

制备条件对碳化钼催化剂加氢脱硫性能的影响

靳广洲, 赵如松, 罗运强, 高俊斌, 孙桂大

(北京石油化工学院 绿色化学与催化研究所, 北京 102617)

摘要: 以 MoO_3 为前驱体, 在 CH_4/H_2 气氛中程序升温还原碳化反应制备了 Mo_2C 催化剂, 用 XRD 和 BET 进行了表征. 以二苯并噻吩/环己烷溶液为模型反应物, 评价了制备条件对碳化钼催化剂加氢脱硫性能的影响. 结果表明, 在还原碳化温度为 $675\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温保持 150 min 的合成条件下可制得高纯度的 $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ 催化剂, 该催化剂表现出了较高的加氢脱硫活性, 用质量分数为 0.6% 的二苯并噻吩/环己烷溶液为反应物, 反应压力 3.0 MPa , 反应空速 8 h^{-1} , 反应温度 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 实验条件下的二苯并噻吩加氢脱硫转化率达到了 73.29% . 随还原碳化温度的升高和恒温保持时间的延长, 制备的碳化钼催化剂的比表面积下降, 表面积炭增多, 引起其二苯并噻吩加氢脱硫活性的下降. 适当增大制备过程中还原碳化气体空速, 有利于还原碳化反应过程中 C、O 之间局部规整反应的进行, 并对其二苯并噻吩加氢脱硫活性有明显的促进作用. 实验确定的还原碳化气体空速以 $1.8 \times 10^4\text{ h}^{-1}$ 为宜.

关键词: 碳化钼; 制备; 表征; 二苯并噻吩; 加氢脱硫

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

原油重质化、劣质化趋势的不断加剧, 导致了石油产品(汽、柴油)在应用过程中有害物质(SO_x 、 NO_x 等)的排放量增加^[1,2]. 而环保法规的日益严格, 促使世界各国均对燃油的质量, 特别是其中的硫含量做出了严格限制^[3,4]. 这就意味着炼油企业必须开发高效的低硫汽、柴油生产技术以减少有害物质的排放. 当前, 深度加氢精制技术是实现生产优质清洁燃料的主要应对措施, 其中性能优良的深度加氢精制催化剂的研制开发, 则成为了该技术的关键^[5,6]. 传统加氢精制催化剂多为负载型硫化钼、钨型催化剂^[7,8], 受其自身结构和性能的限制, 已很难满足油品深度脱硫的要求. 为此需要开发更高效的新型加氢精制催化剂和催化工艺, 以实现油品的深度加氢精制和燃料油的优质、清洁生产, 从根本上解决机动车尾气排放产生的空气污染问题.

近年来, 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剂研究领域的一个热点^[9,10], 正在引起国内外学者的广泛关注. 研究表明, 此类材料对于油品的加氢精制、脱硫、脱氮同样具有很好的催化活性和选择性, 是一种很有希望的催化新材料^[11,12]. 然而, 对其制备过程中适宜的还原碳化条件还存在争论.

本文采用自制的还原碳化实验装置制备了碳化钼催化剂, 用 XRD、BET 对其晶相结构和比表面积进行了表征. 以二苯并噻吩/环己烷溶液为模型反应物, 采用高压微反装置评价了制备的碳化钼催化剂的二苯并噻吩加氢脱硫活性, 考察了还原碳化温度、还原碳化时间和还原碳化空速对制备的碳化钼催化剂加氢脱硫性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

实验用氧化钼前驱体由相应的钼酸铵于马弗炉中 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h 制得, 经压片、筛分后置于自制的还原碳化装置中, 在体积分数 $20\%\text{ CH}_4/\text{H}_2$ 气氛中, 以 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率程序升温至给定温度, 恒温反应至设定时间, 然后快速冷却至室温, 用含 $1\%\text{ O}_2$ 的 N_2 室温下钝化 3 h , 制得碳化钼催化剂.

1.2 催化剂的表征

催化剂的物相结构在日本理学 D/max-rA X 射线衍射仪上测定, Cu 靶, 石墨单色器; 管电压 40 kV , 管电流 130 mA , 闪烁计数器, 扫描范围 $2\theta: 20 \sim 80^\circ$. 用 $\alpha\text{-SiO}_2$ 修正了仪器因子, 求得了样品衍射峰宽化度. 用 Scherrer 公式计算了平均晶粒大小; 催

收稿日期: 2008-04-14; 修回日期: 2008-06-25.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(G2000048003)资助. 北京市教委科技发展计划项目(KM200710017002)资助.

作者简介: 靳广洲, 男, 1964年生, 博士, 副教授.

化剂的比表面积在美国 Quantachrome 公司 AUTOSORB-1MP 物理吸附仪上测定,采用液氮温度下 N_2 吸附方法。

1.3 催化剂的活性测试

催化剂的活性测试在高压微反装置上进行。催化剂装填量为 1.0 g (450 ~ 900 μm), 反应压力 3.0 MPa, 反应液为质量分数 0.6% 二苯并噻吩的环己烷溶液, 反应液时空速 8 h^{-1} , H_2 /原料液体积比 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, 每个反应温度点稳定时间 3 h, 取样分析。采用江苏江环分析仪器有限公司 RPA-100 型微库仑仪检测反应前后样品中的硫含量, 以二苯并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 碳化钼的 XRD 谱

将 MoO_3 前驱体置于自制的还原碳化装置中, 在还原碳化气体空速为 $6.0 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ 的 CH_4/H_2 气氛中 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程序升温至 675 $^{\circ}\text{C}$, 恒温反应 3 h, 快速冷却至室温, 再用含 1% O_2/N_2 混合气室温钝化 3 h, 制得实验用碳化钼, XRD 表征结果见图 1。

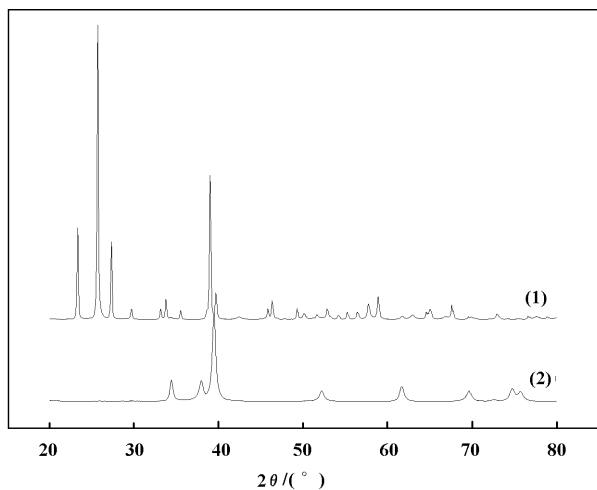


图1 氧化钼和碳化钼的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of MoO_3 and molybdenum carbide

(1) MoO_3 ; (2) Mo_2C

图1可以看出, 实验用前驱体氧化钼的 XRD 谱图中, 其 2θ 角在 23.31 $^{\circ}$, 25.76 $^{\circ}$, 27.24 $^{\circ}$ 和 38.94 $^{\circ}$ 处出现的晶体衍射峰, 分别归属于 MoO_3 的 (110), (040), (021) 和 (060) 衍射, 为典型 MoO_3 的 XRD

特征谱, 平均晶粒度 $D_{(110)}$ 为 188 nm, BET 法测定其比表面积为 3.98 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; MoO_3 经 CH_4/H_2 气氛程序升温还原碳化处理后, 其 2θ 角在 34.41 $^{\circ}$, 37.92 $^{\circ}$, 39.38 $^{\circ}$, 52.27 $^{\circ}$, 61.64 $^{\circ}$, 69.69 $^{\circ}$, 74.66 $^{\circ}$ 和 75.69 $^{\circ}$ 处出现的晶体衍射峰, 分别归属于 Mo_2C 的 (021), (200), (121), (221), (023), (321), (223) 和 (104) 衍射, 表现为 $\beta\text{-}Mo_2C$ 的 XRD 特征谱^[13], 没有再出现其它的衍射峰, 表明在选定实验条件下可制得纯度较高的碳化钼相。XRD 测得其平均晶粒度 $D_{(021)}$ 为 24 nm, 比表面积为 10.79 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 与其前驱体 MoO_3 相比晶粒度降低了 7.83 倍和比表面积提高了 2.71 倍。可见程序升温条件下的局部规整还原碳化反应有利于降低制备的碳化钼的晶粒大小、提高其相应的比表面积。

2.2 不同还原碳化温度制备的 Mo_2C

据文献报道^[14,15], 采用程序升温条件下的局部规整反应可在 700 ~ 900 $^{\circ}\text{C}$ 较宽的温度范围内合成 Mo_2C 。由于还原碳化温度对制备的碳化钼催化剂的表面性质和反应性能影响较大, 故适宜的还原碳化温度是制备高性能碳化钼催化剂的必备条件。本文在还原碳化气体空速为 $6.0 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ 的 CH_4/H_2 气氛中, 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程序升温至给定温度, 恒温反应 3 h, 考察了还原碳化温度对制备的 Mo_2C 催化剂物性的影响, XRD 表征结果见图 2。

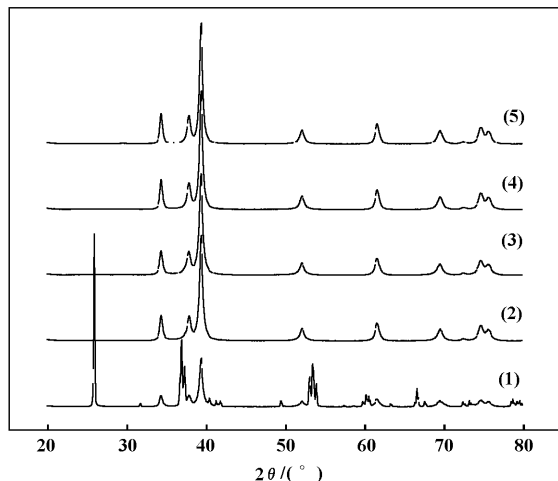


图2 不同还原碳化温度制备 Mo_2C 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of Mo_2C prepared at different carburizing temperature

(1) 650 $^{\circ}\text{C}$; (2) 675 $^{\circ}\text{C}$; (3) 700 $^{\circ}\text{C}$; (4) 725 $^{\circ}\text{C}$; (5) 750 $^{\circ}\text{C}$

图2结果可以看出, 实验条件下, 还原碳化温度在 675 $^{\circ}\text{C}$ 至 750 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内皆可以制得高纯度

的 Mo_2C ；而还原碳化温度为 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时,虽然在相应的位置出现部分 Mo_2C 的 XRD 衍射峰,但其 2θ 在 26.06° 、 37.05° 和 53.58° 处还存在归属于 MoO_2 的 (110)、(211) 和 (022) 晶体衍射峰,表明样品中还残留一定量的 MoO_2 ,此为还原碳化不完全的产物,说明在此实验条件下,合成终点温度不足以将氧化钼完全还原碳化成 Mo_2C ,只有当温度达到 $675\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时,氧化钼前驱体才能被完全碳化成实验所需要的 Mo_2C 催化剂. 对比图 2 中的 XRD 谱可以看出,随还原碳化温度的升高,制备的 Mo_2C 催化剂的特征衍射峰峰高有所增高,平均晶粒度 $D_{(021)}$ 从 $675\text{ }^\circ\text{C}$ 的 24 nm 增至 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 的 30 nm ,相应的比表面积由 $10.79\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 降至 $8.46\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

2.3 不同还原碳化时间制备的 Mo_2C

在 $675\text{ }^\circ\text{C}$ 终点温度下,还原碳化气体空速为 $6.0\times 10^3\text{ h}^{-1}$ 的 CH_4/H_2 气氛中,实验考察了还原碳化时间对制备的 Mo_2C 催化剂 XRD 谱图的影响,结果见图 3.

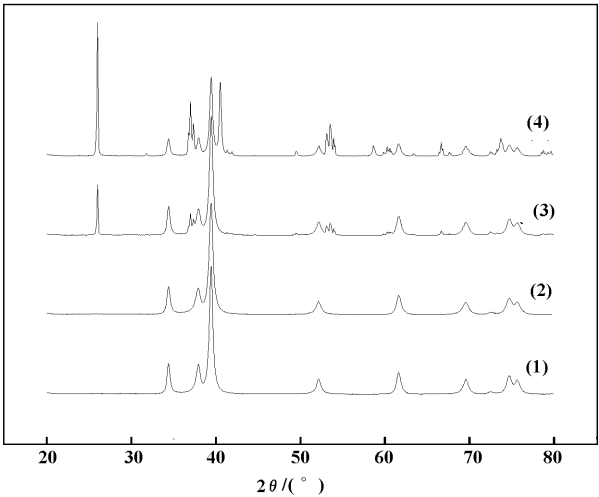


图 3 不同还原碳化时间制备 Mo_2C 的 XRD 谱
Fig.3 XRD patterns of Mo_2C prepared at different carburizing time
(1)180 min; (2)150 min; (3)120 min; (4)90 min

图 3 可以看出, MoO_3 在 CH_4/H_2 气氛中程序升温至 $675\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温保持 90 min 还原碳化产物的 XRD 谱图中,出现了归属于 Mo_2C 的特征衍射峰,表明样品中有一定量的碳化钼存在;此外, 2θ 在 26.06° 、 37.05° 和 53.58° 处还存在归属于 MoO_2 的 (110)、(211) 和 (022) 特征衍射峰,且强度高于相应的 Mo_2C 谱峰强度,据此说明,还原碳化时间为 90 min 合成的产物中虽有部分 Mo_2C 生成,但主要以尚未完全碳化的 MoO_2 存在;当还原碳化时间增加到 120

min 时, MoO_3 还原碳化产物的 XRD 谱图中 MoO_2 的衍射峰强度明显降低, Mo_2C 的特征衍射峰强度增大,表明有更多的 MoO_2 被还原碳化生成 Mo_2C ;当还原碳化时间增加到 150 min 和 180 min 时, MoO_3 还原碳化产物的 XRD 谱图中 MoO_2 的特征峰完全消失,取而代之的是典型 Mo_2C 的特征衍射峰,合成了高纯度的 Mo_2C . 说明在 $675\text{ }^\circ\text{C}$ 的还原碳化终温条件下,还原碳化时间大于 150 min 可以将 MoO_3 完全还原碳化成相应的 Mo_2C .

2.4 不同还原碳化气体空速制备的 Mo_2C

在 $675\text{ }^\circ\text{C}$ 终点温度、恒温保持 180 min 还原碳化条件下,实验考察了还原碳化气体空速对制备的 Mo_2C 催化剂 XRD 谱图的影响,结果见图 4.

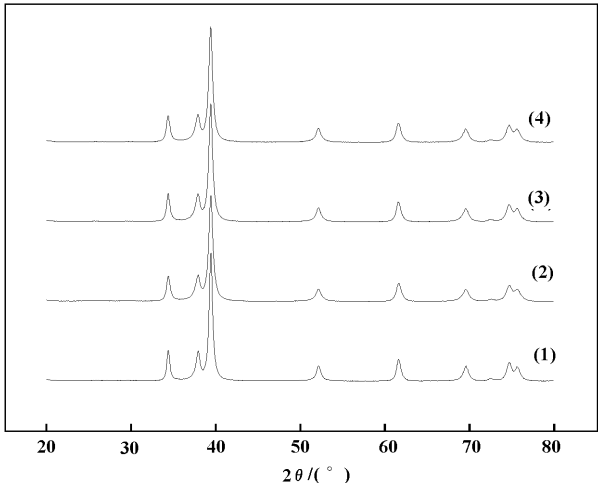


图 4 不同还原碳化气体空速制备 Mo_2C 的 XRD 谱
Fig.4 XRD patterns of Mo_2C prepared at different carburizing space velocity
(1) $6.0\times 10^3\text{ h}^{-1}$; (2) $1.8\times 10^4\text{ h}^{-1}$; (3) $3.0\times 10^4\text{ h}^{-1}$; (4) $4.8\times 10^4\text{ h}^{-1}$

图 4 可以看出,在 $675\text{ }^\circ\text{C}$ 终点温度、恒温保持 180 min 条件下,本文选择的还原碳化气体空速皆可制备高纯度的碳化钼催化剂. 但比较其相应的 XRD 谱图可以发现,不同还原碳化气体空速下制备的 Mo_2C 催化剂的特征衍射峰峰高略有差异,以 $6.0\times 10^3\text{ h}^{-1}$ 还原碳化气体空速下制备的 Mo_2C 催化剂的 XRD 特征衍射峰峰高最高,其平均晶粒为 24 nm ,以 $1.8\times 10^4\text{ h}^{-1}$ 还原碳化气体空速下合成的 Mo_2C 催化剂的 XRD 特征衍射峰峰高最低,平均晶粒为 19 nm . 继续增大还原碳化气体空速,制备的 Mo_2C 催化剂的 XRD 特征衍射峰峰高略有增强,相应的平均晶粒略有增大,分别增至 20 nm ,但变化不大. MoO_3 在 CH_4/H_2 气氛中程序升温还原碳化反应的过程

中, $\text{MoO}_3 + \text{CH}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{MoO}_x\text{C}_y + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mo}_2\text{C} + \text{H}_2\text{O}$ 的还原碳化反应是一个较强的吸热反应,需要及时的提供足够多的热量才能保证 C、O 之间发生的局部规整反应的顺利进行.适当提高还原碳化气体的空速,有利于热量的平衡与传递,有利于 C、O 之间局部规整反应的进行,从而有利于降低制备的 Mo_2C 催化剂的晶粒大小;但过高的还原碳化气体空速,反而引起反应器内大量的热量被带走,热量损失加大,不能有效的为 C、O 之间局部规整反应提供所需的热量,导致制备的 Mo_2C 催化剂的平均晶粒增大.本文确定的还原碳化气体空速以 $1.8 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 左右较为适宜.

2.5 还原碳化条件对碳化钼催化剂 DBT HDS 活性的影响

以二苯并噻吩的环己烷溶液为模型反应物,考察了还原碳化条件对碳化钼催化剂二苯并噻吩加氢脱硫性能的影响.还原碳化温度对碳化钼催化剂二苯并噻吩加氢脱硫性能的影响结果见图 5.

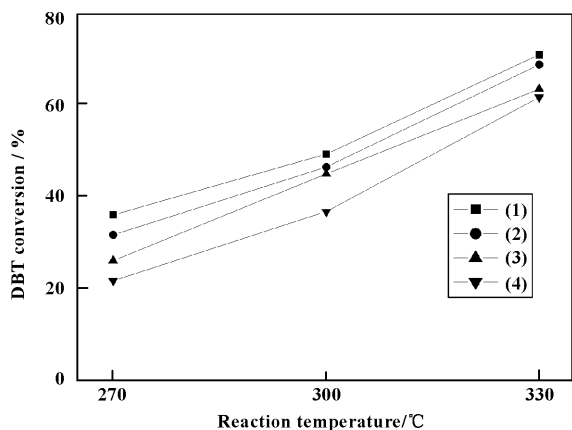


图 5 还原碳化温度对碳化钼 DBT HDS 活性的影响

Fig. 5 Effect of carburizing temperature on DBT HDS activity of molybdenum carbide

Carburizing temperature: (1) 675 °C; (2) 700 °C; (3) 725 °C; (4) 750 °C

图 5 可以看出,随还原碳化温度的升高,制备的碳化钼催化剂的二苯并噻吩加氢脱硫活性呈明显下降的趋势,以 675 °C 还原碳化温度下制备的碳化钼催化剂加氢脱硫活性最好,其在 330 °C 加氢脱硫反应温度下的加氢脱硫活性达到了 70.86%,而 700 °C、725 °C 和 750 °C 还原碳化温度下制备的碳化钼催化剂的加氢脱硫活性分别下降了约 2、7 和 9 个百分点.随碳化钼制备过程中还原碳化温度的升高,制备的碳化钼催化剂晶粒增大,比表面积下降,

同时有机烃类分解产生的表面积炭增多^[16],导致有效活性中心数量减少,从而引起其二苯并噻吩加氢脱硫活性的下降.

还原碳化时间对制备的碳化钼催化剂二苯并噻吩加氢脱硫活性的影响见图 6.

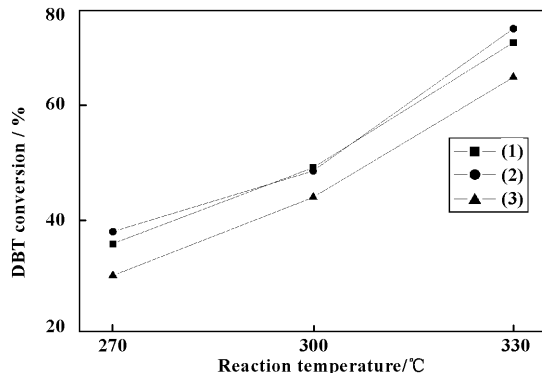


图 6 还原碳化时间对碳化钼 DBT HDS 活性的影响

Fig. 6 Effect of carburizing time on DBT HDS activity of molybdenum carbides

Carburizing time: (1) 180 min; (2) 150 min; (3) 120 min

图 6 可以看出,在 675 °C 还原碳化终点温度下,还原碳化时间对制备的碳化钼催化剂的二苯并噻吩加氢脱硫活性有一定的影响.与还原碳化时间恒温保持 180 min 相比,150 min 制备的碳化钼催化剂在 330 °C 反应温度下的二苯并噻吩加氢脱硫活性达到了 73.29%,相应提高了约 2.5 个百分点,而 120 min 制备的碳化钼催化剂的二苯并噻吩 HDS 活性则为 64.84%,降低了约 6 个百分点.究其原因,在 675 °C 终点温度下,还原碳化时间恒温保持 120 min 尚不足以将 MoO_3 前躯体完全碳化化为相应的 Mo_2C ,催化剂中还有相当一部分 MoO_2 存在,此条件下制备的碳化钼催化剂应是 Mo_2C 和 MoO_2 的混合物,故其二苯并噻吩加氢脱硫活性则明显低于相应的 Mo_2C ;还原碳化时间恒温保持 150 min 和 180 min 时,已经可以将 MoO_3 前躯体完全碳化化为相应的 Mo_2C .适当降低还原碳化时间,可以减少制备的 Mo_2C 催化剂的表面积炭,从而有助于提高其二苯并噻吩加氢脱硫反应活性.

还原碳化气体空速对制备的碳化钼催化剂二苯并噻吩加氢脱硫活性的影响见图 7.

图 7 可以看出,在碳化钼催化剂的制备过程中,适当增大还原碳化气体的空速,可以明显提高制备的碳化钼催化剂的二苯并噻吩加氢脱硫活性,以 $1.8 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 还原碳化气体空速下制备的碳化钼催化剂的二苯并噻吩加氢脱硫活性最高.这与前面的研究

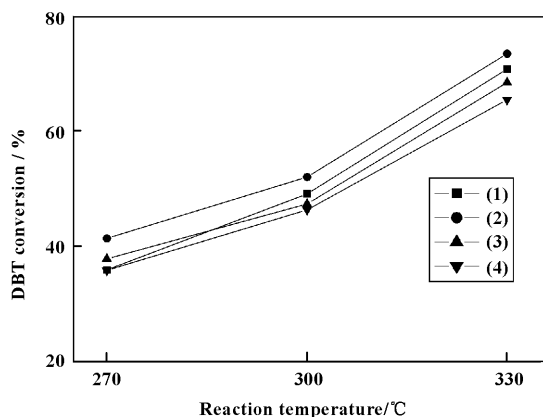


图7 还原碳化气体空速对碳化钼 DBT HDS 活性的影响

Fig.7 Effect of carburizing space velocity on DBT HDS activity of molybdenum carbides

Space velocity: (1) $6.0 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$; (2) $1.8 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$;

(3) $3.0 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$; (4) $4.8 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$

结果是一致的,适当提高还原碳化气体的空速,便于热量的平衡与传递,有利于 C、O 之间局部规整反应的进行有关.而过高的还原碳化气体空速,反而不利于 C、O 之间局部规整反应进行,引起制备的碳化钼催化剂二苯并噻吩加氢脱硫活性的下降.

3 结 论

MoO_3 在 CH_4/H_2 气氛中程序升温至 675°C ,恒温保持 150 min 可制得 $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ 催化剂,表现出较高的加氢脱硫活性,其在反应温度 330°C ,反应压力 3.0 MPa,反应液时空速 8 h^{-1} 实验条件下的二苯并噻吩加氢脱硫转化率达到 73.29%.

随还原碳化温度的升高和恒温保持时间的延长,制备的碳化钼催化剂的 XRD 特征衍射峰增高,平均晶粒增大,比表面积下降,同时碳化钼催化剂制备过程中有机烃类分解产生的积炭增多,引起其二苯并噻吩加氢脱硫活性的下降.本实验得出最佳的还原碳化温度为 675°C .

适当增大还原碳化气体空速有利于 C、O 之间局部规整反应进行,使制备的 Mo_2C 催化剂的晶粒减小,并对其二苯并噻吩加氢脱硫活性有明显的促进作用.但过高的还原碳化气体空速,会引起制备的 Mo_2C 催化剂的晶粒增大,导致其二苯并噻吩加氢脱硫活性下降.实验确定的还原碳化气体空速以 $1.8 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 为宜.

本研究得到重质油国家重点实验室(中国石油大学)开放基金的资助.

参考文献:

- [1] Laredo G C, Altamirano E, Reyes J A. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2003, **243**(2): 207 ~ 214
- [2] Rodriguez M A, Ancheyta J. *Energy & Fuels* [J], 2004, **18**(3): 789 ~ 794
- [3] Bataille F, Lemberton J L, Leyrit P, et al. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2001, **220**(1-2): 191 ~ 205
- [4] Liu Xue-fen (刘学芬), 聂红 (Nie Hong), 张乐 (Zhang Le), et al. *Petro. Proce. Petrochem.* (石油炼制与化工) [J], 2004, **35**(7): 1 ~ 5
- [5] a. 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
b. Zhu Quan-li (朱全力), Zhao Xu-tao (赵旭涛), Zhao Zhen-xing (赵振兴), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(4): 372 ~ 383
c. Wang Xiao-hui (王小慧), Zhang Ming-hui (张明慧), Li Wei (李伟), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(3): 267 ~ 269
- [6] a. Javier H, Victor, Maria T C, et al. *Catal. Today* [J], 2005, **107**: 559 ~ 563
b. Zhang Jing-cheng (张景成), Yin Wen-kui (殷文奎), Shang Hong-yan (商红岩), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2008, **22**(2): 148 ~ 152
- [7] Choi J S, Mauge F, Pichon C, et al. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2004, **267**(1/2): 203 ~ 216
- [8] Mashkina A V. *Kinet. Catal.* [J], 2003, **44**(2): 277 ~ 282
- [9] Hanif A, Xiao T C, York A P E, et al. *Chem. Mater.* [J], 2002, **14**(3): 1 009 ~ 1 015
- [10] Patterson P, Das T K, Davis B H. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2003, **251**(2): 449 ~ 455
- [11] Li S Z, Lee J S, Hyeon T, et al. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 1999, **184**(1): 1 ~ 9
- [13] Costa P D, Potvin C, Manoli J M, et al. *Fuel* [J], 2004, **83**(13): 1 717 ~ 1 726
- [14] Oshikawa K, Nagai M, Omi S. *J. Phys. Chem. B* [J], 2001, **105**(38): 9 124 ~ 9 131
- [15] Moreno C C, Alvarez M A, Carrasco M F, Fierro J L. *Langmuir* [J], 2001, **17**(5): 1 752 ~ 1 756
- [16] Xiao T C, Wang H T, Da J W, et al. *J. Catal.* [J], 2002, **211**(1): 183 ~ 191
- [17] Jin Guang-zhou (靳广洲), Fan Xiu-ju (樊秀菊), Sun Gui-da (孙桂大), et al. *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), 2007, **22**(3): 504 ~ 508

Effect of Preparation Conditions on Dibenzothiophene Hydrodesulfurization Performance of Molybdenum Carbide

JIN Guang-zhou, ZHAO Ru-song, LUO Yun-qiang, GAO Jun-bin, SUN Gui-da
(*Laboratory of Green Chemistry and Catalytic Materials, Beijing Institute of Petro-Chemical Technology, Beijing 102617, China*)

Abstract: Molybdenum carbide catalysts, prepared by temperature-programmed reaction (TPR) using CH_4/H_2 gas mixture to molybdenum oxide, were characterized by XRD and BET techniques. The effect of preparation conditions on the catalytic performance of molybdenum carbide for hydrodesulfurization (HDS) has been evaluated using dibenzothiophene (DBT) as the model reactant. The results indicates that the $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ can be prepared by TPR in CH_4/H_2 mixture to molybdenum oxide at $675\text{ }^\circ\text{C}$ for 150 min, and the DBT conversion over the catalyst reaches to 73.29% using 0.6% DBT as the model reactant under the reaction conditions of $330\text{ }^\circ\text{C}$, 3.0 MPa and space velocity 8 h^{-1} . It is found that raising the carburizing temperature and increasing the carburizing time in preparation of molybdenum carbide decreased the BET surface area and aggrandized the carbon deposited on the catalyst surface, so reduce the DBT HDS activity of the catalysts. It has also been found that the topotactic reaction of C and O was favorable and the DBT HDS activity of Mo_2C was markedly promoted. The suitable carburizing space velocity is $1.8 \times 10^4\text{ h}^{-1}$.

Key words: Molybdenum carbide; preparation; characterization; dibenzothiophene; hydrodesulfurization