

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

Т. Л. Ракитская¹, Т. А. Киосе^{1,2}, А. А. Эннан², В. Я. Волкова¹¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082. E-mail: tlr@onu.edu.ua²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА РЕСПИРАТОРНОГО НАЗНАЧЕНИЯ. II. ОКСИДНЫЕ И ОКСИДНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Проанализированы оригинальные, опубликованные в 2006-2012 годах, работы в области разработки катализаторов низкотемпературного (не выше 100 °С) окисления монооксида углерода. Серия статей включает в себя информацию о металлических, оксидных и оксидно-металлических (настоящая статья), а также металлокомплексных катализаторах. Проведено сравнение лучших зарубежных и отечественных катализаторов окисления монооксида углерода. Протестирован промышленно-выпускаемый катализатор типа гопкалит и проведено сравнение его показателей активности с активностью катализаторов, анализируемых в данной статье.

Ключевые слова: монооксид углерода, низкотемпературное окисление, оксидные катализаторы, оксидно-металлические катализаторы.

1. Состав и активность оксидных и оксидно-металлических катализаторов окисления монооксида углерода

Металлические катализаторы, содержащие в своем составе благородные металлы (Au, Pt, Pd), показали высокую активность при низких температурах, но нестабильная работа катализаторов во времени (понижается степень окисления СО) и высокая стоимость ограничивают их применение. Поиск альтернативных катализаторов, а именно катализаторов на основе оксидов металлов, в основном оксидов Cu и Co, а также оксидно-металлических катализаторов, является актуальной проблемой. В таблице 1 обобщены данные [1-20] о составе оксидных и оксидно-металлических катализаторов, доля публикаций о которых по результатам информационного поиска за 2006-2012 годы составляет 33 % от общего числа статей, посвященных низкотемпературным катализаторам окисления СО. При этом из них только 27 % активны при температурах ниже 100 °С (от -70 °С до 70 °С). Среди оксидных катализаторов, содержащих CuO, только несколько катализаторов проявили активность в указанной области температур: катализаторы CuO/Ce_{0,8}Sn_{0,2}O₂ [1], CuO/OMS-2 [2], Cu₁Ce₈Fe_x-O [5] и CuO/Ce_xSn_{1-x}O₂ [8]. Повышение активности указанных катализаторов происходит, в основном, благодаря носителям, обладающим редокс-свойствами и подвижностью решеточного кислорода, т.е. оптимальной энергией связи М-О. При этом синергетический эффект между CuO и носителями, высокая степень дисперсности наночастиц CuO также улучшают свойств таких оксидных катализаторов.

Таблица 1

Основные характеристики оксидных и оксидно-металлических катализаторов окисления СО

Состав катализатора	D*, нм d ₃ ** , мм	m, г	C ^Н _{CO₂} , мг/м ³	w, мл/мин	Степень окисления СО (η, %)	Температура эксплуатации, (Т, °С)	Время стабильной работы, ч	Лит. источник
Оксидные катализаторы								
CuO/Ce _{0,8} Sn _{0,2} O ₂ 7 масс. % CuO	-	0,2	-	33,3	100	75	-	[1]
CuO/OMS-2 ^{†1} 15 масс. % CuO	-	0,2	12500	40	90 45	55 30	-	[2]
CuO/ZrO ₂ 20 моль. % CuO	-	0,05	1250	50	50 100	155 175-180	-	[3]
CuO-CeO ₂ /SiO ₂ 8 масс. % CeO ₂ 2 масс. % CuO	-	0,1	12500	30	100	150	-	[4]
Оксиды Cu(II), Ce(IV), Fe(III)	D = 5,2-7,8	0,2	12500	50	90	50	-	[5]
CuO/Ti _{0,8} Ce _{0,2} O ₂	-	0,05	1250	50	100	123	-	[6]
Ce _{1-x} Cu _x O ₂ 5-25 моль. % Cu	D = 3-4	0,15	12500	40	100	120	25	[7]
CuO/Ce _{0,8} Sn _{0,2} O ₂ 7 масс. % CuO	D = 20	0,2	125000	36,6	100	70	-	[8]
Co ₃ O ₄ – 300 (°C)	d ₃ = 0,25- 0,36	-	6250	20	100	20	8	[9]
Co ₃ O ₄ – 40 (°C)	d ₃ = 0,25- 0,5	0,2	12500	60	100	20	-	[10]
Co ₃ O ₄ – 20 (°C)	d ₃ = 0,25- 0,5	0,2	12500	50	100	0	80	[11]
Co ₃ O ₄ (нано- волоконистый)	-	-	12500	-	100 100	25 -77	60 6	[12]
Co ₃ O ₄ -Г T = 450, 500, 600, 700, 800 °C	-	0,1	12500	33,3	100	-50	-	[13]
PdO/CoO _x -SiO ₂	-	0,1	18750	60	100	40	-	[14]
PdO·xH ₂ O	D = 1,8	-	-	-	-	25	-	[15]
Оксидно-металлические катализаторы								
Pd/Co ₃ O ₄ -CeO ₂ 0,5 масс. % Pd	D = 6,7	0,6	12500	100	100	60-70	-	[16]
Pd/CeO ₂ 0,98 масс. % Pd	-	0,38	2500	1000	90	125	-	[17]
Pd-Au/ CeO ₂ 1 масс. % Pd; 1,0-3,7 масс. % Au	D = 5-10	0,38	2500	1000	100 50	50 25	-	[18]
Pd-Fe-O _x /CeO ₂ 2,1 масс. % Pd 1,6 масс. % FeO _x	D = 10	0,2	2500	50	100	25	2	[19]
Cu-Cu ₂ O/TiO ₂	-	0,05- 0,15	6250	80(ω = 24000) ч ⁻¹	100	100	80	[20]

*Размер кристаллитов активной фазы

**Размер зерен катализатора

В последнее время большое внимание уделяется катализаторам окисления СО на основе Co_3O_4 [9-13], которые, в зависимости от способа получения, проявляют высокую активность и стабильность при отрицательных температурах [12, 13]. Особенно выделяются Co_3O_4 -катализаторы с упорядоченной пористой структурой [10] и имеющие нановолокнистую текстуру (диаметр 5-15 нм, длина 200-300 нм) [12]. Недостатком катализаторов на основе Co_3O_4 является резкая потеря активности в присутствии даже следовых количеств воды в газовой смеси, что ограничивает их практическое применение. Однако можно привести два примера, когда катализаторы на основе Co_3O_4 при содержании воды в газовой смеси 1,8 ppm ($1,45 \text{ мг/м}^3$) [11] и 3-10 ppm ($3,75\text{-}12,5 \text{ мг/м}^3$) [12] работали стабильно в течение 80 и 60 часов, соответственно. Известно применение оксидов кобальта (CoO_x) в качестве добавки, модифицирующей носитель оксида палладия, для подавления отравляющего действия хлорид-ионов [14]. Катализатор $\text{PdO/CoO}_x\text{-SiO}_2$ (в качестве прекурсора для получения PdO используется $\text{Pd(NO}_3)_2$) обеспечивает 100%-ное окисление СО при 40 °С [14].

Имеется информация [15] о проявлении каталитической активности при 25 °С гидратированным оксидом палладия – $\text{PdO}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, на положительную роль воды указывает то, что дегидратация такого катализатора приводит к потере активности.

Каталитическая активность базовых оксидных катализаторов может быть повышена за счет введения в их состав металлов [16-20] и, особенно, благородных Pd, Pt, Au [16-19]. Число оксидно-металлических катализаторов, содержащих благородный металл, в последние годы растет, а проявление их каталитической активности при более низких температурах обусловлено тем, что благородный металл координирует молекулу СО, а оксиды металлов обеспечивают доставку кислорода к активированной молекуле СО.

На основании анализа опубликованных данных определены основные пути повышения активности оксидных катализаторов:

- разработка новых методов синтеза, позволяющих оптимизировать структурные характеристики катализатора и дисперсность активной фазы;
- оптимизация температуры сушки и прокаливания образцов;
- выбор подходящей газовой среды (окислительная, восстановительная, инертная и др.) для предварительной активации катализатора;
- применение носителей, обладающих редокс-свойствами, и улучшение этих свойств за счет инкорпорирования подходящих редокс-пар;
- предотвращение отравляющего действия хлорид-ионов за счет применения, где это возможно, солей-прекурсоров, не содержащих в своем составе хлорид-ионов.

2. Тестирование катализатора типа гопкалит

Нами изучено влияние массы катализатора гопкалит $\text{MnO}_2\text{-CuO}$ (Россия) на кинетику окисления монооксида углерода [21]. Установлено, что только при $m_k = 5 \text{ г}$ начинают проявляться защитные свойства катализатора, а при $m_k = 25 \text{ г}$ время, в течение которого $\eta = 100 \%$, составляет 60 мин. Во всех случаях при высокой влажности ГВС ($\varphi = 70\%$) катализатор быстро теряет активность и $C_{\text{CO}}^k = C_{\text{CO}}^n$. В табл. 2 представлены сравнительные данные для трех оксидных катализаторов. Несмотря на то, что катализатор типа гопкалит обеспечивает 100%-ное окисление при намного меньших начальных концентрациях СО и времени стабильной работы, чем

сравниваемые с ним [7, 11], для снаряжения СИЗОД в странах бывшего СССР и других странах применяют гопкалиты, которые по стоимости (5 дол. США за кг) в сотни раз дешевле металлических (~1500 дол. США за кг) [22].

Таблица 2

Результаты тестирования катализаторов типа гопкалит (Россия) и катализаторов $\text{Co}_3\text{O}_4 - 20$ ($^{\circ}\text{C}$) и $\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$

Показатель	$\text{Co}_3\text{O}_4 - 20$ [11]	$\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ [7]	CuO-MnO_2 (гопкалит) (ТУ)
Содержание оксидов, масс. %	100	5-25 моль % Cu	
Масса катализатора, г	0,2	0,15	25
Начальная концентрация CO, мг/м ³	12500	12500	300
Объемный расход ГВС, мл/мин	50	40	1000
Удельный расход ГВС, мл/г×ч	15000	16000	2400
Степень превращения CO, %	100	100	100
Температура, $^{\circ}\text{C}$	0	120	20
Относительная влажность ГВС, %	-	-	70
Время стабильной работы, ч	80	25	1

Литература

1. Zhang T.-Y., Wang S.-P., Yu, Y. Guo X.-Z., Wang S.-R., Zhang S.-M., Wu S.-H. Synthesis, characterization of $\text{CuO/Ce}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_2$ catalysts for low-temperature CO oxidation // Catal. Comm. – 2008. – Vol. 9, N 6. – P. 1259-1264.
2. Liu X.-S., Jin Z.-N., Lu J.-Q., Wang X.-X., Luo M.-F. Highly active CuO/OMS-2 catalysts for low-temperature CO oxidation // Chem. Eng. J. – 2010. – Vol. 162. – P. 151-157.
3. Huang J., Wang S.-R., Wu S.-H. Preparation, characterization, and catalytic behavior of nanostructured mesoporous CuO/ZrO_2 catalysts for low-temperature CO oxidation // J. Dispers. Sci. Technol. – 2010. – N 31. – P. 1469-1473.
4. Luo J., Chu W., Xu H., Jiang C., Zhang T. Low-temperature CO oxidation over $\text{CuO-CeO}_2/\text{SiO}_2$ catalysts: Effect of CeO_2 content and carrier porosity // J. Natur. Gas Chem. – 2010. – N 19. – P. 355-361.
5. Ma S., Lu G., Shen Y., Guo Y., Wang Y., Guo Y. Effect of Fe doping on the catalytic performance of CuO-CeO_2 for low temperature CO oxidation // Catal. Sci. Technol. – 2011. – Vol. 1. – P. 669-674.
6. Huang J., Kang Y., Yang T., Wang Y., Wang S. One-step synthesis of ternary nanostructured $\text{CuO/Ti}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_2$ catalysts for low temperature CO oxidation // Reac. Kinet. Mech. Cat. – 2011. – Vol. 104 – P. 149-161.
7. Mai H., Zhang D., Shi L., Yan T., Li H. Highly active $\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ nanocomposite catalysts for the low temperature oxidation of CO // Appl. Surf. Sci. – 2011. – N 257. – P. 7551-7559.
8. Cao J.-L., Wang Y., Sun G., Zhang Z.-Y. $\text{CuO/Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts: synthesis, characterization, and catalytic performance for low-temperature CO oxidation // Transit. Metal. Chem. – 2011. – Vol. 36. – P. 107-112.
9. Wang Y.-Z., Zhao Y.-X., Gao C.-G., Liu D.-S. Origin of the high activity and stability of Co_3O_4 in low-temperature CO oxidation // Catal Lett. – 2008. – N 125 – P. 134-138.
10. Tuöyysy H., Comotti M., Schwüth F. Ordered mesoporous Co_3O_4 as highly active catalyst for low temperature CO-oxidation // Chem. Commun. – 2008. – P. 4022-4024.
11. Yu Y., Takei T., Ohashi H., He H., Zhang X., Haruta M. Pretreatments of Co_3O_4 at moderate temperature for CO oxidation at -80 $^{\circ}\text{C}$ // J. Catal. – 2009. – Vol. 267, N 2. – P. 121-128.
12. Xie X., Li Y., Liu Z.-Q., Haruta M., Shen W. Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co_3O_4 nanorods // Nature Lett. – 2009 – Vol. 458 – P. 746-749.

13. Wang H., Teng Y., Radhakrishnan L., Nemoto Y., Imura M., Shimakawa Y., Yamauchi Y. Mesoporous Co_3O_4 for low temperature CO oxidation: effect of calcination temperatures on their catalytic performance // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2011. – Vol. 11, N 5. – P. 3843-3850
14. Wang F., Lu G. Regulating role of cobalt oxide on deleterious chlorine ion over PdO/SiO_2 for CO oxidation // J. Phys. Chem. C. – 2009. – N 113. – P. 17070-17075.
15. Parker S.F., Refson K., Hannon A.C., Barney E.R., Robertson S.J., Albers P. Characterization of hydrous palladium oxide: implications for low-temperature carbon monoxide oxidation // J. Phys. Chem. C. – 2010. – N 114. – P. 14164-14172.
16. Luo J.-Y., Meng M., Li X., Li X.-G., Zha Y.-Q., Hu T.-D., Xie Y.-N., Zhang J. Mesoporous Co_3O_4 - CeO_2 and $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4$ - CeO_2 catalysts: Synthesis, characterization and mechanistic study of their catalytic properties for low-temperature CO oxidation // J. Catal. – 2008. – N 254 – P. 310-324.
17. Slavinskaya E.M., Gulyaev R.V., Stonkus O.A., Zadesenets A.V., Plyusnin P.E., Shubin Yu.V., Korenev S.V., Ivanova A.S., Zaikovskii V.I., Danilova I.G., Boronin A.I. Low-temperature oxidation of carbon monoxide on $\text{Pd}(\text{Pt})/\text{CeO}_2$ catalysts prepared from complex salts // Kinet. Catal. – 2011– Vol. 52, N. 2 – P. 282-295
18. Gulyaev R.V., Kibis L.S., Stonkus O.A., Zadesenets A.V., Plyusnin P.E., Shubin Yu.V., Korenev S.V., Ivanova A.S., Slavinskaya E.M., Zaikovskii V.I., Danilova I.G., Boronin A.I., Sobyenin V.A. Synergetic effect in PdAu/CeO_2 catalysts for the low-temperature oxidation of CO // J. Struct. Chem. – 2011. – Vol. 52, N 1 – P. 123-136.
19. Shen Y., Lu G., Guo Y., Wang Y., Guo Y., Wang L., Zhen X. An excellent support of Pd-Fe-Ox catalyst for low temperature CO oxidation: CeO_2 with rich (200) facets // Catal. Comm. – 2012. – Vol. 18 – P. 26-31.
20. Wu G., Guan N., Li L. Low temperature CO oxidation on $\text{Cu-Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ catalyst prepared by photodeposition // Catal. Sci. Technol. – 2011. – Vol. 1.– P. 601-608.
21. Ракитская Т.Л., Кюсе Т.А., Волкова В.Я. Металлические, оксидные и металлокомплексные катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2004. – Т.9, вип. 6-7. – С.33-45.
22. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 192 с.

Стаття надійшла до редакції 23.09.13

Т. Л. Ракитська¹, Т. О. Кюсе^{1,2}, А. А. Эннан², В. Я. Волкова^{1,2}

¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,

вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082. E-mail: tlr@onu.edu.ua

²Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини

вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082

СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ РОЗРОБКИ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ РЕСПІРАТОРНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ. II. ОКСИДНІ ТА ОКСИДНО-МЕТАЛЕВІ КАТАЛІЗАТОРИ

Резюме

Проаналізовані оригінальні, опубліковані в 2006-2012 роках, роботи в області, розробки катализаторів низкотемпературного (не вище 100 °С) окиснення монооксида вуглецю. Серія статей містить у собі інформацію про металеві, оксидні і оксидно-металеві (дана стаття), а також нанесені металлокомплексні катализатори. Проведене порівняння кращих закордонних і вітчизняних катализаторів окиснення монооксида вуглецю. Протестований промислово-виробляемий катализатор типу гопкаліт і проведено порівняння його показників активності з активністю катализаторів, проаналізованих в цій статті.

Ключові слова: монооксид вуглецю, низкотемпературне окиснення, оксидні катализатори, оксидно-металеві катализатори

T. L. Rakitskaya¹, T. A. Kiose^{1,2}, A. A. Ennan, V. Ya. Volkova¹

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,
Preobrazhenskaya St., 3, Odessa, 65082, Ukraine

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

Summary

Original papers in the field of development of catalysts for low-temperature (not higher than 100 °C) carbon monoxide oxidation published in 2006-2012 have been analyzed. Our series of articles includes the information about metal, oxide and metal-oxide (this article) as well as supported metal-complex catalysts. A comparison of the best foreign and domestic catalysts for carbon monoxide oxidation has been made. A commercial catalyst of hopcalite type has been testified and a comparison of its activation characteristics with those of the catalysts analyzed in this article has been made.

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