



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

EFFECTS OF CALCINATION ON A Co, Mo-
ALUMINA CATALYST STUDIED BY XPS/XRD

J.R. BROWN

JULY 1983

Prepared for presentation at the 10th Federation of
Analytical Chemistry and Spectroscopy Society's meeting
(FACSS), September 25, 1983, Philadelphia, P.A.

ENERGY RESEARCH PROGRAM
ENERGY RESEARCH LABORATORIES
REPORT ERP/ERL ~~TR~~ 83-52(OP)

ABSTRACT

EFFECTS OF CALCINATION ON A Co, Mo-ALUMINA CATALYST STUDIED BY XPS/XRD.

J.R. Brown, Energy Research Laboratories, CANMET, Energy, Mines and Resources Canada, c/o 555 Booth Street, Ottawa, Ontario, Canada. K1A 0G1

A freshly prepared hydrotreating catalyst (3 wt.% CoO, 15 wt.% MoO₃ on alumina) was examined by X-ray photoelectron (XPS) and X-ray diffraction (XRD) spectroscopies to determine temperature induced composition and structure changes. The catalyst was prepared by the gel impregnation method: aqueous solutions of cobalt nitrate and ammonium paramolybdate were stirred into α -alumina monohydrate (80% Catapal N, 20% Catapal S.B.). After addition of the molybdate solution, the cobalt nitrate was added plus sufficient nitric acid to allow gel formation of the alumina hydrate. The mull was dried at 110°C for 6 hours and calcined in air at 500°C. At selected times during calcination, 10 gm. portions were collected for analysis. The XPS results indicated a large enrichment of Co and Mo at the surface of the catalyst with increasing calcination time in the form of CoMoO₄. An earlier study reported the formation of CoMoO₄ on alumina supported catalysts at calcination temperatures exceeding 600°C⁽¹⁾. X-ray diffraction results indicated the pure alumina support (prior to impregnation) was boehmite (AlO·OH). After gel impregnation and drying at 110°C, the catalyst also contained a mixed Co, Mo-hydrated oxide, assigned as (CoO·MoO₃)_{1.2}·1.3 H₂O⁽²⁾. XRD clearly indicated calcination converted the mixed hydrated oxide to CoMoO₄, (confirming the XPS assignment) and boehmite to γ -alumina. These results indicate the importance of clearly defining the initial support structure, starting ingredients, preparation procedures and the calcination history before comparing working catalyst reactivity results.

(1) Okamoto, Y., et. al., J. Catalysis, 65,448-460,1980.

(2) Corbet, P. and Eyraud, J., Bull. Soc. Chim., France, #3,571-574,1961.

Etude des effets de la calcination sur
un catalyseur Co, Mo-alumine par XPS/XRD

par

J.R. Brown

Laboratoires de recherche sur l'énergie

CANMET

Energie, Mines et Ressources Canada

a/s 555, rue Booth, Ottawa (Ontario)

Canada K1A 0G1

On a fait l'examen d'un catalyseur fraîchement préparé servant à l'hydrotraitement (3 poids % CoO, 15 poids % MoO₃ sur alumine) au moyen de la spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS) et de la spectroscopie par diffraction de rayons X (XRD) afin de déterminer sa composition en fonction de la température et ses changements de structure. Le catalyseur est préparé selon la méthode d'imprégnation de gel: des solutions aqueuses de nitrate de cobalt et de paramolybdate d'ammonium sont agitées en présence de monohydrate d'alumine- α (80% Catapal N, 20% Catapal S.B.). Après l'addition de la solution de molybdate, le nitrate de cobalt est ajouté ainsi qu'une quantité suffisante d'acide nitrique pour permettre la formation d'un gel d'hydrate d'alumine. Le mull est séché à 110°C pendant 6 heures puis calciné en présence d'air à 500°C. A des moments préalablement déterminés de la calcination, des portions de 10 gm sont prélevées pour des fins d'analyse. Les résultats de la XPS indiquent un enrichissement considérable de Co et de Mo à la surface du catalyseur avec l'accroissement du temps de la calcination, sous forme de CoMoO₄. Une étude précédente a rapporté la formation de CoMoO₄ dans des catalyseurs supportés d'alumine, à des températures de calcination au-delà de 600°C⁽¹⁾. Les résultats de diffraction de rayons X indiquent que le support d'alumine pure est de la bohémite (γ -Al₂O₃·OH). Après l'imprégnation du gel et séchage à 110°C, le catalyseur contient également un oxyde mixte de Co, et de Mo hydraté, attribué comme étant: (CoO·MoO₃)_{1.2}·1.3 H₂O⁽²⁾. La XRD a clairement indiqué que la calcination convertit l'oxyde mixte hydraté en CoMoO₄ (confirmant l'attribution par XPS), et la bohémite en γ -alumine. Ces résultats démontrent l'importance de définir clairement le support de structure initial, les ingrédients de départ, les méthodes de préparation ainsi que les conditions de calcination avant de comparer les résultats de réactivité des catalyseurs.

(1) Okamoto, Y et autres, J. Catalysis, 65, 448-460, 1980.

(2) Corbet, P. et Eyraud, J., Bull. Soc. Chim., France, #3, 571-574, 1961.

