

УДК 544.478:54-19

КАРБИДЫ МОЛИБДЕНА: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ

© 2020 г. А. В. Василевич^{1,*}, О. Н. Бакланова^{1,**}, А. В. Лавренов^{1,***}

¹ Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, 644040 Омск, Россия

*e-mail: vasilevich.ihcp@mail.ru

**e-mail: baklanova@ihcp.ru

***e-mail: lavr@ihcp.ru

Поступила в редакцию 14.02.2020 г.

После доработки 18.05.2020 г.

Принята к публикации 15.07.2020 г.

Рассмотрено применение катализаторов на основе карбида молибдена. Особое внимание уделено влиянию способа получения карбида молибдена на его кристаллическую структуру и каталитическую активность в окислительно-восстановительных реакциях органических соединений.

Ключевые слова: карбид молибдена, катализ, гидрирование, гидродеоксигенация, гидродесульфуризация, риформинг метана

DOI: 10.31857/S0023117720060134

В последние годы растет интерес к карбидам переходных металлов, а именно к карбиду молибдена. В настоящей статье обобщены данные по современному способам синтеза карбида молибдена и его практическому использованию в катализе.

Строение карбидов переходных металлов. Карбиды переходных металлов обладают уникальными физико-химическими свойствами: высокой механической твердостью, термической стабильностью, высокой температурой плавления, устойчивостью к механическому и коррозионному износу, хорошей тепло- и электропроводностью [1]. Одновременно с этим не меньший интерес вызывает катализ на карбидах, включающий реакции синтеза и разложение аммиака, окисления углеводородов, гидрирования, гидрогенолиза.

Авторы работы [2] впервые использовали карбиды в качестве катализаторов и обнаружили образование воды из водородно-кислородной смеси при комнатной температуре в присутствии карбида вольфрама.

Карбиды металлов, чаще всего молибдена, рассматриваются в качестве альтернативы нанесенным металлическим, а также сульфидным катализаторам, традиционно используемым в процессах нефтепереработки и нефтехимии. Карбиды молибдена являются соединениями, электронное строение которых подобно электронному строению благородных металлов, принадлежащих группам IX и X [3–5].

Кристаллические структуры соединений переходных металлов с углеродом можно описать в

виде плотнейшей упаковки атомов металлов, в междоузлия которых внедрены меньшие по размеру атомы углерода. Согласно эмпирическому правилу Хегга, структуры карбидов переходных металлов определяются отношением радиусов $R = R_x/R_{Me}$, где R_x и R_{Me} — радиусы атомов внедренного элемента и переходного металла соответственно. Если $R < 0.59$, то атомы переходного металла в этих фазах размещаются по типу одной из простых кристаллических решеток: кубической или гексагональной, атомы внедренного элемента занимают пустоты. Если $R > 0.59$, то образуются соединения с более сложными кристаллическими решетками. Карбид молибдена характеризуется гексагональной плотноупакованной кристаллической структурой. Оксикарбид молибдена имеет гранцентрированную кубическую решетку. МоС представляет собой гексагональную структуру с атомами углерода в тригонально-призматических пустотах [6, 7].

Кристаллическая структура зависит от геометрического и электронного факторов. Введение углерода в решетку раннего переходного металла приводит к увеличению параметра решетки a_0 . Металлическая решетка расширяется и металл-металл расстояние увеличивается, что вызывает сжатие d -зоны (пропорционально $1/a_0^5$) при образовании карбида [8]. Сжатие d -зоны приводит к большей плотности состояний вблизи уровня Ферми по сравнению с исходным металлом [9]. Поэтому карбиды переходных металлов проявляют каталитические свойства, подобные свой-

ствам благородных металлов в различных реакциях, в том числе и электрохимических.

Способы синтеза карбида молибдена. Способы синтеза карбидов можно условно разделить на три категории [6]. К первой категории относят высокотемпературные методы получения карбидов молибдена прямой реакцией молибдена или оксида молибдена с элементарным углеродом в атмосфере водорода, в вакууме или в присутствии углеводородных газов при температуре 1200–2000°C, а также метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [10] и метод дугового разряда [11]. Методом дугового разряда впервые были получены карбиды W, Mo, Ti и Zr и он до сих пор используется для приготовления промышленного W_2C . Монокристаллы карбидов металлов получают методом Вернейля, плавающей зоны и другими методами отверждения из жидких металлов [12]. Основные недостатки этих методов: высокая температура, полученные карбиды имеют низкую удельную поверхность и степень чистоты, что делает непригодным их использование в катализе.

Вторую категорию составляют методы, позволяющие получать карбиды в виде тонких пленок при создании защитных покрытий на металлических деталях. К этим методам относятся плазменный метод [13], метод химического осаждения из паровой фазы (CVD) [14].

Карбиды металлов в виде пленок или покрытий образуются в результате химической реакции между веществами газовой фазы (обычно это углеводородные газы) и нагретой поверхностью подложки (галогениды металлов), поэтому такие покрытия, как правило, непористые и без посторонних включений. Карбиды молибдена могут быть получены путем электрохимического восстановления. В работе [15] карбид молибдена Mo_2C был получен электролизом расплава соли молибдата натрия, графитовый стержень использовался в качестве катода.

В работе [16] авторы проводили электролиз расплавов солей $NaCl-LiF-Na_2MoO_4-Na_2CO_3$ и $NaCl-LiF-Na_2WO_4-Na_2CO_3$ в графитовых емкостях с никелевым и медными катодами, анодом был графит. В ходе исследования методом высокотемпературного электрохимического синтеза было получено гальваническое покрытие карбидами молибдена и вольфрама.

Третья категория методов позволяет получать карбиды с высокой удельной поверхностью. Традиционным способом получения Mo_2C является процесс температурно-программируемого восстановления оксида молибдена MoO_3 углеводородными газами, такими как C_2H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_{10} [17–20].

Высокодисперсные карбидные фазы могут быть получены путем нанесения металлического предшественника на носитель с высокой площадью поверхности и его карбидизации. Авторы [21] синтезировали катализатор Mo_2C/Al_2O_3 в две стадии. На первой стадии проводили пропитку носителя Al_2O_3 по влагоемкости водным раствором гептамолибдата аммония, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (Merck). После этого образец сушили при 120°C и затем прокаливали на воздухе при 500°C в течение 3 ч. На второй стадии образец с 20 мас. % MoO_3 науглероживали при 650°C в течение 2 ч, используя смесь газов 20% об. $CH_4/80\%$ об. H_2 .

В работе [22] авторы изучали влияние условий процесса получения карбида молибдена методом температурно-программируемого восстановления на площадь и морфологию поверхности, размер кристаллитов и каталитические свойства карбида молибдена в реакции гидрирования CO. Морфология поверхности карбидов была чувствительна к условиям приготовления. Так, образование Mo_2C с гексагональной плотноупакованной структурой с малым размером кристаллитов 7.3 нм наблюдалось при использовании углеводорода с длинной цепью в качестве источника углерода. Частицы карбида молибдена размером 12.8 нм формировались при низкой концентрации углеводорода с короткой цепью и низкой скорости нагрева.

Сложные условия синтеза и высокие температуры науглероживания приводят к загрязнению поверхности карбида углеродом, образующимся за счет пиролиза углеводородных газов, что негативно сказывается на каталитических свойствах полученного карбида молибдена.

Нанокристаллический порошок Mo_2C был получен в ходе реакции хлорида молибдена ($MoCl_3$) с графитом или углеродными нанотрубками в присутствии избытка металлического натрия [23]. Смесь реагентов выдерживали в автоклаве при 500°C в течение 12 ч, затем охлаждали до комнатной температуры. Полученный продукт промывали этанолом, затем разбавленной соляной кислотой и дистиллированной водой для удаления примесей, затем сушили в вакууме при 60°C в течение 4 ч. Авторы установили, что источник углерода, используемый для синтеза карбида, оказывает большое влияние на размер частиц и площадь поверхности образцов. В случае использования графита был получен нанокристаллический порошок Mo_2C с размером частиц 30–100 нм и площадью поверхности 2.311 м²/г, а при использовании углеродных нанотрубок Mo_2C имел размер частиц 20–50 нм и площадь поверхности 23.458 м²/г.

Автором [24] был предложен способ получения наночастиц карбида молибдена, который

включает растворение пентахлорида молибдена в этаноле в соотношении 1 : (1–3), далее в полученный раствор добавляли мочевины и проводили отжиг в две стадии. На первой стадии нагрев осуществляли в вакууме со скоростью не более 5°С/мин до температуры 430–450°С. На второй стадии нагрев проводили в атмосфере N₂ до температуры 550–600°С и выдержкой в течение 2.5–3 ч. Данный способ синтеза позволяет получать частицы Mo₂C размером 5–10 нм.

В исследовании [25] авторы взяли за основу метод Печини и применили его для одностадийного синтеза η -Ni₆Mo₆C и β -Mo₂C из ацетатов металлов, лимонной кислоты, этиленгликоля и H₂ при отсутствии твердого источника углерода. β -Mo₂C получали из молибден(II) ацетат димера (Mo₂(OCOCH₃)₄), водный раствор которого смешивали с этиленгликолем и лимонной кислотой. Смесь выдерживали несколько часов при интенсивном перемешивании и температуре 85°С с последующим выпариванием при 75°С. Полученный гель зеленого цвета прокачивали при 850°С в течение 14 ч в потоке H₂ 9 мл/мин. Применение такого золь-гель метода позволяет контролировать поверхностные и объемные свойства, получать материал любой формы, что обеспечивает преимущества по сравнению с другими традиционными способами обработки.

В настоящее время твердофазные процессы, инициируемые механическим воздействием, стали предметом интенсивных исследований. Механохимический синтез в высокоэнергетической шаровой мельнице является быстроразвивающейся безотходной технологией, которая открывает широкие перспективы в области получения катализаторов, нанокристаллических, аморфных и новых современных материалов различного назначения, в частности, таких как карбиды [26, 27].

Принцип механохимической обработки основан на преобразовании механической энергии в химическую, индуцирует широкий спектр твердотельных химических реакций [28, 29].

В статье [30] авторы получали карбиды молибдена β -Mo₂C и η -Mo₂C методом механохимического синтеза. Смесь порошков оксида молибдена (VI), алюминия и графита с мольным соотношением 1 : 2 : x (x = 0.5, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0) подвергали механическому воздействию в шаровой мельнице планетарного типа при частоте вращения 300 об./мин, соотношении масс шаров и исходной смеси 20 : 1, в течение 2–150 ч. Авторы отмечают, что фаза β -Mo₂C начинает формироваться только после 10 ч непрерывного механохимического воздействия на смесь MoO₃ : Al : C = 1 : 2 : 1. При увеличении количества графита в смеси в два раза формирование фазы η -Mo₂C происходит только по истечении 32 ч механиче-

ской активации. Было выявлено, что при отжиге смеси, прошедшей 32 ч механохимической обработки в инертной атмосфере в течение часа при температуре 400, 700 и 900°С, фаза η -Mo₂C стабильна при 400°С, при дальнейшем повышении температуры до 700°С фаза η -Mo₂C частично превращается в β -Mo₂C, при 900°С в образце присутствует только высокотемпературная фаза β -Mo₂C.

В работах [31] и [32] авторы получали нанокристаллический карбид молибдена в процессе высокоинтенсивного измельчения в планетарной шаровой мельнице смеси порошков оксида молибдена MoO₃ и графита.

В статье [31] механическую активацию смеси MoO₃ и C проводили в атмосфере аргона, при частоте вращения 300 об./мин и соотношении масс шаров и реагентов 20:1, в течение 20–50 ч. При механической активации порошков MoO₃ и C, взятых в стехиометрическом количестве, в течение 20–50 ч образования карбида молибдена не наблюдалось, вследствие длительного механического воздействия образцы загрязнялись железом, содержание которого достигало 36 мас. %. В случае, когда содержание графита в исходной смеси в 1.9 раза превышало стехиометрическое, в механоактивированном образце присутствовала только фаза MoO₃, однако, после отжига при 1000°С в инертной атмосфере в течение часа происходило образование фазы Mo₂C со средним размером кристаллитов 54 нм.

В [33] проводили механическую активацию стехиометрической порошковой смеси молибдена с размером частиц 5–10 мкм и ламповой сажи с размером глобул 50–100 нм, в планетарной центробежной мельнице при ускорении 600 м/с², отношение массы шаров к массе порошка составляло 6:1. После механической активации, которую проводили в течение 5 мин, образцы подвергали процедуре отжига в потоке аргона либо в вакууме при температуре 350–850°С в течение часа. Авторы утверждают, что на стадии механической активации смеси аморфного углерода и молибдена происходит диспергирование компонентов и образование метастабильного соединения металла с углеродом или перенасыщенный твердый раствор углерода в металле. На стадии отжига метастабильное соединение разлагается с образованием стабильной фазы карбида металла Mo₂C, которая инкапсулирована полиароматическими слоями углерода толщиной 5–20 нм.

Тройные карбиды имеют отличные от монокристаллических электрические, механические, магнитные [34] и каталитические свойства, поэтому эти материалы интенсивно изучаются [35, 36].

Авторы работ [37–39] с помощью метода механохимического синтеза получали тройной кар-

бид $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$. Порошки Fe, Mo и графита использовали в качестве исходных материалов, в стехиометрическом мольном соотношении. Механохимический синтез проводили в планетарной шаровой мельнице при частоте вращения 275 об./мин в атмосфере аргона при частоте вращения 275–320 об./мин, в течение 3–70 ч. Установлено, что при механическом воздействии в течение 70 ч механоактивированный образец представляет собой твердый раствор Fe–Mo, в котором вследствие механического воздействия появились точечные, линейные и поверхностные дефекты, что способствует формированию $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ при низкой температуре термообработки. В [37] определили, что длительное механическое воздействие в течение 70 ч и низкотемпературный отжиг при 700°C являются оптимальными условиями для синтеза $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$.

В [40] получили карбид молибдена с площадью поверхности более 100 м²/г, размером кристаллитов 3–6 нм, контролируя профиль температуры и состав газовой фазы.

В последнее время интерес к карбиду молибдена, как катализатору широкого круга реакций, неуклонно растет. Особого внимания заслуживает направление синтеза катализаторов на углеродном носителе, где Mo_2C получают, используя углеродный материал как карбидизатор и носитель одновременно. При таком подходе углеродный носитель соединяют с предшественником Mo и в присутствии инертного газа (N_2) проводят реакцию при температурах до 1000°C, в результате которой получается высокодисперсный нанесенный Mo_2C с размером частиц 4 нм [41], который имеет лучшие каталитические свойства по сравнению с массивным карбидом молибдена.

Однако такая высокотемпературная обработка оказывает негативное влияние на текстурные показатели углеродного носителя, разрушая поры и уменьшая площадь поверхности.

Так называемый метод карботермического восстановления водородом (CHR) позволяет снизить температуру синтеза карбида молибдена, впервые был описан в работе [42], авторы которой получили нанесенный Mo_2C при 700°C в атмосфере водорода. Аналогично в [43] был получен Mo_2C при 700°C с размером частиц 10 нм на углеродном носителе с высокой площадью поверхности (3000 м²/г). Авторы отметили, что размер частиц карбида молибдена увеличивается с повышением температуры синтеза. Карботермическое восстановление водородом включает в себя два последовательных этапа: восстановление предшественника молибдена водородом и реакцию между частично восстановленными оксидами молибдена и углеродом в атмосфере водорода.

В работе [44] предложен способ получения молибден-карбидных катализаторов методом механической активации в инертной среде технического углерода, пропитанного 17%-ным водным раствором гептамолибдата аммония. Рецепт и условия синтеза (ускорение мелющих тел — 1000 м/с², время обработки 30 мин, отношение массы мелющих тел к массе реагентов равно 40 : 1) обеспечивают получение молибден-карбидных систем, в составе которых присутствуют частицы типа “ядро-оболочка”, имеющие упорядоченные графеновые слои, сформированные вокруг частиц Mo_2C , среднее расстояние между которыми составляет 0.35 нм.

Применение карбидов молибдена в катализе. Катализаторы на основе карбида молибдена проявляют высокую каталитическую активность и селективность в процессах гидрирования [45–47], гидродесульфуризации [48], гидродеазотирования [49], гидродеоксигенации (ГДО) [50], гидродеароматизации [51], реформинга метана [52, 53], Фишера–Тропша [54], ароматизации [55], изомеризации [56], а также в качестве электрокатализаторов [57, 58] и др.

Важными преимуществами катализаторов на основе карбида молибдена являются высокая стабильность в присутствии каталитических ядов — CO и S, более низкая стоимость и широкая доступность по сравнению с благородными металлами [59, 60]. Катализаторы на основе карбида молибдена проявляют высокую термическую стабильность в отсутствие окислительной среды [61].

Наноструктурированный карбид молибдена $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNT}$, нанесенный на многостенные углеродные нанотрубки с различным содержанием Mo_2C , был получен методом карботермического восстановления водородом (CHR) [50]. Полученные катализаторы были испытаны в процессе превращения метилпальмитата. В результате катализатор 20% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNT}$ показал самую высокую степень превращения — 90% и лучшую селективность образования углеводородов — 91%. При снижении содержания Mo_2C в катализаторе до 10% и при увеличении свыше 40% наблюдалась потеря каталитической активности. При испытаниях различных типов растительных масел в реакции деоксигенации наноразмерный карбид молибдена показал лучшую каталитическую активность и устойчивость по сравнению с Pd и Pt, поскольку разветвленные углеводороды в жидких продуктах составляли 55%, что в свою очередь способствовало снижению температуры застывания полученных компонентов дизельного топлива.

В работе [41] была исследована гидродеоксигенация гваякола на катализаторах W_2C и Mo_2C , нанесенных на углеродные нановолокна (CNF). Гваякол — один из основных фенольных соедине-

ний в пиролизической бионефти, обладает большей склонностью к коксованию, чем другие фенольные соединения. Полная деоксигенация осложняется наличием гидроксильной и метоксифункциональных групп. Процесс проводили при давлении водорода 55 бар в диапазоне температуры 300–375°C в течение 4 ч в автоклаве периодического действия, оборудованном магнитной мешалкой. Селективность образования фенола 45% при 350°C для $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ при степени превращения более 99%. Катализатор на основе карбида молибдена показал более высокую степень превращения и стабильность при повторном использовании, чем $\text{W}_2\text{C}/\text{CNF}$.

Гидродеоксигенация гваякола на $\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}$ и Pd/AC или Ru/AC протекает по различным механизмам [62]. Гидрирование фенильного кольца в молекуле гваякола на Pd/AC и Ru/AC протекает при 240°C. При температуре выше 300°C связи $\text{R}-\text{OCH}_3$ и $\text{R}-\text{OH}$ в гидрированных продуктах расщепляются с образованием циклогексанола, циклогексана (Pd и Ru) и бензола (Ru) в качестве основных продуктов реакции.

На $\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}$ -катализаторе ГДО гваякола протекает через маршрут прямого деметоксилирования с образованием фенола и с последующим разрывом связи $\text{Ar}-\text{OH}$ при высокой температуре, что приводит к получению бензола. Mo_2C является менее активным, чем Pd и Ru , но эффективен в процессе удаления кислорода при минимальном потреблении водорода.

В работе [63] карбид молибдена исследовали в процессе облагораживания бионефти, полученной из древесины акации и пальмового масла. Катализатор представлял собой массивный гексагональный β - Mo_2C , который был получен карбидизацией MoO_3 в потоке CH_4/H_2 при 700°C. Каталитические испытания проводили в реакторе-автоклаве периодического действия под начальным давлением H_2 50 бар, при массовом соотношении катализатора к сырью, равном 1/33, температуре реакции 350°C в течение 4 ч при постоянном перемешивании. В процессе облагораживания бионефти на Mo_2C -катализаторе повышалось содержание углерода с 63.8 до 85.4% и водорода с 8.1 до 9.7%, при этом содержание кислорода уменьшилось с 28.1 до 4.9, что значительно увеличило теплотворную способность бионефти. Бионепть после облагораживания в основном состояла из циклических углеводородов — 62.9%, авторы отмечают, что катализатор оставался активным после трех циклов использования и существенных различий в характеристиках облагороженной бионефти не выявлено. В реакции гидродеоксигенации пальмового масла на Mo_2C -катализаторе наблюдалось увеличение теплотворной способности с 29.1 до 36.9 МДж/кг.

Пальмовое масло состоит в основном из кетонов, кислот и линейных сложных эфиров $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$. После процесса облагораживания на Mo_2C -катализаторе в продуктах были обнаружены линейные углеводороды $\text{C}_{14}-\text{C}_{18}$.

Карбид молибдена как катализатор гидрирования толуола продемонстрировал отличную гидрирующую активность при относительно низкой температуре 200°C и давлении 2.76 МПа, степень превращения сырья достигала 98%, при этом не наблюдалось дезактивации за 1000 ч работы [46].

В работе [64] показано, что нанесенный карбид молибдена $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ является высокоактивным, селективным и стабильным катализатором гидрирования диметилноксала в этанол при низких температурах (200°C). Авторы выявили, что реакция гидрирования на $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ -катализаторе происходит через образование метилацетата.

Карбид молибдена — катализатор синтеза водорода. Водородная энергетика стала важной областью исследований. Водород рассматривается как топливо для автомобилей и мобильных телефонов, а также для выработки электроэнергии с помощью технологии топливных элементов.

Внимание исследователей сосредоточено на применении карбида молибдена как катализатора для получения водорода в следующих основных реакциях: сухой риформинг метана [65], паровой риформинг метанола, реакция сдвига водяного газа (*WGS*), выделение водорода путем электролиза воды [66].

В [67] показано, что Mo_2C обладает активностью в процессе сухого риформинга метана, парового риформинга метана и парциального окисления метана. При атмосферном давлении карбиды дезактивировались из-за окисления катализатора до MoO_3 , однако, повышение давления до 8 бар приводило к стабилизации карбида в течение 72 ч. В работе [68] также наблюдали окисление карбида молибдена и его дезактивацию при атмосферном давлении в процессе сухого риформинга метана.

Устойчивость Mo_2C -катализатора к сере в процессе сухого риформинга метана была оценена в работе [52] при 1050°C в присутствии диметилсульфида ($\text{S} = 500 \text{ ppm}$). Авторы установили, что диметилсульфид разлагается в газовой фазе до CS_2 и хемосорбируется на поверхности Mo_2C . При максимальной адсорбции достигается устойчивое состояние, которое приводит к низкому устойчивому значению степени превращения. Дезактивация является обратимой и активность можно восстановить путем подачи обессеренной смеси газов риформинга или инертного газа.

Для решения проблемы дезактивации карбида молибдена из-за окисления в присутствии CO_2 в

Таблица 1. Применение катализаторов на основе карбида молибдена

Катализатор	Источник углерода	Процесс	Показатели	Ссылка
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNT}$	Многостенные углеродные нанотрубки	Гидродеоксигенация метилпальмита; 240°C, 1.5 МПа, 2 ч	Степень превращения – 90%, селективность образования углеводородов – 91%	[50]
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$	Углеродные нановолокна	Гидродеоксигенация гваякола; 350°C, 5.5 МПа, 4 ч	Степень превращения >99%, селективность образования фенола – 45%	[41]
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}$	Активированный уголь	Гидродеоксигенация гваякола; 330°C, 3.4 МПа, 2.25 ч	Степень превращения – 80%, селективность образования фенола – 77%	[62]
$\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$	Толуол	Гидрирование толуола; 200°C, 2.76 МПа, 1000	Степень превращения – 98%	[46]
$\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$	CH_4/H_2	Гидрирование циклогексена; 250°C, 0.036 МПа, 5 ч	Степень превращения – 98%	[47]
$\text{MoCl}/\text{Z52}$	CH_4/H_2	Гидрирование бензола; 90°C, 1.66 ч	Степень превращения – 100%	[51]
5% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$	$\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$	Ароматизация н-гептана; 600 °C, 0.1 МПа, 20 ч	Степень превращения – 99.9%, выход ароматических углеводородов – 57.2%	[55]
$\text{Ni-Mo}_2\text{C}$ (1/2)	CH_4/H_2	Сухой риформинг метана; 800°C, 20 ч	Степень превращения – 80%	[69]
$\text{Pt}_{1.6}\text{Mo}_{98.4}\text{C}$	CH_4/H_2	Паровой риформинг метанола; 200°C, 3 ч	Степень превращения – 100%, состав продуктов: H_2 – 72%; CO – 3%; CO_2 – 24%; CH_4 – 1%	[70]
50% CoMo_2C	CH_4/H_2	Реакция сдвига водяного газа: CO – 10.5%; H_2O – 21% 180°C, 0.08–5 ч	Степень превращения CO (0.08 ч) – 90%, Степень превращения CO (5 ч) – 50%	[73]

работе [69] были приготовлены катализаторы на основе карбида молибдена с добавкой Ni, что позволило повысить стабильность и улучшить каталитические свойства. Перед реакцией катализатор предварительно восстанавливали чистым H_2 при 500°C в течение 2 ч, затем смесь CH_4 и CO_2 1 : 1 пропускали через слой катализатора со скоростью потока 30 мл/мин. В результате добавление Ni способствовало карбидизации поверхности карбида молибдена и диссоциации молекул метана, при этом активация CO_2 происходила на Mo_2C . При оптимальном соотношении Ni/Mo = 1/2 удалось достичь стабильной работы катализатора, в то время как увеличение этого соотношения приводило к коксообразованию, а уменьшение – к окислению Mo_2C . При оптимальном соотношении Ni/Mo = 1/2 степень превращения CH_4 составляла 80% при 800°C в течение 20 ч реакции.

Решение экологических проблем путем перехода к чистой энергетике напрямую связано с использованием водорода. Однако трудности с хранением сжатого водорода дали толчок развитию портативных устройств, работа которых основывается на реакции парового риформинга жидких источников водорода [70]. Метанол является самым привлекательным сырьевым источником

из-за ряда преимуществ: при нормальных условиях находится в жидком агрегатном состоянии; имеет высокое отношение водорода к углероду; низкую температуру активации (200–400°C); не содержит серы и не имеет связи C–C, что приводит к снижению интенсивности коксообразования.

Показано, что карбид молибдена подвергается дезактивации в процессе реакции парового риформинга метанола ввиду того, что скорость адсорбции и активации воды выше, чем диссоциация метанола, и окисленные частицы Mo не могут быть восстановлены им, поэтому при добавлении к карбиду молибдена Pt или Ni скорости реакций могут быть сбалансированы.

Установлено [71], что количество Ni на молибден-карбидном катализаторе влияет на его активность и стабильность в реакции парового риформинга метанола. Низкая активность катализатора наблюдалась при высоком содержании Ni и была связана с образованием кокса во время карбидизации. Катализатор Ni– Mo_2C с содержанием 2.4% Ni показал лучшую стабильность, степень превращения метанола оставалась на уровне 89% в течение 50 ч испытаний при 300°C.

Катализатор на основе карбида молибдена модифицированного Pt был испытан в процессе парового риформинга метанола [70]. В работе показано, что модифицирование Pt позволяет достигнуть 100%-ной степени превращения метанола при низкотемпературных условиях процесса — 200°C. Увеличение массовой скорости подачи сырья приводит к снижению степени превращения и метанола, однако при этом повышается селективность по водороду. Авторы отмечают изменения в фазовом составе катализатора: так в случае модифицирования Ni, Co, Fe образовывалась фаза β -Mo₂C, в то время как при модифицировании Pt наблюдалось присутствие фаз α -Mo₂C_{1-x} и β -Mo₂C.

Впервые в работе [72] было показано, что карбид молибдена проявляет активность в реакции *WGS* и, более того, превосходит в активности коммерческий Cu–Zn–Al катализатор. Испытания проводили при 220–295°C и атмосферном давлении, при этом на карбиде молибдена не наблюдалось метанирования, выраженной дезактивации и изменения структуры в течение 48 ч. Данная работа инициировала исследования карбидов молибдена в процессе *WGS*.

Обнаружено, что площадь поверхности катализатора на основе карбида молибдена и его активность связаны с температурой карбидизации в атмосфере CH₄/H₂, оптимальным считается диапазон 640–650°C. Причем в случае модифицирования Co карбида молибдена оптимальная температура карбидизации составляла 600°C [73]. При низких температурах карбидизации возможно образование оксикарбидов молибдена, на которых наблюдаются лучшая хемосорбция CO и высокая активность в реакции.

В табл. 1 представлены параметры процессов, протекающих на молибден-карбидных катализаторах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из широкого разнообразия способов получения карбида молибдена методом карботермического восстановления водородом (*CHR*) позволяет снизить температуру синтеза и избежать загрязнения поверхности β -Mo₂C пиролизическим углеродом, образование которого негативно сказывается на каталитических свойствах.

Наблюдается повышенный интерес к применению карбида молибдена как катализатора для получения водорода в реакции сдвига водяного газа и парового риформинга метанола. Стоит отметить, что на сегодняшний день применение молибден-карбидных катализаторов не достигло промышленных масштабов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119061490024-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sherif El-Eskandarany M.* Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials. Norwich, New York, U.S.A.: Noyes Publications, 2001. P. 242.
2. *Levy R.B., Boudart M.* // Science. 1973. V. 181. № 4099. P. 547.
3. *Guli-Lopez R., Nieto E., Botas J.A., Fierro J.L.G.* // J. Solid State Chem. 2012. V. 190. P. 285.
4. *Wang J.X., Ji S.F., Yang J., Zhu Q., Li S.* // Catal. Commun. 2005. V. 6. № 6. P. 389.
5. *Delannoy L., Giraudon J.-M., Granger P., Leclercq L., Leclercq G.* // Catal. Today. 2000. V. 59. № 3–4. P. 231.
6. *Oyama S.T.* // Catal. Today. 1992. V. 15. № 2. P. 179.
7. *Politi J.R.S., Viñes F., Rodriguez J.A., Illas F.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. № 30. P. 12617.
8. *Choi J.-S., Bugli G., Djega-Mariadassou G.* // J. Catal. 2000. V. 193. № 2. P. 238.
9. *Ham D.J., Lee J.S.* // Energies. 2009. V. 2. № 4. P. 873.
10. *Зурначан А.Р., Манукян Х.В., Харатян С.Л., Мнацаканян Р.А.* // Химический журнал Армении. 2011. V. 64. № 13. С. 326.
11. *Saito Y., Matsumoto T., Nishikubo K.* // J. Cryst. Growth. 1997. V. 172. № 1–2. P. 163.
12. *Ningthoujam R.S.* Materials Under Extreme Conditions. Elsevier, 2017. Chapter 10. 870 p.
13. *Bonis A.D., Santagat A., Sansone M., Rau J.V., Mori T., Teghil R.* // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 278. P. 321.
14. *Lu J., Jansson U.* // Thin Solid Films. 2001. V. 396. № 1. P. 53.
15. *Suri A.K., Mukherjee T.K., Gupta C.K.* // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. № 5. P. 622.
16. *Malyshev V., Kushchevska N., Bagliuk G., Shakhnin D., Paprotskaya O., Kurovskiy V.* // Machines. Technologies. Materials. 2018. V. 12. № 7. P. 302.
17. *Hanif A., Xiao T., York A.P.E., Sloan J., Green M.L.H.* // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 3. P. 1009.
18. *Jung K.T., Kim W.B., Rhee C.H., Lee J.S.* // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 2. P. 307.
19. *Wang X.-H., Hao H.L., Zhang M.H., Li W., Tao K.Y.* // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. № 2. P. 538.
20. *Nguyen T.H., Nguyen T.V., Lee Y.J., Safinski T., Adesina A.A.* // Mater. Res. Bull. 2005. V. 40. № 1. P. 149.
21. *Rocha A.S., Souza L.A., Oliveira R.R., Rocha A.B., Teixeira da Silva V.* // Appl. Catal., A. 2017. V. 531. P. 69.
22. *Moa T., Xu J., Yang Y., Li Y.* // Catal. Today. 2016. V. 261. P. 101.
23. *Yang Z.A., Cai P., Shi L., Gu Y., Chen L., Qian Y.* // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. № 1. P. 29.
24. *Захарова Г.И.* Способ получения наночастиц карбида молибдена. А. с. 2489351 РФ // Б.И. 2011. № 10. С. 4.

25. *Stux A.M., Laberty-Robert C., Swider-Lyons K.E.* // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. № 10. P. 2741.
26. *Болдырев В.В.* // Успехи химии. 2006. V. 75. № 3. С. 203. [Russian Chemical Reviews, 2006, vol. 75, no 3, p. 177. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n03ABEH001205>].
27. *Gaffet E., Bernard F., Niepce J.-C., Charlot F., Gras C., Le Caër G., Guichard J.-L., Delcroix P., Mocellin A., Tillement O.* // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. P. 305.
28. *Suryanarayana C.* // Prog. Mater. Sci. 2001. V. 46. № 1–2. P. 1.
29. *Ivanov E., Suryanarayana C.* // J. Mater. Synth. Process. 2000. V. 8. № 3. P. 235.
30. *Xia Z.P., Shen Y.Q., Shen J.J., Li Z.Q.* // J. Alloys Compd. 2008. V. 453. № 1–2. P. 185.
31. *Khabbaz S., Honarbakhsh-Raouf A., Ataie A., Saghaifi M.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2013. V. 41. P. 402.
32. *Saghaifi M., Ataie A., Heshmati-Manesh S.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2011. V. 29. № 4. P. 419.
33. *Bokhonov B., Borisova Y., Korchagin M.* // Carbon. 2004. V. 42. № 10. P. 2067.
34. *Hou T.P., Li Y., Wu K.M., Peet M.J., Hulme-Smith C.N., Guo L.* // Acta Mater. 2016. V. 102. P. 24.
35. *Puello-Polo E., Brito J. L.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2008. V. 281. № 1–2. P. 85.
36. *Ly Z.Q., Wang B., Sun S.H., Fu W.T.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 649. P. 1089.
37. *Zakeri M., Rahimpour M.R., Khanmohammadian A.* // Mater. Sci. Eng., A. 2008. V. 492. № 1–2. P. 311.
38. *Tsuchida T., Suzuki K., Naganuma H.* // Solid State Ionics. 2001. V. 141–142. P. 623.
39. *Mozafari B., Rahimpour M.R., Salahi E., Farhikhteh S.* // J. Alloys Compd. 2009. V. 481. № 1–2. P. 616.
40. *Lee W.S., Wang Z., Wu R.J., Bhan A.* // J. Catal. 2014. V. 319. P. 44.
41. *Jongerius A.L., Gosselink R.W., Dijkstra J., Bitter J.H., Bruijninx P.C., Weckhuysen B.M.* // ChemCatChem. 2013. V. 5. № 10. P. 2964.
42. *Mordenti D., Brodzki D., Djéga-Mariadassou G.* // J. Solid State Chem. 1998. V. 141. № 1. P. 114.
43. *Liang C., Ying P., Li C.* // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 7. P. 3148.
44. *Baklanova O.N., Vasilevich A.V., Lavrenov A.V., Drozdov V.A., Muromtsev I.V., Arbuзов A.B., Trenikhin M.V., Sigaeva S.S., Temerev V.L., Gorbunova O.V., Likholobov V.A., Nizovskii A.I., Kalinkin A.V.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 698. P. 1018.
45. *Sayag C., Benkhaled M., Suppan S., Trawczynski J., Mariadassou G.D.* // Appl. Catal., A. 2004. V. 275. № 1–2. P. 15.
46. *Frauwallner M.L., López-Linares F., Lara-Romero J., Scott C.E., Ali V., Hernández E., Pereira-Almao P.* // Appl. Catal., A. 2011. V. 394. № 1–2. P. 62.
47. *Espinoza-Monjardín J., Cruz-Reyes M., Del Valle-Granados E., Flores-Aquino M., Avalos-Borja S., Fuentes-Moyado J.* // Catal. Lett. 2008. V. 120. № 1–2. P. 137.
48. *Puello-Polo E., Brito J.L.* // Catal. Today. 2010. V. 149. № 3–4. P. 316.
49. *Szymanska-Kolasa A., Lewandowski M., Sayag C., Brodzki D., Djéga-Mariadassou G.* // Catal. Today. 2007. V. 119. № 1–4. P. 35.
50. *Han J., Duan J., Chen P., Lou H., Zheng X., Hong H.* // Green Chem. 2011. V. 13. P. 2561.
51. *Rocha A.S., Silva V.L., Leitaó A.A., Herbst M.H., Faro A.C., Jr.* // Catal. Today. 2004. V. 98. № 1–2. P. 281.
52. *Pritchard M.L., McCauley R.L., Gallaher B.N., Thomson W.J.* // Appl. Catal., A. 2004. V. 275. № 1–2. P. 213.
53. *Tominaga H., Nagai M.* // Appl. Catal., A. 2007. V. 328. № 1. P. 35.
54. *Dai-Viet N.V., Adesina A.A.* // Appl. Catal., A. 2011. V. 399. № 1–2. P. 221.
55. *Barthos R., Solymosi F.* // J. Catal. 2005. V. 235. № 1. P. 60.
56. *Lamic A.-F., Shin C.-H., Djéga-Mariadassou G., Potvin C.* // Appl. Catal., A. 2006. V. 302. № 1. P. 5.
57. *Ge C., Jiang P., Cui W., Pu Z.H., Xing Z., Asiri A.M., Obaid A.Y., Sun X., Tian J.* // Electrochim. Acta. 2014. V. 134. P. 182.
58. *Weigert E.C., South J., Rykov S.A., Chen J.G.* // Catal. Today. 2005. V. 99. № 3–4. P. 285.
59. *Xiang M., Li D., Zou J., Li W., Sun Y., She X.* // J. Nat. Gas Chem. 2010. V. 19. № 2. P. 151.
60. *Ardakani S.J., Liu X., Smith K.J.* // Appl. Catal., A. 2007. V. 324. P. 9.
61. *Pritchard M.L., McCauley R.L., Gallaher B.N., Thomson W.J.* // Appl. Catal., A. 2004. V. 275. № 1–8. P. 213.
62. *Liu S., Wang H., Smith K.J., Kim C.S.* // Energy Fuels. 2017. V. 31. № 6. P. 6378.
63. *López M., Hernández D., Laverde J., Pérez S., López D.* // Waste Biomass Valorization. 2019. P. 1.
64. *Liu Y., Ding J., Sun J., Zhang J., Bi J., Liu K., Kong F., Xiao H., Sun Y., Chen J.* // Chem. Commun. 2016. V. 52. № 28. P. 5030.
65. *Roohi P., Alizadeh R., Fatehifar E.* // Energy Sources, Part A. 2016. V. 38. № 24. P. 3565.
66. *Liao L., Wang S., Xiao J., Bian X., Zhang Y., Scanlon M.D., Hu X., Tang Y., Liu B., Girault H.H.* // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. № 1. P. 387.
67. *Claridge J.B., York A.P.E., Brungs A.J., Marquez-Alvarez C., Sloan J., Tsang S.C., Green M.L.H.* // J. Catal. 1998. V. 180. № 1. P. 85.
68. *Darujati A.R., Thomson W.J.* // Appl. Catal., A. 2005. V. 296. № 1. P. 139.
69. *Shi C., Zhang A., Li X., Zhang S., Zhu A., Ma Y., Au C.* // Appl. Catal., A. 2012. V. 431–432. P. 164.
70. *Ma Y., Guan G., Shi C., Zhu A., Hao X., Wang Z., Kusakabe K., Abudula A.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 1. P. 258.
71. *Ma Y., Guan G., Phanthong P., Hao X., Huang W., Tsutsumi A., Kusakabe K., Abudula A.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 18. P. 9485.
72. *Patt J., Moon D.J., Phillips C., Thompson L.* // Catal. Lett. 2000. V. 65. № 4. P. 193.
73. *Nagai M., Matsuda K.* // J. Catal. 2006. V. 238. № 2. P. 489.