



Energy, Mines and
Resources Canada

Énergie, Mines et
Ressources Canada

CANMET

Canada Centre
for Mineral
and Energy
Technology

Centre canadien
de la technologie
des minéraux
et de l'énergie

A SURFACE EXAMINATION OF A SULPHIDED CO-Mo- γ ALUMINA HDS CATALYST BY XPS AND SAM

J.R. BROWN

JUNE 1983

Prepared for presentation at the 9th Canadian Seminar on
Surfaces, June 23-25, 1983, Vancouver, B.C. and published
in proceedings "Surface Canada 83" pp. 16-17.

ENERGY RESEARCH PROGRAM
ENERGY RESEARCH LABORATORIES
REPORT ERP/ERL ER 83-49(OP)

A SURFACE EXAMINATION OF A SULPHIDED Co-Mo-8 ALUMINA HDS CATALYST BY XPS AND SAM

J.R. Brown
Catalysis Research Section
Energy Research Laboratory
CANMET/EMR
c/o 555 Booth St., Ottawa, Ont.
K1A OGL

ABSTRACT

A hydrodesulphurization (HDS) Co-Mo-alumina catalyst was examined in its working state using x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and gas chromatography (G.C.). The catalyst was exposed to 10% H₂S/H₂ and/or 1% thiophene/H₂ using a specially designed micro-reactor coupled directly to the XPS system. The two chambers could be isolated when required. The catalyst was manipulated between chambers using a transfer device, eliminating the risk of atmospheric exposure and catalyst alteration (ie. re-oxidation, surface contamination over-layers, etc.). In the activated (sulphided) state, the catalyst converted thiophene to C-4 hydrocarbons. Molybdenum present on the surface of the sulphided catalyst exists as Mo VI and IV in approximately equal amounts. The unconverted Mo VI was assigned to Al₂(MoO₄)₃ (Mo, tetrahedral sites) and the Mo IV was assigned to MoS₂. Some elemental as well as sulphide sulphur was detected on the surface. These results are in agreement with other studies and suggest there are at least two types of molybdenum species present. One type would be MoS₂ crystallites and the other a molybdenum species which is bonded to the alumina, ie., possibly Al₂(MoO₂S₂)₃.

Preliminary Scanning Auger Microscopy results of this catalyst sulphided using 10% H₂S/H₂ at 500 psig will also be discussed.

Un catalyseur d'hydrodésulfuration Co-Mo-alumine a été étudié dans son état opérationnel au moyen de spectroscopie photo-électronique à rayon X et de chromatographie en phase gazeuse. Le catalyseur a été exposé à 10% de H₂S/H₂ et/ou 1% de thiophène/H₂, en utilisant un micro-réacteur de conception spéciale, jumelé directement au système de spectroscopie photo-électronique à rayon X. On pouvait isoler les deux chambres lorsque c'était nécessaire. Le catalyseur a été manipulé d'une chambre à l'autre grâce à un appareil de transfert, éliminant ainsi le risque de l'exposer à l'atmosphère et d'en causer l'altération (c'est-à-dire la ré-oxydation, la contamination de la surface en couches successives, etc). A l'état activé (sulfuré), le catalyseur a converti le thiophène en hydrocarbures C-4. Le molybdène présent à la surface du catalyseur sulfuré existe sous forme de Mo VI et IV, en quantités à peu près égales. Le Mo VI non converti fut assigné à la combinaison Al₂(MoO₄)₃ (Mo en sites tétraédriques) alors que le Mo IV était assigné au MoS₂. On a détecté du soufre élémentaire et sulfuré à la surface. Ces résultats concordent avec d'autres études et suggèrent que l'on retrouve au moins deux types de spécimens de molybdène. L'un de ces types serait sous forme de cristallites de MoS₂ et l'autre, un spécimen de molybdène qui est lié à l'alumine, possiblement Al₂(MoO₂S₂)₃.

Les résultats préliminaires du balayage de ce catalyseur sulfuré par microscopie Auger, en utilisant 10% de H₂S dans H₂ à 500 psig seront également discutés.