

УДК 54.128.13:541.124:542.943.7:546.262.3-31:546.92'284

Т. Л. Ракитская^{1,2}, Т. А. Киосе^{1,2}, А. А.-А. Эннан²¹Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, кафедра неорганической химии и химической экологии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, E-mail: TLR@edu.onu.ua²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН Украины и НАН Украины, ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082

КОНЦЕПТУАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

Проанализированы актуальные вопросы современного этапа разработки и применения в средствах индивидуальной защиты органов дыхания катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода. Рассмотрены некоторые подходы целенаправленного регулирования активности катализаторов Ваккер-типа, содержащих соли палладия(II), меди(II) и носители различного происхождения. Несмотря на некоторый прогресс в разработке катализаторов низкотемпературного окисления СО, в серийно выпускаемых СИЗОД в качестве катализатора преимущественно используется гопкалит. Перспективными могут быть золотосодержащий катализатор 3М Nanogold catalyst (США) и Pd(II)-Cu(II)-катализаторы, нанесенные на модифицированные природные носители трепел и клиноптилолит (Украина).

Ключевые слова: монооксид углерода, низкотемпературное окисление монооксида углерода кислородом воздуха, катализаторы, средства индивидуальной защиты органов дыхания.

ВВЕДЕНИЕ

Монооксид углерода – это газ без цвета и запаха, поэтому его часто называют «невидимым киллером». В разных странах требования к нормированию концентрации СО в воздухе, несколько отличаются. Так, в Украине ПДК в воздухе рабочей зоны составляет 20 мг/м³ (16 ppm), а среднесуточная ПДК для населенных мест – 1 мг/м³ (0,06 ppm). Стандарт OSHA (Occupational Safety and Health Administration, USA) содержит такие среднесуточные нормы: рабочая зона – 35 мг/м³ (43,75 ppm), жилые помещения – 0,625-6,25 мг/м³ (0,5-5 ppm); летальная доза 500 мг/м³ (400 ppm) при вдыхании в течении 3 часов.

Источники поступления СО в атмосферу можно разделить на две категории: промышленные источники (в результате различных технологических процессов) и стихийные (в результате пожаров и других чрезвычайных ситуаций). В каждом случае требуется применение средств защиты органов дыхания от СО и других сопутствующих токсичных газов. При этом применяются два типа устройств: i) устройства (CBRN defence), предназначенные для длительного использования в рабочей зоне и защищающие органы дыхания работников от газов химического (С) и биологического происхождения (В), радиологической (R) и ядерной (N) опасности; ii) устройства, обеспечивающие эвакуацию людей из зоны стихийного

бедствия. Применение первого типа устройств должно обеспечивать очистку воздуха до ПДК и ниже. Применение второго типа устройств должно обеспечить значительное снижение концентрации СО и других газов в течение 10-15 минут (время, достаточное для эвакуации людей из опасной зоны). В этом случае требования к конечной концентрации СО в подмасочном пространстве определяются концентрацией СО в опасной зоне и могут отличаться в зависимости от стандарта. Так, в европейском стандарте EN403 прописано такое требование: при $C_{CO} = 2500$ ppm (3125 мг/м³) концентрация СО в подмасочном пространстве не должна превышать 200 ppm (250 мг/м³) в течение 10 минут. Согласно стандарту ANSI/ISEA 110-2003) (ANSI – American National Standards Institute; ISEA – International Safety Equipment Association), маска при пожарной эвакуации (fire escape) должна быть активна минимум 15 минут при $C_{CO} = 3090$ ppm (3863 мг/м³) и относительной влажности воздуха (RH) 90 %; концентрация СО в подмасочном пространстве не должна превышать 200 ppm (250 мг/м³).

Известно, что монооксид углерода превращается в малотоксичный СО₂ только в присутствии катализаторов, поэтому вопрос разработки универсальных средств защиты органов дыхания тесно связан с успехами в разработке эффективных низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода, которые обеспечивали бы стабильную очистку при повышенной влажности воздуха и температуре окружающей среды, удовлетворяли бы санитарно-химическим, гигиеническим и органолептическим требованиям, предъявляемым к средствам индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД). Проблемными являются вопросы, связанные с технологией получения катализаторов с воспроизводимыми свойствами, а также технологичностью встраивания катализатора в противогазовый фильтр. Вопросы стоимости катализатора определяют его конкурентоспособность на мировом рынке. Очевидно, этим объясняется тот факт, что из множества запатентованных катализаторов низкотемпературного окисления СО (КНО-СО) лишь некоторые являются коммерческими и применяются для снаряжения СИЗОД.

К сожалению, информация о КНО-СО, разрабатываемых для СИЗОД в Украине и других странах бывшего Советского Союза, практически выпала из поля зрения зарубежных исследователей (вероятно из-за того, что не переведена на английский язык).

Цель работы – обратить внимание на некоторые теоретические аспекты разработки нанесенных металлокомплексных катализаторов (катализаторы Ваккер-типа) для окисления монооксида углерода; сравнить активность и некоторые другие характеристики коммерческих КНО-СО (металлические, оксидные и металлокомплексные), используемых в средствах защиты органов дыхания, выпускаемых серийно.

1. НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

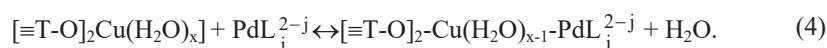
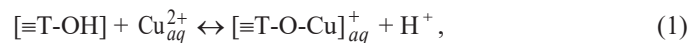
Ранее (2005 г.) [1] нами обобщен небогатый на то время собственный и зарубежный опыт разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода и применения их в индивидуальных и коллективных средствах защиты органов дыхания. Проанализированы факторы, влияющие на актив-

ность и защитные свойства низкотемпературных катализаторов окисления СО кислородом, в которых активной составляющей являются металлы, оксиды металлов и металлокомплексные соединения. Определены критерии, которыми необходимо руководствоваться при выборе катализатора для снаряжения СИЗОД. Детально изучена кинетика окисления СО кислородом в присутствии комплексов палладия(II) и меди(II), нанесенных методом импрегнирования на SiO_2 , Al_2O_3 и трепел. Теоретические аспекты разработки нанесенных металлокомплексных катализаторов окисления монооксида углерода кислородом, базовыми компонентами которых являются соли палладия(II) и меди(II), связаны с выяснением состава активных форм палладия и меди, а также роли носителя и воды в таких композициях [1-16].

Многие исследователи выявили пребывание палладия в виде Pd^{2+} , Pd^+ , Pd^0 [12-15], а меди – в виде гетерогенной нанофазы $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ [9-11, 13]. При этом делались попытки найти корреляции между соотношением разных форм палладия, содержанием гидроксохлоридной формы меди и активностью катализатора. Влияние природы носителя и содержания воды на активность катализатора Ваккер-типа обсуждалось во многих публикациях [9, 17-20], однако объяснение базируется только на физических представлениях: блокирование молекулами воды активных центров поверхности катализатора; увеличение внутридиффузионного торможения за счет конденсации паров воды в порах носителя. Это несомненно важные результаты, однако, в большинстве случаев, активные компоненты катализатора, особенно при их низких концентрациях, находятся в своих устойчивых степенях окисления Pd(II) и Cu(II), а медь не гидролизована [1].

Нами предложена физико-химическая модель, которая базируется на представлениях об аналогии механизма формирования комплексов Pd(II) и Cu(II) в водном растворе и на поверхности носителей. Носитель, по нашему мнению, не является инертным, он влияет на термодинамическую активность адсорбированной воды ($a_{\text{H}_2\text{O}}$), которая определяется структурой и физико-химическими свойствами носителя. Кроме того, на формирование поверхностных комплексов Pd(II) и Cu(II) влияют активности ионов водорода ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}$) и лигандов (a_{L^-}). Наилучший каталитический эффект достигается в случае бромид-ионов (a_{Br^-}). Предложен количественный критерий – обобщающий термодинамический параметр (ОТП) = $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-}$, с помощью которого можно учесть влияние природы носителя на состав поверхностных комплексов, а следовательно на их каталитическую активность [1].

Рациональность предложенной нами физико-химической модели была также подтверждена на примерах носителей, представляющих собой природные сорбенты, а именно, цеолитов, бентонитов, трепелов и полифазного базальтового туфа [3-8]. Существенно дополнило наши представления о формировании поверхностных палладий-медных комплексов изучение влияния носителя на конкурентную адсорбцию и прочность связывания комплексных форм палладия(II) и меди(II) с его поверхностью [21-25]. С учетом этих результатов формирование медно-палладиевого комплекса на кислотномодифицированных алюмосиликатных поверхностях можно представить следующим образом:



где T = Al, Si.

Поскольку Cu(II) характеризуется большим сродством к поверхности алюмосиликатов, чем Pd(II), реакции (3) и (4) отражают формирование поверхностных биметалльных комплексов, в которых комплексный фрагмент PdL_j слабо связывается с поверхностной медью(II) через молекулы (или молекулу) воды. Было установлено, что именно такие комплексы характеризуются наибольшей активностью в реакции окисления СО [26-28]. Не исключена возможность связывания с поверхностью носителя и части палладия(II). В этом случае активность катализатора понижается. Для комплексного фрагмента PdL_j, связанного через молекулу воды с поверхностной медью(II), характерны равновесия, подобные наблюдаемым в водном растворе, и этим объясняется существенное влияние природы и термодинамической активности лигандов (a_L⁻), ионов водорода (a_{H₃O⁺}) и воды (a_{H₂O}) на каталитическую активность нанесенных на различные носители палладий-медных комплексов [1, 3]. На рис. 1 показана зависимость константы скорости окисления СО в стационарном режиме (k₁) от обобщающего термодинамического параметра QTP = lg a_{H₂O} / a_{H₃O⁺} a_{Br} в случае применения катализаторов K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/S, в которых в качестве носителей используется клиноптилолит, модифицированный 3М HNO₃ в течение 0,5 часа – 3Н-Кл-0,5 (кривая 1), базальтовый туф, обработанный 3М HNO₃ в течение 6 часов – 3Н-БТ-6 (кривая 2) и бентонит, модифицированный 3М HNO₃ в течение 1 часа – 3Н-Бент-1 (кривая 3). Для этих носителей, которые характеризуются сложной структурой, формирование активных купрум-палладиевых комплексов происходит в одной и той же области значений QTP, то есть на этих носителях осуществляются одинаковые реакции комплексообразования и формируются активные комплексы одинакового состава. Следует отметить, что кривая 1 получена при содержании Pd(II) и Cu(II) в два раза больше, чем для кривых 2 и 3.

Изложенный подход, с нашей точки зрения, является рациональным и, благодаря ему, возможно прогнозирование изменения каталитической активности нанесенных на различные носители палладий-медных комплексов.

2. СРАВНЕНИЕ АКТИВНОСТИ КОММЕРЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Несмотря на то, что за последние годы появилось большое число научных публикаций в области разработки КНО-СО, анализ которых представлен в наших работах [29-31], на рынок продвинуты лишь немногие катализаторы и СИЗОД [32-34].

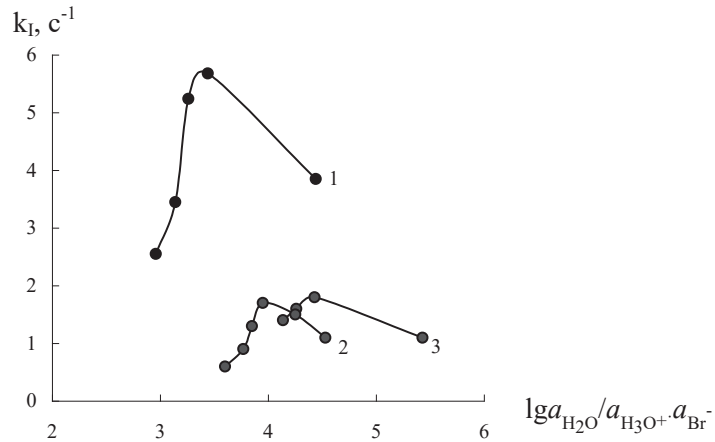


Рис.1. Влияние $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-}$ на константу окисления CO в стационарном режиме (k_p) в присутствии катализаторов $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{\text{S}}$
 $\bar{\text{S}}$: 1 – 3Н-Кл-0,5; 2 – 3Н-БТ(1)*-6; 3 - 3Н-Бент(Д)-1

Fig.1. Dependences of a rate constant, k_p , for the reaction of CO oxidation in a steady-state mode over $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{\text{S}}$ catalysts on $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-}$:
 1 – 3Н-CLI-0.5; 2 – 3Н-БТ(1)*-6; 3 – 3Н-Бент(D)-1

Следует отметить, что до настоящего времени для снаряжения универсальных противогазовых коробок (канистры, патроны (картриджи)) преимущественно используются катализаторы типа гопкалита, основными компонентами которых являются оксиды марганца(IV) и меди(II) в определенных пропорциях. Существенными недостатками гопкалитовых катализаторов являются низкая активность в условиях повышенной влажности газовой смеси (ГВС), отравляемость парами воды, серосодержащими и другими газами. Авторы [32] протестировали два коммерческих образца гопкалита, а именно, Carulite 300 (Carus Chemical Corporation, China) и также Dräger CAT. Испытания проводили при варьировании C_{CO} от 125 до 1000 ppm (156-1250 мг/м³) при разном эффективном времени контакта ($\tau_{\text{эф}}$) ГВС с катализатором. Показано, что при каждой концентрации CO с увеличением $\tau_{\text{эф}}$ от 0,046 с до 0,524 с степень конверсии CO возрастает от 15 до 98 %. Однако такие характеристики процесса поддерживаются в течение всего 15-20 минут при условии нулевой влажности ГВС. Принимаемые меры по совершенствованию гопкалитовых катализаторов путем введения добавок, изменения соотношения марганца и меди, нанесения на оксидные носители к существенному улучшению их защитных свойств не привели [1]. В этой связи в противогазовых устройствах всегда предусмотрено применение адсорбентов для поглощения паров воды и других каталитических ядов, что обуславливает сравнительно большую массу противогазового устройства. В зависимости от условий эксплуатации она может быть 1,220 кг (2,69 pounds) (MSA10051287 Millennium

Riot Control Gas Mask, Medium, Clear), 0,6 кг (PARAT® 5500 Air purifying escape unit (fire escape hood)) и т.п.

Несмотря на указанные недостатки, повышенный спрос на использование гоп-калита обусловлен его сравнительно низкой стоимостью – цены на мировом рынке в зависимости от производителей колеблются в пределах 5-15 дол. США за 1 кг, цена сорбента паров воды – не более 5 дол. США за 1 кг.

Утяжеленные таким образом противогазовые устройства не в полной мере отвечают эргономическим требованиям к фильтрующим СИЗОД (например, ДСТУ ГОСТ 14.4.041:2006). В этой связи исследования последних лет были направлены на разработку нового поколения каталитических композиций с хорошо воспроизводимыми свойствами и технологии их получения; совершенствование состава и способа получения известного более 50 лет гетерогенизированного катализатора окисления СО Ваккер-типа; новые конструкторские решения СИЗОД промышленного и бытового назначения, а также самоспасателей на случай пожара или других чрезвычайных ситуаций.

Коммерческими катализаторами нового поколения являются катализаторы с высоким содержанием платины или палладия Pt(Pd)/SnO₂, которые не отравляются парами воды. По данным [32], катализатор STC при $\tau = 0,08$ с и $C_{CO} = 125$ ppm (156 мг/м³) обеспечивает 100 %-ное превращение монооксида углерода, а при $C_{CO} = 1000$ ppm – только 50 %. С увеличением эффективного времени контакта до 0,156 с в последнем случае степень превращения СО составляет 80 %. Этот катализатор использовался для снаряжения переносных малогабаритных установок моделей PRO50BMST (компания Modern Safety Techniques (MST, США)), обеспечивающих подачу очищенного от СО воздуха нескольким потребителям.

Большой интерес представляют золотосодержащие катализаторы, например, NOVAX-Nanoqold, AUROLite™ (1 % Au/TiO₂), NanAuCat™ (0,57 % Au/TiO₂/AU), производимые американскими компаниями Strem chemicals и 3M, соответственно. Катализаторы Nanogold Cat, разработанные научно-исследовательским комплексом Mintek (ЮАР) [33, 34], демонстрируют высокую активность при RH = 95 % и $\tau_{эф} = 0,04$ с. Использование золотосодержащих катализаторов дает возможность значительно уменьшить массу катализатора, а следовательно, и размеры патрона. По данным [34] наибольшую степень превращения СО в режиме, близком к стационарному, демонстрирует «NanAuCat».

Катализаторы окисления СО Ваккер-типа содержат в своем составе соли палладия(II) и меди(II), нанесенные на различные носители (Al₂O₃, SiO₂, AU, цеолиты, бентониты, палыгорскит и др.) [1, 31]. Активность этих катализаторов регулируется путем изменения прекурсоров палладия и меди, добавок других солей, природы носителя и способа получения катализатора. Несмотря на большое число катализаторов Ваккер-типа, как коммерческий для снаряжения переносных малогабаритных установок компанией MST (США) рекомендован только LT-CAT, который представляет собой композицию PdCl₂-CuCl₂(NiCl₂)/Al₂O₃ [32]. Катализатор LT-CAT характеризуется полифункциональностью и обеспечивает очистку воздуха не только от СО, но и от O₃, H₂S, SO₂, NO₂. К сожалению, в цитируемой работе катализатор LT-CAT испытан только при $C_{CO} = 10$ ppm и, по срав-

нению с другими катализаторами, он обладает наименьшей активностью: LT-CAT < Carulite Dräger < STC < NOVAX.

Из патентных источников [35, 36] следует, что катализатор, представляющий собой соль Pd(II), галогениды Ni(II), Cu(II) и сульфат меди(II), нанесенные на Al_2O_3 , при $C_{CO} = 130 \text{ мг/м}^3$ и времени контакта 0,10-0,43 с обеспечивает степень превращения CO 54-93 %. Другой катализатор [37, 39], содержащий 0,8 % PdCl₂ (в пересчете на палладий), 10 % CuCl₂ и носитель Al_2O_3 (остальное) при $C_{CO} = 6250 \text{ мг/м}^3$ и $\tau_{эф} = 1,2 \text{ с}$ и обеспечивает 100 %-ную очистку воздуха от монооксида углерода.

Нами [40] были протестированы коммерческие образцы катализаторов окисления монооксида углерода АК-62 (2,4 % Pd/ Al_2O_3 , ТУ 6-16-2578-82) (рис. 2) и гопкалит формованный ГФГ (60 % MnO₂ и 40 % CuO, ТУ 6-16-2432-80) (рис. 3), производимые Электростальским химико-механическим заводом (РФ). На рис. 2 показана кинетика окисления CO кислородом в присутствии катализатора АК-62 при массе образцов 2, 4 и 7 г. Следует отметить, что концентрация CO на выходе из реактора (C_{CO}^k) нарастает во времени с достижением стационарного режима. При массе катализатора 7 г в течение 60 минут монооксид углерода на выходе из реактора не обнаруживается. Несмотря на повышенную влажность ГВС (RH = 70 %) катализатор в течение длительного времени (испытывали 6 часов) обеспечивает постоянную степень превращения CO.

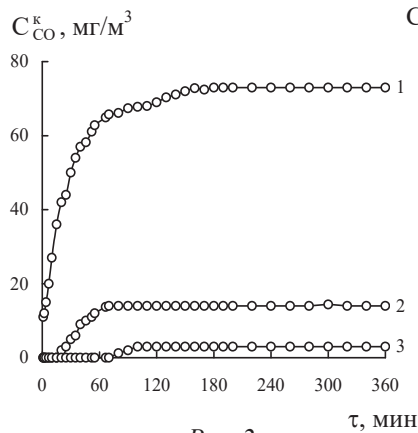


Рис. 2

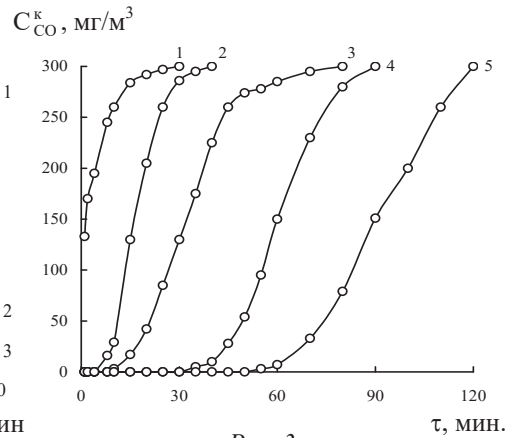


Рис. 3

Изменение C_{CO}^k во времени при окислении монооксида углерода кислородом при разной массе образцов катализатора Pd/ Al_2O_3 (АК-62) (m_k), г: 1 – 2; 2 – 4; 3 – 7 (рис. 2) и гопкалита марки ГФГ (m_k), г: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 – 25 (рис. 3)

$C_{CO}^H = 300 \text{ мг/м}^3$; RH = 70 %; w = 1 л/мин; U = 4,4 см/с; $d_3 = 1-2 \text{ мм}$; t = 25 °С

C_{CO}^f time dependences for the carbon monoxide oxidation with oxygen at different weights of Pd/ Al_2O_3 catalyst samples, g: 1 – 2, 2 – 4, 3 – 7 (Fig. 2) and GFG Hopcalite samples (m_k), g: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 – 25 (Fig. 3)

$C_{CO}^in = 300 \text{ мг/м}^3$; RH = 70 %; w = 1 L/min; U = 4.4 cm/s; $d_g = 1-2 \text{ мм}$; t = 25 °С

В отличие от АК-62, гопкалитовый катализатор не обеспечивает стационарного окисления СО: концентрация его на выходе быстро нарастает и через некоторое время становится равной начальной (рис. 3). С увеличением массы катализатора появляются непродолжительные участки, на которых $C_{CO}^K = 0$, а время защитного действия ($\tau_{\text{ПДК}}$) увеличивается от 10 до 70 минут.

Исследованию кинетики окисления СО кислородом в присутствии катализаторов $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$, где \bar{S} – исходные и модифицированные разными способами природные материалы (клиноптилолит (Кл), морденит (Морд), бентонит (Бент), трепел (Тр), базальтовый туф (БТ)), посвящены наши работы за последние 10-15 лет [3-8, 26-31]. Здесь мы хотели на нескольких примерах продемонстрировать специфическое влияние на активность катализатора изменения его анионного состава (рис. 4) и катионной добавки (рис. 5). Видно, что Cl^- и I^- -ионы подавляют активность палладий-медного катализатора, а с увеличением концентрации бромид-ионов скорость реакции в стационарном режиме ($W_{\text{ст}}$) проходит через максимум при $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г (рис. 5). Влияние галогенид-ионов в составе катализатора на скорость окисления СО подробно проанализировано в наших работах и объясняется формированием разных по составу [26-28] комплексов палладия.

Катионы металлов $M(NO_3)_x$ ($M = K^+, Na^+, Ba^{2+}$) в составе катализатора влияют не только на $W_{\text{ст}}$ (скорость уменьшается с увеличением $C_{M(NO_3)_x}$), но и на кинетику реакции – при $C_{Ba(NO_3)_2} = 3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г стационарный режим не устанавливается.

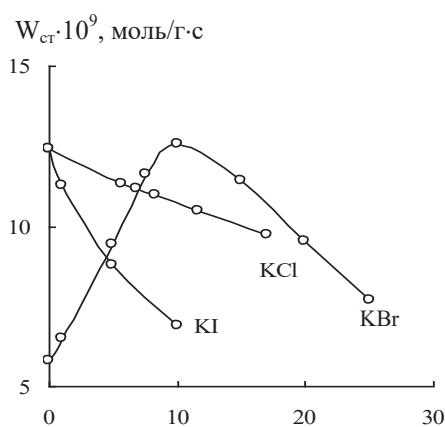


Рис. 4 $C_{KHal} \cdot 10^5$, моль/г

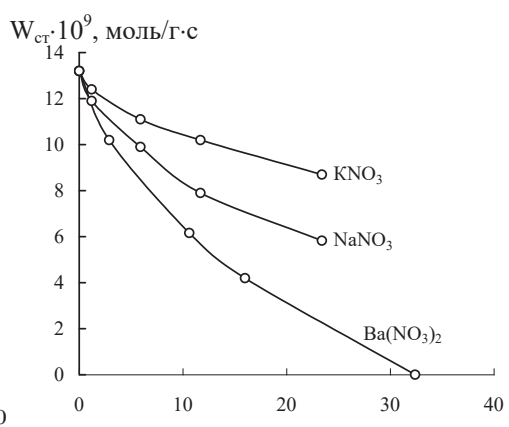


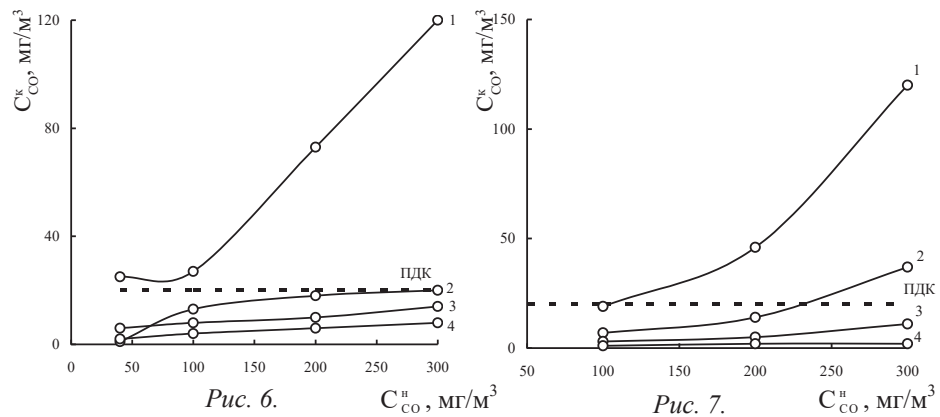
Рис. 5 $C \cdot 10^5$, моль/г

- (\bar{S} – трепел Коноплянского месторождения, промытый горячей водой) (рис. 4) и катионного состава катализатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$
 (\bar{S} – модифицированный 3М HNO_3 в течение 6 часов базальтовый туф Польцкого месторождения) (рис. 5) на скорость окисления СО в стационарном режиме

Dependences of a reaction rate for the CO oxidation in a steady-state mode on an anion composition of $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KHal/\bar{S}$ catalysts (\bar{S} is tripoli from Konoplianskii deposit washed with hot water) (Fig. 4) and on a cation composition of $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$ catalysts (\bar{S} is basalt tuff from Polyskii deposit modified with 3M HNO_3 for 6 h) (Fig. 5)

Эффект катионов может быть связан с вытеснение меди(II) с активных центров носителя, что согласуется с данными о конкурентной адсорбции катионов [41, 42].

На опытном производстве Физико-химического института защиты окружающей среды и человека (ФХИЗОСич) (Одесса, Украина) совместно с ОНУ имени И.И. Мечникова изготовлены опытные партии катализаторов КНО-СО/МТ (МТ – модифицированный трепел Коноплянского месторождения) [43] и КНО-СО/М-Кл (М-Кл – модифицированный клиноптилолит Сокирницкого месторождения (Украина) [44]. Образцы этих катализаторов тестировали при RH = 70 %, t = 20 °C и разных начальных концентрациях в ГВС (C_{CO}^H) и эффективном времени контакта ГВС с катализатором ($\tau_{эф}$). Результаты тестирования КНО-СО/МТ (рис. 6) и КНО-СО/М-Кл (рис. 7) показали, что в области C_{CO}^H от 40 до 300 мг/м³ очистка воздуха от СО до ПДК осуществляется при условии, что $\tau_{эф} \geq 0,3$ с.



Зависимость C_{CO}^k в стационарном режиме от C_{CO}^H при разном эффективном времени контакта ГВС с катализаторами КНО-СО/МТ (рис. 6):

$\tau_{эф}$, с: 0,13 (1); 0,29 (2); 0,46 (3); 0,61(4) и КНО-СО/М-Кл (рис. 7):

$\tau_{эф}$, с: 0,19 (1); 0,39 (2); 0,55 (3); 0,71(4).

Steady-state mode C_{CO}^f dependences on C_{CO}^in at different values of the residence time for KNO-CO/MT catalyst (Fig. 6), s: 0.13 (1), 0.29 (2), 0.46 (3), 0.61 (4) and KNO-CO/M-CLI catalyst (Fig. 7): s: 0.9 (1), 0.39 (2), 0.55 (3), 0.71 (4).

3. СРЕДСТВА ЗАЩИТЫ ОРГАНОВ ДЫХАНИЯ ОТ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Главным элементом защитного устройства является картридж (патрон, канистра), который преимущественно имеет плоскоцилиндрическую форму. Размеры и масса патрона зависят от применяемого катализатора, а также назначения патрона: i) использование в устройствах для эвакуации человека из опасной загрязненной монооксидом углерода зоны; ii) использование в универсальных СИЗОД от газов химического происхождения, в том числе СО (С), биологических факторов, в том числе вирусов (В), радиологической (R) и ядерной (N) опасности, т.е. применения в СBRN-картриджах (международная классификация).

Разработкой и производством СИЗОД различного функционального назначения занимается более 25 крупных компаний мира, однако только некоторые выпускают СИЗОД и другие устройства от СО. К ним относятся: 3M Company – Occupational Health and Environmental Safety Division (<http://www.mmm.com/occsafety>); North Safety Products (North) (<http://www.northsafety.com>); Moldex-Metric, Inc. (<http://www.moldex.com>); Allegro Industries (<http://www.allegrosafety.com>); Mine Safety Appliances Company (MSA) (<http://www.msanet>) и Modern Safety Techniques (MST) (sales@westernsafety.com). Среди европейских фирм выделяется Draeger Safety, Inc (<http://www.draeger.net>), а также китайские компании (Xi'an Personal Protective Equipment Co, Ltd; Hongyi Suzhou Technology Co, Ltd; Carus corporation и другие). Существуют разнообразные конструктивные решения (сочетания картриджей с другими элементами СИЗОД), анализ которых не является целью настоящей работы. Здесь представлены примеры СИЗОД, которые разработаны ФХИЗОС и в которых применяются катализаторы КНО-СО/М-Кл (рис. 9) и КНО-СО/МТ (рис. 10).



Рис. 8.

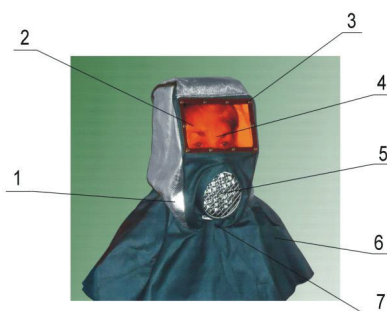


Рис. 9.

Внешний вид газопылезащитной полумаски «Платан» (ТУ У 28.2-01530125-0,38:2015) (рис. 9) и самоспасателя термозащитного термокомпенсирующего «Супровідник» ФХИЗОС_иЧ МОН Украины и НАН Украины (рис. 10):

1 – огнестойкий шлем; 2 – иллюминатор; 3 – подшлемник с термокомпенсатором и резиновой полумаской 4; 5 – фильтрующе-сорбирующий элемент (катализатор КНО-СО/МТ); 6 – пелерина; 7 – шейный obturator

Designs of a «Platan» half face mask for gas and dust protection (TU U 28.2-01530125-0,38:2015) (Fig. 8) and a «Suprovidnyk» thermo-protective and thermo-compensating self-rescuer (Fig. 9) developed and manufactured by PCIEHP (Odessa, Ukraine)

1 – a fireproof helmet, 2 – an illuminator, 3 – a cap comforter with a thermo-compensator and a ribbon half-mask, 4 and 5 – filters containing sorbents and KNO-CO/MT catalyst, 6 – a pelerine, 7 – a neck obturator.

Для предотвращения отравления катализаторов КНО-СО/М-Кл и КНО-СО/МТ в патронах реализуется предварительная трехступенчатая очистка воздуха от аэродисперсных частиц (противопылевой фильтр), аммиака (Экофил 1), кислых газов и паров воды (Экофил 2) [45]. В табл. 1 представлены сравнительные данные о массе или объеме катализатора и ориентировочной стоимости некоторых защитных устройств.

Таблица 1

Сведения о массе (объеме) катализатора и картриджа
для некоторых СИЗОД от монооксида углерода

Table 1

Information about the mass (volume) of the catalyst and cartridge
for some PRPE from carbon monoxide

Производитель СИЗОД	Катализатор	Масса кат-ра, г	Объем кат-ра, см ³	Стоимость СИЗОД, Долл. США
Parat 5500 Parat 7520 Parat 7530 (Dräger, Германия)	Гопкалит Гопкалит Гопкалит	173 - -	205 205 205	170
Sundstrom® (SR77®) (Швеция)	Гопкалит АУ Молекулярные сита	84 58 40	-	170
W65 Self-Rescuer Respiration (MSA, США)	Гопкалит	-	-	412
3M-6000 (3M Corporation, США)	3M Nanogold catalyst (0,57 % Au/TiO ₂ /АУ)	27,5	125	169
Duram Mask (Австрия)	-	-	-	255 АУ дол.
EvacuLife (Австралия)	-	-	-	Картридж-42 СИЗОД-245
CBRN-Filter BK450A1B2E2K1HgNOCO (Украина)	Гопкалит	-	-	90
Gas Mask Canister N5 (general tape) ST-LD-65 (Xi'an Personal Protective Equipment Co, Ltd, Китай)	Гопкалит	-	-	39
Fire Escape Mask TZL630 Model (Hongyi Suzhou Technology Co, Ltd, Китай)	Гопкалит	-	-	-
Газопылезащитная маска «Плаган» (ФХИЗОСич, Украина)	КНО-СО/М-Кл	50	21	100
Самоспасатель «Супровідник» (ФХИЗОСич, Украина)	КНО-СО/МТ	97	115	200

Таким образом, видно, что ведущие производители для снаряжения СИЗОД используют преимущественно гопкалит, что обуславливает большой вес патронов и утяжеление всего устройства. В этом плане разработанные нами средства защиты «Платан» для промышленных целей и «Супровідник» для применения в чрезвычайных ситуациях имеют преимущества. Масса катализатора в них составляют 50 и 97 г, соответственно, и они обеспечивают высокую степень защиты от СО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на некоторый прогресс в разработке катализаторов низкотемпературного окисления СО, в серийно выпускаемых СИЗОД в качестве катализатора преимущественно используется гопкалит. Перспективными могут быть золотосодержащий катализатор 3М Nanogold catalyst (США) и Pd(II)-Cu(II)-катализаторы, нанесенные на модифицированные природные носители трепел и клиноптилолит (Украина). Обобщены данные об условиях тестирования и параметрах активности коммерческих катализаторов, применяемых в средствах защиты органов дыхания от монооксида углерода при близких начальных концентрациях СО, а именно, в пределах 130-300 мг/м³. Мерой активности и возможности применения катализаторов в СИЗОД является обеспечение очистки воздуха от СО до концентрации ниже ПДК в воздухе рабочей зоны. Несомненно, что среди анализируемых катализаторов, наибольшую активность демонстрируют нанокатализаторы содержащие Au и Pt. При низких значениях эффективного времени контакта (0,04-0,156 с) эти катализаторы обеспечивают 100 %-ную степень конверсии СО [33]. В случае Nanoqold Cat (0,57 % Au/TiO₂AУ) при C_{CO} = 500 и 3000 ppm (625 и 3750 мг/м³) концентрация СО на выходе из реактора составляет всего 1-6 ppm (1,25-7,5 мг/м³) в течение 12 час. В присутствии NanAuCat (0,57 % Au/TiO₂ АУ) и AURO lite (1 % Au/TiO₂) степень превращения СО была низкой и составляет 48 % и 22 %, соответственно.

По активности катализатор АК-62 (Россия) существенно уступает серии золотосодержащих катализаторов, но приближается к катализатору STC (Pt/SnO₂). Все гопкалитовые катализаторы, независимо от производителя, малоактивны и имеют одинаковые недостатки.

Катализаторы Ваккер-типа характеризуются примерно одинаковыми параметрами, но лучшие характеристики демонстрирует КНО-СО/МТ. Он, в отличие от других катализаторов этой серии, даже при $\tau_{эф} = 0,29$ и $C_{CO}^H = 300$ мг/м³ обеспечивает очистку воздуха от СО до ПДК. Для любого катализатора требуется минимизация параметра $\tau_{эф}$, который определяет массу катализатора и габариты противогазового фильтра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
2. Ракитская Т.Л., Паина В.Я., Эннан А.А. Состав и каталитическая активность гидрособромидных комплексов палладия(II) в реакциях окисления монооксида углерода // Координац. химия. – 1987. – Т.13, № 10. – С.1393-1397.

3. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Киосе Т.А., Раскола Л.А. Механизмы формирования на пористых носителях комплексов d-металлов и их каталитическая активность в редокс-реакциях // Вісник ОНУ. Хімія. – 2015. – Т. 20, № 2(54). – С.27-48. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2\(54\).50626](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2(54).50626)
4. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Voloschuk A.G., Oleksenko L.P., Volkova V.Y., Reznik L.I. Effect exerted by acid modification of basalt tuff on catalytic activity of fixed acido complexes of palladium(II) and copper(II) in the reaction of carbon(II) oxide oxidation with air oxygen // Russ. J. Appl. Chem. – 2009. – Vol. 82, N 2. – P. 210-214. <https://doi.org/10.1134/s1070427209020074>
5. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Golubchik K.O., Oleksenko L.P. and Gerasiova V.G. The Influence of Conditions of Acid-Thermal Modification of Clinoptilolite on Catalytic Properties of Palladium-Copper Complexes Anchored on it in the Reaction of Carbon Monoxide Oxidation // Russ. J. Phys. Chem. – 2016. – Vol. 90, N 6. – P. 1128–1135. <https://doi.org/10.1134/s0036024416060182>
6. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Ennan A.A., Volkova V.Y. Acid-modified clinoptilolite as a support for palladium-copper complexes catalyzing carbon monoxide oxidation with air oxygen // Chem. Central J. – 2017. – Vol. 11, N 1. – P. 1-10. <https://doi.org/10.1186/s13065-017-0256-6>
7. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Y., Gryshchouk G.V. and V.Y. Volkova Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation // Solid State Phenom. – 2013. – Vol. 200. – P. 299-304. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.200.299>
8. Rakitskaya T.L., Dzhyga G.M., Kiose T.A., Oleksenko L.P., Volkova V. Y. Pd(II), Cu(II) and pillared clay based nanocatalysts for low-temperature CO oxidation // SN Appl. Sci. – Vol. 1(4). – P. 291. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0314-x>
9. Park E.D. and Lee J.S. Effects of Copper Phase on CO Oxidation over Supported Wacker-Type Catalysts // J. Catal. – 1998. – Vol. 180. – P. 123–131. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2263>
10. Titov D.N., Ustyugov A.V., Tkachenko O.P. et al. State of active components on the surface of the PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃ catalyst for the low-temperature oxidation of carbon monoxide // Kinet. Catal. – 2012. – Vol. 53, N 2. – P. 272-284. <https://doi.org/10.1134/S0023158412020140>
11. Du X., Li H., Yu J., Xiao X., Shi, Z., et al. Realization of high effective Pd-Cu-Cl_x/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation by pre-synthesizing the active copper phase of Cu₂Cl(OH)₃ // Catal. Sci. Technol. – 2015. – Vol. 5, N 8. – P. 3970–3979. <https://doi.org/10.1039/c5cy00545k>
12. Shen C., Li H., Yu J., Wu G., Mao D. and Lu G. A First-Principles DFT Study on the Active Sites of Pd-Cu-Cl_x/Al₂O₃ Catalyst for Low-Temperature CO Oxidation // Chem. Cat. Chem. – 2013. – Vol. 5, N 10. – P. 2813–2817. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300356>
13. Bruk L., Titov D., Ustyugov A. et al. The Mechanism of Low-Temperature Oxidation of Carbon Monoxide by Oxygen over the PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃ // Nanocatalyst. Nanomaterials. – 2018. – Vol. 8, N 4. – P. 217. <https://doi.org/10.3390/nano8040217>
14. Park E.D., Choi S.H. and Lee J.S. Active States of Pd and Cu in Carbon-Supported Wacker-Type Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation. // J. Phys. Chem. B. – 2000. – Vol. 104, N 23. – P. 5586–5594. <https://doi.org/10.1021/jp000583z>
15. Radkevich V.Z., Wilson K., Khaminets S.G. and Sen'ko T.L. Effect of preparation conditions on the formation of the active phase of carbon fiber catalytic systems for the low-temperature oxidation of carbon monoxide // Kinet. Catal. – 2014. – Vol. 55, N 2. – P. 252-267. <https://doi.org/10.1134/s0023158414020086>
16. Zhou F., Du X., Yu J. et al. Highly water-resistant carbon nanotube supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts for low temperature CO oxidation // RSC Adv. – 2016. – Vol. 6, N 71. – P. 66553-66563. <https://doi.org/10.1039/c6ra15205h>
17. Koh D.J., Song J.H., Ham S.W., Nam I.S. et al. Low temperature oxidation of CO over supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts // Korean J. Chem. Eng. – 1997. – Vol. 14, N 6. – P. 486–490. <https://doi.org/10.1007/BF02706597>
18. Kim K.D., Nam I.S., Chung J.S. et al Supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts for carbon monoxide oxidation 1. Effects of catalyst composition and reaction conditions // Appl. Catal. B: Env. – 1994. – Vol. 5, N 1-2. – P. 103-115. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(94\)00029-8](https://doi.org/10.1016/0926-3373(94)00029-8)
19. Котарева И.А., Ошанина И.В., Кузьмичева Г.М. и др. Выбор носителя для приготовления катализатора низкотемпературного окисления монооксида углерода // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. 2, № 4. – С. 72-77.
20. Park E.D. and Lee J.S. Effect of Surface Treatment of the Support on CO Oxidation over Carbon-Supported Wacker-Type Catalysts // J. Catal. – 2000. – Vol. 193, N 1. – P. 5-15. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2879>
21. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O., Volkova G.V., Gryshhouk V.Y. Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen // Chem. Met. Alloys. – 2011. – Vol. 4, N 3-4. – P. 213-218.

22. *Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Киосе Т.А., Захария А.Н., Китайская В.В.* Адсорбция ионов 3d-металлов природным и кислотно-модифицированным клиноптилолитом // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2010. – Т. 15, № 2-3. – С. 85-91. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2010.3.43826>
23. *Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.A., Gryshchouk G.V., Dzhiga A.M.* Catalytic activity of Pd(II) and Cu(II) complexes anchored with natural and pre-modified bentonite on the oxidation of carbon monoxide // *Chem. Met. Alloys.* – 2015. – Vol. 8, N 1-2. – P. 32-38.
24. *Rakitskaya T. L., Vasylechko V. O., Kiose T. O., Dzhiga G. M., Gryshchouk G. V., Volkova V. Y.* Some features of Pd(II) and Cu(II) adsorption on bentonites. // *Adsorpt. Sci. Technol.* – 2017. – Vol. 35, N 5-6. – P. 482-489.
25. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Голубчик К.О., Кара А.Л.* Адсорбционно-десорбционные свойства природного и модифицированного трепела относительно Cu(II) и Pd(II) – компонентов катализаторов окисления монооксида углерода // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2017. – Т. 22, № 4(64). – С. 80-93. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115930](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115930)
26. *Киосе Т.О.* Хімічно-модифіковані базальтові туфи. Отримання, властивості та використання // *Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01.* Одеса, 2011. 185 с.
27. *Джиги Г.М.* Модифіковані сполуками Pd(II) та Cu(II) бентоніти в реакціях окиснення монооксиду карбону, діоксиду сульфуру та розкладання озону. *Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01.* Одеса, 2018. – 226 с.
28. *Голубчик Х.О.* Модифіковані природні кліноптилоліт і трепели. Отримання, властивості та використання. *Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01.* Одеса, 2019. – 255 с.
29. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Эннан А.А., Волкова В.Я., Джига А.М., Голубчик К.О.* Состояние и перспективы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода респираторного назначения I. металлические катализаторы // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2013. – Т. 18, № 2(46). – С. 5-15.
30. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Эннан А.А., Волкова В.Я.* Состояние и перспективы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода респираторного назначения II. Оксидные и оксидно-металлические катализаторы // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2013. – Т. 18, № 3(47). – С. 5-10.
31. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Эннан А.А., Джига А.М., Волкова В.Я., Голубчик К.О.* Состояние и перспективы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода респираторного назначения III. Нанесенные металлокомплексные катализаторы // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2013. – Т. 18, № 4(48). – С. 5-12.
32. *Luna B., Winchester J., Grose J., Mulloth L., Perry J.* Evaluation of Commercial Off-the-Shelf Sorbents & Catalysts for Control of Ammonia and Carbon Monoxide // *40th Int. Conf. Env. Syst.* – 2010. – P. 6062. <https://doi.org/10.2514/6.2010-6062>
33. *Croll L., Billingsley B., Brey L., Fansler D., Martinson P.* Design and Evaluation of Escape and CBRN Respirator Cartridges Using Nano Gold Carbon Monoxide Oxidation Catalysts // *10th Intern. Symp. on Protection against Chem. and Biol. Warfare Agents, Stockholm.* – 2010. – Т. 8. – №. 11.
34. *Punde S.S., Tatarchuk B.J.* CO removal at ambient conditions: Catalyst screening and impact of operating conditions // *Sep. Purif. Technol.* – 2017. – Vol. 183. – P. 43-53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.007>
35. *Заявка 2141355* Великобритания, 1984. Palladium oxidation catalyst / V.F. Zackay, D.R. Rowe; Teledyne Ind., Inc. – N 2141355. Заяв. 15.06.1983; Опубл. 4.06.1985.
36. *Патент 4521530* США, 1985. Catalyst of palladium, copper and nickel on a substrate / V.F. Zackay, D.R. Rowe; Teledyne Ind., Inc., Teledyne Water Pik. – № US06/504. Заяв. 15.06.1983; Опубл. 4.06.1985.
37. *Патент 4158643* США, 1979. Catalytic carbon for oxidation of carbon monoxide in the presence of sulphur dioxide / R.K. Sinha; Calgon Corp. – № US05/832. Заяв. 09.07.1977; Опубл. 19.06.1979.
38. *Заявка 1498571* Великобритания, МКИ В 01 J 33/00, В 01 D 53/34. Preparation of active-carbon-supported catalysts / Sinha R.K.; applicant and patentholder Calgon Corp. – № 9344/74; Заявл. 09.03.1977; Опубл. 18.01.78.
39. *Заявка 1498572* Великобритания, МКИ В01 J 37/12, В01 D 53/34. Preparation of active carbon-supported oxidation catalysts / Sinha R.K.; applicant and patentholder Calgon Corp. – № 6262/77; Заявл. 09.03.1976; Опубл. 18.01.1978.
40. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я.* Металлические, оксидные и металлокомплексные катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2004. – Т. 9, № 6-9. – С. 33-45.
41. *Armbruster T.* Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2001. – Vol. 135. – P. 13-27. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)81183-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)81183-6)

42. Langella A., Pansini M., Cappelletti P., De Gennaro B., de Gennaro M., Colella C. NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} exchange for Na^+ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2000. – Vol. 37, № 3. – P. 337-343. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00276-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00276-0)
43. Пат. 76148 Україна, МПК В 01 J 23/44. Спосіб виготовлення каталізатора для очистки повітря від оксиду вуглецю / Т.Л. Ракитська, Т.О. Кіосе, А.А. Еннан, В.Я. Волкова. – № u201206893. Заявл. 05.06.2012; Опубл. 25.12.2012, Бюл. № 25.
44. Пат. 104865 Україна, МПК В 01 J 23/44 В 01 J 23/72. Спосіб виготовлення каталізатора для низькотемпературної очистки повітря від оксиду вуглецю / Т.Л. Ракитська, Т.О. Кіосе, А.А. Еннан, К.О. Голубчик. – № u201507575. Заявл. 29.07.2015; Опубл. 25.02.2016, Бюл. № 4.
45. Еннан А.А.-А., Абрамова Н.М., Хома Р.Є. Каталог засобів захисту індивідуального захисту / ФХІЗНСІЛ МОН і НАН України. – Одеса, 2017. – 52 с.

Стаття надійшла до редакції 11.10.2020

Т. Л. Ракитська^{1,2}, Т. О. Кіосе^{1,2}, А. А. Еннан²

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної екології, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна, E-mail: tlr@onu.edu.ua

²Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082, Україна.

КОНЦЕПТУАЛЬНІ ОСНОВИ РОЗРОБКИ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ КИСНЕМ ПОВІТРЯ

Проаналізовані актуальні питання сучасного етапу розробки і застосування в засобах індивідуального захисту органів дихання каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду карбону. Розглянуті деякі підходи цілеспрямованого регулювання активності каталізаторів Вакер-типу, що містять сол паладію(II), купруму(II) і носії різного походження, а також перспективи використання таких каталізаторів в обладнанні для захисту навколишнього середовища. Незважаючи на прогрес у розробці каталізаторів низькотемпературного окиснення CO, у ЗІЗОД, що серійно випускаються, як каталізатор переважно використовується гопкаліт. Перспективними можуть бути золотовмісний каталізатор 3М Nanogold catalyst (США) і Pd(II)-Cu(II)-каталізатори, нанесені на модифіковані природні носії трепел і кліноптилоліт (Україна).

Ключові слова: монооксид карбону, низькотемпературне окиснення киснем повітря, каталізатори, засоби індивідуального захисту органів дихання.

T. L. Rakitskaya^{1,2}, T. O. Kiose^{1,2}, A. A. Ennan²

¹I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology, 2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082. E-mail: tlr@onu.edu.ua

²Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection, 3, Preobrazhenskaya St., Odessa, 65082, Ukraine

CONCEPTUAL APPROACHES TO THE DEVELOPMENT OF CATALYSTS FOR LOW-TEMPERATURE CARBON MONOXIDE OXIDATION WITH AIR OXYGEN

Actual questions concerning the modern stage of development of catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation and their application in the personal respiratory protective equipment (PRPE) have been analyzed. Some approaches contributing to purposeful

control of activity of Wacker type catalysts consisting of both palladium(II) and copper(II) salts and sorbents of different origin as well as their possible use in several environment protection devices have been considered. Despite some progress in the development of new catalysts for low-temperature CO oxidation, Hopcalite catalysts characterized by well-known disadvantages are as usual used in the series-produced PRPE. In our opinion, Au containing nanocatalysts and Pd(II)-Cu(II) catalysts based on modified natural sorbents such as tripoli and clinoptilolite (Ukraine) are more perspective for this purpose. Available data concerning test conditions and activity parameters for some commercial catalysts at comparable CO inlet concentrations commonly used in PRPE, i.e. 130-300 mg/m³, were summarized. For comparison of their activity and evaluation of their applicability in PRPE, their air purifying ability (down to MPC_{CO} in the air of work area) was used. It can be seen that the Au containing Nanoqold Cat (0.57 % Au/TiO₂/AC) nanocatalyst demonstrates the highest activity providing the almost complete air purifying from CO: at CO inlet concentration of 625 mg/m³ and the residence time value of 0.04 s, the outlet concentrations are 1.25-7.5 mg/m³ for 12 h. For NanAuCat (0.57 % Au/TiO₂/AC) and AUROLite (1 % Au/TiO₂), CO conversion values were equal to 48 % and 22 %, respectively, however, in this case the residence time value was lower by an order of magnitude. STC catalyst (Pt/SnO₂) and AK-62 (2.4 % Pd/Al₂O₃) catalyst are less active than the above mentioned Au containing catalysts. The Wacker type catalysts are characterized by similar parameters however KNO-CO/MT is somewhat better showing the air purification down to MPC even at the residence time of 0.29 s. The residence time is a parameter determining the catalyst weight necessary to achieve a required CO conversion and dimensions of an applicable gas mask filter. Hopcalite catalysts used in the PRPE produced by the main companies over the world are the cause of large dimensions and weights of PRPE cartridges and canisters. Thus, low values of catalyst weights in "Platan" and "Suprovidnyk" devices, i.e. 50 g and 97 g, respectively, and high levels of protection from CO are their great advantages.

Keywords: carbon monoxide, low-temperature oxidation with air oxygen, catalysts, personal respiratory protective equipment.

REFERENCES

1. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.I. *Nizkotemperaturnaia kataliticheskaia ochistka vozdukhia ot monoooksida ugleroda*. Odessa: Ekologiya, 2005, p. 191. (in Russian)
2. Rakitskaya T.L., Paina V.J., Jennan A.A. *Sostav i kataliticheskaja aktivnost' gidrosobromidnykh kompleksov palladija(II) v reakcijah oksigenija monoooksida ugleroda*. Koordinac. himija, 1987, vol. 13, no 10, pp.1393-1397. (in Russian)
3. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Kiose T.A., Raskola L.A. *Mekhanizmy formirovaniia na poristyykh nositeliakh kompleksov d metallov i ikh kataliticheskaia aktivnost v redoks-reaktciakh*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2015, vol. 20, no 2(54), pp. 27-48. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2\(54\).50626](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2(54).50626) (in Russian)
4. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Voloschuk A.G., Oleksenko L.P., Volkova V.Y., Reznik L.I. *Effect exerted by acid modification of basalt tuff on catalytic activity of fixed acido complexes of palladium(II) and copper(II) in the reaction of carbon(II) oxide oxidation with air oxygen*. Russ. J. Appl. Chem., 2009, vol. 82, no 2, pp. 210-214. <https://doi.org/10.1134/s1070427209020074>
5. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Golubchik K.O., Oleksenko L.P. and Gerasiova V.G. *The Influence of Conditions of Acid-Thermal Modification of Clinoptilolite on Catalytic Properties of Palladium-Copper Complexes Anchored on it in the Reaction of Carbon Monoxide Oxidation*. Russ. J. Phys. Chem., 2016, vol. 90, no 6, pp. 1128–1135. <https://doi.org/10.1134/s0036024416060182>
6. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Ennan A.A., Volkova V.Y. *Acid-modified clinoptilolite as a support for palladium-copper complexes catalyzing carbon monoxide oxidation with air oxygen*. Chem. Central J., 2017, vol. 11, no 1. pp. 1-10. <https://doi.org/10.1186/s13065-017-0256-6>
7. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S. , Vasylechko V.O. , Demchenko P.Y., Gryschouk G.V. and V.Y. Volkova *Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation*. Solid State Phenom., 2013, vol. 200. pp. 299-304. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.200.299>

8. Rakitskaya T.L., Dzhyga G.M., Kiose T.A., Oleksenko L.P., Volkova V. Y. *Pd(II), Cu(II) and pillared clay based nanocatalysts for low-temperature CO oxidation*. SN Appl. Sci., 2019, vol. 1(4), pp. 291. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0314-x>
9. Park E.D. and Lee J.S. *Effects of Copper Phase on CO Oxidation over Supported Wacker-Type Catalysts*. J. Catal., 1998, vol. 180, pp. 123–131. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2263>
10. Titov D.N., Ustyugov A.V., Tkachenko O.P. et al. *State of active components on the surface of the PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃ catalyst for the low-temperature oxidation of carbon monoxide*. Kinet. Catal., 2012, vol. 53, no. 2, pp. 272-284. <https://doi.org/10.1134/S0023158412020140>
11. Du X., Li H., Yu J., Xiao X., Shi, Z., et al. *Realization of high effective Pd-Cu-Cl_x/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation by pre-synthesizing the active copper phase of Cu₂Cl(OH)₃*. Catal. Sci. Technol., 2015, vol. 5, no. 8, pp. 3970–3979. <https://doi.org/10.1039/c5cy00545k>
12. Shen C., Li H., Yu J., Wu G., Mao D. and Lu G. *A First-Principles DFT Study on the Active Sites of Pd-Cu-Cl_x/Al₂O₃ Catalyst for Low-Temperature CO Oxidation*. Chem. Cat. Chem., 2013, vol. 5, no. 10, pp. 2813–2817. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300356>
13. Bruk L., Titov D., Ustyugov A. et al. *The Mechanism of Low-Temperature Oxidation of Carbon Monoxide by Oxygen over the PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃ Nanocatalyst*. Nanomaterials, 2018, Vol. 8, no. 4, pp. 217. <https://doi.org/10.3390/nano8040217>
14. Park E.D., Choi S.H. and Lee J.S. *Active States of Pd and Cu in Carbon-Supported Wacker-Type Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation*. J. Phys. Chem. B, 2000, vol. 104, no. 23, pp. 5586–5594. <https://doi.org/10.1021/jp000583z>
15. Radkevich V.Z., Wilson K., Khaminets S.G. and Sen'ko T.L. *Effect of preparation conditions on the formation of the active phase of carbon fiber catalytic systems for the low-temperature oxidation of carbon monoxide*. Kinet. Catal., 2014, vol. 55, no. 2, pp. 252-267. <https://doi.org/10.1134/s0023158414020086>
16. Zhou F., Du X., Yu J. et al. *Highly water-resistant carbon nanotube supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts for low temperature CO oxidation*. RSC Adv., 2016, vol. 6, no. 71, pp. 66553-66563. <https://doi.org/10.1039/c6ra15205h>
17. Koh D.J., Song J.H., Ham S.W., Nam I.S. et al. *Low temperature oxidation of CO over supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts*. Korean J. Chem. Eng., 1997, vol. 14, no 6, 486–490. <https://doi.org/10.1007/BF02706597>
18. Kim K.D., Nam I.S., Chung J.S. et al. *Supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts for carbon monoxide oxidation 1. Effects of catalyst composition and reaction conditions*. Appl. Catal. B: Env., 1994, vol. 5, no 1-2, pp. 103-115. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(94\)00029-8](https://doi.org/10.1016/0926-3373(94)00029-8)
19. Kotareva I.A., Oshanina I.V., Kuzmicheva G.M. *Vybor nositelia dlia prigotovleniia katalizatora nizkotemperaturnogo okisleniia monooksida ugleroda*, Vestnik MITKhT, 2007, vol. 2, no 4, pp. 72-77. (in Russian)
20. Park E.D. and Lee J.S. *Effect of Surface Treatment of the Support on CO Oxidation over Carbon-Supported Wacker-Type Catalysts*. J. Catal., 2000, vol. 193, no. 1, pp. 5-15. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2879>
21. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O., Volkova G.V., Gryshchouk V.Y. *Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen*. Chem. Met. Alloys, 2011, vol. 4, no 3-4, pp. 213-218.
22. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Kiose T.A., Zakhariia A.N., Kitaiskaia V.V. *Adsorbtsiia ionov 3d-metallov prirodnym i kislotno-modifitsirovannym klinoptilolitom*, Visn. Odes. nac. univ., Him., 2010, vol. 15, no 2-3, pp.85-91. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2010.3.43826> (in Russian)
23. Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.A., Gryshchouk G.V., Dzhiga A.M. *Catalytic activity of Pd(II) and Cu(II) complexes anchored with natural and pre-modified bentonite on the oxidation of carbon monoxide*. Chem. Met. Alloys, 2015, vol. 8, no 1-2, pp. 32-38.
24. Rakitskaya T. L., Vasylechko V. O., Kiose T. O., Dzhyga G. M., Gryshchouk G. V., Volkova V. Y. *Some features of Pd(II) and Cu(II) adsorption on bentonites*. Adsorpt. Sci. Technol., 2017, vol. 35, no 5-6, pp. 482-489.
25. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Kara A.L. *Adsorbtsionno-desorbtsionnye svoistva prirodnogo i modifitsirovannogo trepela otositelno Cu(II) i Pd(II) – komponentov katalizatorov okisleniia monooksida ugleroda*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 4(64), pp.80-93. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115930](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115930) (in Russian)
26. Kiose T.A. *Khimichno-modifikovani bazaltovi tufi. Otrimannia, vlastivosti ta vikoristannia*, Dis. ... kand. khim. nauk: 02.00.01. Odessa, 2011, p. 185. (in Ukrainian)
27. Dzhyga G.M. *Modifikovani spolukami Pd(II) ta Cu(II) bentoniti v reaktsiakh okisnenniia monooksidu karbonu, dioksidu sulfuru ta rozkladannia ozomu*, Dis. ... kand. khim. nauk: 02.00.01. Odesa, 2018, p. 226. (in Ukrainian)
28. Golubchik K.O. *Modifikovani prirodni klinoptilolit i trepeli. Otrimannia, vlastivosti ta vikoristannia*, Dis. ... kand. khim. nauk: 02.00.01. Odesa, 2019, p. 255. (in Ukrainian)

29. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Volkova V.I., Dzhiga A.M., Golubchik K.O. *Sostoianie i perspektivy razrabotki nizkotemperaturnykh katalizatorov okisleniia monooksida ugleroda respiratornogo naznacheniiia I. metallicheskie katalizatory*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 2(46), pp.5-15. (in Russian)
30. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Volkova V.I. *Sostoianie i perspektivy razrabotki nizkotemperaturnykh katalizatorov okisleniia monooksida ugleroda respiratornogo naznacheniiia II. Oksidnye i oksidno-metallicheskie katalizatory*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 3(47), pp. 5-10. (in Russian)
31. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Dzhiga A.M., Volkova V.I., Golubchik K.O. *Sostoianie i perspektivy razrabotki nizkotemperaturnykh katalizatorov okisleniia monooksida ugleroda respiratornogo naznacheniiia. III. Nanesennye metallokompleksnye katalizatory*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 4(48), pp. 5-12. (in Russian)
32. Luna B., Winchester J., Grose J., Mulloth L., Perry J. *Evaluation of Commercial Off-the-Shelf Sorbents & Catalysts for Control of Ammonia and Carbon Monoxide*. 40th Int. Conf. Env. Syst., 2010, pp. 6062. <https://doi.org/10.2514/6.2010-6062>
33. Croll L., Billingsley B., Brey L., Fansler D., Martinson P. *Design and Evaluation of Escape and CBRN Respirator Cartridges Using Nano Gold Carbon Monoxide Oxidation Catalysts*. 10th Intern. Symp. on Protection against Chem. and Biol. Warfare Agents, Stockholm, 2010, vol. 8, no11.
34. Punde S.S., Tatarchuk B.J. *CO removal at ambient conditions: Catalyst screening and impact of operating conditions*. Sep. Purif. Technol., 2017, vol. 183, pp. 43-53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.007>
35. Zayavka 2141355 Velikobritaniya, 1984. *Palladium oxidation catalyst*. V.F. Zackay, D.R. Rowe; Teledyne Ind., Inc. no 2141355. Zaiav. 15.06.1983; Opubl. 4.06.1985.
36. Patent 4521530 USA, 1985. *Catalyst of palladium, copper and nickel on a substrate*. V.F. Zackay, D.R. Rowe; Teledyne Ind., Inc., Teledyne Water Pik. no US06/504. Zaiav. 15.06.1983; Opubl. 4.06.1985.
37. Patent 4158643 USA, 1979. *Catalytic carbon for oxidation of carbon monoxide in the presence of sulphur dioxide*. R.K. Sinha; Calgon Corp. no US05/832. Zaiav. 09.07.1977; Opubl. 19.06.1979.
38. Zayavka 1498571 Velikobritaniya, 1978. *Preparation of active-carbon-supported catalysts*. R.K. Sinha; Calgon Corp. no 9344/74; Zaiav. 09.03.1977; Opubl. 18.01.78.
39. Zayavka 1498572 Velikobritaniya, 1978. *Preparation of active carbon-supported oxidation catalysts*. R.K. Sinha; Calgon Corp. no 6262/77; Zaiav. 09.03.1976; Opubl. 18.01.1978.
40. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.I. *Metallicheskie, oksidnye i metallokompleksnye katalizatory nizkotemperaturnogo okisleniia monooksida ugleroda kislородом*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2004, vol. 9, no. 6-9, pp. 33-45. (in Russian)
41. Armbruster T. *Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research*. Stud. Surf. Sci. Catal., 2001, vol. 135, pp. 13-27. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)81183-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)81183-6)
42. Langella A., Pansini M., Cappelletti P., De Gennaro B., de'Gennaro M., Colella C. *NH₄⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ exchange for Na⁺ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy*. Micropor. Mesopor. Mater., 2000, vol. 37, no. 3, pp. 337-343. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00276-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00276-0)
43. Patent 76148 Ukraina, MPK V 01 J 23/44. *Sposib vigotovlennia katalizatora dlia ochistki povitria vid oksidu vugletciu*. T.L. Rakitskaya, T.O. Kiose, A.A Ennan, V.I. Volkova. – no. u201206893; Zaiavl. 05.06.2012; Opubl. 25.12.2012, Biul. N 25. (in Ukrainian)
44. Patent 104865 Ukraina, MPK V 01 J 23/44 V 01 J 23/72. *Sposib vigotovlennia katalizatora dlia nizkotemperaturnoi ochistki povitria vid oksidu vugletciu*. T.L. Rakitskaya, T.O. Kiose, A.A Ennan, K.O. Golubchik. no u201507575. Zaiav. 29.07.2015; Opubl. 25.02.2016, Biul. N 4. (in Ukrainian)
45. Ennan A.A.-A., Abramova N.M., Khoma R.Ie. *Kataloh zasobiv zakhystu indyvidualnoho zakhystu*. PCIEHP MES and NAS Ukraine. Odesa, 2017, p. 52. (in Ukrainian)