

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

**Т. Л. Ракитская<sup>1</sup>, Т. А. Киосе<sup>1,2</sup>, А.А. Эннан, В. Я. Волкова<sup>1</sup>, А. М. Джига<sup>1</sup>,  
К. О. Голубчик<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,  
кафедра неорганической химии и химической экологии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082. E-mail: tlr@onu.edu.ua<sup>2</sup>Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека  
ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082

## СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА РЕСПИРАТОРНОГО НАЗНАЧЕНИЯ. I. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Проанализированы оригинальные, опубликованные в 2006-2012 годах работы в области разработки низкотемпературных (не выше 100 °С) катализаторов окисления монооксида углерода. Серия статей включает в себя информацию о металлических (настоящая статья), оксидных и оксидно-металлических, а также металлокомплексных катализаторах. Проведено сравнение лучших зарубежных и отечественных катализаторов окисления монооксида углерода.

**Ключевые слова:** монооксид углерода, низкотемпературное окисление, металлические катализаторы.

### 1. Введение

В монографии [1] обобщены данные, опубликованные до 2005 года о катализаторах окисления монооксида углерода, проявляющих активность при температуре не выше 100 °С. В предлагаемой серии статей по теме «Состояние и перспективы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода респираторного назначения» проанализированы оригинальные работы, опубликованные в 2006-2012 годах.

В результате поиска обнаружено 260 источников, из которых 228 – оригинальные статьи, 32 – патенты. Среди статей, 28 опубликованы на китайском, корейском и японском языках, поэтому были доступны только рефераты, в которых результаты исследований изложены крайне неинформативно. Поскольку многие из 200 оставшихся статей, содержащие в своем названии ключевую фразу «низкотемпературные катализаторы окисления СО», не соответствовали температурному критерию (температура не выше 100 °С), то нами обобщено и проанализировано всего 122 источника.

Сведения о доле публикаций (%) в соответствии с тематическим анализом данных (табл. 1), свидетельствуют о том, что наибольшее число публикаций относится к металлическим катализаторам (46 %), при этом все они (100 %) в своем составе содержат благородные металлы – Au, Pt, Pd, Ag, однако только 64 % таких катализаторов проявляли активность при температуре меньше 100 °С.

Таблица 1

**Тематический анализ научных публикаций за 2006-2012 гг. в области разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода**

Катализаторы	Доля публикаций, %		
	Состав	Содержание благородных металлов	Активные при температуре окружающей среды
Металлические	46	100	64
Оксидные и оксидно-металлические	33	10	27
Нанесенные металлокомплексные	21	100	100

Оксидные и оксидно-металлические катализаторы занимают второе место (33 %), из них 10 % катализаторов содержат благородные металлы, а 27 % – активны при температуре меньше 100 °С. Нанесенные металлокомплексные катализаторы составляют всего 21 %, но все они содержат благородный металл в виде комплексов палладия(II) и проявляют каталитическую активность при температуре окружающей среды.

Далее, в соответствии с классификацией, представлены данные о составе, активности и стабильности металлических катализаторов окисления монооксида углерода кислородом. Поскольку в анализируемых работах концентрации СО и паров воды часто приводятся в разной размерности (ppm, об. %), для выражения концентрации СО и воды в мг/м<sup>3</sup> мы использовали формулы (1) и (2):

$$C \text{ (мг/м}^3\text{)} = \frac{C(\text{ppm}) \cdot M}{V_m}; \quad (1)$$

$$C \text{ (мг/м}^3\text{)} = \frac{C(\text{об.}\%)\cdot 10^4 \cdot M}{V_m}, \quad (2)$$

где М – молярная масса СО ( $M_{\text{CO}}$ ) или H<sub>2</sub>O ( $M_{\text{H}_2\text{O}}$ );  $V_m$  – молярный объем, 22,4 л; ppm – концентрация вещества (СО или H<sub>2</sub>O), выраженная в млн<sup>-1</sup>; об. % – объемная концентрация вещества.

Кроме того, в тех случаях, где это возможно, с учетом известной величины объемной скорости газовой смеси ( $\omega$ , ч<sup>-1</sup>) рассчитывали эффективное время контакта ( $\tau'$ ) газовой смеси с катализатором:

$$\tau' = \frac{3600}{\omega}, \text{ с} \quad (3)$$

В некоторых оригинальных работах дисперсность катализатора или носителя (размер зерен катализатора или носителя) представлена в единицах измерения mesh (USA) (меш), которая не применяется в других странах, поэтому использована таблица перевода меш в мм и мкм (<http://wood-flour.uzoc.com/index>).

В этой и последующих статьях авторы не претендуют на детальный анализ цитируемых работ, не рассматривают механизмы реакций с учетом указанных

катализаторов. Целью данной работы является характеристика тех катализаторов, которые показали наивысшую активность и стабильность при длительном пропускании газовой смеси, и которые принципиально можно использовать в средствах защиты человека и окружающей среды.

## 2. Состав и активность металлических катализаторов окисления монооксида углерода

В табл. 2 представлены наиболее важные характеристики катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода, в которых активной составляющей является восстановленная форма металлов [2 – 37]: состав (в масс. %) активных и стабильных катализаторов, размер кристаллитов ( $D$ , нм) активной

фазы, средний размер зерен ( $\overline{d}_c$ , нм), масса катализатора ( $m_k$ , г), состав газовой смеси, объемный расход ГВС или объемная скорость реакции ( $w$ , мл/мин и  $w$ , ч<sup>-1</sup>, соответственно), эффективное время контакта ГВС с катализатором ( $\tau'$ , с), степень превращения CO ( $h$ , %), показатели стабильной работы катализатора (время и  $h$ ).

Анализ предыдущих работ [1] показал, что катализаторы, содержащие Pt или Pd, демонстрировали высокую каталитическую активность при окислении CO при низкой температуре. Недостатком таких катализаторов является самоотравляемость монооксидом углерода (т.е. резкая потеря активности во времени), что лимитировало их применение и одновременно стимулировало поиск альтернативных катализаторов, среди которых наночастицы золота продемонстрировали «суперкаталитические» свойства относительно реакции окисления CO [11]. С момента открытия этого катализатора (1987 г.) число посвященных ему публикаций ежегодно растет, что обусловлено, очевидно, множеством факторов, влияющих на активность золотосодержащего катализатора. Ключевыми из них являются метод приготовления катализатора и носителя металла; размер частиц на носителе; условия предварительной обработки носителя и катализатора (температура, среда, продолжительность и др.); природа носителя и его способность взаимодействовать с частицами золота; наличие промоторов.

Для получения Au-содержащих катализаторов наиболее часто используют следующие методы: осаждение; соосаждение; импрегнирование; ионообменную адсорбцию; коллоидное нанесение; нанесение путем химического испарения; иммобилизацию комплексов золота с органическими лигандами; темплатный синтез с использованием материалов с упорядоченной мезопористой структурой; получение биметалльных сплавов [2-37]. Применение этих методов получения можно продемонстрировать следующими примерами: Au/AU [2] – метод катионной адсорбции; Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4] – метод осаждения; Au/CeO<sub>2</sub> [11] – метод гидротермального осаждения; Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> [17], Au-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [27], Ag/MnO<sub>2</sub> [37] – метод осаждения; Au/La(OH)<sub>3</sub> [21] – метод соосаждения; Au/Mg(OH)<sub>2</sub> [22], Au/MgAl-LDHs [23] – метод коллоидного нанесения.

Природа носителя оказывает существенное влияние на каталитическую активность нанесенных катализаторов, в том числе и металлических. В основном носители по способности влиять на состояние металла, в частности, золота, делятся на «инертные» – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и «активные» – TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>x</sub>, CuO<sub>x</sub>, CoO<sub>x</sub> [18,19]. Инертные носители характеризуются слабой адсорбционной способностью по отношению к кислороду при низкой температуре. Активные носители, наоборот,

Таблица 2

## Катализаторы окисления СО, содержащие восстановленные металлы

Состав катализатора	D, мм	$\bar{d}_c$ , мм	m, г	C <sub>CO</sub> <sup>н</sup> , мг/м <sup>3</sup>	w, мл/мин или ω, ч <sup>-1</sup>	τ', с	Показатели активности	
							η, %	T, °C
Au/AU, 1,3 масс. % Au	5,0	0,2-0,5	0,04	12500	60000 ч <sup>-1</sup>	0,06	100	40
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1,35 масс. % Au	-	1,0	-	12500	15000 ч <sup>-1</sup>	0,24	100	30
Au/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2,03 масс. % Au	2,2 ± 0,5	0,037-0,050	0,2	25000	100 мл/мин	-	100	-20
Au/α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2,89 масс. % Au	0,7	-	-	625	100000 ч <sup>-1</sup>	0,036	60-80	25
Au/CeO <sub>2</sub> , 0,34 масс. % Au	5,5	-	0,075	12500	67 мл/мин	-	100	50
Au/CeO <sub>2</sub> , 0,52 масс. % Au	9-15	0,25-0,36	0,2	5000	160 мл/мин	-	100	20
Au/α-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3,0 масс. % Au	2,2	-	0,05	12500	50 мл/мин	-	100	-45
Au/MnO <sub>2</sub> , 2,2 масс. % Au	13,2	-	0,05	12500	50 мл/мин	-	100	-23
Au/CeO <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,5 масс. % Au	-	-	-	2875	20000 ч <sup>-1</sup>	0,18	100	25
Au-Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1,0 масс. % Au, 0,2 масс. % Rh	-	0,422-0,853	0,1	2500	54000 ч <sup>-1</sup>	0,067	100	0
Pd/MnO <sub>2</sub> , Mn <sub>0,92</sub> Pd <sub>0,08</sub> O <sub>2</sub>	30-50	-	0,9	62500	83 мл/мин	-	100	90
Pd/CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> , 1,0 масс. % Pd	-	0,25-0,36	0,2	12500	40000 ч <sup>-1</sup>	0,09	100	80
Pt/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1,0 масс. % Pt	1,9	0,25-0,36	0,5	6250	9600 ч <sup>-1</sup>	0,38	100	25
Ag/SiO <sub>2</sub> , 8,0 масс. % Ag	8,2	0,39-0,84	0,25	12500	30 мл/мин	-	9,8	65
Ag/MnO <sub>2</sub> , Mn <sub>0,95</sub> Ag <sub>0,15</sub> O <sub>2</sub>	25-50	-	0,9	62500	83 мл/мин	-	100	80

способны частично восстанавливаться и поставлять кислород для окисления монооксида углерода, обладают избытком электронов, определяющих окислительное состояние атома Au. С этой точки зрения выделяются Au-содержащие катализаторы, в которых в качестве носителей выступают  $\text{CeO}_2$  [9-12] и оксиды марганца  $\text{MnO}_x$  [13, 14]. В работе [21] катализаторы в соответствии с типом носителя разделены на четыре группы. Наночастицы золота нанесены на активированный уголь и пористые полимерные носители; непроводящие (инертные) металлооксидные носители  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ; полупроводниковые (активные) металлооксидные носители  $\text{TiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и др; металлогидроксидные носители  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Однако как видно из данных табл. 2, ассортимент применяемых носителей намного шире. Следует обратить внимание на использование смешанных оксидных носителей  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  [16],  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  [17],  $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2$  [18],  $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [19],  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  [20]. В этом случае максимальная активность Au-катализатора достигается при определенном соотношении оксидов [17, 19, 20], а роль смешанного оксидного носителя состоит в стабилизации наноразмерных частиц золота, т.е. в снижении их способности к агрегации (укрупнению). Наметилась тенденция применения в качестве носителей слоистых двойных гидроксидов, например  $\text{MgAl-LDHs}$  [23], а также гидроксипатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  [24]. Носители активной фазы катализатора, как правило, используются в виде порошков с различным размером зерен: крупнозернистые носители  $d_3 = 1\text{-}3\text{ мкм}$ ,  $0,2\text{-}0,5\text{ мкм}$ ; тонкодисперсные носители  $d_3 < 0,037\text{ мкм}$  [5,26,31,36]. В случае применения в качестве носителя углеводородного волокна марки «Карбопон» диаметр волокнистой нити составил  $0,005\text{--}0,01\text{ мкм}$  [33,34]. Описано применение в качестве носителя слоистого в форме дисков композита, представляющего собой микроструктурированный матричный картон с керамическими волокнами и нитевидными кристаллами ZnO. Размер одного диска  $8 \cdot 10^2\text{ мм}^2$ , а для обеспечения определенной степени превращения CO необходимо составить десять таких дисков – объем  $8 \cdot 10^3\text{ мм}^3$ . При этом форма нахождения ZnO существенно влияет на активность катализатора. Так  $\eta = 100\%$  для катализатора Au/ZnO (порошок) достигается при  $160\text{ }^\circ\text{C}$ ; для Au/ZnO (нитевидные кристаллы) – при  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ; для Au/ZnO (сложный композит) – при  $40\text{ }^\circ\text{C}$ .

В работах [6,7] в качестве носителя золота используют мезоструктурированный силикагель SBA-15, функционализированный 3-меркаптопропилтриметоксисиланом (MPTMS). Активность катализатора Au/SBA-15-SH зависит от способа функционализации поверхности, условий предварительной активации, однако степень превращения CO незначительна и для самого активного образца  $\eta = 21\%$  при  $40\text{ }^\circ\text{C}$ .

Температура прокаливания существенно влияет на структурные характеристики носителя. Например, с увеличением температуры прокаливания ( $673$ ,  $873$  и  $1073\text{ K}$ ) удельная поверхность уменьшается:  $86,0$ ;  $66,0$ ;  $6,0\text{ м}^2/\text{г}$ , соответственно. При этом протолитические свойства носителя тоже изменяются: pH водной суспензии повышается от  $3,1$  до  $6,2$  и наиболее активным оказывается катализатор Au/CeO<sub>2</sub>-673.

Состав среды, в которой производят предварительную обработку (активирование) катализатора, температура, а также продолжительность активации существенно влияют на размер частиц золота и его зарядовое состояние. Очевидно, в какой-то степени такое влияние определяется и природой носителя. Так, например, катализатор Au/ $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , предварительно обработанный в среде гелия, более активен, чем в среде O<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>. Частички золота катализатора Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обработанного

в среде  $H_2$ , меньше, поэтому он более активен, чем активированный в воздушной среде. Катализатор  $Au/CeO_2$ , обработанный в среде  $N_2$ , демонстрировал 100%-ную степень превращения  $CO$  при  $120\text{ }^\circ C$ , а обработанный в среде  $O_2$  – при  $50\text{ }^\circ C$  [10]. Обращает на себя внимание тот факт, что свежеприготовленный катализатор  $Au/MgAl-LDHs$  **показал нулевую активность и только после активирования в воздушной среде при  $200\text{ }^\circ C$  в течение двух часов  $h$  составляла  $100\%$**  [23].

Улучшение свойств катализатора ожидалось за счет промотирующего эффекта второго металла  $Pd$  или  $Rh$ , а также синергизма двух металлов при определенном их состоянии. Однако синергический эффект проявился только в случае катализатора  $Au-Rh/Al_2O_3$  [27].

Критерием активности катализатора обычно служит температура, при которой степень превращения монооксида углерода равна  $100\%$  ( $T_{100}$ ). Однако в ряде случаев такое условие не выполняется, поэтому в табл. 2 представлены данные о максимально достигаемой степени окисления  $CO$ . Одним из недостатков катализаторов является их способность к самоотравлению – понижению активности катализатора за счет адсорбции  $CO$  (блокирования активных центров катализатора) и образования карбонатных структур. В этой связи во многих случаях степень превращения  $CO$  катастрофически снижается во времени. В табл. 2 представлена информация о стабильности работы катализатора. При анализе данных об активности и стабильности катализаторов следует обратить внимание на концентрацию  $CO$  в газовой смеси. Как правило, образцы тестировали при высоких концентрациях монооксида углерода (до 5 об. %) и лишь в некоторых случаях – при сравнительно низких –  $450\text{ ppm}$  ( $562\text{ мг/м}^3$ ) [4],  $500\text{ ppm}$  ( $625\text{ мг/м}^3$ ) [8] и  $2000\text{ ppm}$  ( $2500\text{ мг/м}^3$ ) [27].

Анализируя температурный интервал, в котором проявляется активность золотосодержащих катализаторов, следует отметить, что все они активны при температурах, удовлетворяющих требованию эксплуатации катализатора в средствах защиты органов дыхания. Однако катализаторы состава  $Au/Al_2O_3$  [3,5],  $Au/\alpha-Mn_2O_3$  [13],  $Au/MnO_2$  [14] проявляли высокую активность даже при отрицательных температурах  $-80\text{ }^\circ C$  и  $-89\text{ }^\circ C$ , соответственно.

Наибольшую стабильность продемонстрировали следующие катализаторы:  $Au/Al_2O_3$  –  $\eta = 100\%$  при  $30\text{ }^\circ C$  в течение  $150\text{ ч}$  [3];  $Au/g-Al_2O_3$  – при  $20\text{ }^\circ C$  степень окисления  $CO$  в течение 5 часов повышается от  $91\%$  до  $100\%$  и остается постоянной  $1500$  часов [5]. Несмотря на то, что катализатор  $Au/\alpha-Fe_2O_3$  [8] при  $25\text{ }^\circ C$  в течение  $2000$  часов стабильно окислял  $CO$ , при  $C_{CO}^H = 625\text{ мг/м}^3$  ( $500\text{ ppm}$ ) и степени окисления  $60-80\%$ , санитарная норма очистки воздуха (ПДК для рабочей зоны –  $20\text{ мг/м}^3$ ) не достигается –  $C_{CO}^K = 250-125\text{ мг/м}^3$ . Из числа высокоактивных и стабильных катализаторов выделяется катализатор  $Pt/Fe_2O_3$  [35], который даже в присутствии паров воды в газовой смеси ( $1,8$  об. %) при комнатной температуре обеспечивает  $100\%$ -ное окисление  $CO$  в течение  $3000$  часов. Однако следует отметить, что такой результат достигнут при эффективном времени контакта газовой смеси с катализатором  $0,38\text{ с}$ , что почти на порядок больше, чем в случае  $Au/\alpha-Fe_2O_3$  [8].

Из данных табл. 2 следует, что по сравнению с золотосодержащими катализаторами доля  $Pt$ -,  $Pd$ -,  $Ag$ -содержащих катализаторов очень незначительна [28-37], а катализаторы состава  $Pd/SAPO-34$  [28],  $Pd/CeO_2$  [29],  $Pt/CeO_2-ZrO_2/SBA-15$  [32] окисляют  $CO$  при  $100-250\text{ }^\circ C$ . При этом катализаторы состава  $Pt/УВ$  [33, 34] и  $Pt/MO_x$  ( $M = Fe, Zn, Al, Ni$ ) [35] **обеспечивают  $100\%$ -ное окисление  $CO$  при комнатной температуре**, но при больших значениях  $\tau$  ( $1,13$ ;  $6$  и  $0,38\text{ с}$ , соответственно).

### 3. Тестирование катализатора Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Как следует из обобщенных в [1] и представленных выше данных, многие металлические катализаторы могут быть рекомендованы для снаряжения противогазовых фильтров в средствах индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) от СО. В настоящее время на территории СНГ только Электростальский химический завод (Россия) выпускает два типа Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов – АК-62 и АК-64, отличающихся содержанием активного палладия (2,4 и 4 масс. %, соответственно) (ТУ-6-16-2578-82).

Нами изучено влияние массы катализатора АК-62 и линейной скорости ГВС при C<sub>CO</sub><sup>H</sup> ≤ 300 мг/м<sup>3</sup> (15 ПДК) [38]. В работе представлены результаты исследования катализатора Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при варьировании начальной концентрации СО (рис., табл. 3).

Таблица 3

Влияние C<sub>CO</sub><sup>H</sup> на показатели реакции (W<sub>н</sub>, W<sub>ст</sub>, k, и h) окисления СО кислородом в присутствии катализатора Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 m<sub>к</sub> = 4,0 г; U = 5,3 см/с; τ = 0,42; d<sub>3</sub> = 1-2 мм; T = 20 °С; j<sub>ГВС</sub> = 70 % .

C <sub>CO</sub> <sup>H</sup> , мг/м <sup>3</sup>	W×108, моль/г×с		C <sub>CO</sub> <sup>K</sup> , мг/м <sup>3</sup> (стац. режим)	hст, %
	W <sub>н</sub>	W <sub>ст</sub>		
100	1,6	1,4	10	90
200	3,1	2,8	14	93
300	4,6	4,2	21	93

Видно, что в течение 6 часов окисление СО осуществляется в стационарном режиме, при достигаемой степени окисления СО 90-96 %, конечная концентрация СО ниже ПДК. Показатели работы катализатора АК-62 сравнили с показателями работы катализаторов состава Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4] и Pd/MnO<sub>2</sub> [30] (табл. 4).

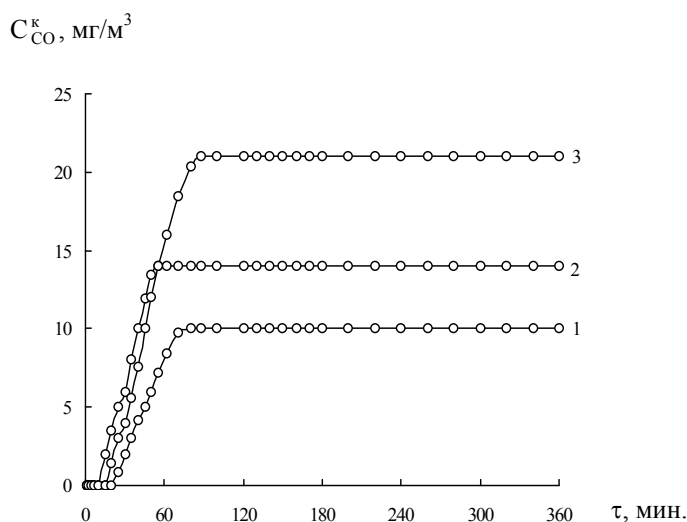


Рис. Изменение C<sub>CO</sub><sup>K</sup> во времени при окислении СО кислородом в присутствии Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – катализатора при разных C<sub>CO</sub><sup>H</sup> в ГВС  
 C<sub>CO</sub><sup>H</sup>, мг/м<sup>3</sup>: 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300; ω = 1,67×10<sup>-2</sup> л/с;  
 d<sub>3</sub> = 1-2 мм; T = 293 К; φ<sub>ГВС</sub> = 70 %; m<sub>к</sub> = 4 г; t' = 0,42 с; U = 5,3см/с.

Выбор катализаторов для сравнения обусловлен в первом случае близкими к нашим условиям тестирования, во втором – наличием одного и того же активного компонента (Pd). Как видно из данных табл. 4, катализатор Pd/MnO<sub>2</sub> активен только при 90 °С и не может быть рекомендован для использования в СИЗОД. Катализаторы демонстрируют практически равные показатели активности и стабильности в течение 6-7 ч работы.

Таблица 4

Результаты тестирования катализатора Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (АК-62, Россия) и катализаторов Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/MnO<sub>2</sub>

Показатель	Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [4]	Pd/MnO <sub>2</sub> [30]	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ТУ-6-16-2578-82)
Содержание М, масс. %	1,4	Mn <sub>0,92</sub> Pd <sub>0,08</sub> O <sub>2</sub>	2,4
Масса катализатора, г	V <sub>к</sub> = 9,42 см <sup>3</sup>	0,9	4,0
Начальная концентрация СО, мг/м <sup>3</sup>	562	62500	300
Объемный расход ГВС, мл/мин	20000 ч <sup>-1</sup>	83	1000
Удельный расход ГВС, мл/гч	-	5500	15000
Эффективное время контакта, с	0,18	-	0,42
Степень превращения СО, %	100	100	96
Температура, °С	22-24	90	20
Относительная влажность ГВС, ф	85	повышенная влажность	70
Время стабильной работы катализатора, ч	Через 7 ч η = 99,5 %	Нестабилен	Через 6 ч η = 96 % (стабилен)

Однако, несмотря на высокие показатели эффективности и стабильности рассмотренных и золотосодержащих катализаторов, ожидать масштабного внедрения их в производство средств защиты органов дыхания от СО в ближайшие годы не приходится по разным причинам, среди которых наиболее весомые – высокая цена, сложные методики получения, неустойчивость наночастиц золота (происходит укрупнение, сопровождающееся потерей активности катализатора).

Тем не менее, для специальных целей (очистка воздуха в помещениях подводных лодок и космических станций) такие катализаторы могут иметь перспективы.

### Литература

1. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 192 с.
2. Nanosized Au/C catalyst obtained from a tetraamminegold(III) precursor: Synthesis, characterization, and catalytic activity in low-temperature CO oxidation / P.A. Pyryaev, B.L. Moroz, D.A. Zyuzin, A.V. Nartova, V.I. Bukhtiyarov // Kinet. Catal. – 2010. – Vol.51, № 6. – P.885-892.
3. Study on Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for low-temperature CO oxidation in situ FT-IR / X. Zou, S. Qi, J. Xu, Z. Suo, L. An, F. Li // J. Natur. Gas Chem. – 2010. – Vol. 19, № 3. – P.307-312.
4. Moroz B.L., Pyryaev P.A., Zaikovskii V.I., Bukhtiyarov V.I. Nanodispersed Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for low-temperature CO oxidation: Results of research activity at the Boreskov Institute of Catalysis // Catal. Today. – 2009. – Vol.144, №3-4. – P.292-305.



5. Monodispersed gold nanoparticles supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for enhancement of low-temperature catalytic oxidation of CO / L. Wen, J.-K. Fu, P.-Y. Gu, B.-X. Yao, Z.-H. Lin, J.-Z. Zhou // *Appl. Catal., B: Environm.* – 2008. – Vol.79, №4. – P.402-409.
6. Synthesis, characterization and catalytic activity of Au supported on functionalized SBA-15 for low temperature CO oxidation / M.G. Cutrufello, E. Rombi, C. Cannas, M. Casu, A. Virga, S. Fiorilli, B. Onida, I. Ferino // *J. Mat. Sci.* – 2009. – Vol.44, №24. – P.6644-6653.
7. Modifications induced by pretreatments on Au/SBA-15 and their influence on the catalytic activity for low temperature CO oxidation / E. Rombi, M.G. Cutrufello, C. Cannas; M. Casu, D. Gazzoli, M. Occhiuzzi, R. Monaci, I. Ferino // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol.11, №3 – P.593-602.
8. *Kudo S., Maki T., Yamada M., Mae K.* A new preparation method of Au/ferric oxide catalyst for low temperature CO oxidation // *Chem. Eng. Sci.* – 2009. – Vol. 65, №1. – P. 214-219.
9. Ultra-low-gold loading Au/CeO<sub>2</sub> catalysts for ambient temperature CO oxidation: Effect of preparation conditions on surface composition and activity / Q.-L. Li, Y.-H. Zhang, G.-X. Chen, J.-Q. Fan, H.-Q. Lan, Y.-Q. Yang // *J. Catal.* – 2010. – Vol.273, №2. – P.167-176.
10. *Zhang R.-R., Ren L.-H., Lu A.-H., Li W.-C.* Influence of pretreatment atmospheres on the activity of Au/CeO<sub>2</sub> catalyst for low-temperature CO oxidation // *Catal. Commun.* – 2011. – Vol. 13, № 1. – P.18-21.
11. Preparation of Highly Active, Low Au-Loaded, Au/CeO<sub>2</sub> Nanoparticle Catalysts That Promote CO Oxidation at Ambient Temperatures / M. Han, X. Wang, Y. Shen, C. Tang, G. Li, R.L. Smith // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – Vol.114, №2. – P.793-798.
12. Morphology effects of nanoscale ceria on the activity of Au/CeO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature CO oxidation / X.-S. Huang, H. Sun, L.-C. Wang, Y.-M. Liu, K.-N. Fan, Y. Cao // *Appl. Catal., B: Environ.* – 2009. – Vol. 90, №1-2. – P.224-232.
13. Gold nanoparticles deposited on manganese(III) oxide as novel efficient catalyst for low temperature CO oxidation / L.-C. Wang, X.-S. Huang, Q. Liu, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan, J.-H. Zhuang // *J. Catal.* – 2008. – Vol. 259, № 1. – P. 66-74.
14. Gold nanoparticles supported on manganese oxides for low-temperature CO oxidation / L.-C. Wang, Q. Liu, X.-S. Huang, Y.-M. Liu, Y. Cao, K.-N. Fan // *Appl. Catal., B: Environ.* – 2009. – Vol.88, №1-2. – P.204-212.
15. Low-Temperature CO Oxidation of Gold Catalysts Loaded on Mesoporous TiO<sub>2</sub> Whisker Derived from Potassium Ditungstate / Y Zhu, W. Li, Y. Zhou, X. Lu, X. Feng, Z. Yang // *Catal. Lett.* – 2009. – Vol.127, №3-4. – P.406-410.
16. Robust Gold-Decorated Silica-Titania Pebbles for Low-Temperature CO Catalytic Oxidation / S.H. Lim, N. Phonthammachai, Z. Zhong, J. Teo, T.J. White // *Langmuir.* – 2009. – Vol.25, №16. – P.9480-9486.
17. *Rodriguez-Gonzalez V., Zanella R., Calzada L.A., Gomez R.* Low-Temperature CO Oxidation and Long-Term Stability of Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Catalysts // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – Vol.113, №20. – P.8911-8917.
18. *Xu H, Chu W., Luo J., Liu M.* New Au/FeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts using deposition-precipitation for low-temperature carbon monoxide oxidation // *Catal. Commun.* – 2010. – Vol. 11, №9. – P.812-815.
19. *Liu R.-H., Zhang C.-M., Ma J.-X.* Gold catalysts supported on crystalline Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for low-temperature CO oxidation // *Chem. Res. Chinese Universities.* – 2010. – Vol.26, №1. – P. 98-104.
20. *Dobrosz-Gomez I., Kocemba I., Rynkowski J.M.* Au/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> as effective catalysts for low-temperature CO oxidation // *Appl. Catal., B: Environ.* – 2008. – Vol. 83, №3-4. – P.240-255.
21. Gold clusters supported on La(OH)<sub>3</sub> for CO oxidation at 193 K / T. Takei, I. Okuda, K.K. Bando, T. Akita, M. Haruta // *Chem. Phys. Lett.* – 2010. – Vol.493, №4-6. – P.207-211.
22. *Jia C.-J., Liu Y., Bongard H., Schueth F.* Very Low Temperature CO Oxidation over Colloidally Deposited Gold Nanoparticles on Mg(OH)<sub>2</sub> and MgO // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol.132, №5. – P.1520-1522.
23. *Wang P., Zhu L.* Preparation of layered double hydroxide (LDHs)-supported gold catalysts and its activity and stability for low-temperature CO oxidation // *Adv. Mater. Research (Durten-Zurich, Switzerland).* – 2012. – Vol.396-398, Pt.1, Adv. Chem. Eng. – P.841-847.
24. Gold nanoparticles supported on hydroxylapatite as high performance catalysts for low temperature CO oxidation / J. Huang, L.-C. Wang, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan // *Appl. Catal., B: Environ.* – 2011. – Vol.101, №3-4. – P.560-569.
25. *Koga H., Kitaoka T., Wariishi H.* On-paper synthesis of Au nanocatalysts from Au(III) complex ions for low-temperature CO oxidation // *J. Mater. Chem.* – 2009. – Vol.19, №29. – P.5244-5249.
26. Biphasic Pd-Au Alloy Catalyst for Low-Temperature CO Oxidation / J Xu, T. White, P Li, C. He, J. Yu, W. Yuan, Y.-F. Han // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol.132, №30. – P.10398-10406.
27. Role of Rh promoter on increasing stability of Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO oxidation at low temperature / X. Wang, G. Lu, Y. Guo, Z. Zhang, Y. Guo // *Environ. Chem. Lett.* – 2011. – Vol.9, №2. – P.185-189.

28. Low-temperature CO oxidation over Pd/SAPO-34 catalyst / J. Gu, A. Bao, M. Jia, Y. Liu, Z. Bao, Z. Yuan // Cuihua Xuebao. – 2010. – Vol.31, №3. – P.322-328.
29. *Synthesis and physicochemical* characterization of palladium-cerium oxide catalysts for the low-temperature oxidation of carbon monoxide / E.M. Slavinskaya, A.I. Boronin, I.G. Danilova, Amosov et al // Kinet. Catal. – 2009. – Vol.50, №6. – P.819-823.
30. *Salker A.V., Kunkalekar R.K.* Palladium doped manganese dioxide catalysts for low temperature carbon monoxide oxidation // Catal. Commun. – 2009. – Vol.10, №13. – P.1776-1780.
31. Positive Effect of Water Vapor on CO Oxidation at Low Temperature over Pd/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Catalyst / F. Liang, H. Zhu, Z. Qin, H. Wang, G. Wang, J. Wang // Catal. Lett. – 2008. – Vol.126, №3-4. – P.353-360.
32. *Krishnan C.K., Nakamura K., Hirata H., Ogura M.* Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> present in the mesopores of SBA-15-a better catalyst for CO oxidation // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2010. – Vol.12, №27. – P.7513-7520.
33. Effective platinum catalysts for low-temperature oxidation of CO / S.G. Khaminets, L.L. Potapova, B.Z. Radkevich, D.I. Kochubei, Yu.G. Egiazarov // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2010. – Vol.84, №4. – P.561-565.
34. *Khaminets S.G., Potapova L.L., Radkevich V.Z., Egiazarov Yu.G.* Supported metal catalysts based on fibrous carbon material for low-temperature CO oxidation // Russ. J. Appl. Chem. – 2008. – Vol. 81, № 10. – P. 1764-1767
35. Low-temperature CO oxidation over supported Pt catalysts prepared by colloid-deposition method / S. Li, G. Liu, H. Lian, M. Jia, G. Zhao, D. Jiang, W. Zhang // Catal. Commun. – 2008. – Vol.9, № 6. – P. 1045-1049.
36. Studies of silver species for low-temperature CO oxidation on Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts / X. Zhang, Z. Qu, X. Li, M. Wen, X. Quan, D. Ma, J. Wu // Sep. Purif. Technol. – 2010. – Vol.72, №3. – P.395-400.
37. *Kunkalekar R.K., Salker A.V.* Low temperature carbon monoxide oxidation over nanosized silver doped manganese dioxide catalysts // Catal. Commun. – 2010. – Vol.12, №3. – P.193-196.
38. *Ракитська Т.Л., Кіосе Т.А., Волкова В.Я.* Металічні, оксидні і металокомплексні катализатори низькотемпературного окислення монооксида вуглецю кислородом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2004. – Т.9, вип.6-7. – С.33-45.

Стаття надійшла до редакції 15.01.13

Т. Л. Ракитська<sup>1</sup>, Т. О. Кіосе<sup>1,2</sup>, А.А. Еннан<sup>2</sup>, В. Я. Волкова<sup>1</sup>, Г. М. Джига<sup>1</sup>,  
Х. О. Голубчик<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини  
вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082

## СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ РОЗРОБКИ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ РЕСПІРАТОРНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ.

### I. МЕТАЛЕВІ КАТАЛІЗАТОРИ

#### Резюме

Проаналізовані оригінальні, опубліковані в 2006-2012 роках роботи в області розробки низькотемпературних (не вище 100 °С) катализаторів окиснення монооксида вуглецю. Серія статей містить у собі інформацію про металеві (дана стаття), оксидні і оксидно-металеві, а також металокомплексні катализатори. Проведене порівняння кращих закордонних і вітчизняних катализаторів окиснення монооксида вуглецю.

**Ключові слова:** монооксид вуглецю, низькотемпературне окиснення, металеві катализатори.

**T. L. Rakitskaya<sup>1</sup>, T. A. Kiose<sup>1,2</sup>, A.A. Ennan<sup>2</sup>, V. Ya. Volkova<sup>1</sup>, A. M. Djiga<sup>1</sup>,  
K. O. Golubchik<sup>1,2</sup>**

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

<sup>2</sup>Physico-Chemical Institute of Environment and Human' Protection,  
Preobrazhenskaya St., 3, Odessa, 65082, Ukraine

**THE STATE AND PROSPECTS OF DEVELOPMENT OF LOW-  
TEMPERATURE CATALYSTS FOR CARBON MONOXIDE  
OXIDATION OF RESPIRATORY PURPOSE.  
I METAL CATALYSTS**

**Summary**

Original papers in the field of development of low-temperature (not higher than 100 °C) catalysts for carbon monoxide oxidation published in 2006-2012 have been analyzed. Our series of articles includes the information about metal (this article), oxide and metal-oxide as well as metal-complex catalysts. A comparison of the best foreign and domestic catalysts for carbon monoxide oxidation have been made.

**Keywords:** carbon monoxide, low-temperature oxidation, metal catalysts