

УДК 544.478.32 + 544.478.02

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА  
СИНТЕЗИРОВАННОГО В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА  
УГЛЕРОДА**

**STUDY OF THE COBALT CONTAINING CATALYST SYNTHESIZED  
IN THE MEDIUM OF SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE**

©**Маркова М. Е.**

*Тверской государственной университет  
г. Тверь, Россия, mashulikmarkova@gmail.com*

©**Markova M.**

*Tver State University  
Tver, Russia, mashulikmarkova@gmail.com*

©**Гавриленко А. В.**

*канд. хим. наук  
Тверской государственной технической университет  
г. Тверь, Россия, shurik-al@yandex.ru*

©**Gavrilenko A.**

*Ph.D., Tver State Technical University  
Tver, Russia, shurik-al@yandex.ru*

©**Степачева А. А.**

*канд. хим. наук, ORCID ID: 0000-0001-9366-5201  
Тверской государственной технической университет  
г. Тверь, Россия, a.a.stepacheva@mail.ru*

©**Stepacheva A.**

*Ph.D., ORCID ID: 0000-0001-9366-5201  
Tver State Technical University  
Tver, Russia, a.a.stepacheva@mail.ru*

©**Сульман М. Г.**

*д-р хим. наук, ORCID ID: 0000-0001-7980-800X  
Тверской государственной технической университет  
г. Тверь, Россия, science@science.tver.ru*

©**Sulman M.**

*Dr. habil., ORCID ID: 0000-0001-7980-800X  
Tver State Technical University  
Tver, Russia, science@science.tver.ru*

*Аннотация.* Показана возможность использования сверхкритического диоксида углерода для синтеза каталитически активных систем. Методом сверхкритического нанесения был синтезирован кобальтсодержащий катализатор, нанесенный на оксид кремния. Физико-химическое исследование полученного образца показало, что при синтезе в среде сверхкритического диоксида углерода не происходит изменение структуры носителя, частицы активной фазы распределяются на поверхности носителя равномерно тонким слоем.

*Abstract.* The article shows the possibility of using of supercritical carbon dioxide for the synthesis of catalytically active systems. A cobalt-containing catalyst supported on silica was

synthesized by supercritical deposition. Physicochemical study of the obtained sample showed that, during the synthesis in the medium of supercritical carbon dioxide, the structure of the support does not change; the particles of the active phase are distributed evenly on the support surface with a thin layer.

*Ключевые слова:* катализатор, кобальт, сверхкритическое нанесение, сверхкритический диоксид углерода.

*Keywords:* catalyst, cobalt, supercritical deposition, supercritical carbon dioxide.

Катализаторы — это вещества, ускоряющие химическую реакцию или вызывающие ее, но не входящие в состав продуктов реакции [1].

Все катализаторы делят на две большие группы: гомогенные и гетерогенные. Гомогенный катализатор находится в одной фазе с реагирующим веществом. К ним относят кислоты и основания. Гетерогенный катализатор образует самостоятельную фазу и разделен с фазой реагирующих веществ границей раздела фаз. К гетерогенным катализаторам чаще относят металлы, их оксиды и сульфиды [2].

Промышленные гетерогенные катализаторы делят на 5 видов:

1. Осажденные (солевые, оксидные) — монолитные, таблетированные или формованные из порошка;
2. Катализаторы на носителях (солевые, оксидные, металлические) — зерненные, таблетированные, формованные;
3. Природные (силикаты и алюмосиликаты);
4. Плавленные (металлические, оксидные), в том числе металлы в виде проволочных сеток, спиралей и прочие;
5. Скелетные (металлические) [2].

Выбор катализатора для проведения определенного химического процесса зависит от свойств, присущих данному катализатору. Оценка каталитических свойств характеризуется следующими показателями:

1. Каталитическая активность, определяемая количеством вещества, реагирующих в единице объема катализатора в единицу времени при заданных условиях.
2. Селективность, характеризуемая отношением скорости образования требуемого продукта к общей скорости превращения исходного вещества при определенном составе реакционной смеси и температуре.
3. Механическая прочность.
4. Гидродинамические характеристики, определяемые размером, формой и плотностью зерен катализаторов.
5. Устойчивость (термическая, к действию ядов, к длительности работ) [3].

Синтез наночастиц ряда металлов, их оксидов и других соединений не представляет существенных затруднений благодаря многообразию методов синтеза наночастиц. Все методы можно разделить на четыре типа, в основе которых лежит тип реакции: твердофазный, газофазный, жидкофазный и реакция газ–твердое тело.

Кроме основных методов получения наночастиц все чаще используют нетрадиционные методы: золь–гель процесс, гидротермальный синтез, пиролиз полимеров и другие, а также сюда можно отнести механосинтез, электрохимический синтез и синтез в ударных волнах, а также синтез с использованием сверхкритических флюидов [4].

Применение сверхкритических флюидов в химических процессах обусловлено, прежде всего, их уникальными свойствами. Растворитель находится в одной фазе, который при этом, обладает свойствами как жидкости, так и газа. Сверхкритические растворители обладают еще одним уникальным свойством. Они могут растворять соединения, которые в условиях окружающей среды не растворимы, и наоборот, если соединение растворимо в нормальных условиях, то в сверхкритической среды оно будет мало растворимо [5, 6].

Сверхкритическое нанесение металлов включает несколько этапов: (I) растворение прекурсора в сверхкритической жидкости; (II) внесение пористого носителя в полученный раствор; (III) адсорбция раствора в порах и на поверхности носителя; (IV) химическое или термическое восстановление прекурсора с образованием частиц активной фазы [7]. В качестве растворителей в сверхкритическом синтезе катализаторов наиболее часто используют диоксид углерода [8] и воду [7, 9].

Синтез кобальтсодержащих катализаторов в сверхкритическом диоксиде углерода проводился в реакторе высокого давления Parr Instruments 4307 (США), оборудованном плунжерным насосом Supercritical 24 (США) для перекачивания углекислоты. В реактор помещали точную навеску оксида кремния 1 г, соды и хлорида кобальта по 0,1 г, добавлялся растворитель (изопропанол — 60 мл). Реактор с навесками продувался 3 раза диоксидом углерода под давлением 20 атм., после чего проводился нагрев до необходимой температуры ( $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), затем насосом подавалась углекислота до достижения необходимого давления ( $P = 120\text{ атм}$ ). Время проведения синтеза составляло 1 час. После чего реактор охлаждали, спускали давление и извлекали содержимое колбы. Полученный продукт фильтровали и промывали около 15–20 мл изопропанола. Анализ образца катализатора проводился методами низкотемпературной адсорбции азота и рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

Результаты анализа образца катализатора  $\text{Co/SiO}_2$ , синтезированного в среде сверхкритического диоксида углерода, представлены в Таблице.

Таблица.

ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Катализатор	$S_{БЭТ}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{пор}, \text{ мл}/\text{г}$	$d_{пор}, \text{ нм}$	Содержание $\text{Co}, (\text{ат.}) \%$	Соединение $\text{Co}$
$\text{SiO}_2$	389	0,26	<6	—	—
$\text{Co/SiO}_2 (\text{CO}_2)$	316	0,25	<6	0,56	$\text{Co}(\text{OH})_2$

Как видно из Таблицы, при синтезе катализатора в среде сверхкритического диоксида углерода происходит незначительное снижение площади поверхности носителя, что указывает на равномерное распределение активной фазы на поверхности носителя. Кроме того при нанесении кобальта практически не меняется общий объем пор и их средний диаметр. Анализ изотерм адсорбции азота показал отсутствие изменений в структуре носителя после нанесения частиц кобальта. Полученные изотермы относятся к изотермам I типа и характеризуют микропористые адсорбенты с узкими щелевидными порами.

Анализ образца катализатора методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии показал, что на поверхности кобальт содержится в концентрации 0,56 ат. %. Активная фаза представлена гидроксидом кобальта.

На основании полученных данных можно заключить, что использование сверхкритического диоксида углерода в синтезе катализаторов является перспективным направлением для развития технологий производства катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант – 17-08-00609А).

Список литературы:

1. Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы. М.: Мир, 1993. 176 с.
2. Бочкарев В. В. Теоретические основы технологических процессов охраны окружающей среды. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. 320 с.
3. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 304 с.
4. Попов Ю. В., Мохов В. М., Небыков Д. Н., Будко И. И. Наноразмерные частицы в катализе: получение и использование в реакциях гидрирования и восстановления. Волгоград: Волгоградский государственный технический университет, 2014. 40 с.
5. Hakuta Y., Hayashi H., Arai K. Fine particle formation using supercritical fluids // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2003. V. 7. №3-5. P. 341-351. DOI: 10.1016/j.cossms.2003.12.005.
6. Zhang Y., Erkey C. Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2006. V. 38. №2. P. 252-267. DOI: 10.1016/j.supflu.2006.03.021.
7. Lester E. et al. Reaction engineering: The supercritical water hydrothermal synthesis of nano-particles // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2006. V. 37. №2. P. 209-214.
8. Kameo A., Yoshimura T., Esumi K. Preparation of noble metal nanoparticles in supercritical carbon dioxide // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2003. V. 215. №1. P. 181-189.
9. Hayashi H., Hakuta Y. Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water // *Materials*. 2010. V. 3. №7. P. 3794-3817.

References:

1. Tanabe, K. (1993). Catalysts and catalytic processes. Moscow, Mir, 176. (in Russian)
2. Bochkarev, V. V. (2012). Theoretical bases of technological processes of environmental protection. Tomsk, Tomsk Polytechnic University, 320. (in Russian)
3. Boreskov, G. K. (1986). Heterogeneous catalysis. Moscow, Nauka, 304. (in Russian)
4. Popov, Yu. V., Mokhov, V. M., Nebykov, D. N., & Budko, I. I. (2014). Nanosize particles in catalysis: production and use in hydrogenation and reduction reactions. Volgograd, Volgograd State Technical University, 40. (in Russian)
5. Hakuta, Y., Hayashi, H., & Arai, K. (2003). Fine particle formation using supercritical fluids. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7, (3-5), 341-351. doi:10.1016/j.cossms.2003.12.005
6. Zhang, Y., Erkey, C. (2006). Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids. *The Journal of Supercritical Fluids*, 38, (2), 252-267. doi:10.1016/j.supflu.2006.03.021
7. Lester, E., Blood, P., Denyer, J., Giddings, D., Azzopardi, B., & Poliakoff, M. (2006). Reaction engineering: The supercritical water hydrothermal synthesis of nano-particles. *The Journal of Supercritical Fluids*, 37, (2), 209-214
8. Kameo, A., Yoshimura, T., & Esumi, K. (2003). Preparation of noble metal nanoparticles in supercritical carbon dioxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 215, (1), 181-189
9. Hayashi, H., & Hakuta, Y. (2010). Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water. *Materials*, 3, (7), 3794-3817

Работа поступила  
в редакцию 23.11.2017 г.

Принята к публикации  
28.11.2017 г.

---

*Ссылка для цитирования:*

Маркова М. Е., Гавриленко А. В., Степачёва А. А., Сульман М. Г. Исследование кобальтсодержащего катализатора синтезированного в среде сверхкритического диоксида углерода // Бюллетень науки и практики. Электрон. журн. 2017. №12 (25). С. 113-117. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/markova> (дата обращения 15.12.2017).

*Cite as (APA):*

Markova, M., Gavrilenko, A., Stepacheva, A., & Sulman, M. (2017). Study of the cobalt containing catalyst synthesized in the medium of supercritical carbon dioxide. *Bulletin of Science and Practice*, (12), 113-117