

УДК 546.98:562:544.723.2-3:549.6

Т. О. Кіосе, Т. Л. Ракитська

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна; e-mail: kiose@onu.edu.ua

**ОТРИМАННЯ ТА ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ КАТАЛІЗАТОРА
ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ КИСНЕМ
ПОВІТРЯ НА ОСНОВІ СПОЛУК Pd(II), Cu(II) І
ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРІАЛУ**

Оптимізовано спосіб отримання та визначені експлуатаційні характеристики каталізатора окиснення монооксиду карбону киснем повітря, до складу якого входять сполуки паладію(II), купруму(II) та вуглецевий волокнистий матеріал. Встановлено, що незважаючи на більш розвинену структуру каталізатор на основі ВВМ-II менш активний, ніж каталізатор на основі ВВМ-I; ступінь конверсії CO підвищується зі збільшенням ефективного часу контакту. Каталізатор на основі ВВМ-II при $\tau_{\text{эф}} = 0,45$ с в області $C_{\text{CO}}^{\text{II}}$ від 50 до 300 мг/м³ забезпечує стабільне очищення повітря від CO набагато нижче ГПК_{CO} (20 мг/м³) і може бути рекомендований для застосування у респіраторних пристроях.

Ключові слова: окиснення монооксиду карбону, сполуки купруму(II) та паладію(II), вуглецевий волокнистий матеріал.

Незважаючи на те, що за останні роки з'явилася велика кількість наукових публікацій в галузі розробки каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду карбону (КНО-CO), аналіз яких представлено в наших роботах [1-4], комерційними на ринку є лише деякі каталізатори та засоби індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД). Каталізатори Ваккер-типу є перспективними для розв'язання проблемних питань в зазначеній галузі, хоча як комерційний для спорядження переносних малогабаритних установок компанією MST (USA) рекомендований лише низькотемпературний каталізатор (LT-CAT) складу PdCl₂-CuCl₂(NiCl₂)/Al₂O₃ [5], який в порівнянні з іншими комерційними каталізаторами має найменшу активність. Результатом наших досліджень є розробка каталізаторів на основі сполук Pd(II), Cu(II) і модифікованих природних матеріалів – кліноптілоліту та трепелу для спорядження респіраторів та пристроїв для захисту органів дихання [1-3].

Отже актуальними є дослідження, які будуть сприяти створенню нових каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду карбону для спорядження багатофункціональних респіраторних пристроїв.

До переваг каталізаторів Ваккер-типу слід віднести можливість варіювати їх активність за умови однакових базових компонентів за рахунок зміни природи носія. Серед відомих носіїв (Al₂O₃, SiO₂, природні алюмосилікати, активоване вугілля та вуглецеві волокнисті матеріали(ВВМ)) останні є перспективними, але мало вивченими [8-13]. Активовані вуглецеві волокнисті матеріали мають унікальні властивості: висока питома поверхня, гомогенна мікропориста структура, різноманіття поверхневих функціональних груп, співвідношення яких можна варіювати шляхом

хімічної та термічної обробки [14-17] та таким чином змінювати активність каталізаторів. До переваг ВВМ треба віднести відсутність зовнішньо- та внутрішньодифузійного гальмування адсорбційних та каталітичних процесів, низькі значення перепаду тиску, що є сприятливим для вивчення кінетики газофазних реакцій та у разі використання цих матеріалів в ЗІЗОД.

Забезпечення надійного захисту органів дихання людей, працюючих у різних галузях промисловості, від монооксиду карбону є складною та багатоплановою задачею. Для вирішення низки питань необхідно провести дослідження, спрямовані на розробку відповідних каталізаторів, їх оптимізацію, та з урахуванням експлуатаційних характеристик каталізаторів, розробити рекомендації їх використання в ЗІЗОД [2, 4].

Мета роботи – оптимізувати спосіб отримання та визначити експлуатаційні характеристики каталізатора окиснення монооксиду карбону киснем повітря, до складу якого входять сполуки паладію(II), купруму(II) та вуглецевий волокнистий матеріал.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Матеріали. У роботі в якості носія використовували дві партії нетканого вуглецевого волокнистого матеріалу Карбопон В-Актив-200-65-А (ВВМ-I і ВВМ-II), прекурсором якого була гідратцелюлоза. У табл. 1 наведено характеристики двох партій ВВМ.

Таблиця 1

Характеристики ВВМ

Table 1

Characteristics of carbon fiber materials

Показник	ВВМ-I	ВВМ-II
Поверхнева щільність, г/м ²	153	145
Об'ємна густина, г/дм ³	60	81
Адсорбційна активність по МБ*, мг/г	256	370
Адсорбційна активність по йоду, мг/г	112	142
Граничний обсяг сорбційного простору по парам бензолу, см ³ /г	0,41	0,56
Масова частка золи, %	3,0	3,4
Товщина, мм	2,6	1,9
Питома поверхня по N ₂ , м ² /г	884 [3]	1021 [3]
pH суспензії	8,15 [3]	7,63 [3]

МБ* – метиленовий блакитний

Стандартна методика отримання закріплених металокомплексних каталізаторів. Носій ВВМ попередньо сушили при $t = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постійної маси (ВВМ-I і ВВМ-II). Носій масою 0,5-2,5 г імпрегнували за вологоємністю водно-спиртовим розчином, що містить у заданих співвідношеннях прекурсори паладію та купруму у вигляді K_2PdCl_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ та допоміжний компонент KBr . Співвідношення твердої фази до рідкої фази становить 1:10. Вологу масу витримували в закритій чашці Петрі за умови $20\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 20-24 годин, потім сушили в термошафі в повітряному середовищі при $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ до сталої маси. Зразки охолоджували в ексікаторі до кімнатної температури. Детальне обґрунтування способу отримання каталізатора представлено далі (п. 3.1).

Методика кінетичних досліджень та апаратура. Випробування каталізаторів складу $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{--Cu}(\text{NO}_3)_2\text{--KBr/ВВМ}$ здійснювали в проточній за газом термостатованій при 293 К, установці, з реактором типу – «алонж», з нерухомим шаром каталізатора. Розміри реактора і лінійна швидкість газоповітряної суміші (ГПС) відповідають режиму ідеального витискування та перебігу реакції в кінетичній області:

- початкова концентрація CO мг/м^3 – 50; 100; 200; 300
- об’ємна швидкість ГПС, л/хв. – 1
- лінійна швидкість ГПС, см/с – 2,1; 4,4; 5,3
- діаметр алонжа у “світлі” (робоча зона), см – 3,5
- температура, $^{\circ}\text{C}$ – 20.
- відносна вологість, % – 65

ГПС, із заданою концентрацією CO , отримували шляхом розведення концентрованого газу (98-99 об.% CO) очищеним повітрям до необхідної концентрації – 50; 100; 200; 300 мг/м^3 . Початкову ($C_{\text{CO}}^{\text{п}}$) і кінцеву ($C_{\text{CO}}^{\text{к}}$) концентрації монооксиду карбону визначали за допомогою газоаналізатора 621EX04 («Аналітприлад», Україна) чутливістю 2 мг/м^3 .

Швидкість реакції розраховували за формулою:

$$W = \frac{\omega(C_{\text{CO}}^{\text{п}} - C_{\text{CO}}^{\text{к}})}{m_{\text{к}}}, \text{ моль/}(\text{г}\cdot\text{с}) \quad (1)$$

де $w = 1,67 \cdot 10^{-2}$ – об’ємна витрата, л/с; $C_{\text{CO}}^{\text{п}}$, $C_{\text{CO}}^{\text{к}}$ – початкова та кінцева концентрації CO , моль/л; $m_{\text{к}}$ – маса зразка каталізатора, г.

Ступінь перетворення CO у стаціонарному режимі ($h_{\text{ст}}$) та стехіометричний коефіцієнт (n) визначали за формулами:

$$\eta_{\text{ст}} = \frac{(C_{\text{CO}}^{\text{п}} - C_{\text{CO}}^{\text{к}})}{C_{\text{CO}}^{\text{п}}} \cdot 100, \% \quad (2)$$

$$n = Q_{\text{досл}} / Q_{\text{Pd(II)}} \quad (3)$$

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Оптимізація способу отримання каталізатора $\text{Pd(II)--Cu(II)/ВВМ}$

Вплив складу просочувального розчину на активність каталізатора. Виходячи із літературних даних [8, 9], імпрегування ВВМ водно-органічним розчином (вода + *n*-пропіловий спирт) сприяє кращому розподілу сполук паладію(II)

і купруму(II). На рис. 1 представлені кінетичні криві зміни кінцевої концентрації СО у часі в присутності катализатора Pd(II)-Cu(II)/BBM-I за умови зміни просочувального розчину, який містив водні розчини солей паладію(II), купруму(II), броміду калію та або воду, або спирт, або гліцерин при $C_{\text{Pd(II)}} = 1,7 \cdot 10^{-4}$, $C_{\text{Cu(II)}} = 4,68 \cdot 10^{-4}$, $C_{\text{KBr}} = 6,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

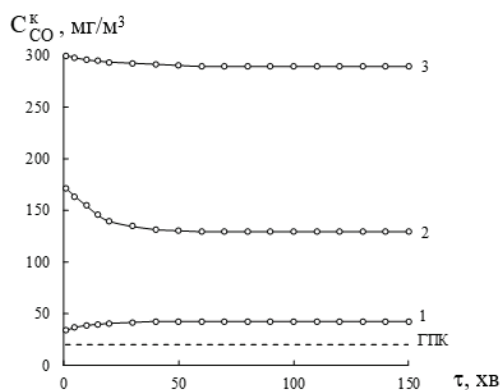


Рис. 1. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення монооксида карбону в присутності 2х-шарового катализатора: 1 – $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr-C}_2\text{H}_5\text{OH/BBM-I}$; 2 – $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/BBM-I}$; 3 – $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr-C}_3\text{H}_8\text{O}_3\text{/BBM-I}$
 $C_{\text{CO}}^{\text{п}} = 300 \text{ мг/м}^3$; $U = 2,1 \text{ см/с}$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 1. Change of C_{CO}^k over time in the carbon monoxide oxidation reaction in the presence of a two-layer catalyst: 1 – $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr-C}_2\text{H}_5\text{OH/CFM-I}$; 2 – $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/CFM-I}$; 3 – $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr-C}_3\text{H}_8\text{O}_3\text{/CFM-I}$
 $C_{\text{CO}}^{\text{in}} = 300 \text{ mg/m}^3$; $U = 2,1 \text{ cm/sec}$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Із даних рис. 1 видно, що катализатор, отриманий із водно-гліцеринового розчину, не виявляє каталітичних властивостей, що обумовлено блокуванням Pd(II) і Cu(II). Найбільшу активність ($h_{\text{ст}} = 86 \%$, $C_{\text{CO}}^k = 43 \text{ мг/м}^3$) демонструє катализатор, отриманий просочуванням водно-етиловим розчином. Далі всі зразки катализатора отримували просочуванням BBM водно-етиловим розчином.

Вплив порядку нанесення компонентів катализатора на його активність.

Порядок нанесення компонентів катализатора може впливати на його активність. У роботі застосували одно- і двох- стадійне імпрегнування. У першому випадку всі компоненти катализатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/BBM-I}$ (1) наносяться з водно-спиртового розчину одночасно. У другому способі компоненти катализатора наносяться роздільно: $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{/Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/BBM-I}$ (2); $\text{Cu(NO}_3)_2\text{/K}_2\text{PdCl}_4\text{-KBr/BBM-I}$ (3); $\text{KBr/K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{/BBM-I}$ (4) (рис. 2).

Тестування зразків 1-4 у реакції окиснення монооксида карбону киснем повітря (рис. 2) показало, що профіль кінетичних кривих не залежить від способу нанесення компонентів катализатора: кінцева концентрація СО на виході з реактора наростає і приблизно через 40-50 хвилин стає постійною.

Стаціонарний режим реакції зберігається впродовж тривалого часу, що є необхідною умовою застосування каталізатора у респіраторних пристроях. Ступінь конверсії CO у стаціонарному режимі, хоч і незначно, але залежить від порядку нанесення компонентів каталізатора. У випадку роздільного нанесення K_2PdCl_4 і $Cu(NO_3)_2$ (криві 2 та 3) C_{CO}^K у стаціонарному режимі знижується, порівняно з каталізатором, отриманим в одну стадію (крива 1). У випадку роздільного нанесення KBr активність каталізатора знижується (крива 4). Далі в експериментах дослідження кінетики реакції використовували зразки каталізаторів, отримані методом одностадійного імпрегнування.

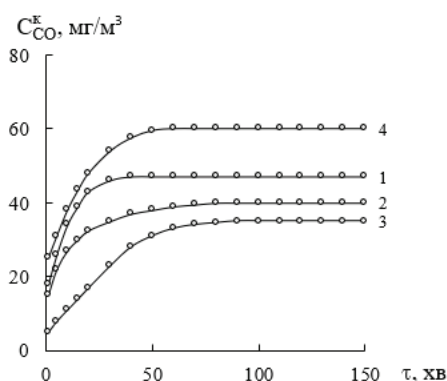


Рис. 2. Кінетичні криві окиснення CO киснем повітря у присутності каталізаторів, отриманих методами одностадійного (1) і роздільного (2-4) імпрегнування.

Fig. 2. Kinetic curves of CO oxidation by air oxygen in the presence of catalysts obtained by one-stage (1) and separate (2-4) impregnation methods

Вплив конфігурації шару каталізатора на ступінь конверсії CO. На рис. 3 представлені кінетичні криві зміни кінцевої концентрації монооксиду карбону (C_{CO}^K) у часі, отримані при варіації кількості шарів каталізатора, які розміщали в реакторі типу «алонж». Кінетичні криві 1-4 характеризують активність 1, 2, 3, 4-шарового каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM-I, а крива 5 активність 5ти-шарового каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM-II. Усі кінетичні криві мають однаковий профіль: протягом 10-50 хвилин наростає кінцева концентрація CO, а потім встановлюється стаціонарний режим, у якому концентрація CO тривалий час залишається сталою. Зміна конфігурації шару каталізатора призводить до зміни його макрохарактеристик: висоти шару (h), ефективного часу контакту (t_{ef}) і ефективної маси каталізатора (m_{ef}), а саме маси каталізатора, яка припадає на площу алонжа «у світлі» (табл. 2). З огляду на отримані результати можна зробити наступні висновки: при збільшенні кількості шарів каталізатора зростає ступінь конверсії CO в стаціонарному режимі; для 4х-шарового каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM-I $C_{CO}^K < ГПК_{CO}$; а для 5-шарового каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM-II виконується умова $C_{CO}^K = ГПК_{CO}$.

Отже, не зважаючи на те, що BBM-II характеризується більш розвиненою текстурою (табл. 1), більш активний каталізатор отримано на основі BBM-I. Як і в багатьох інших випадках величина питомої поверхні не є визначальним фактором, який впливає на активність каталізатора Ваккер-типу [1, 2].

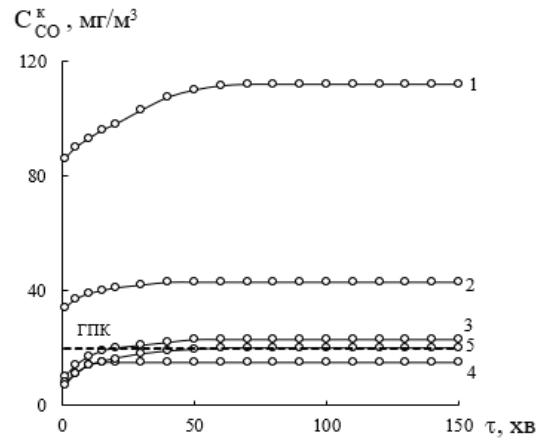


Рис. 3. Кінетичні криві окиснення СО киснем повітря за умови варіювання кількості шарів каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM-I від одного до чотирьох (криві 1-4); п'ятишаровий каталізатор Pd(II)-Cu(II)/BBM-II (крива 5).

Fig. 3. Kinetic curves of CO oxidation by air oxygen under the condition of varying the number of catalyst layers Pd(II)-Cu(II)/CFM-I from one to four (curves 1-4); five-layer catalyst Pd(II)-Cu(II)/CFM-II (curve 5).

Таблиця 2

Вплив конфігурації шару каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM на його активність в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря

$$C_{CO}^n = 300 \text{ мг/м}^3; U = 2,1 \text{ см/с}$$

Table 2

The influence of the configuration of the Pd(II)-Cu(II)/CFM catalyst layer on its activity in the reaction of carbon monoxide oxidation with air

$$\text{oxygen } C_{CO}^{in} = 300 \text{ mg/m}^3; U = 2,1 \text{ cm/sec}$$

Кількість шарів	h, см	τ_{ef} , с	m_{ef} , г	C_{CO}^k , мг/м ³ стаціонарний режим	η_{cr} , %
Pd(II)-Cu(II)/BBM-I					
1	0,26	0,12	0,17	112	63
2	0,52	0,25	0,34	43	86
3	0,78	0,37	0,51	23	92
4	1,04	0,50	0,68	15	95
Pd(II)-Cu(II)/BBM-II					
4	0,76	0,36	0,64	47	84
5	0,95	0,45	0,80	20	93

3.2. Оптимізація експлуатаційних характеристик каталізатора

Вплив маси каталізатора на його активність. При початкових концентраціях монооксиду карбону 50, 100, 200, 300 мг/м³ та сталій лінійній швидкості ГПС ($U = 2,1$ см/с) варіювали ефективний час контакту каталізатора з ГПС ($\tau_{\text{еф}}$) шляхом зміни маси каталізатора від 0,5 до 2,0 г (ефективна маса від 0,17 до 0,85 г) (рис. 4, табл. 3).

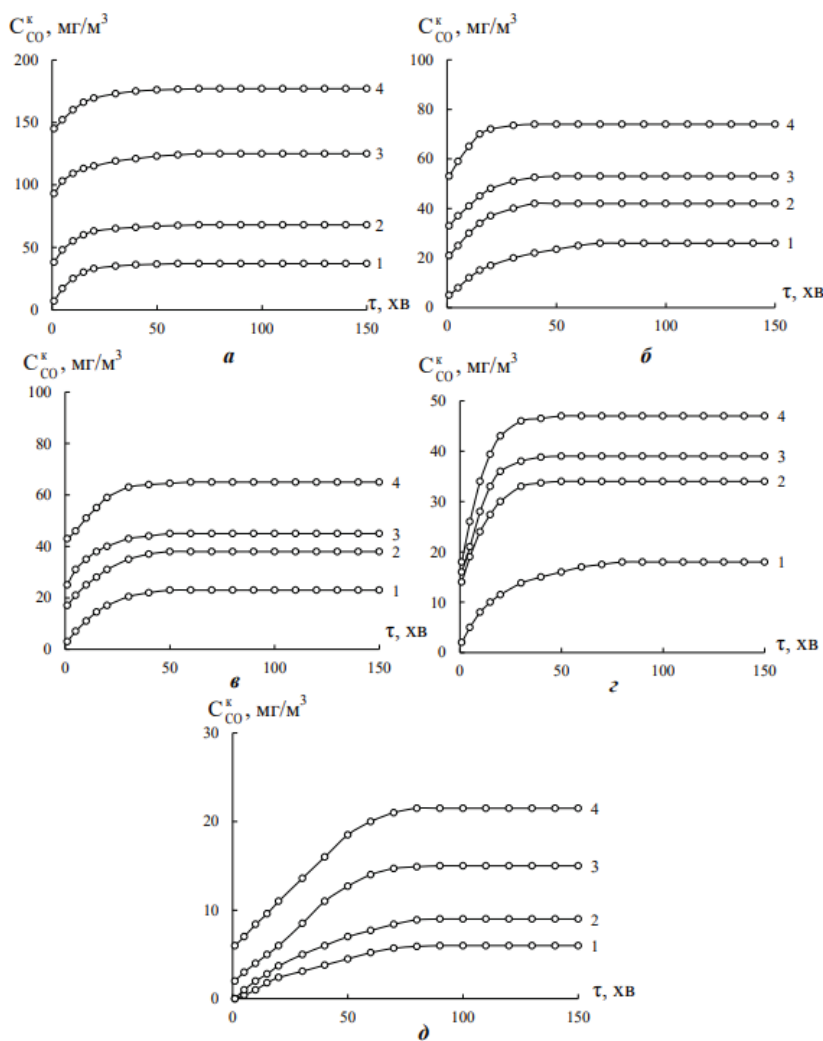


Рис. 4. Зміна C_{CO}^k у часі в присутності одношарового (а), 2-х шарового (б), 3-х шарового (в), 4-х шарового (г) та 5-ти шарового (д) каталізатора Pd(II)-Cu(II)-KBr/BBM-II при різних $C_{\text{CO}}^{\text{н}}$ в ГПС, мг/м³: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 300

Fig. 4. Change of C_{CO}^f over time in the presence of single-layer (a), 2-layer (b), 3-layer (c), 4-layer (d) and 5-layer (e) catalyst Pd(II)-Cu(II)-KBr/CFM-II by different $C_{\text{CO}}^{\text{in}}$ in the gas-air mixture, mg/m³: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 300

Таблиця 3

Вплив ефективної маси каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM-II на його активність
в реакції окиснення CO киснем при різних початковій концентрації CO в ГПС
 $U = 2,1$ см/с; $C_{Pd(II)} = 1,7 \cdot 10^{-4}$; $C_{Cu(II)} = 4,68 \cdot 10^{-4}$; $C_{Br^-} = 6,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г

Table 3

Influence of the effective mass of the catalyst Pd(II)-Cu(II)/BBM-II on its activity
in the reaction of oxidation of CO by oxygen at different initial concentrations of CO
in the gas-air mixture $U = 2,1$ cm/sec; $C_{Pd(II)} = 1,7 \cdot 10^{-4}$; $C_{Cu(II)} = 4,68 \cdot 10^{-4}$; $C_{Br^-} = 6,0 \cdot 10^{-4}$ mol/g

m, г	m _{эф} , г	h, см	τ _{эф} , с	W·10 ⁷ , моль/(г·с)		C ^K _{CO₃} мг/м ³	η _{кр} , %
				W _н	W _{кр}		
C ^{II} _{CO} = 50 мг/м ³							
0,5	0,17	0,19	0,09	1,52	0,46	37	26
1,0	0,34	0,38	0,18	0,79	0,42	26	48
1,5	0,51	0,57	0,27	0,55	0,32	23	54
2,0	0,68	0,76	0,36	0,42	0,28	18	64
2,5	0,85	0,95	0,45	0,35	0,31	6	88
C ^{II} _{CO} = 100 мг/м ³							
0,5	0,17	0,19	0,09	2,19	1,13	68	32
1,0	0,34	0,38	0,18	1,39	1,02	42	58
1,5	0,51	0,57	0,27	0,98	0,73	38	62
2,0	0,68	0,76	0,36	0,76	0,58	34	66
2,5	0,85	0,95	0,45	0,70	0,64	9	91
C ^{II} _{CO} = 200 мг/м ³							
0,5	0,17	0,19	0,09	3,78	2,65	125	38
1,0	0,34	0,38	0,18	2,95	2,59	53	74
1,5	0,51	0,57	0,27	2,06	1,82	45	78
2,0	0,68	0,76	0,36	1,62	1,42	39	81
2,5	0,85	0,95	0,45	1,40	1,31	15	93
C ^{II} _{CO} = 300 мг/м ³							
0,5	0,17	0,19	0,09	5,47	4,34	177	41
1,0	0,34	0,38	0,18	4,36	3,99	74	75
1,5	0,51	0,57	0,27	3,02	2,76	65	78
2,0	0,68	0,76	0,36	2,49	2,23	47	84
2,5	0,85	0,95	0,45	2,08	1,96	22	93

Кінетика реакції окиснення CO при різних τ_{ef} та C_{CO}^II (рис. 4 а-д) демонструє схожість кінетичних кривих, що свідчить про однаковий механізм перебігу реакції. З представлених даних випливає, що при кожній C_{CO}^II зі збільшенням ефективного часу контакту ГПС з каталізатором зменшується кінцева концентрація монооксиду карбону у стаціонарному режимі.

На підставі отриманих даних (рис. 4) побудували наступні залежності, що відображають вплив початкової концентрації СО на C_{CO}^K у стаціонарному режимі при різному ефективному часі контакту (рис. 5) та вплив ефективного часу контакту на C_{CO}^K в стаціонарному режимі при різних C_{CO}^n (рис. 6).

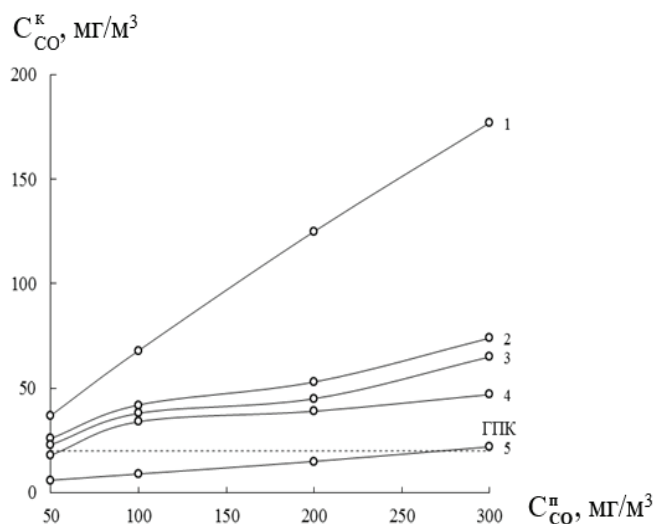


Рис. 5. Залежність C_{CO}^K у стаціонарному режимі окиснення монооксиду карбону киснем в присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/BVM-II$ від початкової концентрації СО в ГПС при різному ефективному часі контакту τ_{ef} , с: 1 – 0,09 (1 шар); 2 – 0,18 (2 шари); 3 – 0,27 (3 шари); 4 – 0,36 (4 шари); 5 – 0,45 (5 шарів).

$U = 2,1$ см/с; $t = 20$ °C; $C_{Pd(II)} = 1,7 \cdot 10^{-4}$; $C_{Cu(II)} = 4,68 \cdot 10^{-4}$; $C_{Br^-} = 6,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г

Fig. 5. Dependence of C_{CO}^f in the steady-state oxidation of carbon monoxide with oxygen in the presence of $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/CFM-II$ catalyst on the initial CO concentration in the gas-air mixture at different effective contact times τ_{eff} , sec: 1 – 0,09 (1 layer); 2 – 0,18 (2 layers); 3 – 0,27 (3 layers); 4 – 0,36 (4 layers); 5 – 0,45 (5 layers).

$U = 2,1$ cm/sec; $t = 20$ °C; $C_{Pd(II)} = 1,7 \cdot 10^{-4}$; $C_{Cu(II)} = 4,68 \cdot 10^{-4}$; $C_{Br^-} = 6,0 \cdot 10^{-4}$ mol/g

Встановлено, що при всіх початкових концентраціях монооксиду карбону очистка повітря до ГПК забезпечується тільки у разі використання 5-ти шарового каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/BVM-II$ при $\tau_{ef} = 0,45$ с та $m_{ef} = 0,85$ г. При $C_{CO}^n = 50$ мг/м³ 4-х шаровий каталізатор забезпечує очистку повітря від СО до ГПК при $\tau_{ef} = 0,36$ с ($m_{ef} = 0,68$ г) (табл. 3).

Вплив лінійної швидкості ГПС на активність каталізатора. Вплив лінійної швидкості ГПС на активність каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/BVM-II$ ($C_{Pd(II)} = 1,7 \cdot 10^{-4}$; $C_{Cu(II)} = 4,68 \cdot 10^{-4}$; $C_{Br^-} = 6,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г) в реакції низькотемпературного окиснення монооксиду карбону досліджували при початкових концентраціях 50, 100 та 300 мг/м³.

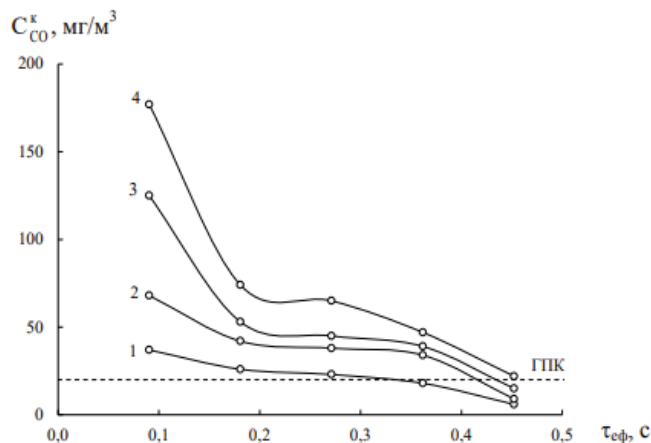


Рис. 6. Залежність C_{CO}^k у стаціонарному режимі окиснення монооксиду вуглецю киснем в присутності каталізатора Pd(II)–Cu(II)–KBr/BBM-II від ефективного часу контакту каталізатора з ГВС при різних $C_{\text{CO}}^{\text{п}}, \text{мг/м}^3$: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 300
 $U = 2,1 \text{ см/с}$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $C_{\text{Pd(II)}} = 1,7 \cdot 10^{-4}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 4,68 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Br}^-} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$

Fig. 6. Dependence of C_{CO}^f in the steady-state oxidation of carbon monoxide with oxygen in the presence of Pd(II)–Cu(II)–KBr/CFM-II catalyst on the effective contact time of the catalyst with the gas-air mixture at different $C_{\text{CO}}^{\text{in}}, \text{mg/m}^3$: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 300
 $U = 2,1 \text{ cm/sec}$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $C_{\text{Pd(II)}} = 1,7 \cdot 10^{-4}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 4,68 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Br}^-} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}$

Вихідні та розрахункові величини для цих кінетичних серій представлені в табл. 4. Зроблено наступні висновки: i) для моношарового та 4х-шарового каталізаторів за умови $C_{\text{CO}}^{\text{п}} 50$ і 100 мг/м^3 C_{CO}^k та ступінь конверсії CO в стаціонарному режимі не залежать від лінійної швидкості ГПС в межах 2,1-5,3 см/с, що вказує на відсутність зовнішнього-дифузійного гальмування реакції; ii) за умови $C_{\text{CO}}^{\text{п}} = 300 \text{ мг/м}^3$ спостерігається незначне зниження $\eta_{\text{ст}}$ для моношарового каталізатора на 5 %, для 4х-шарового каталізатора на 12 %; iii) при усіх лінійних швидкостях ГПС ступінь конверсії CO визначається початковою концентрацією монооксиду карбону та ефективним часом контакту ГПС з каталізатором: чим більше $\tau_{\text{эф}}$, тим більше $\eta_{\text{ст}}$; iv) при усіх лінійних швидкостях ($U = 2,1; 4,4$ та $5,3 \text{ см/с}$) стабільна очистка повітря від монооксиду карбону забезпечується тільки у разі використання 4х-шарового каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{--Cu(NO}_3)_2\text{--KBr/BBM-II}$ при $C_{\text{CO}}^{\text{п}} = 50 \text{ мг/м}^3$.

Таблиця 4

Вплив лінійної швидкості ГПС на параметри реакції окиснення СО
при різних масі та початковій концентрації монооксиду карбону

$$C_{\text{Pd(II)}} = 1,7 \cdot 10^{-4}; C_{\text{Cu(II)}} = 4,68 \cdot 10^{-4}; C_{\text{Br}^-} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$$

Table 4

The influence of the linear speed of the gas-air mixture on the parameters
of the CO oxidation reaction at different masses and initial concentrations of carbon monoxide

$$C_{\text{Pd(II)}} = 1,7 \cdot 10^{-4}; C_{\text{Cu(II)}} = 4,68 \cdot 10^{-4}; C_{\text{Br}^-} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}$$

U, см/с	m _{эф} , г	h, см	τ _{эф} , с	W·10 ⁷ , моль/(г·с)		C ^K _{CO} , мг/м ³	η _{ст} , %
				W _н	W _{ст}		
Одношаровий каталізатор Pd(II)-Cu(II)/BBM-II (m = 0,5 г)							
C ^н _{CO} = 50 мг/м ³							
2,1	0,17	0,19	0,090	1,52	0,46	37	26
4,4	0,07	0,19	0,043	3,09	0,94	39	22
5,3	0,06	0,19	0,036	3,50	1,10	39	22
C ^н _{CO} = 100 мг/м ³							
2,1	0,17	0,19	0,090	2,19	1,13	68	32
4,4	0,07	0,19	0,043	5,14	2,31	73	27
5,3	0,06	0,19	0,036	5,70	2,40	76	24
C ^н _{CO} = 300 мг/м ³							
2,1	0,17	0,19	0,090	5,47	4,34	177	41
4,4	0,07	0,19	0,043	12,60	9,77	186	38
5,3	0,06	0,19	0,036	14,20	10,90	191	36
4-х шаровий каталізатор Pd(II)-Cu(II)/BBM-II (m = 2,0 г)							
C ^н _{CO} = 50 мг/м ³							
2,1	0,68	0,76	0,362	0,42	0,28	18	64
4,4	0,27	0,76	0,173	0,98	0,69	19	62
5,3	0,22	0,76	0,143	1,17	0,82	20	60
C ^н _{CO} = 100 мг/м ³							
2,1	0,68	0,76	0,362	0,76	0,58	34	66
4,4	0,27	0,76	0,173	1,89	1,44	35	65
5,3	0,22	0,76	0,143	2,26	1,69	38	62
C ^н _{CO} = 300 мг/м ³							
2,1	0,68	0,76	0,362	2,49	2,23	47	84
4,4	0,27	0,76	0,173	5,84	5,11	70	77
5,3	0,22	0,76	0,143	6,79	5,86	85	72

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Ya.* Low temperature catalytic air purification from carbon monoxide. – Odesa: Ecology, 2005. – 191 p.
2. *Rakitskaya T.L., Kiose T.O., Ennan A.A.-A.* Conceptual basis for the development of low-temperature catalysts for the oxidation of carbon monoxide with atmospheric oxygen // *Visn. Odes. nac. univ., Him.* – 2020. – Vol. 5, N 4. – P. 6-23. [http://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216920](http://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216920)
3. *Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A.* Effect of water on activity and protective properties of catalysts used in respiratory protective equipment // *Handbook of Research on Water Sciences and Society.* – 2022. – Vol. 2. – P. 469-499. <http://dx.doi.org/10.4018/978-1-7998-7356-3.ch021>
4. *Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A.* Dependence of protective properties of a low-temperature catalyst on CO concentration and effective contact time // *Visn. Odes. nac. univ., Him.* – 2013. – Vol. 18, N 1. – P. 32–38. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31667](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31667)
5. *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 International Conference on Environmental Systems.* – Barcelona, 2010. – P. 6062. <http://dx.doi.org/10.2514/6.2010-6062>
6. *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 International Symposium on Protection against Chemical and Biological Warfare Agents.* – Stockholm, 2010. – Vol. 8, N 11.
7. *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>
8. *Radkevich V.Z., Senko T.L., Khaminets S.G., Vilson K., Egiazarov Y.G.* Catalytic systems based on carbon carriers for low-temperature oxidation of CO // *Kinetics and catalysis.* – 2008. – Vol. 49, N 4. – P. 570-576.
9. *Radkevich V.Z., Wilson K., Khaminets S.G.* The influence of preparation conditions on the formation of the active phase of carbon fiber catalytic systems for low-temperature CO oxidation // *Kinetics and catalysis.* – 2014. – Vol. 55, N 2. – P. 263-278.
10. *Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Еннан А.А.-А., Ракитський О.С.* Вплив деяких каталітичних отрут на активність нанесених на вуглецевий матеріал купрум-паладієвих комплексів в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2022. – Т. 27, № 2. – С. 5-19. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2\(82\).264875](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2(82).264875)
11. *Kiose T.O., Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Truba A.S.* Palladium-copper catalyst supported on carbon fiber material for oxidation on carbon monoxide by air oxygen // *Handbook Environmental and Technological Aspects of Redox Processes.* IGI Global, Hershey. – 2023. – Ch. 10. – P. 167-187. <https://doi.org/10.4018/979-8-3693-0512-6>
12. *Kiose T.O., Rakitskaya T.L.* Nanocatalyst for carbon monoxide oxidation based on palladium(II), copper(II) salts and carbon fiber material // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2023. – Vol. 759. – P. 1-12. <https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2235867>
13. *Kiose T., Rakitskaya T., Ennan A., Vasylechko V., Gryshchouk G.* Composition and activity of copper-palladium catalyst on carbon fiber material for air purification from carbon monoxide // *Chem. Technol.* – 2023. – Vol. 17, N 2. – P. 272-278. <https://doi.org/10.23939/chcht17.02.272>
14. *Bulushev D.A., Kiwi-Minsker L., Yuranov I., Suvorova E.I., Buffat P.A., Renken A.* Structured Au/FeO_x/C Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation // *J. Catal.* – 2002. – Vol. 210, N 1. – P. 149-159. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3632>
15. *Bulushev D., Yuranov I., Suvorova E., Buffat P.A., Kiwi-Minsker L.* Highly dispersed gold on activated carbon fibers for low-temperature CO oxidation // *J. Catal.* – 2004. – Vol. 224, N 1. – P. 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.014>
16. *Li K., Ling L., Lu C., Liu Z., Liu L., Mochida I.* Influence of CO-evolving groups on the activity of activated carbon fiber for SO₂ removal // *Fuel Process. Technol.* – 2001. – Vol. 70, N 3. – P. 151–158. [https://doi.org/10.1016/s0378-3820\(01\)00175-8](https://doi.org/10.1016/s0378-3820(01)00175-8)
17. *Muniz J., Herrero J.E., Fuertes A.B.* Treatments to enhance the SO₂ capture by activated carbon fibres // *Applied Catal., B.* – 1998. – Vol. 18, N 1-2. – P. 171–179. [https://doi.org/10.1016/s0926-3373\(98\)00039-3](https://doi.org/10.1016/s0926-3373(98)00039-3)

Стаття надійшла до редакції 11.11.2024

T. O. Kiose, T. L. Rakytska

Odesa I. I. Mechnikov National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Education, 2 Dvorianska St, Odesa, 65082, Ukraine;
e-mail: kiose@onu.edu.ua

PREPARATION AND PROTECTIVE PROPERTIES OF A CATALYST FOR THE OXIDATION OF CARBON MONOXIDE BY AIR OXYGEN BASED ON Pd(II), Cu(II) COMPOUNDS AND CARBON FIBER MATERIAL

Ensuring reliable protection of the respiratory organs of the workers in various industries from carbon monoxide is a complex and multifaceted task. In order to solve a number of issues, it is necessary to carry out research aimed at the development of appropriate catalysts, their optimization, and, taking into account the operational characteristics of catalysts, develop recommendations for their use in the means of individual protection of respiratory organs.

The work is devoted to the synthesis method optimization and the operational characteristics determination of the catalyst for the oxidation of carbon monoxide with air oxygen, which includes compounds of palladium(II), copper(II), and two batches of non-woven carbon fiber material Karbopon B-Active-200-65-A were used as a carrier (CFM-I and CFM-II), with hydrated cellulose as the precursor. The CFM carrier weighing 0.5–2.5 g was pre-dried at $t = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ to a constant weight and impregnated according to moisture content with a water-alcohol solution containing palladium and cuprum precursors in the given ratios in the form of K_2PdCl_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and auxiliary component KBr. The ratio of the solid phase to the liquid phase is 1:10.

The wet mass was kept in a closed Petri dish at 20–25 $^{\circ}\text{C}$ for 20–24 hours, then dried in a thermal cabinet in an air environment at 110 $^{\circ}\text{C}$ to a constant mass. Samples were cooled in a desiccator to room temperature. Testing of catalysts of the composition $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr/CFM}$ was carried out in a flow-through gas thermostated at 293 K installation with an “allonge” type reactor with a fixed catalyst layer. The dimensions of the reactor and the speed of the gas-air mixture correspond to the regime of ideal compression and the course of the reaction in the kinetic region.

The method of obtaining was optimized and the operational characteristics of the catalyst for the oxidation of carbon monoxide by air oxygen, which includes compounds of palladium (II), copper (II) and carbon fiber material, were determined. As a result of testing catalyst samples based on CFM-I and CFM-II in the carbon monoxide oxidation reaction, it was established that despite a more developed structure, the catalyst based on CFM-II is less active than the catalyst based on CFM-I; the degree of CO conversion increases with an increase in the effective contact time. The catalyst based on CFM-II at $\tau_{\text{eff}} = 0.45\text{ sec}$ in the region of $\text{C}_{\text{CO}}^{\text{in}}$, from 50 to 300 mg/m^3 provides stable air purification from CO much lower than MPC_{CO} (20 mg/m^3) and can be recommended for use in respiratory devices.

Keywords: oxidation of carbon monoxide, copper(II) and palladium(II) compounds, carbon fiber material.

REFERENCES

1. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Ya. *Low temperature catalytic air purification from carbon monoxide*. Odesa, Ecology, 2005, 191 p. (in Ukrainian)
2. Rakitskaya T.L., Kiose T.O., Ennan A.A.-A. *Conceptual basis for the development of low-temperature catalysts for the oxidation of carbon monoxide with atmospheric oxygen*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2020, vol. 25, no 4, pp. 6-23. [http://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216920](http://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216920) (in Ukrainian)
3. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A. *Effect of water on activity and protective properties of catalysts used in respiratory protective equipment*. Handbook of Research on Water Sciences and Society, 2022, vol. 2, pp. 469-499. <http://dx.doi.org/10.4018/978-1-7998-7356-3.ch021>

4. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A. *Dependence of protective properties of a low-temperature catalyst on CO concentration and effective contact time*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 1, pp. 32–38. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31667](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31667) (in Ukrainian)
5. Luna B., Winchester J., Grose J., Mulloth L., Perry J. *Evaluation of Commercial Off theShelf Sorbents & Catalysts for Control of Ammonia and Carbon Monoxide*. 40th International Conference on Environmental Systems. Barcelona, 2010, p. 6062. <http://dx.doi.org/10.2514/6.2010-6062>
6. 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 International Symposium on Protection against Chemical and Biological Warfare Agents. Stockholm, 2010, vol. 8, no 11.
7. 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>
8. Radkevich V.Z., Senko T.L., Khaminets S.G., Vilson K., Egiazarov Y.G. *Catalytic systems based on carbon carriers for low-temperature oxidation of CO*. Kinetics catal., 2008, vol. 49, no 4, pp. 570–576.
9. Radkevich V.Z., Wilson K., Khaminets S.G. *The influence of preparation conditions on the formation of the active phase of carbon fiber catalytic systems for low-temperature CO oxidation*. Kinetics and catalysis, 2014, vol. 55, no 2, pp. 263–278.
10. Rakits'ka T.L., Kiose T.O., Ennan A.A.-A., Rakits'kij O.S. *Vpliv deyakih katalitichnih otrut na aktivnist' nanesenih na vuglecevij material kuprum-paladievihi kompleksiv v reakcii okisnenniya monoooksidu karbonu kisnem povitrya*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2022, vol. 27, no 2, pp. 5–19. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2\(82\).264875](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2(82).264875) (in Ukrainian)
11. Kiose T.O., Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Truba A.S. *Palladium-copper catalyst supported on carbon fiber material for oxidation on carbon monoxide by air oxygen*. Handbook Environmental and Technological Aspects of Redox Processes. IGI Global, Hershey, 2023, Ch. 10, pp. 167–187. <https://doi.org/10.4018/979-8-3693-0512-6>
12. Kiose T.O., Rakitskaya T.L. *Nanocatalyst for carbon monoxide oxidation based on palladium(II), copper(II) salts and carbon fiber material*. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2023, vol. 759, pp. 1–12. <https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2235867>
13. Kiose T., Rakitskaya T., Ennan A., Vasylechko V., Gryshchouk G. *Composition and activity of copper-palladium catalyst on carbon fiber material for air purification from carbon monoxide*. Chem. Technol., 2023, vol. 17, no 2, pp. 272–278. <https://doi.org/10.23939/chcht17.02.272>
14. Bulushev D.A., Kiwi-Minsker L., Yuranov I., Suvorova E.I., Buffat P.A., Renken A. *Structured Au/FeO_x/C Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation*. J. Catal., 2002, vol. 210, no 1, pp. 149–159. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3632>
15. Bulushev D., Yuranov I., Suvorova E., Buffat P.A., Kiwi-Minsker L. *Highly dispersed gold on activated carbon fibers for low-temperature CO oxidation*. J. Catal., 2004, vol. 224, no 1, pp. 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.014>
16. Li K., Ling L., Lu C., Liu Z., Liu L., Mochida I. *Influence of CO-evolving groups on the activity of activated carbon fiber for SO₂ removal*. Fuel Process. Technol., 2001, vol. 70, no 3, pp. 151–158. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00175-8](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00175-8)
17. Muniz J., Herrero J.E., Fuertes A.B. *Treatments to enhance the SO₂ capture by activated carbon fibres*. Appl. Catal., B., 1998, vol. 18, no 1–2, pp. 171–179. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(98\)00039-3](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00039-3)