

- Тропша (варианты) и способ выбора стационарного состава растворителя в сларри-реакторе. Патент РФ № 2156650 от 27.09.2000; МПК7: B01J 8/20; C07C 1/06.
22. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1980, с.529-530
23. Герасименко В.И., Огарков А.А., Ардамаков С.В., Лукьянов И.В., Артемов А.В. Технологические аспекты синтеза гидроксиламинсульфата. // Рос. хим. журн., 2006. Т. 50. № 3. С. 64.
24. Герасименко В.И., Огарков А.А., Ардамаков С.В., Лукьянов И.В., Артемов А.В. Способ получения гидроксиламинсульфата. Патент России № 2287482, МКИ C01B 21/14, опубл. 20.11.2006, БИ № 32.
25. Герасименко В.И., Огарков А.А., Ардамаков С.В., Лукьянов И.В., Артемов А.В. Способ получения гидроксиламинсульфата. Патент России № 2287481, МКИ C01B 21/14, опубл. 20.11.2006, БИ № 32.
26. Ипполитов Е.Г., Артемов А.В., Трипольская Т.А., Похабова И.В. Каталитический синтез пероксида водорода из элементов.// Катализ в промышленности. 2001. № 3. С. 4.

УДК 66.097.3 +
+ 546.772 + 546.782

ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА В РЕАКЦИИ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА С ВОДЯНЫМ ПАРОВ

© 2011 г. Г.Л. Семин^{1,2},
А.Р. Дубровский³,
П.В. Снытников^{1,2,4},
С.А. Кузнецов³, В.А. Собянин^{1,2}

- ¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
² Новосибирский государственный университет, Новосибирск
³ Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И.В. Тананаева РАН, Апатиты
⁴ ООО «УНИКАТ», Новосибирск

Введение

Использование низкотемпературных топливных элементов (ТЭ) с протонообменной мембраной в качестве альтернативы двигателям внутреннего

сгорания является одним из перспективных направлений водородной энергетики. Нерешенные проблемы безопасного хранения водорода в транспортных средствах, а также полное отсутствие развитой инфраструктуры водородных заправок, вынуждают рассматривать подход, основанный на получении водорода непосредственно на автомобиле, как наиболее предпочтительный на ближайшую перспективу. Данный подход предполагает интегрирование топливного элемента с топливным процессором (ТП) — устройством, позволяющим получать необходимое количество водорода из доступного и поддающегося простой транспортировке сырья — углеводородов (природного газа, пропан-бутановых смесей, бензина и дизеля), спиртов (метанол, этанол) и эфиров. Вначале исходное топливо путем парци-

Семин Г.Л. — канд. хим. наук, науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 330-97-89. E-mail: semin@catalysis.ru.

Дубровский А.Р. — мл. науч. сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева РАН. Тел.: (815) 557-92-10. E-mail: a.dubrovskiy@chemy.kolasc.net.ru.

Снытников П.В. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 326-97-48. E-mail: pvsnyt@catalysis.ru.

Кузнецов С.А. — докт. хим. наук, зав. лабораторией, гл. науч. сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева РАН. Тел.: (815) 557-97-30. E-mail: kuznet@chemy.kolasc.net.ru.

Собянин В.А. — докт. хим. наук, проф., ректор Новосибирского государственного университета. Тел.: (383) 330-93-06. E-mail: rector@nsu.ru.

ального окисления, паровой или автотермической конверсии перерабатывают в синтез-газ, который кроме водорода в значительных количествах содержит водяной пар, диоксид углерода и монооксид углерода. Из-за довольно низкой рабочей температуры (60—120 °С) протонобменных топливных элементов, в которых в качестве протонпроводящей мембраны используется полимер типа Nafion, СО является ядом для платинового анода ТЭ, что не позволяет направлять полученный синтез-газ непосредственно в низкотемпературный ТЭ, требуя проведения глубокой очистки от монооксида углерода в несколько стадий. На первой стадии такой очистки проводят реакцию паровой конверсии СО, которая позволяет не только снизить его концентрацию от ~ 10 до 0,1—0,5 об.%, но и увеличить количество водорода в смеси.

Каталитическая реакция паровой конверсии оксида углерода (ПК СО) широко используется в промышленности и поэтому изучалась давно и весьма интенсивно. В настоящее время катализаторы, технологические аспекты и аппаратное оформление процесса ПК СО с целью уменьшения концентрации СО в водородсодержащем газе в крупнотоннажных промышленных производствах водорода из природного газа и углеводородного сырья хорошо отработаны. В промышленности этот процесс проводят в реакторах в две стадии: вначале реакционная смесь подается в реактор среднетемпературной (в иностранной литературе в основном употребляется термин «высокотемпературная») конверсии (СТК), а затем — в реактор низкотемпературной конверсии (НТК). СТК протекает при 350—500 °С на железохромовом катализаторе, НТК — при 200—250 °С на медно-цинковом катализаторе.

Катализаторы СТК практически неактивны при температурах ниже 300 °С, а катализаторы НТК, хотя и обладают высокой активностью, но быстро дезактивируются при $t > 300$ °С. Однако, с точки зрения разработки компактных ТП, активность катализаторов СТК и НТК все же невысока. Кроме того, Си-содержащие катализаторы НТК являются пирофорными системами, требуют длительного и осторожного восстановления перед проведением реакции и дезактивируются при вынесении на воздух. Это неприемлемо для ТП, хотя такие условия часто создаются в связи с особенностями его эксплуатации (необходимость частых запусков и остановок реактора). Эти обстоятельства делают актуальным поиск альтернативных катализаторов, обладающих высокой активностью, термической стабильностью

и устойчивостью к кислороду, а также не требующих длительного и осторожного восстановления перед применением.

Такие работы ведутся, и одними из систем, привлекающими в последние годы внимание многих исследовательских групп по всему миру, стали карбиды молибдена и вольфрама. Помимо таких традиционных областей использования, как изготовление режущего инструмента и повышение износостойкости деталей и узлов, работающих в условиях интенсивного абразивного износа (абразивные диски, буры, фильеры), а также при повышенной коррозионной и тепловой нагрузке, данные системы могут рассматриваться как одни из перспективных объектов для применения в качестве коммерческих катализаторов широкого круга реакций [1—11], в том числе и для получения водородсодержащего газа в топливных процессорах [12—16].

В научной литературе катализаторы на основе карбидов молибдена и вольфрама описаны достаточно широко, тем удивителен тот факт, что в патентной литературе использование карбидов как катализаторов встречается существенно реже, чем по направлениям их традиционного применения. В этой связи важно оценить состояние разработок данного класса катализаторов и области их применения на основе анализа, в основном, патентной литературы.

Ниже приводится краткий обзор, позволяющий, на наш взгляд, достаточно полно представить применение карбидов молибдена и вольфрама в качестве катализаторов ряда промышленно важных реакций, а также наиболее важные решения по их синтезу. Особое внимание было уделено оценке возможности применения данных систем в качестве катализаторов паровой конверсии СО в процессах получения водорода для нефтехимического синтеза и синтеза аммиака.

Каталитические процессы

Применение карбидов молибдена и вольфрама в качестве катализаторов разных процессов нашло отражение в патентной литературе преимущественно последних лет. Они применялись для проведения как жидкофазных, так и газофазных процессов.

Жидкофазные процессы

Основные каталитические процессы в жидкой фазе с участием карбидов молибдена и вольфрама — это реакции восстановления водородом.

В качестве одного из примеров можно указать каталитическое восстановление, например, хроматов [17], протекающее в присутствии платины и карбида вольфрама при комнатной температуре до трехвалентного хрома. Другим примером является гидрогенизация нитрилов до аминов [18]. В патенте [19] описывается применение карбидов вольфрама для гидрогенизации ароматических нитро- и нитрозосоединений, в том числе галогенозамещенных или имеющих в своем составе несколько нитрогрупп. Кроме патентов на способы проведения реакций восстановления водородом, протекающие с его присоединением, можно отметить работы, посвященные каталитическому гидродегалогенированию при действии водорода на галогенсодержащие соединения. Так, в [20, 21] описано гидродебромирование дибромонафта — одного из полупродуктов в синтезе ряда лекарственных препаратов. Жидкофазное гидродегалогенирование хлорметана описано в патенте [22].

Газофазные процессы

Проведение газофазных процессов на карбидсодержащих катализаторах на основе молибдена или вольфрама также нашло свое отражение в патентной литературе. В основном, это реакции с участием водорода в качестве прямого восстановителя. Для примера приведем упоминавшиеся выше процессы гидрогенизации ароматических нитро- и нитрозосоединений [19], которые можно проводить не только в жидкой, но и в газовой фазах, а также процессы газофазного гидродегалогенирования хлор- и хлорфторпроизводных метана [22]. Другие примеры газофазных реакций с прямым участием водорода — рекомбинация водорода, выделяющегося при эксплуатации кислотных Pb-содержащих аккумуляторов, с кислородом [23], окисление водорода в топливных элементах [24], метанирование монооксида углерода [25–27], гидрогенизация тиафена [28], гидродесульфуризация тиафена [29].

Среди реакций, в которых газообразный водород не участвует в качестве исходного компонента, можно отметить газофазные процессы крекинга тяжелой ароматики в более легкую [30], риформинг углеводородов [31, 32], диспропорционирование толуола [33], получение синтез-газа конверсией метана [34, 35], а также получение водорода паровой конверсией СО [36, 37]. Особо следует отметить высокую устойчивость карбидных катализаторов к отравлению серой [28, 29]. Такое свойство карбидов

исключительно важно, поскольку хорошо известно, что для большинства катализаторов газофазных процессов (в частности, для процессов паровой конверсии углеводородов в водородсодержащий газ) сера является сильным ядом.

Далее, более детально будут рассмотрены методы синтеза и основные подходы по проведению реакции паровой конверсии СО на карбидных катализаторах. Рассмотрим результаты, приведенные в [36, 37], более подробно.

В патенте [36] предлагается использовать полукарбид молибдена (Mo_2C) для катализа газофазных реакций реформинга метана и паровой конверсии оксида углерода. Применялись катализаторы с удельной поверхностью от 18 до 90 $\text{м}^2/\text{г}$ (методы синтеза катализаторов подробно рассмотрены в следующем разделе). Паровую конверсию СО проводили в смеси, состоящей из 49 % водорода, 6 % СО, 15 % CO_2 и 30 % водяного пара. Суммарный расход составлял 1,54 л/мин, в реактор загружали 5 г катализатора. Тесты, проведенные авторами [36], показали, что активность Mo_2C с высокой поверхностью в реакции ПК СО выше, чем для коммерческого медьцинкового катализатора. Так, скорости расхода СО и прироста CO_2 при 250 °С, для коммерческого Cu—Zn катализатора составляли 6,11 и 5,67 $\text{мкмоль}/\text{г}\cdot\text{с}$, соответственно. У Mo_2C -катализатора с удельной поверхностью 54 $\text{м}^2/\text{г}$ эти показатели были сопоставимы с показателями для коммерческого катализатора (5,97 и 5,7 $\text{мкмоль}/\text{г}\cdot\text{с}$), в то время как у катализатора с удельной поверхностью 77 $\text{м}^2/\text{г}$ — превосходили их (9,77 и 7,89 $\text{мкмоль}/\text{г}\cdot\text{с}$, соответственно). К сожалению, информации о стабильности катализатора в условиях прохождения реакции в [36] не приводится. При выдержке катализатора 1 ч в парах воды при 600 °С в нем появлялась фаза оксида. Обработка метан-водородной смесью в течение 30 мин полностью восстанавливала исходную активность катализатора.

Более содержательные результаты по реакции ПК СО представлены в патенте [37], где приведено сравнение скорости расходования СО в интервале температур 220–300 °С для ряда катализаторов на основе карбида молибдена и коммерческих катализаторов низкотемпературной и среднетемпературной конверсии СО. Эксперименты выполняли в модельных газовых смесях, в том числе близких по составу к смеси, образующейся на выходе из реактора паровой конверсии метана. Расход газовой смеси составлял 155 $\text{см}^3/\text{мин}$, отвечая объемной скорости

подачи 25 000 ч⁻¹. Анализ данных проводили при конверсиях, не превышающих 20 %. В патенте продемонстрировано, что Mo₂C в указанном интервале температур существенно превосходит по активности как смешанные карбиды молибдена с железом, никелем, медью, так и промышленные катализаторы НТК и СТК. Экспериментальные данные были получены для газовой смеси, состоящей из 62,5 % H₂, 5,7 % CO, 31,8 % H₂O. Число циклов реакции, совершающихся в единицу времени на одном каталитическом центре при 270 °C составило 0,04 и 0,05 с⁻¹ для катализатора НТК и для Mo₂C, соответственно. Отмечено также, что на Mo₂C катализаторе в указанных условиях побочной реакции метанирования не наблюдалось.

В [37] проведено также сравнение катализаторов НТК и Mo₂C с высокоактивным катализатором паровой конверсии CO состава 10 % Pd/CeO₂ с удельной поверхностью 120 м²/г (табл. 1). Из таблицы видно, что палладиевый катализатор подвержен сильной дезактивации, его более высокая начальная активность падает до значения более низкого, чем для коммерческого катализатора НТК и карбида молибдена. Согласно этим же данным, карбид молибдена в ходе реакции не только не дезактивируется, а, наоборот, его активность возрастает. К сожалению, данные по продолжительности экспериментов в этом патенте отсутствуют. Отметим, что для катализатора изомеризации н-гептана на основе карбида вольфрама наблюдали подобный же рост активности катализатора в первой половине эксперимента с последующим выходом активности на плато (длительность эксперимента 18 ч) [29]. Авторы [37] указывают, что выдержка Mo₂C-катализатора в реакционной смеси при комнатной температуре в течение ночи между циклами измерений активнос-

ти в пределах точности эксперимента не приводила к дезактивации катализатора. Таким образом, совокупность свойств предложенной Mo₂C каталитической системы позволила им сделать заявление о создании нового класса катализаторов паровой конверсии CO, обладающих (с учетом достаточно высокой активности, высокой устойчивости к отравлению серой, высокого ресурса и приемлемой стоимости) более высокими эксплуатационными качествами по сравнению с промышленными катализаторами, а также активными катализаторами на основе драгметаллов.

Способы приготовления катализаторов на основе карбидов молибдена и вольфрама

В рассмотренных выше патентах использовались катализаторы на основе как массивных карбидов молибдена и вольфрама, так и нанесенные на пористые носители различной природы. В некоторых из патентов отсутствуют специальные указания на способ приготовления катализаторов. В них предлагается использовать любой готовый образец карбида молибдена или вольфрама. Так, в [23] предлагается использовать готовый порошок карбида вольфрама в смеси с полиэтиленом, активированным углем, политетрафторэтиленом и т.д. Подобный подход к выбору катализатора малопродуктивен по ряду причин. В частности, поскольку неизвестна предыстория данного образца, то без специальных исследований ничего нельзя сказать о таких важнейших характеристиках катализатора, как химический и фазовый состав, величина удельной поверхности. В целом, приготовление карбидов молибдена и вольфрама контролируемого состава для использования в качестве катализаторов, осуществляют, в основном, двумя разными способами, каждый из которых имеет ряд методических вариантов.

По первому способу проводится газофазная высокотемпературная карбидизация исходного соединения молибдена или вольфрама. В качестве исходного соединения используется, например, оксид молибдена [37], молибдат аммония [27] гексамолибдендодекагидрид [38], триоксид вольфрама [24, 34, 35], нитраты или алкоксиды вольфрама [34, 35]. Высокотемпературную карбидизацию проводят в токе газа, содержащего углеродный компонент (например, оксид углерода, метан, этан в при-

Таблица 1
Активность катализаторов в реакции ПК CO при 270 °C по данным [37]

Катализатор	Начальная скорость, мкмоль/(г·с)	Конечная скорость, мкмоль/(г·с)	Энергия активации, ккал/моль
Mo ₂ C	5,5	7,1	17
UCI-LTS	3,6	3,1	16
Pd/CeO ₂	8,5	2,8	18
Примечание. Измерения были выполнены в смеси, состоящей из 55 % H ₂ , 5 % CO, 10 % CO ₂ , 28 % H ₂ O и 3 % CH ₄ .			

сутствии или в отсутствии водорода) [24–27, 34, 35, 37]. При такой процедуре получения карбида на нем может присутствовать некоторое количество свободного углерода [37].

Наиболее часто используемый подход при синтезе Mo_2C как катализатора для разных реакций — температурно-программируемая реакция (ТПР) [37, 39–48], заключающаяся в восстановлении орторомбического триоксида молибдена до карбидов различной кристаллической структуры. MoO_3 может быть получен прокаливанием гептамолибдата аммония при 500 °С в течение 5 ч [48]. Одно из преимуществ — то, что триоксид молибдена доступен на рынке по сравнительно невысокой цене.

В одном из вариантов метода высокотемпературной газовой карбидизации исходный MoO_3 сначала восстанавливают до $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ с объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой в потоке чистого аммиака, после чего в смеси с содержанием 20 об.% метана в водороде карбидизируют при температуре 700 °С [41, 46, 49] до образования $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ -фазы, также с ОЦК решеткой, где x приблизительно равен 0,5. Необходимо отметить, что при прямом восстановлении триоксида молибдена, синтезированный $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ имеет гексагональную плотноупакованную (ГПУ) решетку [39, 41, 48, 50].

В работах разных авторов приводятся разные условия проведения ТПР. Главные вариативные условия — скорость изменения температуры, источник углерода и его соотношение с водородом. Изменение этих параметров сказывается, главным образом, на времени и температуре синтеза, а не на кристаллической структуре Mo_2C , поэтому нет необходимости в подробном анализе разных вариантов проведения ТПР.

Возможно, самым низкотемпературным способом синтеза полукарбида молибдена является разложение гексакарбонила молибдена в гексадекане под действием ультразвука высокой интенсивности при 190 °С в течение 3 ч в атмосфере аргона [40, 51]. В результате образуется наноструктурированный порошок Mo_2C с ОЦК решеткой. Данный метод не позволяет получить Mo_2C без содержания некоторого количества кислорода [51], поэтому его дополнительно карбидизуют в смеси 1 : 1 CH_4/H_2 ступенчато, сначала при 300 °С — 1 ч, а затем при 400 °С — 1 ч, и в течение 48 ч при 500 °С. Следует отметить, что при сравнительно коротком времени синтеза, конечный продукт, готовый к применению в каталитической

реакции, получается только после двух суток с начала синтеза.

В [52] Mo_2C с гексагональной решеткой синтезировали термическим разложением диэтилентриаминооксомолибденовых соединений. Конечным продуктом разложения являлась смесь оксидов, оксокарбидов и полукарбида молибдена. Можно предположить, что данную смесь можно восстановить потоком метана в водороде до стопроцентного содержания полукарбида.

Кроме того, источником молибдена при синтезе Mo_2C может служить MoCl_5 [53–55]. Совместным восстановлением пентахлорида молибдена, тетрабромидом углерода в присутствии металлического натрия в бензоле при 350 °С образуется порошок гексагонального Mo_2C с размером частиц 30 нм, содержащий небольшое количество Mo_2C с кубической решеткой [53]. MoCl_5 также используется для нанесения тонких пленок карбидов молибдена на различные подложки, в том числе на оксид алюминия, методом химического [54] и физического [56] парофазного осаждения.

Согласно второму способу, карбиды молибдена и вольфрама получают из предшественника, образующегося из исходных соединений молибдена или вольфрама (оксид или хлорид молибдена, молибдат аммония, оксид или хлорид вольфрама, вольфрамат аммония) при пропитке их растворами соединений, содержащих С—N-связь, например, хлоридом или карбонатом гуанидина, а также цианаминами или дицианамидами [18, 22, 29, 31]. При прокаливании в инертной атмосфере (гелий, аргон, азот) происходит восстановление исходного соединения молибдена или вольфрама с образованием карбида. Оптимальная температура прокаливания около 500–800 °С, поскольку ниже 500 °С образование карбида происходит медленно, а выше 900 °С в образце катализатора образуется фаза металла [29]. Недостатком большинства вариантов этого способа является выделение в газовую фазу токсичных соединений — хлора, хлораминов, цианидов, хлористого водорода.

В обоих методах исходные соединения молибдена или вольфрама могут быть взяты как в индивидуальном виде (в этом случае синтезируется образец массивного типа), так и в виде водного раствора, которым пропитывается пористый носитель, в качестве которого в различных патентах предлагается использовать оксид алюминия [26, 28], активированный уголь [17], цеолиты различного состава [18, 28],

карбид кремния [31], диоксид титана [29] и некоторые другие, в том числе сложные многослойные носители [32]. Удельная поверхность массивных образцов карбидов молибдена и вольфрама, полученных высокотемпературной газофазной карбидизацией, составляет от нескольких десятков [36] до 200 м²/г [29], а для катализаторов, полученных предварительной пропиткой пористого носителя, в основном определяется его поверхностью и может варьироваться, например, от 140 м²/г для оксида алюминия [31] до 650 м²/г для цеолитного носителя [30].

В рассмотренных выше работах [36, 37], посвященных паровой конверсии СО, катализаторы были получены методом газофазной карбидизации. Образцы в [36] синтезировали, используя в качестве исходных соединений молибдаты, содержащие неметаллический катион. Карбидизация проводилась вначале смесью водорода и СО, а затем — смесью водорода и метана при температурах 550–800 °С. Удаление свободного углерода, снижающего активность катализатора в паровой конверсии СО, производили обработкой катализатора в атмосфере СО₂ при 700 °С. Пассивация катализатора проводилась разбавленным кислородом при комнатной температуре. Пассивированный катализатор перед работой активировали водородом при 550 °С.

В [37] оксидные предшественники получали прокалкой смесей аммонийных или азотнокислых солей при 500 °С, после чего их фракционировали и проводили газофазную карбидизацию смесью метана и водорода. Перед проведением паровой конверсии СО образец восстанавливали в смеси водорода и аргона. Внесение добавок переходных металлов к полукарбиду молибдена не приводило к увеличению активности катализатора в паровой конверсии СО, более того, активность чистого Мо₂С в этой реакции выше, чем в случае смешанных карбидов Мо—Ni, Мо—Cu, Мо—Fe [37]. С другой стороны, в реакции получения синтез-газа ряд смешанных карбидов молибдена и вольфрама (были исследованы композиции с хромом, железом, ниобием, танталом, рением, кобальтом, медью, оловом и висмутом) показали активность и селективность гораздо более высокую, чем индивидуальные карбиды [34, 35]. Модифицирование карбида вольфрама платиной, палладием и рением приводило к повышению его активности в метанировании СО [25].

В большинстве рассмотренных работ отмечается необходимость восстановления катализатора перед проведением каталитического процесса. Без восста-

новительной процедуры активность, например, полукарбида молибдена в паровой конверсии СО была примерно в 15 раз ниже, чем у восстановленного катализатора. Однако в некоторых случаях, например, при проведении изомеризации *n*-гептана [29], специальная предварительная операция восстановления катализатора может быть исключена без какого-либо ущерба для его активности.

Рассмотренные выше патентные материалы по применению карбидных катализаторов в реакции паровой конверсии СО позволяют предположить, что уровень разработок пока не полностью достиг стадии практического применения. Имеются большие резервы для совершенствования эксплуатационных свойств карбидов молибдена и вольфрама, заключающиеся в расширении перечня материалов, применяемых для синтеза катализаторов, улучшении структурных свойств катализаторов, усовершенствовании методов их нанесения на носитель, повышении их активности и стабильности в условиях работы, а также разработке новых методов их синтеза.

В связи с последним, особого внимания заслуживают электрохимические методы синтеза металлородных тугоплавких соединений (МТС), в первую очередь, позволяющие проводить достаточно простое нанесение активного компонента на различные виды подложек или получать высокодисперсные порошки. Далее эти методы будут рассмотрены более подробно. Суть этих методов заключается в одновременном или последовательном проведении электрохимических реакций выделения металла и неметалла, в результате которых образуется и осаждается требуемый продукт (карбид) [57].

Существуют два варианта проведения электрохимического синтеза МТС [58]. В соответствии с первым расплавленный электролит содержит один из компонентов в ионной или молекулярной форме, который разряжается на электроде, являющемся другим компонентом. В качестве разряжающегося компонента используют соединения углерода, которые восстанавливаются до элементарного состояния на катоде из тугоплавкого металла (электрохимическая карбидизация [59, 60]) или оксианионы тугоплавкого металла, которые восстанавливаются до металла на графитовом катоде.

В соответствии со вторым — электролит содержит оба компонента, которые разряжаются одновременно или последовательно на электроде, после чего происходит химическое взаимодействие продуктов

Таблица 2

Состав электролитических ванн и условия получения полукарбида молибдена электролизом расплавов

Состав электролитической ванны	$t, ^\circ\text{C}$	Атмосфера	Лит. источник
$\text{LiF}-\text{NaBO}_2-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{MoO}_3$	827	Воздух	[61]
$\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{Li}_2\text{CO}_3$	900	Воздух	[64]
$\text{NaF}-\text{KF}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3$	1 027	Воздух	[63]
$\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{K}_2\text{CO}_3$	750	Инертная	[65]
$\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{NaPO}_3-\text{CO}_2$	700	CO_2	[64]
$\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{MgCl}_2-\text{CO}_2$	700	CO_2	[64]

разряда. Этот вариант выглядит более привлекательно в теоретическом и практическом отношении, поскольку позволяет путем варьирования режима электролиза (состав электролита, температура, плотность тока) получать МТС требуемого состава, как в виде покрытий, так и в виде высокодисперсных порошков.

Впервые электрохимический синтез карбидов молибдена и вольфрама осуществлен Андрие и Вейсом [61]. Порошки карбидов были получены электролизом расплава $\text{LiF}-\text{NaBO}_2-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{MoO}_3$. Стехиометрический состав осажденных порошков зависел от отношения концентраций $[\text{CO}_3^{2-}]:[\text{MoO}_3]$. Дальнейшее развитие метода электрохимического синтеза карбидов было связано с подбором новых составов электролитов.

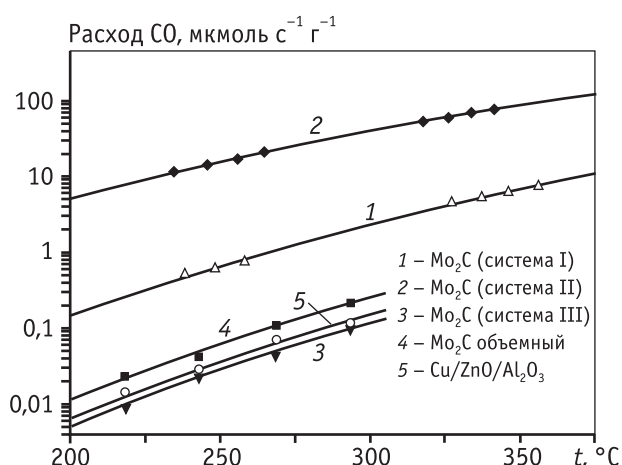
Несколько примеров условий получения карбидов тугоплавких металлов приведены в табл. 2. Особо следует отметить тот факт, что во всех случаях расплавленные смеси неизменно содержали фторидную, боратную или карбонатную составляющие. Тугоплавкий металл при этом вводили в виде оксида или оксосоли щелочного металла. Интересный способ получения карбидов металлов был предложен в патенте [62]. Был использован расплав, не содержащий карбонат-иона, а источником углерода служил растворимый графитовый анод.

Электрохимический синтез карбидов молибдена из расплавленных солей имеет ряд преимуществ перед другими методами. Так, например, применение импульсного и реверсивного токов обеспечивают возможность легко регулировать структуру осадков, толщину, пористость, степень шероховатости и текстуру гальванических покрытий, а также размер получаемых зерен (вплоть до наноразмеров). Другим преимуществом является то, что определенные в лабораторных условиях параметры электрооса-

ждения могут быть достаточно легко адаптированы для крупномасштабных установок, а также приспособлены к процессам с использованием подложек сложной формы с соблюдением равномерности толщины, размера зерен и состава покрытия. Существенное значение имеет также высокая чистота получаемых покрытий даже при использовании начальных реагентов низкого качества, небольшие эксплуатационные расходы и низкая цена электрохимического оборудования.

Прикладная перспективность электрохимического синтеза полукарбида молибдена для использования его как катализатора реакции паровой конверсии СО продемонстрирована в недавних работах [66–70]. Подробные исследования условий электрохимического синтеза карбидов молибдена из расплавленных хлоридно-карбонатных (система), хлоридно-карбонат-молибдатных (система II) и хлоридно-карбидных (система III) расплавов показали, что полученные Mo_2C -покрытия имеют гексагональную плотноупакованную решетку без каких-либо примесей, которая и является наиболее активной в условиях реакции ПК СО [66].

Согласно [67–69], среди изученных систем наибольшей каталитической активностью в реакции ПК СО обладает система $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$, синтезированная при совместном электровосстановлении карбонат- и молибдат-ионов. Активность этого катализатора превышала активность промышленного катализатора $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ на три порядка (см. рисунок). Проведенные тесты на стабильность катализаторов показали, что данная система остается активной, по крайней мере, на протяжении 5000 ч испытаний. При этом побочной реакции метанирования, снижающей концентрацию водорода в газовой смеси, не наблюдалось. В сочетании с подробным исследованием кинетики ПК СО можно разработать микрореактор, в котором



Зависимость скорости реакции ПК CO от температуры на различных катализаторах

Условия реакции: $p_{\text{CO}} = 300$ Па, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 760$ Па, $p_{\text{CO}_2} = 1,2$ кПа, $p_{\text{H}_2} = 40$ кПа, баланс – He. Скорость потока газа равна $50 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$ (н.у.) [68]

в качестве катализатора использовались структурированные $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ гофрированные пластины и проволока [65].

Заключение

В целом, приведенные в патентах результаты по применению карбидных катализаторов в разных каталитических реакциях, можно считать обнадеживающими. Они представляют несомненный интерес и могут рассматриваться как начало для разработок промышленных катализаторов на основе карбидов молибдена и вольфрама. Вероятно, сейчас существует возможность резкого роста коммерческого интереса к этим материалам. Наибольшей перспективой как катализатора в реакции паровой конверсии CO сегодня обладают композиции на основе полукарбида молибдена.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» ГК № П999.

Литература

1. Симагина В.И., Милова Л.П., Пармон В.Н. Молибден и вольфрам в промышленных катализаторах. // Катализ в промышленности. 2009. № 4. С. 6
2. Széchenyi A., Solymosi F. n-Octane aromatization on Mo_2C -containing catalysts. // Appl. Catalysis A: General. 2006. Vol. 306. № 1. P. 149.
3. Maméde A.S., Giraudon J.-M., Löfberg A., Leclercq L., Leclercq G. Hydrogenation of toluene over $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ in the presence of thiophene. // Appl. Catalysis A: General. 2002. Vol. 227. № 1-2. P. 73.
4. Solymosi F., Szoke A. Conversion of ethane into benzene on $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ catalyst. // Appl. Catalysis A: General. 1998. Vol. 166. № 1. P. 225.
5. Xiang M., Zou J., Li D., Li W., Sun Y., She X. Nickel and potassium co-modified $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ catalyst for CO conversion // J. of Natural Gas Chemistry. 2009. V. 18. № 2. P. 183.
6. Solymosi F., Németh R., Oszkó A. The oxidative dehydrogenation of propane with CO_2 over supported Mo_2C catalyst // Stud. Surf. Sci. Catal. 2001. Vol. 136. P. 339.
7. Ardakani S.J., Liu X., Smith K.J. Hydrogenation and ring opening of naphthalene on bulk and supported Mo_2C catalysts. // Appl. Catalysis A: General. 2007. Vol. 324. № 1. P. 9.
8. Lin S.S.-Y., Thomson W.J., Hagensen T.J., Ha S.Y. Steam reforming of methanol using supported Mo_2C catalysts // Appl. Catalysis A: General. 2007. Vol. 318. P. 121.
9. Marin Flores O.G., Ha S. Study of the performance of Mo_2C for iso-octane steam reforming // Catalysis Today. 2008. Vol. 136, № 3-4. P. 235
10. Wang J., Ji Sh., Yang J., Zhu Q., Li S. Mo_2C and $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for NO direct decomposition // Catalysis Communications. 2005. Vol. 6. № 6. P. 389.
11. Oxley J.D., Mdleleni M.M., Suslick K.S. Hydrodehalogenation with sonochemically prepared Mo_2C and W_2C // Catalysis Today. 2004. Vol. 88, № 3-4. P. 139.
12. Patt J., Moon D.J., Phillips C., Thompson L. Molybdenum carbide catalyst for water-gas shift // Catalysis Letters. 2000. Vol. 65. P. 193.
13. Moon D.J., Rue J.W. Molybdenum carbide water-gas shift catalyst for fuel cell- powered vehicles application // Catalysis Letters. 2004. Vol. 92. № 1. P. 17.
14. Oyama S.T. Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides // Catal. Today. 1992. Vol. 15. № 2. P. 179.
15. York A.P.E., Clarige J.B., Marquez-Alvarez C., Brungs A.J., Tsang S.C., Green M.L.H. Synthesis of early transition metal carbides and their application for the reforming of methane to synthesis gas // Stud. Surf. Sci. Catal. 1997. Vol. 110. P. 711.
16. Clarige J.B., York A.P.E., Brungs A.J., Marquez-Alvarez C., Sloan J., Tsang S.C., Green M.L.H. New catalysts for conversion of methane to synthesis gas: molybdenum and tungsten carbide // J. Catal. 1998. Vol. 180. № 1. P. 85.
17. Pat. 4159309 USA. Process for the catalytic reduction of reducible compounds in solution. Faul W., Kastening B. 1979.

18. Pat. 5 311 161 USA. Hydrogenation of nitriles by a tungsten carbide catalyst. Vreugdenhil W., Sherif F.G., Burk J.H., Gadberry J.F. 1993.
19. Pat. 5646085 USA. Material based on tungsten carbide(s), catalyst and process useful for the hydrogenation of an aromatic nitro or nitroso derivative employing this catalyst. Jacquot R., Mercier C. 1997.
20. Pat. 5907069 USA. Production of nabumetone or precursors thereof. Becnel B.F., Sabahi M., Theriot K.J. 1999.
21. Pat. 9830528 WO. Production of racemic 2-(6-methoxy-2-naphthyl)propionic acid or precursors thereof. Sabahi M., Theriot K.J., Becnel B. 1998.
22. Pat. 5426252 USA. Catalytic hydrodechlorination of a chloromethane. Sherif F.G. 1995.
23. Pat. 4925746 USA. Device for recombining hydrogen and oxygen released in lead-acid storage batteries. Pavlov D., Donchev T.V., Nikolov I.P., Nikolova V.I., Papazov G.P., Petrov K.M. 1990.
24. Pat. 3902917 USA. Process for the production of tungsten carbide catalyst adapted for use in fuel cells. Baresel D., Gellert W., Scharner P. 1975.
25. Pat. 4219445 USA. Methanation of carbon monoxide over tungsten carbide-containing alumina catalyst for methanation of carbon monoxide. Finch J.N. 1980.
26. Pat. 4155928 USA. Methanation of carbon monoxide over tungsten carbide-containing catalysts. Finch J.N. 1979.
27. Pat. 4326992 USA. Process for preparing a supported molybdenum carbide composition. Slaugh L.H., Hoxmeier R.J. 1982.
28. Pat. 5330944 USA. Sulfur-resistant hydrogenation catalyst and process for hydrogenation using same. Sherif F.G., Vreugdenhil W. 1994.
29. Pat. 0569084 EP. Metal carbides, process for making the same, and catalytic end-use. Sherif F.G. 1993.
30. Pat. 5776852 USA. Zeolite catalyst composition comprising tungsten carbide and process therefor and therewith. Wu A., Drake C.A. 1998.
31. Pat. 5384027 USA. Reforming hydrocarbons using transition metal carbide catalyst and gaseous oxygen. Sherif F.G. 1995.
32. Пат. 2003126180 РФ. Катализатор и способ парового риформинга. Тонкович А., Ванг Й., Вандервейл Д.П. 2005.
33. Pat. 5965782 USA. Zeolite catalyst composition and processes therefor and therewith. Drake C.A., Wu A. 1999.
34. Pat. 2001/0128679 WO. Metal carbide catalysts and process for producing synthesis gas. Gaffney A.M. 2001.
35. Pat. 2002/2002198101 USA. Metal carbide catalysts and process for producing synthesis gas. Gaffney A.M. 2002.
36. Pat. 2002/02076885 WO. Method of using molybdenum carbide catalyst. Seegopaul P., Gao L. 2004.
37. Pat. 6623720 USA. Transition metal carbides, nitrides and borides, and their oxygen containing analogs useful as water gas shift catalysts. Thompson L., Patt J., Moon D.J., Phillips C. 2003.
38. Pat. 4325842 USA. Process for preparing a supported molybdenum carbide composition. Slaugh L.H., Hoxmeier R.J. 1982.
39. Lee J. S., Oyama S. T., Boudart M. Molybdenum Carbide Catalysts. I. Synthesis of Unsupported Powders // J. Catal. 1987. Vol. 106. P. 125.
40. Li S., Lee J.S., Hyeon T., Suslick K.S. Catalytic hydrodenitrogenation of indole over molybdenum nitride and carbides with different structures // Appl. Catal. A: General. 1999. Vol. 184. P. 1.
41. Kojima R., Aika K. Molybdenum nitride and carbide catalysts for ammonia synthesis // Appl. Catal. A : General. 2001. Vol. 219. P. 141.
42. Moon D. J., Woo R.J. Molybdenum carbide water-gas shift catalyst for fuel cell-powered vehicles applications // Catal. Lett. 2004. Vol. 92. P. 1.
43. Moon D.J., Screeckumar K., Lee S.D., Lee B.G., Kim H.S. Studies on gasoline fuel processor system for fuel-cell powered vehicles application // Appl. Catal. A : General. 2001. Vol. 215. P. 1.
44. Patt J., Moon D.J., Phillips C., Thomson L. Molybdenum carbide catalysts for water-gas shift // Catal. Lett. 2000. Vol. 65. P. 193.
45. Oyama S. T., Charles Y.C., Ramanathan S. Transition Metal Bimetallic Oxycarbides: Synthesis, Characterization, and Activity Studies // J. Catal. 1999. Vol. 184. P. 535.
46. Volpe L., Boudart M. Compounds of Molybdenum and Tungsten with High Specific Surface Area // J. Solid State Chem. 1985. Vol. 59. P. 348.
47. Manoli J.-M., Da Costa P., Brun M., Vrinat M., Maugé F., Potvin C. Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over promoted (Ni,P) alumina-supported molybdenum carbide catalysts: activity and characterization of active sites // J. Catal. 2004. Vol. 221. P. 365.
48. Wang X.H., Hao H.L., Zhang M.H., Li W., Tao K.Y. Synthesis and characterization of molybdenum carbides using propane as carbon source // J. Solid State Chem. 2006. Vol. 179. P. 538.
49. Pat. 4325843 USA. Process for preparing a supported tungsten carbide catalyst. Slaugh L.H., Hoxmeier R.J. 1982.
50. Pat. 4851206 USA. Methods and compositions involving high specific surface area carbides and nitrides. Boudart M., Oyama S. 1989.
51. Hyeon T., Fang M., Suslick K.S. Nanostructured Molybde-

- num Carbide: Sonochemical Synthesis and Catalytic Properties // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. Vol. 118. P. 5492.
52. Roman P., Luque A., Aranzabe A. Synthesis of oxides, oxocarbides and carbides of molybdenum by thermal decomposition of diethylenetriamine oxomolybdenum compounds // *Thermochim. Acta.* 1993. Vol. 223. P. 167.
 53. Gu Y., Li Z., Chen L., Ying Y., Qian Y. Synthesis of nanocrystalline Mo_2C via sodium co-reduction of MoCl_5 and CBr_4 in benzene // *Mater. Res. Bull.* 2003. Vol. 38. P. 1119.
 54. Lu J., Hugosson H., Eriksson O., Nordstrom L., Jansson U. Chemical vapour deposition of molybdenum carbides: aspects of phase stability // *Thin Solid Films.* 2000. Vol. 370. P. 203.
 55. Monteverdi S., Mercy M., Molina S., Bettahar M.M., Puricelli S., Bégin D., Maréché F., Furdin F. Study of unsupported and active carbon supported $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ prepared from MoCl_5 precursor // *Appl. Catal. A:General.* 2002. Vol. 230. P. 99.
 56. Weigert E. C., South J., Rykov S.A., Chen J.G. Multifunctional composites containing molybdenum carbides as potential electrocatalysts // *Catal. Today.* 2005. Vol. 99. P. 285.
 57. Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.Н., Кушхов Х.Б. Современные проблемы электрохимического синтеза соединений переходных металлов IV–VI групп // *Успехи химии.* 1995. Т. 64. № 2. С. 133.
 58. Гурин В.Н. Методы синтеза тугоплавких соединений переходных металлов и перспективы их развития // *Успехи химии.* 1972. Т. 41. С. 616.
 59. Hoschowa K. // *J. Jpn. Heat. Treat.* 1980. Vol. 20. P. 130.
 60. Arai T., Sugimoto Y., Komatsu N. Carbide coating and boriding of chromium-plated steel by immersion process in fused borax bath // *J. Met. Finish. Soc. Jpn.* 1981. Vol. 32. P. 240.
 61. Andrieux J.L., Weiss G. Making compounds of molybdenum and of tungsten by electrolysis of melts // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1948. Vol. 15. P. 598.
 62. Pat. 3589987 USA. Method for the electrolytic preparation of tungsten carbide. Gomes J. M., Baker D.H., Uchida K.
 63. Suri A.K., Musherjee T.K., Gupta C.K. Molybdenum carbide by electrolysis of sodium molybdate // *J. Electrochem. Soc.* 1973. Vol. 120. № 5. P. 622.
 64. Barlett H.E., Johnson K.E. Electrochemical studies in molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ // *J. Electrochemical Soc.* 1967. Vol. 114, № 5. P. 457.
 65. Делимарский Ю.К., Грищенко В.Ф., Городынский А.В. Изучение реакций, происходящих при электролизе расплавленных карбонатов // *Укр. хим. журнал.* 1965. Т. 31. № 1. С. 32.
 66. Rebrov E.V., Kuznetsov S.A., de Croon M.H.J.M., Schouten J.C. Study of the water-gas shift reaction on $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ catalytic coatings for application in microstructured fuel processors // *Catalysis Today.* 2007. Vol. 125. № 1-2. P. 88.
 67. Kuznetsov S.A., Dubrovskiy A.R., Rebrov E.V., Schouten J.C. Electrochemical synthesis of Mo_2C catalytic coatings for the water-gas shift reaction // *Z. Naturforsch.* 2007. Vol. 62a. № 10–11. P. 647.
 68. Дубровский А.Р., Кузнецов С.А., Ребров Е.В., Схоутен Я.С. Электрохимический синтез в расплавленных солях каталитических покрытий Mo_2C для реакции конверсии CO с водяным паром // *Кинетика и катализ.* 2008. Т. 49. № 4. С. 620.
 69. Дубровский А.Р., Кузнецов С.А., Ребров Е.В., Схоутен Я.С., Калинин В.Т. Синтез покрытий Mo_2C при совместном электровосстановлении ионов MoO_4^{2-} и CO_3^{2-} в солевых расплавах и их каталитическая активность для реакции конверсии оксида углерода с водяным паром // *Доклады Академии Наук.* 2008. Т. 421. № 6. С. 769.
 70. Dubrovskiy A.R., Rebrov E. V., Kuznetsov S.A., Schouten J.C. A microstructured reactor/heat-exchanger for the water-gas shift reaction operated in the 533–673 K range // *Catalysis Today.* 2009. Vol. 147. Suppl. 1. P. 198.