

钴掺杂对碳化钼催化噻吩 加氢脱硫性能的影响

靳广洲¹, 樊秀菊¹, 孙桂大¹, 高俊斌¹, 朱建华²

(1. 北京石油化工学院绿色化学与催化研究所, 北京 102617; 2. 中国石油大学化工学院, 北京 102249)

摘要 以 MoO_3 和 CoMo 混合氧化物为前驱体, 制备了碳化钼和碳化钼-钴催化剂, 采用 XRD, BET, SEM 和 XPS 等技术对其进行了表征, 研究了 Co 掺杂对碳化钼催化剂噻吩加氢脱硫性能的影响. 结果表明, 掺入适量的 Co 后制得的 CoMo 双金属混合氧化物为 MoO_3 和 CoMoO_4 的两相混合物, 经 CH_4/H_2 气氛程序升温还原碳化反应生成共生共存的 $\text{Co-Mo}_2\text{C}$, Co 以金属细颗粒的形态均匀地分散在生成的 Mo_2C 组分之间. 在共生过程中含 Co 物种的掺入可降低制备碳化钼所需要的还原碳化温度, 使制备的碳化钼颗粒变小, 比表面积增大, 表面 Mo^{2+} 含量增多, 从而对碳化钼的噻吩加氢脱硫活性有较好的促进作用, Co 的添加量以 Co/Mo 摩尔比为 0.2 左右较为适宜. 用化学共沉淀法制得的 $\text{Co-Mo}_2\text{C}$ 共生共存体系的噻吩加氢脱硫反应活性, 好于由金属 Co 与 Mo_2C 机械混合法制得的 $\text{Co} + \text{Mo}_2\text{C}$ 二相共存体系. 这表明当两个活性相共存时, 只有经过相互共生过程才能发挥其最佳的协同效应.

关键词 钴; 碳化钼; 噻吩; 加氢脱硫

中图分类号 O643

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)06-1169-06

为了从源头上减少石油产品在实际应用过程中有害物质的排放, 世界各国均对燃油的质量, 特别是其中的硫含量制定了严格的限制标准^[1,2]. 欧洲Ⅲ类汽油和柴油的排放指标要求硫含量不高于 150 和 350 $\mu\text{g/g}$ ^[3], 未来则要求将其中的硫含量降至 50 或 10 $\mu\text{g/g}$, 甚至更低. 我国计划将于 2010 年将硫含量降至世界规范的标准. 因此炼油企业必须研制开发高效低硫的汽油和柴油. 当前, 深度加氢精制技术是实现生产优质清洁能源的主要措施, 其中对性能优良的深度加氢精制催化剂的研制更是关键^[4,5].

过渡金属碳化物因其独特的电子结构和优良的催化性能而成为新型催化材料研究领域的一个热点, 其对于油品的加氢精制表现出了很好的催化活性和选择性, 已引起了国内外学者的广泛关注^[6-9].

本文采用自制的还原碳化实验装置制备了碳化钼和碳化钼-钴催化剂, 采用 XRD, SEM 和 XPS 对其晶相结构、表面形貌及表面元素的价态分布进行了表征; 以噻吩/环己烷溶液为模型反应物, 采用高压微反装置评价了所制备的碳化钼催化剂的噻吩加氢脱硫性能, 研究了钴的掺入对其催化噻吩加氢脱硫性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将钼酸铵置于马弗炉中, 于 550 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 4 h 制得 MoO_3 ; 用硝酸钴和钼酸铵的水溶液经混合, 搅拌, 陈化, 干燥, 于 550 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 4 h 制得 Co-Mo 混合氧化物. 以 MoO_3 和 Co-Mo 混合氧化物为前驱体, 经压片、筛分后置于自制的催化剂还原碳化实验装置中, 在体积分数为 20% 的 CH_4/H_2 气氛中, 空速 $6 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$, 以 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度程序升温至给定温度, 恒温反应 3 h, 快速冷却至室温, 用含体积分数为 1% O_2 气的 N_2 气于室温钝化 3 h, 制得实验用碳化钼和碳化钼-钴催化剂.

收稿日期: 2006-12-30.

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: G2000048003)资助.

联系人简介: 靳广洲(1964 年出生), 男, 博士, 副教授, 从事石油化工催化剂和催化新材料的研究.

E-mail: jinguangzhou@bipt.edu.cn

1.2 催化剂的表征

催化剂的物相结构在荷兰 Philips X'Pert X 射线衍射仪上测定, Cu $K\alpha$ 辐射源, Ni 滤波片, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 超能探测器, 狭缝 1° , 步进扫描 0.0337° , 扫描角度 2θ : $10^\circ \sim 80^\circ$; 催化剂的比表面积在美国 Quantachrome 公司生产的 AUTOSORB-1MP 物理吸附仪上测定, 采用液氮温度下 N_2 气吸附方法; 催化剂的形貌测试在日本 HITACHI-3500N 扫描电镜仪上进行, 仪器工作电压 20 kV; 催化剂的 XPS 表征在英国 Kratos Axis Ultra 能谱仪上进行, Al $K\alpha$ 靶, 功率为 225 W, 以污染碳峰的 C_{1s} (284.8 eV) 为定标标准.

1.3 催化剂的活性测试

催化剂的活性测试在高压微活性评价装置上进行. 催化剂装填量为 1.0 g (450 ~ 900 μm), 反应压力 3.0 MPa, 反应液为体积分数 5.0% 的噻吩的环己烷溶液, 空速为 8 h^{-1} , H_2 /原料液体积比为 500:1. 反应开始前, 催化剂需在 3.0 MPa、400 $^\circ\text{C}$ 的 H_2 气流中预活化 2 h, 以除去表面的钝化氧, 然后降至反应温度, 泵入反应原料进行反应. 用八通阀采样, GC7890 II 气相色谱仪进行在线分析, 以噻吩的转化率作为衡量催化剂加氢脱硫反应活性的指标.

2 结果与讨论

2.1 氧化物的相分析

实验用氧化钼和钴钼双金属混合氧化物的 XRD 表征结果见图 1. 在图 1 氧化钼的 XRD 谱图中, 2θ 角在 12.55° , 23.11° , 25.32° , 27.10° 和 38.71° 处出现的晶体 X 射线衍射峰, 分别归属于 MoO_3 的 (020), (110), (040), (021) 和 (060) 晶面衍射, 为典型 MoO_3 的特征谱; 在钴钼双金属混合氧化物的 XRD 谱图中, 除上述 MoO_3 的特征衍射峰外, 其 2θ 在 14.16° , 28.51° , 32.27° 和 43.35° 处出现了新的特征衍射峰, 可分别归属于 $CoMoO_4$ 的 (110), (220), (222) 和 (330) 晶面衍射. 谱图中未检测到 CoO 或 Co_3O_4 的晶相峰, 表明硝酸钴和钼酸铵在高温焙烧过程中分解生成的 Co 氧化物与部分 Mo 氧化物接着发生了固相反应, 生成了 $CoMoO_4$ 新物种, 在实验条件下最终制得的 Co-Mo 混合氧化物应为 MoO_3 和 $CoMoO_4$ 的两相混合物.

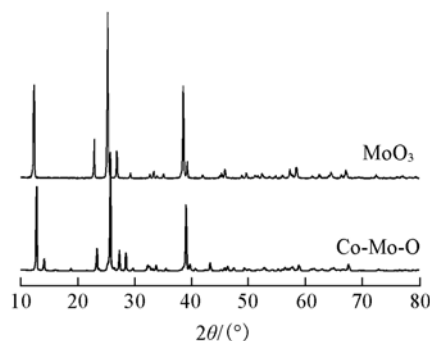


Fig. 1 XRD patterns of MoO_3 and Co-Mo oxide

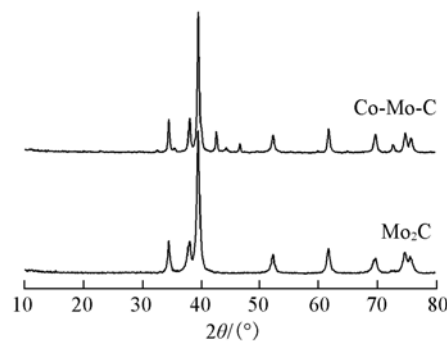


Fig. 2 XRD patterns of Mo_2C and Co- Mo_2C

2.2 碳化物的相分析

实验所用碳化钼和碳化钼-钴由相应的氧化物前驱体在 CH_4/H_2 还原碳化气氛中程序升温至给定温度制得, XRD 表征结果见图 2. 图 2 中的程序升温还原碳化终点温度皆为 675 $^\circ\text{C}$. 由图 2 可以看出, MoO_3 经还原碳化处理后, 其 2θ 角在 34.47° , 38.06° , 39.54° , 52.29° , 61.76° , 69.77° , 74.90° 和 75.85° 处出现的晶体衍射峰可分别归属于 Mo_2C 的 (021), (200), (121), (221), (023), (321), (223) 和 (104) 晶面衍射, 表现为 α - Mo_2C 的 XRD 特征谱 (JCPDS: 31-871)^[10], 没有再出现其它的衍射峰, 表明在选定的实验条件下可制得纯度较高的碳化钼相. 用 BET 法测定其比表面积为 $10.79 \text{ m}^2/\text{g}$, 与其前驱体 MoO_3 相比提高了 2.71 倍; Co-Mo 双金属混合氧化物经还原碳化处理后, 除上述 Mo_2C 的特征衍射峰外, 2θ 角在 42.52° , 44.45° 和 46.94° 出现了新的特征衍射峰, 应分别归属于金属钴的 (100), (002) 和 (101) 晶面衍射 (JCPDS: 15-801). 据此可以推得, Co-Mo 双金属混合氧化物经还原碳

化处理后, 生成的新物种应为较纯的 $\text{Co-Mo}_2\text{C}$ 二相体系.

2.3 Co 掺入对氧化钼还原碳化温度的影响

Co 的掺入对制备碳化钼还原碳化温度的影响结果见图 3. 由图 3 可以看出, 当温度高于 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时, 经程序升温还原碳化反应可将 Co-Mo 混合氧化物还原碳化成为相应的 $\text{Co-Mo}_2\text{C}$. 温度降至 $625\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 还原碳化的样品中除部分 $\text{Co-Mo}_2\text{C}$ 特征峰外, 还残留少量其它杂峰, 此为还原碳化不完全的产物, 表明在此实验条件下, 还原碳化终了温度不足以将 Co-Mo 混合氧化物完全碳化成为相应的 $\text{Co-Mo}_2\text{C}$. 可见, Co 的掺入可使制备碳化钼所需要的还原碳化温度由 $675\text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $650\text{ }^\circ\text{C}$ ^[11]. Co 的掺入引起 MoO_3 在 CH_4/H_2 气氛中程序升温还原碳化温度降低的原因与金属 Co 的生成有关, 由于 Co 具有较好的吸附和活化 H_2 气的的能力, 从而有利于 MoO_3 在 CH_4/H_2 气氛中的还原和碳化, 可使其相应的还原碳化温度降低.

2.4 Mo_2C 和 $\text{Co-Mo}_2\text{C}$ 的形貌表征

图 4 为放大 5000 倍的 Mo_2C 和 $\text{Co-Mo}_2\text{C}$ 样品的扫描电镜照片, 相应的 EDS 分析结果见图 5. 由图 4(A) 可以看出, 实验制得的 Mo_2C 呈现出板块状颗粒, 这与其微观晶体结构^[10]属正交晶系(晶胞参数 $a=0.4732\text{ nm}$, $b=0.6037\text{ nm}$, $c=0.5204\text{ nm}$)一致, 其平均颗粒粒径约为 $3.2\text{ }\mu\text{m}$; 图 4(B) 中碳化钼-钴体系由板块状颗粒和接近于小球状颗粒组成, 板块状颗粒是 Mo_2C , 其平均粒径约为 $1.7\text{ }\mu\text{m}$, 颗粒明显变小.

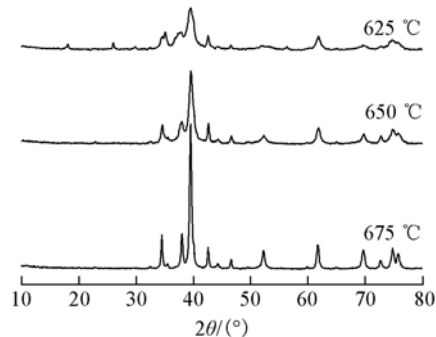


Fig. 3 XRD patterns of $\text{Co-Mo}_2\text{C}$ prepared by carburizing at different temperatures

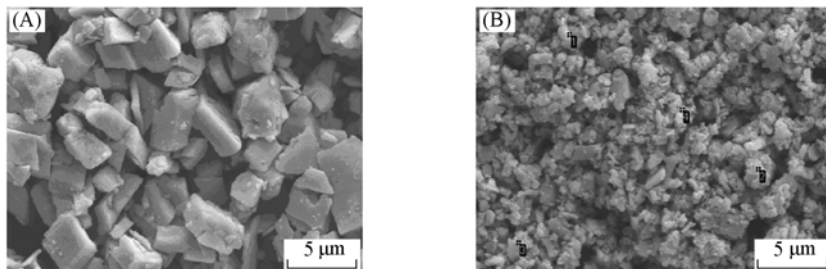


Fig. 4 SEM images of Mo_2C (A) and $\text{Co-Mo}_2\text{C}$ (B)

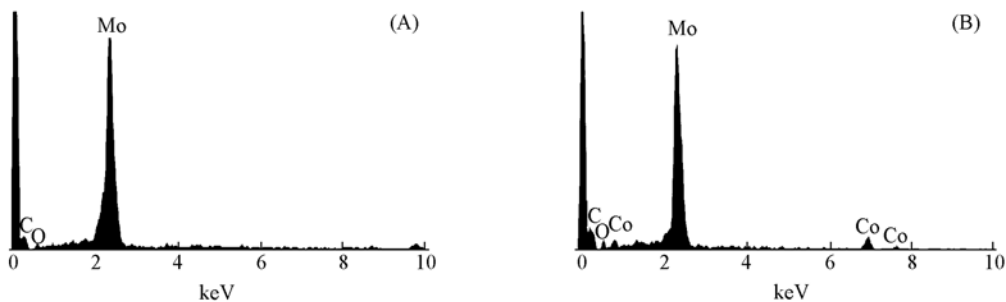


Fig. 5 EDS images of Mo_2C (A) and $\text{Co-Mo}_2\text{C}$ (B)

由于金属钴的微观晶体结构属于立方晶系, 小球状颗粒应为金属 Co, 在图 5(B) 的 EDS 定性分析结果中得到了进一步验证. 由图 4(B) 还可看出, 板块状颗粒与小球状颗粒相互分布非常均匀, 对其任选的 4 个微区进行的 EDS 定量分析结果显示, 其相应的 Co/Mo 摩尔比分别为 0.19, 0.20, 0.19 和 0.20, 与 $\text{Co-Mo}_2\text{C}$ 催化剂制备过程中的理论 Co/Mo 摩尔比 0.2 较为一致, 这进一步说明了在该实验条件下制得的 $\text{Co-Mo}_2\text{C}$ 催化剂中 Co 和 Mo_2C 两相体系是均匀分散体系. 由于金属 Co 的细颗粒分散在 Mo_2C 板块状颗粒的表面, 阻碍了 Mo_2C 颗粒的进一步生长, 因此适量 Co 的掺入在 $\text{Co-Mo}_2\text{C}$ 二相共生

时,能起到抑制 Mo_2C 颗粒生长的作用.

2.5 Mo_2C 和 $\text{Co-Mo}_2\text{C}$ 的比表面积分析

Mo_2C 和 $\text{Co-Mo}_2\text{C}$ 催化剂的比表面积数据见表 1. 由表 1 可以看出,当 $n(\text{Co}):n(\text{Mo})$ 小于 0.2 时, $\text{Co-Mo}_2\text{C}$ 的比表面积随着 Co 掺入量的增加而略有增大;当 $n(\text{Co}):n(\text{Mo})$ 超过 0.3 时, $\text{Co-Mo}_2\text{C}$ 的比表面积随着 Co 掺入量的增大出现下降的趋势,甚至小于无助剂 Mo_2C 的比表面积. 适量 Co 的掺入可以降低 Mo_2C 所需要的还原碳化温度,可在较低温度下实现 C 和 O 之间的局部规整反应,抑制 Mo_2C 颗粒的生长,从而有利于提高所制备的 Mo_2C 的比表面积;但由于 $\text{Co-Mo}_2\text{C}$ 属于 Co 和 Mo_2C 的二相混合物,Co 以金属细颗粒的形态均匀地分散在 Mo_2C 组分中间,随着 $n(\text{Co}):n(\text{Mo})$ 的增大,分散在 Mo_2C 组分中间的金属 Co 的细颗粒增多,使 Co 与 Mo_2C 产生团聚,其结果导致所制备的 $\text{Co-Mo}_2\text{C}$ 催化剂的比表面积随着 Co 掺入量的增加出现先增加后下降的趋势.

Table 1 BET specific surface area of $\text{Co-Mo}_2\text{C}$ at different Co/Mo molar ratios

$n(\text{Co}):n(\text{Mo})$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	10.79	11.21	12.65	12.36	9.49	19.728

2.6 Mo_2C 和 $\text{Co-Mo}_2\text{C}$ 的 XPS 分析

采用 XPS 测定了所制备的 Mo_2C 和 $\text{Co-Mo}_2\text{C}$ 的表面元素组成,结果见表 2. 在表 2 中, $\text{Co-Mo}_2\text{C}$ 中的 $n(\text{Co}):n(\text{Mo})$ 为 0.2. 由表 2 可以看出, Mo_2C 表面 Mo, C 和 O 的相对含量分别为 30.73%, 32.27% 和 37.00%, 其中 O 是碳化钼在钝化过程中引入的. 样品中 $n(\text{Mo}):n(\text{C})$ 为 0.95, 小于 Mo_2C 的理论摩尔比 2, 说明催化剂表面有多余的残留碳存在; $n(\text{Mo}):n(\text{O})$ 为 0.83, 说明催化剂表面有部分 Mo 原子在钝化过程中与 O 形成了表面 Mo-O 物种;与 Mo_2C 相比,所制备的 $\text{Co-Mo}_2\text{C}$ 表面 $n(\text{Co}):n(\text{Mo})$ 达到了 0.3, 高于其理论配比值 0.2, 说明钴原子易在催化剂表面富集,从而引起催化剂表面 Mo 原子含量明显降低;由于金属 Co 的存在, $n(\text{Mo}):n(\text{C})$ 降至 0.81, 意味着 $\text{Co-Mo}_2\text{C}$ 表面碳含量有所增大.

Table 2 Atom compositions of Mo_2C and $\text{Co-Mo}_2\text{C}$

Sample	Mo (%)	Co (%)	C (%)	O (%)	$n(\text{Co}):n(\text{Mo})$	$n(\text{Mo}):n(\text{C})$	$n(\text{Mo}):n(\text{O})$
Mo_2C	30.73	—	32.27	37	—	0.95	0.83
$\text{Co-Mo}_2\text{C}$	25.83	7.86	31.95	34.37	0.3	0.81	0.75

图 6 给出了 Mo_2C 和 $\text{Co-Mo}_2\text{C}$ Mo_{3d} 的 XPS 谱图. 由图 6(A) 可以看出, Mo_2C 的 $\text{Mo}_{3d_{5/2}}$ 解析谱由位于 228.5 和 232.6 eV 两种价态组成,前者对应于 Mo^{2+} , 归属于 Mo-C 物种, 相对含量为 51.4%; 后者介于 Mo^{5+} (232.1 eV) 和 Mo^{6+} (233.4 eV) 价态之间,更靠近于 Mo^{5+} 价态,记为 $\text{Mo}^{\delta+}$ ($5 \leq \delta \leq 6$), 归属于 Mo-O 物种, 相对含量为 48.6%; Mo^{2+} 的 Mo-C 物种是具有较高催化活性的表面物种,而 $\text{Mo}^{\delta+}$ 的 Mo-O 物种是碳化钼制备过程中引入微量 O_2 进行表面钝化形成的. 与相应的 Mo_2C 相比,图 6(B) 中 $\text{Co-Mo}_2\text{C}$ 的 $\text{Mo}_{3d_{5/2}}$ 解析谱仍由位于 228.5 eV 的 Mo^{2+} 和 232.6 eV 的 $\text{Mo}^{\delta+}$ 两种价态组成,但前者的相对含量由 51.4% 增至 56.9%, 后者的相对含量则由 48.6% 降至 43.1%, 说明催化剂表面的 Mo^{2+} 物种含量增大, Mo 物种主要以 Mo-C 的形式存在,钝化过程中形成的 Mo-O 物种减少. 这与催化剂表面 Co 原子的存在有关. XPS 表征结果表明,由于 Co 在还原碳化条件下不能被碳化化为相应的碳化钴,便以金属

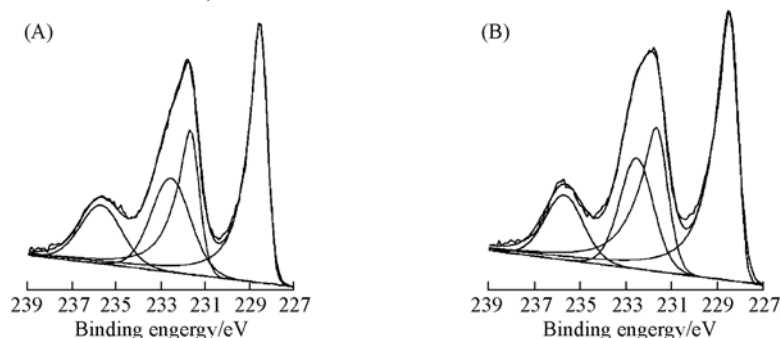


Fig. 6 Mo_{3d} XPS spectra of Mo_2C (A) and $\text{Co-Mo}_2\text{C}$ (B)

细颗粒的形态存在并富集于催化剂表面, 而富集在催化剂表面的 Co 物种基本上是以 781.1 eV 的 Co-O 形式存在, 从而对 Mo-C 物种具有一定的保护作用, 使得催化剂钝化过程中形成的 Mo-O 物种减少。

2.7 Co 掺入对碳化钼催化噻吩加氢脱硫性能的影响

Co 掺入对碳化钼催化剂催化噻吩加氢脱硫反应活性的影响结果见图 7。由图 7 可以看出, Co 的掺入对碳化钼催化剂催化噻吩加氢脱硫反应活性有明显的促进作用, 在 $n(\text{Co}):n(\text{Mo})$ 小于 0.2 时, 随着 Co 助剂用量的增加, 碳化钼-钴催化剂催化噻吩加氢脱硫反应催化转化率随之增大, 至 0.2 时, 达到最大, 其在 330 °C 反应温度下的加氢脱硫转化率达到 88.44%, 较相同温度下的碳化钼催化剂提高了 18 个百分点, 增幅较为明显。而后随着 $n(\text{Co}):n(\text{Mo})$ 的继续增大, 催化剂的转化率略有降低。可见助剂 Co 的添加量以 $n(\text{Co}):n(\text{Mo})$ 为 0.2 左右较为适宜; 由图 7 还可看出, Co 的掺入对碳化钼噻吩

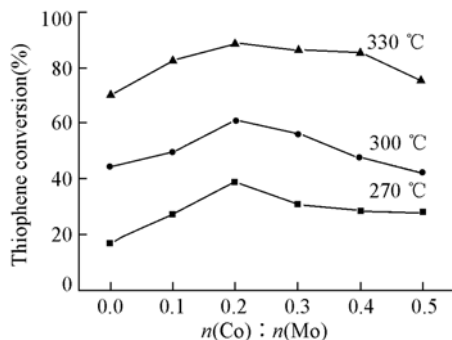


Fig. 7 Effect of Co on thiophene HDS activity of molybdenum carbides

加氢脱硫反应的促进作用在较低反应温度下发挥得较好。在 270 °C 时, $n(\text{Co}):n(\text{Mo})$ 为 0.2 的 Co-Mo₂C 催化噻吩加氢脱硫反应的转化率为 38.73%, 较相应的 Mo₂C 催化剂提高了约 22 个百分点。这种现象与 Co 在低温时具有较好的吸附和活化 H₂ 气的的能力有关, 高温时 H₂ 气的吸附变得困难, 此时对于噻吩加氢脱硫活性 Mo₂C 贡献较大, 使得 Co 对碳化钼加氢脱硫活性的促进作用相对略有下降。

相比于单组分 MoO₃, 适量 Co 的掺入还可降低制备 Co-Mo₂C 所需的还原碳化温度, 且在 Co-Mo₂C 两相共生时可起到抑制 Mo₂C 颗粒生长, 增大体系比表面积的作用; 此外 Co 的掺入还可增大 Co-Mo₂C 表面 Mo²⁺ 物种的相对含量, 从而有助于提高碳化钼催化剂催化噻吩加氢脱硫活性。比较而言, $n(\text{Co}):n(\text{Mo})$ 为 0.2 制备的 Co-Mo₂C 催化剂中, 体系的比表面积最大, Co, Mo 之间的催化协同作用最好, 从而表现出了最佳的噻吩 HDS 活性。

Co 的掺入方式对碳化钼催化剂催化噻吩加氢脱硫活性的影响结果见图 8。图 8 中的 Co + Mo₂C 催化剂由金属 Co 与 Mo₂C 机械混合制得, 其中的 $n(\text{Co}):n(\text{Mo})$ 皆为 0.2。由此可以看出, 无论采用何种掺入方式添加到 Mo₂C 催化剂中, Co 对 Mo₂C 的噻吩加氢脱硫反应均有一定的促进作用。比较而言, 在 330 °C 加氢脱硫反应温度下, Co-Mo₂C 的噻吩加氢脱硫转化率达到 88.44%, 而相应机械混合的 Co + Mo₂C 催化剂催化噻吩加氢脱硫反应的转化率仅有 80.37%, 低于前者约 8 个百分点。显然, 采用化学共沉淀法制备共生的 Co-Mo 双金属混合氧化物, 再于 CH₄/H₂ 气氛中程序升温还原碳化反应制得共生的 Co-Mo₂C 催化剂的噻吩加氢脱硫反应活性, 好于由金属 Co 与 Mo₂C 机械混合制得的 Co + Mo₂C 催化剂。前者属于 Co 和 Mo₂C 二相共生共存体, 在共生的过程中 Co 以金属细颗粒的形态均匀地分散在 Mo₂C 板块状颗粒的表面, 相互抑制了颗粒的增长, 并影响其表面组成等, 所以共生共存体系能够最大限度的发挥其对 Mo₂C 的助催化作用; 而在 Co + Mo₂C 催化剂中, Co 和 Mo₂C 属于简单的二相共存体系, 没有经过共生过程, 无法相互影响其表面形貌及表面组成等。因此, 虽为组分相同的 Co 和 Mo₂C 二相共存体系, 但其催化性能有所不同。

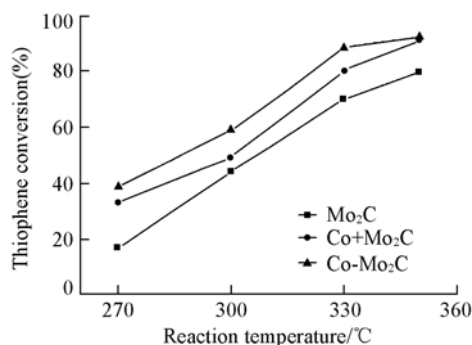


Fig. 8 Effect of Co doped methods on thiophene HDS activity of molybdenum carbides

参 考 文 献

- [1] Bataille F., Lemberton J. L., Leyrit P., et al. Appl. Catal. A: Gen. [J], 2001, 220: 191—205
- [2] LIU Xue-Fen (刘学芬), NIE Hong (聂红), ZHANG Le (张乐), et al. Petrol Process Petrochem. (石油炼制与化工) [J], 2004,

35(7): 1—5

- [3] QIAN Bo-Zhang(钱伯章). *Ind. Catal. (工业催化)*[J], 2003, **11**(3): 1—6
- [4] LI Da-Dong(李大东). *Acta Petrolei Sinica, Petroleum Processing Section(石油学报, 石油加工)*[J], 2005, **21**(3): 17—24
- [5] Egorova M., Prins R. . *J. Catal. [J]*, 2006, **241**: 162—172
- [6] Cheekatamarla P. K., Thomson W. J. . *Appl Catal. A: Gen. [J]*, 2005, **287**(2): 176—182
- [7] Lee K., Ishihara A., Mitsushima S., *et al.* . *Electrochimica Acta*[J], 2004, **49**(21): 3479—3485
- [8] Kotarba A., Poskorz W., Sojka Z., *et al.* . *J. Phys. Chem. [J]*, 2004, **108**(9): 2885—2892
- [9] Costa P. D., Manoli J. M., Potvin C., *et al.* . *Catal. Today*[J], 2005, **107**: 520—530
- [10] Christensen A. . *J. Cryst. Growth. [J]*, 1976, **33**: 58—62
- [11] JIN Guang-Zhou(靳广洲), ZHU Jian-Hua(朱建华), JU Hu-Liang(俱虎良), *et al.* . *J. Chem. Ind. Eng. (化工学报)*[J], 2006, **57**(4): 799—804

Effect of Co Doping on the Catalytic Performace of Molybdenum Carbide for Thiophene Hydrodesulfurization

JIN Guang-Zhou^{1*}, Fan Xiu-Ju¹, SUN Gui-Da¹, GAO Jun-Bin¹, ZHU Jian-Hua²

(1. *Laboratory of Green Chemistry and Catalytic Materials, Beijing Institute of Petro-Chemical Technology, Beijing 102617, China;*

2. *Faculty of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)*

Abstract Molybdenum carbide and cobalt molybdenum carbide catalysts, prepared by temperature-programmed reaction (TPR) with CH₄/H₂ gas mixture to carburize molybdenum trioxide and cobalt molybdenum oxide, were characterized *via* XRD, BET, SEM and XPS techniques. The effect of cobalt doping on the catalytic performance of molybdenum carbide for thiophene hydrodesulfurization (HDS) was studied. The results indicate that the cobalt molybdenum oxide is the compound oxide of MoO₃ and CoMoO₄, which produces a intergrowth and coexisting product of Co and Mo₂C in the TPR carburization. Co dispersed uniformly in the component of Mo₂C in the form of fine metallic particles. Co doping could decrease the carburizing temperature and particle size in the preparation process, increase the BET specific surface area and raise the content of Mo²⁺ on the surface of molybdenum carbide catalyst. The thiophene HDS activity of Mo₂C was obviously improved in the presence of Co doped by co-precipitation method with Mo, and the maximum synergistic interaction between Co and Mo appears at the Co/Mo molar ratio of 0.2.

Keywords Cobalt; Molybdenum carbide; Thiophene; Hydrodesulfurization

(Ed. : V, I)