

P. CANESSON
 C. DEFOSSE*
 R. I. DECLERCK-GRIMEE
 B. DELMON

Groupe de Physico-Chimie Minérale et de Catalyse
 Place Croix du Sud, 1
 B 1348, Louvain-la-Neuve
 BELGIQUE

CARACTERIZACION DE LA SUPERFICIE DE CATALIZADORES POR X.P.S.

X.P.S. CHARACTERIZATION OF SURFACES OF CATALYSTS

El estudio por espectroscopía X. P. S. de catalizadores de hidrosulfuración (Co-Mo-Al₂O₃) muestra que la sulfuración por H₂-H₂S transforma al óxido MoO₃ en MoS₂. Esta transformación es prácticamente total, esté el molibdeno solo en la superficie de la alúmina o bien con el cobalto. El mismo tratamiento (H₂-H₂S) transforma una parte del óxido de cobalto en Co⁰ en los catalizadores Co-Al₂O₃, en tanto que en los catalizadores Co-Mo-Al₂O₃, la sulfuración transforma una parte del cobalto en Co₉S₈ y solo el cobalto sulfurado interviene en la reacción de hidrosulfuración. También es posible, mediante la X. P. S., diferenciar la señal del nitrógeno de la anilina adsorbida químicamente sobre una zeolita HY, la que presenta una acidez de Brønsted o de Lewis. Existe una relación cuantitativa entre la intensidad de la señal N_{1s} de la piridina adsorbida químicamente y la intensidad de las bandas correspondientes del espectro infrarrojo.

1. INTRODUCCION

La espectroscopía fotoelectrónica (E. S. C. A. o X. P. S.) es una de las técnicas físicas más adaptadas para el estudio de las superficies de los catalizadores. En efecto, ella es sensible a todos los elementos excepto al hidrógeno y la posición exacta de un pico de un elemento dado es función de la carga de este elemento, así permite determinar la composición elemental y la valencia de los elementos. Además, el camino libre medio recorrido por los electrones emitidos en el interior de la muestra estudiada es muy pequeño y la señal obtenida es característica de los 15 o 30 primeros Å de la superficie. La técnica da entonces, todos los datos necesarios sobre el estado de la superficie de la muestra, lo que es fundamental en catálisis. En esta comunicación se presentan algunos ejemplos de aplicaciones de X. P. S. en catálisis. Este trabajo forma parte del programa general de las investigaciones efectuadas en nuestro laboratorio sobre catalizadores de hidrosulfuración e hidrotamiento.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros de X. P. S. han sido registrados mediante un espectrómetro Vacuum Generators E. S. C. A. 2, el que posee un ánodo de aluminio ($h\nu = 1486,6$ eV). Un acumulador de espectros, Tracor Northern NS 560, permite registrar repetidas veces una zona determinada del espectro y de esta manera se mejora la relación señal/ruido de fondo. Las condiciones de pretratamiento y de ensayos catalíticos de los catalizadores de hidrosulfuración han sido detallados en el trabajo (1). Los detalles experimentales concernientes a las zeolitas aparecen en trabajos recientes (2, 3).

Tabla 1
 Características principales de los catalizadores
 Co-Mo-Al₂O₃, series A y B

Catalizadores	% MoO ₃ (en peso)	% CoO (en peso)	AREA ² m ² .g ⁻¹	Actividad relativa	Actividad intrínseca relativa
A ₁	14,9	1,0	152	46	30
A ₂	13,4	2,3	153	51	33
A ₃	14,7	3,1	151	100	66
A ₄	13,0	4,4	148	78	53
A ₅	14,3	7,0	134	60	45
A ₆	15,3	8,1	135	49	36
A ₇	14,5	14,6	110	58	67
A ₈	21,8	3,8	121	71	59
A ₉	23,4	8,3	106	67	63
A ₁₀	21,4	12,7	103	39	38

A ₂ - 700	13,4	2,2	104	37	36
A ₄ - 700	13,3	4,5	131	54	41
A ₆ - 700	15,3	8,5	110	59	54

B ₁	6,3	4,7	142	27	19
B ₂	11,6	4,8	142	38	27
B ₃	15,0	4,7	130	36	28
B ₄	19,4	4,4	125	31	25

B ₁ - 700	6,3	4,7	133	32	24
B ₃ - 700	16,7	4,9	126	38	30

Los catalizadores Co-Al₂O₃ (Co₁ a Co₄) y Mo-Al₂O₃ (Mo₁ a Mo₃) han sido preparados por impregnación de una alúmina γ (210 m².g⁻¹) a partir de soluciones de nitrato de cobalto o

* Aspirant du Fonds National de la Recherche Scientifique.

heptamolibdato de amonio y enseguida calcinados a 500 °C en presencia de aire. Las composiciones % (en peso) de los catalizadores, después de la calcinación, son respectivamente de 2,48; 4,41; 7,17 y 13,92 % para la serie Co₁ a Co₄, y de 8,95; 15,11 y 21,67 % para la serie Mo₁ a Mo₃. Las características de los catalizadores Co-Mo-Al₂O₃ son resumidas en la tabla 1.

Serie A: Mo depositado en primer lugar. Calcinación a 500°C entre las dos impregnaciones. Calcinación final de los catalizadores A₁-A₁₀ efectuada a 500°C y de los catalizadores A_{2,4,6} a 700 °C.

Serie B: Co depositado en primer lugar. Calcinación efectuada entre las impregnaciones a 500°C para B₁-B₄, y a 700°C para B_{1,3}-700. Calcinación final a 500 °C.

3. RESULTADOS

3.1. CATALIZADORES Mo-Al₂O₃ Y Co-Al₂O₃

Estas muestras han sido estudiadas en su forma óxido y también después de haberlas sometido a la reducción-sulfuración. Además la muestra Co₂, de composición 4,41 % de Co, ha sido estudiada

después de la reducción con H₂. Esta última ha sido calcinada otra vez a 700°C antes de ser estudiada de nuevo en su forma óxido y en su forma reducida-sulfurada. Los datos que tienen que ver con la posición de los picos son resumidos en las tablas 2 y 3. La figura 1 muestra los espectros de cobalto.

Se puede ver en la figura 1, concerniente a la muestra Co₂, que un tratamiento con H₂ da un segundo pico de pequeña intensidad correspondiente a una segunda especie de cobalto. Este pico se desplaza 3,8 eV en la dirección de energía de enlace más baja; al mismo tiempo el pico correspondiente a la especie principal se desplaza 0,6 eV en la dirección de energía de enlace más alta. Este último desplazamiento se observa también cuando esta misma muestra es estudiada en su forma óxido después de la calcinación efectuada a 700°C. Se observa que después del tratamiento con H₂/H₂S el pico desplazado en la dirección de energía de enlace más baja aparece con mayor intensidad. En el texto designaremos a este último pico como CoA y como CoB el pico que se encuentra a 780,2 eV y que es el único que existe cuando el catalizador está en su forma óxido.

En el caso de los catalizadores Mo-Al₂O₃ todo el molibdeno es afectado por un tratamiento H₂-H₂S. En efecto, de la tabla 2 se puede observar que el nivel 3d del molibdeno se desplaza aproximadamente de 4 eV en la dirección de energías de enlace más bajas.

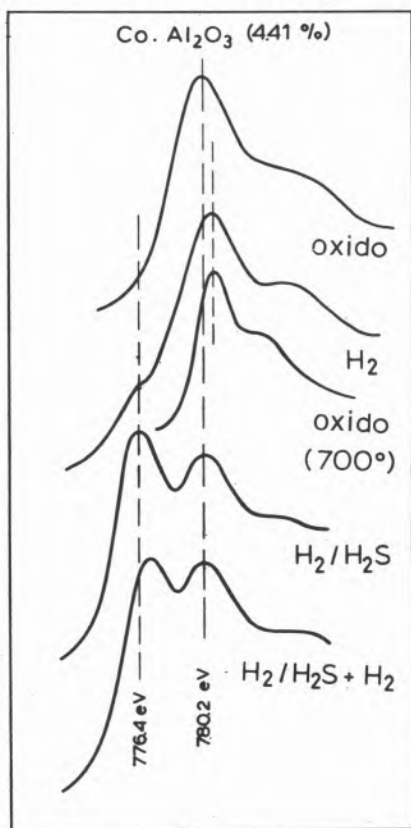


Fig. 1

Evolución del espectro del cobalto (nivel Co 2P 3/2) en función de los distintos pretratamientos para las muestras Co₂.

Tabla 2

Energía de enlace para las muestras Mo-Al₂O₃
(referencia: Al 2s = 118,0 eV)

Muestra	% MoO ₃	Tratamiento	Mo 3d 3/2 eV	Mo 3d 5/2 eV	S 2p eV	Al 2p eV	O 1s eV
Mo ₁	8,95	oxydo	234,3	231,7	161,15	73,1	530,35
		H ₂ /H ₂ S	230,9	227,8			73,25
Mo ₂	15,11	oxydo	234,4	231,55	160,65	73,3	530,05
		H ₂ /H ₂ S	230,55	227,5			73,15
Mo ₃	21,67	oxydo	234,5	232,0	160,8	73,1	530,55
		H ₂ /H ₂ S	230,55	227,5			73,2

Tabla 3

Energía de enlace para el caso de las muestras
CoO-Al₂O₃ (Referencia Al₂S = 118,0 eV),

Muestra	% CoO	Tratamiento	Co 2P 3/2 A eV	Co 2P 3/2 B eV	Satélite eV	S 2p eV	Al 2p eV	O 1s eV	
Co ₁	2,48	oxydo	776,35	780,2	784,35	159,7	73,25	530,25	
		H ₂ /H ₂ S		779,95	-			73,25	530,05
Co ₂ -500	4,41	oxydo	776,35	780,0	784,85	159,8	73,2	530,2	
		H ₂		780,7	785,3			73,3	530,4
		H ₂ /H ₂ S		780,2	-			73,2	530,3
		H ₂ /H ₂ S+H ₂		777,0	780,1			159,7	73,05
Co ₂ -700	4,41	oxydo	777,05	781,25	786,05	159,7	73,1	530,3	
		H ₂ /H ₂ S		781,3	786,25			73,15	530,2
Co ₃	7,17	oxydo	776,55	780,35	785,5	160,0	73,2	530,55	
		H ₂ /H ₂ S		780,15	-			73,15	530,35
Co ₄	13,92	oxydo	776,3	780,55	786,85	159,7	72,85	530,2	
		H ₂ /H ₂ S		779,6	-			72,85	530,4

3.2. CATALIZADORES Co-Mo-Al₂O₃

En esta serie, la posición de los distintos niveles energéticos no varía en nada con respecto a aquella observada en los catalizadores

precedentes salvo en el caso del cobalto. Después de la reducción-sulfuración, el pico CoA se encuentra a 777,3 eV, es decir 2,9 eV más bajo que el pico del CoB y toda la cantidad de CoA que aparece después de la sulfuración varía de un catalizador a otro, como se puede apreciar en la tabla 4.

Tabla 4
Composición de la superficie de los catalizadores Co-Mo-Al₂O₃ después de la sulfuración

Catalizador	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈	A ₉	A ₁₀
Co total	0,133	0,307	0,414	0,587	0,934	1,081	1,948	0,507	1,108	1,695
Mo	1,035	0,931	1,02	0,903	0,993	1,063	1,007	1,514	1,626	1,487
CoA	0,083	0,180	0,255	0,306	0,562	0,689	1,227	0,306	0,736	1,110
CoB	0,050	0,127	0,159	0,226	0,372	0,392	0,721	0,201	0,372	0,585
CoA/CoB	1,66	0,142	1,60	1,60	1,51	1,76	1,70	1,52	1,98	1,90

Catalizador	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	A ₂₋₇₀₀	A ₈₋₇₀₀	B ₁₋₇₀₀
Co total	0,627	0,641	0,627	0,587	0,294	0,601	0,627
Mo	0,438	0,806	1,042	1,348	0,931	0,924	0,438
CoA	0,376	0,422	0,386	0,368	0,114	0,223	0,231
CoB	0,251	0,219	0,241	0,219	0,180	0,378	0,396
CoA/CoB	1,50	1,93	1,6	1,68	0,63	0,59	0,58

3.3. ACIDEZ DE LAS ZEOLITAS

Antes de empezar el estudio de los catalizadores de hidrotarriamiento depositados sobre zeolitas, hemos tratado de ver las posibilidades que tiene el X. P. S. en este campo. Esto tiene gran importancia, pues es imposible obtener datos útiles con las técnicas clásicas (como son el I. R., el dosage con indicadores coloreados) con sólidos fuertemente coloreados como son los catalizadores de hidrotarriamiento después de la sulfuración.

La adsorción de la anilina a temperatura ambiente sobre zeolitas HY, previamente desgasada a distintas temperaturas (300°C, 400°C, 500°C, 600°C), muestra que la posición de la señal del nivel N_{1s} del nitrógeno es función de la temperatura de tratamiento (tabla 5).

Tabla 5
Descomposición de la señal del nitrógeno: intensidad y posición de los distintos niveles de las muestras HY + anilina (referencia C_{1s} = 283,5 eV).

Muestra	Pretarriamiento	N _{1s}		Al _{2p}	Intensidades relativas		
		1	2		1	N _{1s} 2	Al _{2p}
1	ninguno	403,3		74,9	0,43		0,19
2	24 H. 100°C aire	403,4	401,5	75,1	0,40	0,07	0,15
3	300°C en vacío seguido de anilina	402,9		74,9	0,23		
4	400°C en vacío seguido de anilina	402,8	400,9	75,1	0,16	0,03	0,15
5	500°C en vacío seguido de anilina	403,0	400,9	75,1	0,18	0,05	0,21
6	600°C en vacío seguido de anilina	403,0	400,7	75,1	0,04	0,26	0,19
7	900°C, 24 H aire		400,9	75,2		0,08	0,47

Datos análogos han sido obtenidos por adsorción química de la piridina sobre estas mismas muestras.

4. DISCUSION

4.1. CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACION

El tratamiento de los catalizadores de hidrodésulfuración efectuado con H₂/H₂S muestra que todo el molibdeno es afectado ya sea estando éste solo sobre la alúmina (catalizadores Mo-Al₂O₃) o bien en presencia de cobalto. El desplazamiento del doblete 3d corresponde a aquel obtenido con MoO₃ y MoS₂. Se puede entonces concluir que prácticamente todo el molibdeno de estos catalizadores se encuentra bajo la forma de MoS₂. Sin embargo, la relación entre la intensidad de los picos (3d_{5/2} / 3d_{3/2}) muestra que los iones Mo⁴⁺ no están solos. Las tentativas de descomponer los picos han permitido poner en evidencia la existencia de los compuestos MoO₂ o MoO₃ residual. Se puede, entonces, atribuir esta asimetría a pequeñas cantidades de Mo⁵⁺ que se encuentran rodeados de sulfuros. Tales iones han sido observados en los catalizadores masivos MoS₂-Co₉S₈ (4).

La distancia de 3,8 eV que separa las dos especies CoA y CoB, observada en los catalizadores Co-Al₂O₃ después del tratamiento con H₂/H₂S, corresponde a la distancia observada entre Co⁰ y CoO (5). Se puede pensar, entonces, que una parte del cobalto puede reducirse a metal por el tratamiento sulfurante. La otra parte (CoB) quedaría rodeada de oxígeno, siendo su estado de oxidación de Co²⁺ (o de Co³⁺). En cuanto al desplazamiento del pico CoB en 0,5 eV observado en el caso del catalizador Co₂ después del tratamiento con hidrógeno o después de la calcinación a 700°C, bien podría ser el resultado de la reducción del Co³⁺ superficial a Co²⁺ con hidrógeno o de la alta temperatura que lleva a la formación de un pseudo-aluminato de cobalto (6).

En los catalizadores Co-MoAl₂O₃ queda siempre un poco de CoB que no se sulfura a 400°C. Este podría ser un cobalto incluido en sitios tetrahédricos de la alúmina en forma de pseudo-aluminato de cobalto. La otra parte del cobalto (CoA) tiene una energía de enlace correspondiente a la del mismo elemento en el compuesto Co₉S₈. Es interesante señalar que existe una relación entre la actividad catalítica y la composición superficial de la fase activa (fig. 2) cuando se tiene en cuenta solamente el CoA. El máximo de la actividad catalítica se encuentra mas o menos en la misma composición de aquellos catalizadores preparados por comaceración (7) o depositado sobre sílice (8). Pero no se observa ninguna relación si se toma en cuenta el cobalto total o el cobalto no sulfurado (CoB).

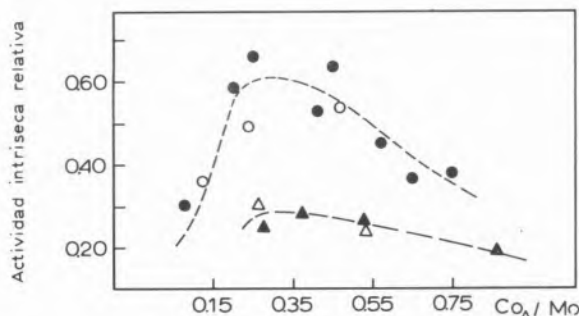


Fig. 2
Variación de la actividad intrínseca relativa en función de la relación CoA/Mo para los catalizadores Co-Mo-Al₂O₃. Calcinación a 500°C.

4.2. ACIDEZ DE ZEOLITAS

De los resultados de la tabla 5 se puede notar que la señal del nivel 1s del nitrógeno se desplaza en 2 eV en la dirección de las energías de enlace más bajas cuando la temperatura inicial de tratamiento es superior a 500 °C. Como esta temperatura corresponde a la temperatura de transformación de los centros ácidos protónicos en centros Lewis, significa que es posible diferenciar por X. P. S. estos dos tipos de acidez. Además, la intensidad de la señal del nitrógeno es proporcional a la cantidad de la base adsorbida químicamente. Medidas cuantitativas, en el caso de la piridina químicamente adsorbida, conducen a los mismos resultados. De la figura 3 se puede concluir que el X. P. S. permite efectuar, en este caso, una medida cuantitativa de la acidez superficial: se observa una buena relación entre la intensidad del pico del X. P. S. del nivel N_{1s} del nitrógeno y la intensidad de las bandas de absorción en infrarrojo tanto en el caso de una acidez de Brönsted como en el caso de una acidez de Lewis.

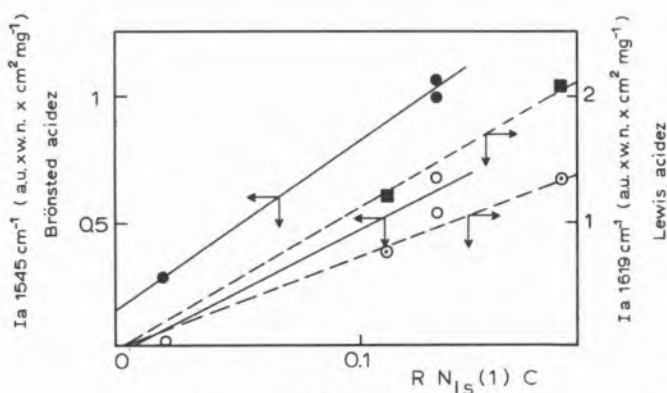


Fig. 3

Relación cuantitativa entre las intensidades RN_{1s} en X.P.S. y las intensidades de absorción en I. R. para los centros ácidos de Brönsted y de Lewis.

Incidentalmente podemos señalar que otro efecto interesante puede ser puesto en evidencia mediante el X. P. S. La tabla 5 muestra que la intensidad del pico $Al\ 2p$ es doble cuando la estructura cristalina de la zeolita es destruida por un calentamiento a 900°C. Este hecho ha sido señalado en un trabajo (9), y muestra que las zeolitas no tienen una composición homogénea: la superficie externa es más rica en sílice. En la zona analizada, la concentración de este elemento es más o menos el doble de la concentración en la masa.

BIBLIOGRAFIA

1. R. M. FRIEDMAN, R. I. DECLERK-GRIMEE, J. J. FRIPIAT, J. Electron Spectrosc., 5, 437 (1974).
2. C. DEFOSSÉ, R. M. FRIEDMAN, J. J. FRIPIAT, Bull. Soc. Chim. Fr., 1513 (1975).
3. C. DEFOSSÉ, P. CANESSON, J. Phys. Chem., en prensa.
4. P. CANESSON, P. GRANGE, C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C., 281, 758, (1975).
5. R. I. DECLERCK-GRIMEE, resultados no publicados.
6. J. P. BONNELLE, J. GRIMBLLOT, A. D'HHYSSER, J. Electron Spectrosc., 7, 151 (1975).

7. P. CANESSON, B. DELMON, G. DELVAUX, P. GRANGE, J. M. ZABALA, The Origin of Synergy between MoS_2 and Co_3S_8 in Hydrotrating Catalysts. Vth International Congress on Catalysis. Londres (1976).
8. P. GAJARDO, R. I. DECLERCK-GRIMEE, G. DELVAUX, P. OLODO, J. M. ZABALA, P. CANESSON, P. GRANGE, B. DELMON, J. Less Common Metals, 54, 311 (1977).
9. J. F. TEMPERE, D. DELAFOSSE, J. P. CONTOUR, Chem. Phys. Letters, 33, 95 (1975).

ABSTRACT

Hydrodesulfurization catalysts (Co-Mo- Al_2O_3) have been studied by means of X-ray photoelectron spectroscopy (X. P. S.) Sulfurization by H_2-H_2S converts almost completely the oxide MoO_3 to MoS_2 , cobalt being present or not in the supported molybdenum catalysts. For Co- Al_2O_3 catalysts, the same treatment by H_2-H_2S leads to a partial reduction of cobalt oxide to Co^0 . At the opposite, sulfurization of the Co-Mo- Al_2O_3 systems produces a partial conversion of cobalt to Co_3S_8 which is the active species for hydrodesulfurization.

Position of N_{1s} level of aniline adsorbed on HY zeolites has been proved to depend on the nature of the acide sites, namely Brönsted or Lewis. The intensity of the N_{1s} level of chemisorbed pyridine has been quantitatively correlated with the absorption intensity of the corresponding I. R. bands.

DISCUSSION

J. CUNNINGHAM: My question to Dr. Defossé concerns the extent of coverage of the aniline species on the surface of the alumina-silicate samples for which they noted their 2 eV «shift» in the X.P.S. peak of N_{1s} .

As I understood the data in their talk, they attributed this «shift» to the aniline being bound ortho hydroxyl⁻ containing surface sites on alumina silicates outgassed at temperatures below 500 °C, whereas aniline was chemisorbed ortho dehydroxylated sites for alumina silicates outgassed at 600 °C.

I am interested in this point in order to compare the sensivity and reliability of this procedure relative to shifts of infra-red or electron spin resonance spectra observed for adsorbed species.

C. DEFOSSÉ: For the results presented here, absorption took place at room temperature so that the surface was saturated. However, it is possible to monitor pyridine at must lower coverages. Indeed similar experiments have been conducted in our laboratory on amorphous silico-aluminas. In this case, the sample was outgassed at 100°C after room temperature adsorption. The density of acid sites in function of the weight % in Al_2O_3 has been determined both by IR and X.P.S. for the whole composition range. Excellent agreement is observed between the two methods and the average density of acid sites is 0.5/100 Å² of surface area. As regards to the reliability of the shift, it mainly depends on the reliability of the binding energy reference used. In our case, the Si_{2p} level of framework silicon has been successfully used. If the C_{1s} line is used, great care must be taken because of the uncertainty concerning the origin of this contamination carbon. In the other hand, the gold decoration technique is not suitable in this case either, since it can modify the surface.