongly reacts with the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ support. As a consequence, the $\text{CoHP}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{3-}$ anion formed in the impregnation solution is converted into the Dawson-type $\text{Co}_3\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$. The conversion of $\text{CoHP}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{3-}$ to $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ takes place with the release of phosphate and molybdate. While the former forms polyphosphate on the surface-film of TEG, the latter gives rise to the Anderson type $\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}^{3-}$ species. In the Dawson-type $\text{Co}_3\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ species Co and Mo are in close proximity so that during the sulfidation cobalt can better decorate the MoS_2 edges, thus leading to a better promotion effect.

The sulfidation mechanism of the CoMo catalysts is also affected by the presence of phosphate and TEG in the oxidic precursor. It is here reported that, in the classic (additives free) CoMo catalyst MoS_2 is formed through intermediate MoS_3 -like species. However, in the presence of phosphate and TEG, this intermediate is not observed and the molybdenum is directly sulfided to MoS_2 . Moreover, the additives increased the sulfidation degree of molybdenum with respect to the standard catalyst, leading to a better sulfur-saturation of the MoS_2 slabs and to a higher static order. As far as Co is concerned, the sulfidation rate increases in the presence of phosphate and TEG.

Riassunto

L'idrodesolforazione (hydrodesulfurization, HDS) è un processo catalitico industriale che riduce il contenuto di zolfo nel petrolio. Durante la combustione di molecole solforate, vengono rilasciati ossidi di zolfo nell'atmosfera. Questi inquinanti, reagendo col vapore acqueo dell'atmosfera, danno origine al fenomeno delle piogge acide. In accordo con nuove e sempre più rigide regolamentazioni che concernono le emissioni di inquinanti, è necessario ottimizzare i processi di idrodesolforazione. Tale ottimizzazione richiede il miglioramento dei catalizzatori per HDS.

I solfuri di Cobalto e Molibdeno supportati su allumina, sono impiegati come catalizzatori per idrodesolforazione nelle raffinerie. Mentre il solfuro di Molibdeno è l'effettivo catalizzatore, il solfuro di Cobalto agisce come promotore. Solitamente questi catalizzatori sono preparati tramite impregnazione di un supporto di allumina con una soluzione acquosa contenente sali di Mo e Co; la polvere impregnata viene quindi seccata e calcinata. Lo stato ossidico di questi sistemi, non è cataliticamente attivo; un ulteriore processo di solforazione è indispensabile per convertire il precursore ossidico in catalizzatore solforato attivo. Talvolta, fosfato o agenti chelanti, come EDTA o NTA, vengono anche impiegati come additivi per incrementare le prestazioni di questo tipo di catalizzatori.

Secondo un brevetto recentemente pubblicato, l'uso combinato di fosfato e un glicole ramificato come il trietilene glicol, induce un netto incremento dell'attività catalitica. Sebbene il ruolo del fosfato sia stato ampiamente documentato, quello del glicole è ancora sconosciuto.

L'obiettivo di questo lavoro è stato quello di determinare il ruolo del fosfato e del trietilene glicol nella attività dei catalizzatori CoMo. Dopo avere testato l'efficacia di questi

additivi, è stato condotto uno studio di caratterizzazione strutturale sui tre livelli di preparazione del catalizzatore stesso: la soluzione impregnante, il precursore ossidico ed il catalizzatore nello stato solforato attivo. Tecniche spettroscopiche come ^{13}C e ^{31}P NMR, Raman, EXAFS, FTIR e UV, sono state ampiamente utilizzate. Inoltre, l'effetto di questi additivi sul meccanismo di solforazione è stato studiato impiegando la tecnica QEXAFS *in situ*.

In questo lavoro viene dimostrato che nella soluzione impregnante, il fosfato si combina con il molybdeno ed il cobalto, formando un fosfomolybdato complesso di formula $\text{CoHP}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{3-}$. Durante il processo di impregnazione, questo complesso reagisce con l'allumina e si decompone in monofosfato ed in un composto di Anderson del tipo $\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}^{3-}$. La presenza di trietilene glicole influenza il processo di decomposizione grazie al fatto che il glicole si lega stabilmente al supporto di allumina. Grazie a questa interazione, il fosfomolybdato complesso $\text{CoHP}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{3-}$ non viene decomposto del tutto, ma convertito nel composto di Dawson di tipo $\text{Co}_3\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$. Questa conversione comporta il rilascio dell' eccesso stechiometrico di fosfato e molybdato. Mentre il primo forma polifosfato sullo strato del glicole adsorbito sulla superficie del supporto, il secondo forma il composto di Anderson.

Nel composto di Dawson di tipo $\text{Co}_3\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ gli atomi di cobalto e molybdeno sono in stretta vicinanza gli uni agli altri. Il vantaggio è che nella formazione del catalizzatore solforato, gli atomi di cobalto sono più uniformemente distribuiti sulle pareti del solfuro di molybdeno, esercitando un migliore effetto promotore.

Il meccanismo di solforazione viene anche influenzato dalla presenza del fosfato e del glicole. Viene infatti dimostrato che in assenza di additivi, la formazione di MoS_2 avviene tramite un intermedio del tipo MoS_3 . Tuttavia, in presenza di fosfato e trietilene glicole, questo intermedio non viene osservato, ed il molybdeno è direttamente convertito a

MoS₂. Inoltre, fosfato e glicole provocano un migliore grado di solforazione rispetto a catalizzatori CoMo standard. Cio' comporta una migliore saturazione di zolfo nei cluster di MoS₂ ed un migliore ordine statico. Per quanto concerne il meccanismo di solforazione del cobalto, è stato osservato, in presenza di fosfato e trietilene glicole, un incremento della velocità di solforazione.