

## ЕКОЛОГІЯ

---

УДК 544.478

ІВАНЕНКО О. І., к.т.н., доц.; НОСАЧОВА Ю. В., к.т.н., доц.; ОВЕРЧЕНКО Т. А., к.т.н., ст. викл.;  
НАКОНЕЧНА М. В., студ.

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

### ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ КАТАЛІЗАТОРІВ РІЗНИХ ТИПІВ В ПРОЦЕСАХ ЗНЕШКОДЖЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ДИМОВИХ ГАЗІВ

*Наведено порівняльну характеристику застосування каталізаторів різних типів для окислення монооксиду вуглецю. Показано, що каталізатори знешкодження викидів СО, що використовуються на даний час в транспорті і промисловості, на основі благородних металів підгрупи платини поряд з такими перевагами як висока каталітична активність при відносно невисоких температурах, термостійкість і стійкість до каталітичних отрут, мають безсумнівні недоліки як дефіцитність і висока вартість, які обмежують їх широке застосування. Прийнято вважати актуальними і перспективними наноструктурні каталізатори, що складаються з простих і складних оксидів неблагородних металів. Експериментально підтверджено можливість застосування феритів різного походження, гопкаліту та діоксиду марганцю, отриманих шляхом осадження на мікропористому каркасному алюмосилікаті, для знешкодження монооксиду вуглецю димових газів промислових підприємств.*

**Ключові слова:** монооксид вуглецю, окислення, каталізатор, ферит, гопкаліт, діоксид марганцю.

**DOI:** 10.20535/2617-9741.1.2020.207808

© Іваненко О. І., Носачова Ю. В., Оверченко Т. А., Наконечна М. В., 2020.

**Постановка проблеми.** Застосування каталітичних реакцій протягом багатьох десятиріч є ефективним рішенням великої кількості актуальних енергетичних та екологічних завдань у таких областях як нафтопереробка, паливні елементи, очищення вихлопних газів, утилізація відходів. Однією з таких найбільш важливих проблем є окислення високотоксичного монооксиду вуглецю, що утворюється як побічний продукт при згоранні вуглецевмісної сировини. Каталітичне окислення СО активно вивчається з 20-х років минулого сторіччя, коли була виявлена активність мідно-марганцевого каталізатора, відомого як гопкаліт. Відтоді завдяки надзвичайній актуальності проблем видалення СО та відносній простоті здійснення експериментів окислення монооксиду вуглецю завоювало популярність дослідників не лише за важливість процесу з погляду екології, але і за вивчення модельної реакції для тестування активності найрізноманітніших каталітичних систем. У даний час по окисленню СО опубліковано більше 25000 робіт (дані Scopus, 2019 рік), велика частина яких була присвячена дослідженню каталізаторів на основі благородних металів (Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru), що пов'язано з їх високою активністю при конверсії СО, починаючи з температур навколишнього середовища. Тим не менше, поряд з хорошими показниками активності такі каталізатори характеризуються високою собівартістю, а іноді і обмеженою доступністю. У зв'язку з цим зберігається серйозна зацікавленість до вивчення каталітичних систем, активними компонентами яких є сполуки дешевих перехідних металів на доступному природному носії.

**Аналіз попередніх досліджень.** Глобальний масштаб людської діяльності проявився не більше 100 років тому і став очевидним в період сучасного науково-технічного прогресу. З цього часу проблема забруднення атмосферного повітря набула гострого глобального характеру.

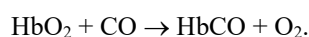
Проблема забруднення повітря актуальна для всіх країн світу, але по всій планеті повітряна маса забруднена не однаково. Найбільша нестача чистого повітря спостерігається в економічно розвинених країнах

та великих мегаполісах, де інтенсивно працюють металургійні, хімічні, енергетичні, нафтохімічні та будівельні підприємства. Дані об'єкти під час роботи здійснюють викиди в атмосферу шкідливих речовин, серед яких монооксид вуглецю, як вважається, є єдиною найбільш поширеною причиною отруєнь, як в промислових умовах, так і в домашніх. Тисячі людей щорічно вмирають в результаті інтоксикації СО. Передбачається, що число жертв несмертельного отруєння, які страждають від постійного розладу нервової системи, перевищує цю цифру. Величина небезпеки для здоров'я, фатального і не фатального характеру, яка надходить від монооксиду вуглецю, є величезною, і отруєнь відбувається набагато більше, ніж це зараз виявляється [1, 2].

Природні джерела надходження СО в атмосферу Землі дають близько 3800 млн т монооксиду вуглецю на рік, забезпечуючи рівень його концентрації в атмосфері всього 0,01-0,9 мг/м<sup>3</sup> (або менше 0,0001 %) [3]. На поверхні Землі СО утворюється при неповному анаеробному розкладанні органічних сполук і при згоранні біомаси, в основному в ході лісових і степових пожеж, а також в результаті виділення мікроорганізмами, рослинами, тваринами, людиною. Монооксид вуглецю потрапляє в атмосферу також у складі вулканічних газів (до 5,6 %) і болотного газу (до 13 %). З поверхневих шарів океану в рік виділяється до 220 млн т СО, що утворився при фоторозкладанні продуктів життєдіяльності планктону, червоних, синьо-зелених та інших водоростей. Деяка кількість СО в верхніх шарах атмосфери утворюється при фотодисоціації СО<sub>2</sub>, електричних бурях і надходить на Землю з дошовою водою.

В результаті антропогенної діяльності людини в атмосферному повітрі промислово розвинених центрів щорічно концентрується 350-600 млн т СО, з яких 56-62 % припадає на частку автотранспорту, причому вміст монооксиду вуглецю у вихлопних газах може сягати 12 % [3]. Нестерпними і смертельними для людини концентрації чадного газу виявляються 11500 мг/м<sup>3</sup> та отримуються при вмісті СО в повітрі 1 % при часі впливу газу 3 хвилини, 3500-4000 мг/м<sup>3</sup> – при вмісті СО 0,3-0,4 % та 30-хвилинному впливі, 2300 мг/м<sup>3</sup> – при вмісті СО 0,2 % та 60-хвилинному часі експозиції [2]. Для гарантування збереження життя та здоров'я людей розроблена норма середньодобової гранично допустимої концентрації не повинна перевищувати для населення 3 мг/м<sup>3</sup>. В разі вдихання повітря з максимальною разовою концентрацією 5 мг/м<sup>3</sup> час експозиції не повинен перевищувати 20-30 хвилин. Протягом усього робочого дня концентрація монооксиду вуглецю у повітрі робочої зони допустима в кількості 20 мг/м<sup>3</sup>, що складає близько 0,002 % СО. В разі, якщо вміст монооксиду вуглецю виявляється біля 0,02 %, то навіть при відсутності симптомів інтоксикації працездатність людей знижується на 30 %. Для багатьох великих міст характерно перевищення гранично допустимих концентрацій монооксиду вуглецю в 20-30 разів.

Молекули СО в порівнянні з іншими хімічними сполуками погано вступають в реакцію, і може здатися, що ця інертна речовина не є небезпечною для здоров'я. Однак СО має вкрай неприємну для людини властивість – він здатен специфічно зв'язуватися з гемоглобіном Нb, утворюючи міцний комплекс карбоксигемоглобін НbСО за реакцією:



Утворення НbСО відбувається дуже швидко, оскільки спорідненість гемоглобіну до СО в 250 разів більше, ніж спорідненість до кисню [3]. Швидкість утворення НbСО залежить від його вмісту у повітрі, що вдихається людиною. Наприклад, наявність 1 об'єму монооксиду вуглецю в 1500 об'ємах повітря означає утворення 50 % НbСО [3], що супроводжується головним болем і зниженням розумової діяльності. Вдихання СО приводить в першу чергу до гемічної гіпоксії внаслідок шкідливого ефекту зниження кисневої ємності крові [4, 5]. Високий вміст СО в атмосфері міст сприяє зростанню серцево-судинних захворювань серед міського населення, так як серце, піддаючись значним навантаженням, вимушене переганяти в більш жорсткому ритмі отруєну карбоксигемоглобіном кров.

Розчини карбоксигемоглобіну яскраво-червоного кольору, їх спектр поглинання характеризується максимумами при довжині хвилі 570 і 539 нм. Внаслідок цього при отруєнні СО шкірні покриви постраждалих можуть набувати рожевого відтінку, при цьому лікарі описують наявність гіперемії або еритеми.

Якщо швидкість утворення НbСО зростає в геометричній прогресії, то зворотна реакція (вивільнення гемоглобіну, відділення його від СО) має лінійну залежність. Розщеплення карбоксигемоглобіну на Нb і СО відбувається в 10000 разів повільніше, ніж розщеплення оксигемоглобіну на Нb і О<sub>2</sub>. Швидкість заміщення НbСО НbО<sub>2</sub> залежить виключно від кількості кисню, що знаходиться у газовій суміші, яка вдихається [4-6].

Період напіврозпаду НbCO становить 320 хвилин, якщо потерпілий дихає повітрям, 80 хвилин при вдиханні 100 % O<sub>2</sub> та 23 хвилини при диханні 100 % O<sub>2</sub> в барокамері при тиску 3 атм.

У клінічних умовах незалежно від тяжкості стану пацієнта і кількості кисню, що він вдихнув, через 12 годин після припинення контакту з CO концентрація НbCO в крові не перевищує нормальні показники. Проте стан пацієнта буде визначатися не тільки важкістю гіпоксичних ушкоджень, отриманих в період наявності гемічної гіпоксії, але також формуванням гіпоксії біоенергетичної, в основі якої лежить мітохондріальна дисфункція. Крім гемоглобіну, CO блокує гем інших білків, які беруть участь у тканинному диханні. Спорідненість до CO у цих білків значно менше, ніж у гемоглобіну, проте і вивільнення їх із зв'язку з CO відбувається значно повільніше – протягом 48-72 годин. Відповідно, в цей період може бути серйозно знижена клітинна енергопродукція, і є високий ризик розвитку або посилення тяжкості гіпоксичної енцефалопатії, а також розладів серцевої діяльності [7, 8].

Отруєння CO становить найбільшу частку зареєстрованих інтоксикацій отруйними газами. У Великобританії щорічно близько 50 чоловік гинуть в результаті інтоксикації CO при щорічній констатації 1000-1100 отруєнь CO. У США від отруєння CO щорічно гине близько 500 чоловік, а кількість випадків інтоксикації CO перевищує 15000 [9, 10].

Хоча більшість летальних отруєнь не мають професійного характеру, проте залишається підвищений ризик шкідливої дії CO на підприємствах, викидами яких є продукти горіння вуглецевмісних матеріалів типу вугілля, деревини, паперу, масла, бензину, газу, вибухових речовин в умовах нестачі повітря або кисню. Будь-який процес, при якому може відбутися неповне згорання органічного матеріалу, є потенційним джерелом монооксиду вуглецю. В результаті діяльності людини виробляється більше 10 % монооксиду вуглецю від кількості CO, що утворюється природним шляхом, основними джерелами викидів якого є ливарні виробництва, установки каталітичного крекінгу на нафтопереробних підприємствах, процеси дистиляції вугілля та деревини, печі випалу та графітації електродів, печі випалу вапна, печі відновлення на заводах крафт-паперу, виробництво синтетичного метанолу та інших органічних сполук з оксиду вуглецю, спікання завантажувальної сировини доменної печі, виробництво карбіду, виробництво формальдегіду, заводи технічного вуглецю, коксові батареї, газові підприємства та заводи з переробки відходів.

Вміст CO в димових газах, що утворюються і виділяються в процесі промислового виробництва, різниться та складає: 13-15 % для газів від діючої вагранки; до 18 % для газу, що виділяється мергелем; 75-90 % для газів закритих феросплавних печей; до 30 % в доменному газі; до 3,4 % для газів розплавленого та застигаючого чавуну; 25 % в бесемерівському конверторному газі; 32,2 % в газі від печей виплавки алюмінію; до 50 % в порохових газах; від 1,0 до 13,7 %, в середньому 6,3 %, в вихлопних газах автомобілів в залежності від системи двигуна, виду палива та від умов роботи мотора; від 0,1 до 3,9 % в вугільному пилу [4].

Невеликі опалювальні установки викидають CO до 20 разів більше на одиницю тепла, ніж промислові котельні, і в 500 разів більше, ніж електростанції. Викиди CO перевищують 2 % від маси спалюваного твердого палива, а при спалюванні мазуту і природного газу незначні. При спалюванні палива в теплоенергетичних установках і промислових печах найменший вихід CO та інших продуктів неповного згорання має місце при спалюванні природного газу (концентрації CO в димових газах зазвичай не більше 0,02 %), особливо на великих ТЕЦ. При спалюванні газу і мазуту в малих опалювальних установках вихід CO може бути трохи більшим, але його концентрація в димових газах все ж не перевищує 0,05 %. В окремих випадках при спалюванні доменного газу в опалювальних простінках коксових батарей і при сушінні ковшів та жолобів концентрація CO в димових газах може бути досить високою – 15000-32000 мг/м<sup>3</sup> (концентрація в газі до 1 %). При спалюванні твердого палива концентрація CO в димових газах зазвичай вище (до 0,5 %), при цьому вона максимальна при спалюванні твердого палива в малих опалювальних установках, оснащених шаровими немеханізованими топками [11].

В цілому зниження викидів CO можна досягти за рахунок збільшення повноти згорання палива в котлах малої потужності, забезпечення допалювання конвертерних і ваграночних газів, запобігання потрапляння монооксиду вуглецю в атмосферу з міжконусного простору доменної печі, використання методів термічного і каталітичного окислення для очищення газів в агломераційному виробництві, недопущення загорання торфовищ, лісів, звалищ, трави.

Не дивлячись на те, що CO має високу токсичність та великі об'єми викидів в атмосферу, до останнього часу ні в нашій країні ні за кордоном не були запроваджені ефективні методи санітарної очистки відхідних газів від цього небезпечного компоненту. Винятком є лише викиди автомобільних газів, очистка яких проходить за методом каталітичного окислення CO. Це найбільш результативний та найдорожчий метод

боротьби з монооксидом вуглецю. Суть його полягає в тому, що вихлопні гази, в склад яких входить монооксид вуглецю, пропускають через резервуар з наповнювачем у вигляді гранул чи сот, що вкриті тонким шаром каталізатору та містять в своєму складі в основному благородні метали [12]. Найкращу каталітичну дію забезпечує платиновий каталізатор, але він має і саму високу ціну. Він дозволяє знешкодити 96-98 % токсичних речовин, перетворюючи їх на воду та вуглекислий газ. Проте таке обладнання дуже дороге, має низьку пропускну здатність і не може задовільнити потреби великих підприємств.

Розробка каталізаторів окислення CO до CO<sub>2</sub> представляє собою важливу наукову і прикладну проблему. Реакції каталітичного окислення CO присвячені численні дослідження, так як її, з одного боку, розглядають як модельну для вивчення механізму гетерогеннокаталітичного процесу, а з іншого, вона має велике практичне значення для вирішення проблеми техногенного забруднення навколишнього середовища.

Загалом вибір способу очищення газів від монооксиду вуглецю залежить від об'єму газу, що очищається, і концентрації в ньому CO. Знешкодження викидів від монооксиду вуглецю здійснюється адсорбційними, абсорбційними, термічними і каталітичними методами. Адсорбційні та абсорбційні методи застосовуються вкрай рідко, ці методи безперспективні для промисловості через громіздкість установок і дорожнечу сорбентів. Термічні способи видалення CO з димових газів використовують, коли концентрація CO в димових газах перевищує 3 %, при порівняно невеликих об'ємах газів, що відходять, коли витрати на їхнє нагрівання до температури займання невеликі. Термічні методи в чистому вигляді, тобто без використання додаткового тепла, придатні для знешкодження газів тільки при вмісті CO більше 12 % або температурі газів більш 850-900 °C. Термічні методи в вигляді допалювання в спеціальних камерах на пальниках застосовуються на підприємствах чорної металургії для знешкодження конвертерних газів перед скиданням в атмосферу і газів закритих феросплавних печей. З огляду на підвищений вміст CO в цих газах, такий спосіб очищення не можна визнати раціональним. Гази чавуноливарних вагранок знешкоджують двома способами: допалом в самій вагранці (іноді з додаванням невеликої кількості природного газу) або допалом в спеціальних виносних топках з використанням тепла димових газів для підігріву повітря до 170-190 °C (останній спосіб частіше застосовується в великих вагранках – шахтних печах для плавки чавуну в ливарних цехах).

Каталітичне окислення монооксиду вуглецю є одним з найбільш перспективних методів газоочистки, якщо врахувати його можливості переробляти багатокомпонентні гази з малими початковими концентраціями шкідливих домішок, домагатися високих ступенів очищення, вести процес безперервно та уникати в більшості випадків утворення вторинних забруднювачів.

Каталітична очистка газоподібних викидів в атмосферу заснована на гетерогенному каталізі і служить для перетворення домішок в нешкідливі сполуки або сполуки, що легко видаляються з газової суміші.

Основні переваги каталітичного методу в порівнянні з найближчим аналогом – термічним способом допалювання – полягає в ряді його технологічних та експлуатаційних властивостей, а саме: високій ефективності, економічності, відсутності шкідливих побічних явищ, зокрема, утворення оксидів азоту.

Каталітичний метод за рахунок зниження температури процесу до 200-400 °C в 2-2,5 рази дешевше термічного допалювання через відповідне скорочення витрати енергії на підігрів газів та забезпечує більш повне видалення домішок до 97-99,9 % [11]. Також каталітичне окислення в стаціонарному режимі протікає при більш низьких температурах, ніж займання органічних речовин, а це підвищує безпеку очищення.

Розробка кожного каталітичного процесу починається з вибору каталізатора. Таким чином, основними труднощами, що виникають при каталітичному способі конверсії CO, є розробка і синтез економічних з точки зору виготовлення і вартості регенерації та ефективних з точки зору селективності та активності каталітичних систем.

**Метою** статті є оцінка можливості застосування розроблених каталізаторів конверсії монооксиду вуглецю для ефективного, екологічно перспективного та доступного очищення димових газів промислових підприємств.

**Виклад основного матеріалу.** Незважаючи на те, що більшість каталізаторів, розроблених останнім часом мають високу ефективність, більше 40 % з них досить дорогі у виробництві. Це очевидно, оскільки в більшості каталітичних систем використовуються благородні метали в різних співвідношеннях. Тому цікаво проаналізувати ефективність різних каталізаторів, які містять в своєму складі ряд металів від благородних до перехідних і рідкоземельних [13].

Окислення CO на каталізаторах на основі благородних металів при низьких парціальних тисках реагентів вивчалася з середини 20 століття. Реакція CO з O<sub>2</sub> була досить широко досліджена на активній поверхні металів, таких як Pd, Pt і Rh [14]. Висновки досліджень вказують на два можливих типи механізму реакції для

таких систем. Був зроблений висновок, що реакція протікає легше, якщо СО попередньо адсорбований і  $O_2$  може бомбардувати його, ніж коли спочатку адсорбується  $O_2$  і СО вступає в реакцію з ним. Основна причина цього полягає в тому, що кисень адсорбується дисоціативно, в той час як монооксид вуглецю адсорбується недисоціативним способом і, отже, стабільність заряджених проміжних комплексів, які утворилися за рахунок дисоціативної адсорбції кисню, значно менше в порівнянні з комплексами, що утворюються в процесі реакції з недисоціативною адсорбцією монооксиду вуглецю.

За результатами досліджень, механізм реакції окислення СО на поверхні благородних металів ґрунтується на тому, що стадія низької активності каталізатора обумовлена наявністю отруйного шару СО, який послідовно замінюється активним шаром оксиду металу і хемосорбованим киснем в різних співвідношеннях. Разом з тим, сильна зміна каталітичної активності по кривій поверхні вигнутого кристалу Pd під час каталітичного окислення СО доводить, що немає точного обґрунтування того, що можна повністю забезпечити проходження даних перетворень [15]. Крім того, при вивченні взаємодій на поверхні благородних металів було відмічено, що навіть при модифікуванні каталізатора наночастинками збільшення конверсії СО не спостерігалось [16]. Також було відзначено, що поліоксометалати типу Кеггіна (ПОМ)  $Cs_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ , леговані частинками Au, проявляли U-образний тип конверсії СО в залежності від температури [16, 17]. Проте було показано, що каталітична активність Au сильно корелює з кількістю кисневих вакансій на поверхні відновлюваних оксидів металів, що грають виняткову роль в  $O_2$ -активації, та залежить від розміру наночасток золота та формування контактних структур між Au та підложками [18].

З величезного числа каталізаторів, відкритих на сьогоднішній день в цій галузі, тільки три з них ( $Co_3O_4-SiO_2$ ,  $Ag/Mg(OH)_2$  і Au/ПОМ) мають U-подібну криву ефективності при очищенні від СО [13]. Більшість дослідників пов'язують цю негативну енергію активації зі зниженням числа ефективних зіткнень молекули СО з поверхнею каталізатора при більш високій температурі. Тим не менше, немає експериментальних або теоретичних доказів для таких залежностей, так як при дослідженні поліоксометалату Au/ПОМ досягли 100 % конверсії СО в  $CO_2$  температурі при 25 °C [16]. Хоча даний каталізатор здається досить привабливим варіантом для промислового застосування через його високу ефективність конверсії СО, варто відзначити, що отруєння субстрату Au, агломерація наночастинок Au після прожарювання, розкладання ПОМ в лужному розчині і висока вартість виготовлення даного каталізатора виключають його застосування на промислових підприємствах.

Варто також відзначити значне падіння активності каталізаторів після їх зберігання [19]. Застосування відновлювальної обробки воднем в випадку Au/ $La_2O_3/TiO_2$  забезпечує різке підвищення його активності, проте вимагає додаткових витрат при його використанні.

Недавні дослідження кріптомеланів  $K(Mn^{4+}, Mn^{2+})_8O_{16}$  привернули увагу деяких дослідників [20]. Інтерес викликає їх модифікація благородними металами через велику площу поверхні. Недавно був вивчений на предмет окислення СО паладій, нанесений на октаедричні молекулярні сита кріптомеланового типу  $MnO_x$  (OMS-2) [21]. Було відзначено, що висока рухливість кисню і низька здатність до відновлення при невисокій температурі були двома основними чинниками, які відповідають за ступінь конверсії СО, яка складала близько 90 % при 56 °C. Показано, що при використанні  $CoO_2$ ,  $Fe_2O_3$  і  $CoO_x$  можна досягти і більш високого ступеня конверсії завдяки тому, що кріптомелани мають велику площу поверхні і підвищену пористість між частинками. Однак важко встановити хімічний механізм використання таких каталізаторів через складнощі, пов'язані з аналізом поверхонь з дуже високою пористістю, так як важко визначити місцевий хімічний механізм у кожній порі та її поверхні. Хоча вони мають значно більш високу ефективність при близько 27 °C, такі каталізатори не є оптимальним вибором для промислового застосування через високу вартість виготовлення і складнощами з підтриманням оптимальних параметрів реакції під час його виробництва.

Недавні дослідження Au-Cu каталізатора, що наносився на оксиди одного-двох металів  $CoO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CoO_2-SiO_2$ ,  $CoO_2-ZrO_2$  і  $CoO_2-Al_2O_3$ , демонструють високу ефективність в різних умовах експлуатації, що є актуальним для очищення промислових викидів [22]. AuCu/ $CoO_2-SiO_2$  був більш стабільним через його велику площу поверхні і менше утворення проміжних сполук формиату і карбонату, що зменшувало відкладення вуглецю. Таким чином, такі нові матеріали мають достатній потенціал для великомасштабних використань, але їх застосування обмежується високою вартістю виготовлення через присутність благородного металу.

Одними з широко відомих каталізаторів окиснення СО в  $CO_2$  є каталізатори на основі глинозему, модифікованого родієм і лантаном:  $Rh/Al_2O_3$ ,  $LaCoO_3/Al_2O_3$ ,  $Rh/LaCoO_3/Al_2O_3$ . Хоча термічна і хімічна стабільність нанесених на  $Al_2O_3$  каталізаторів ще досить мало вивчена, глинозем є ефективною основою для

катализаторів, родій володіє високою стабільністю, зберігаючи початкові фізичні характеристики і хімічні властивості при повторному використанні [23]. Дисперсія родію на поверхні оксиду алюмінію зберігається навіть при температурі близько 700 °С. Безперечною перевагою катализатора Rh/LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> є відсутність відкладення коксу при зменшенні концентрації кисню нижче 0,3 об. %, проте в порівнянні з LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> родієвий катализатор не забезпечує високої ефективності окислення монооксиду вуглецю в присутності кисню.

При використанні чистого полікристалічного Rh (III) в широкому діапазоні відзначається, що кінетика окислення CO залежить від температури поверхні. Для певного діапазону тисків передбачається, що нижче температури 152 °С швидкість реакції зростає з ростом температури і енергія активації становить 83,7 кДж/моль, а при температурі вище 177 °С швидкість зменшується з температурою і енергія активації становить -29,3 Дж/моль [23]. Отже, якщо локальна температура на поверхні теплообміну коливається вище 177 °С, загальна ефективність такого процесу різко зменшиться через зниження швидкості реакції.

Для зниження вартості отримання катализаторів цікаво розглянути залежність їх ефективності від типу металу, яким модифікується поверхня. Ряд каталітичної активності для простих оксидів в реакції окислення CO виглядає наступним чином: Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> > CuO > NiO > MnO<sub>2</sub> > Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > ZnO > V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > TiO<sub>2</sub> [24].

По даним досліджень [25, 26] катализатори на основі чистого оксиду ванадію (V) Ag<sub>0,35</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та Cu<sub>0,35</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, незважаючи на високу ефективність, не застосовуються для конверсії CO димових газів, оскільки вони чутливі до високих температур. Накопичення вуглецю на катализаторі спостерігається при температурі вище 375 °С. Крім того, при 500 °С катализатор повільно окислюється в надлишку кисню до суміші CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> та сильно розупорядкованого V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Утворення CO<sub>2</sub> з CO в присутності V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> досить широко досліджена [27-29]. Результати показують, що в разі стабільності TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> до температури 800 °С катализатор V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> більш ефективний з точки зору дисперсії та площі поверхні тільки до 600 °С. У таких системах концентрація CO в газі не повинна перевищувати 10 об. %, тому що при більш високих концентраціях катализатори V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> дезактивуються швидше через отруєння активних центрів і зменшення вмісту міжкристалічного кисню [30]. Крім того, було відзначено, що концентрація CO<sub>2</sub> не впливає на параметри реакції через меншу ступінь спорідненості CO<sub>2</sub> до адсорбції на поверхні таких катализаторів [29], хоча зазвичай спостерігається, що CO<sub>2</sub> фізично поглинається на поверхні різних оксидів перехідних металів.

Для досягнення більш високої конверсії з одночасним збільшенням теплової стабільності катализаторів взаємодія CO з нанотрубками V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> була досліджена і теоретично і експериментально. Молекула CO адсорбується на внутрішній і зовнішній стінках V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> за рахунок фізичної і хімічної адсорбції. Було виявлено, що утворювався бідентатний карбонат-іон при хемосорбції CO, який в подальшому розкладався на нанотрубках V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Оксид ванадію (V) з міжкристалічним киснем бере участь в реакціях розкладання карбонату на внутрішній стінці катализатора, що вимагає меншої енергії активації і виділяє більше екзотермічної теплоти. Встановлено, що енергія деформації V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> значно менша, ніж у інших оксидів перехідних металів [31], що виступає як додатковий фактор, який сприяє високій стабільності нанотрубок пентоксиду ванадію в порівнянні з іншими оксидами перехідних металів. Слід зазначити, що атоми кисню, які беруть участь в реакції, є внутрішніми міжкристалічними поряд з киснем, що поставляється ззовні. Однак, не дивлячись на достатню кількість досліджень термічної стабільності та каталітичної активності нанотрубок з оксиду ванадію, все ще відзначаються труднощі при їх синтезі. І хоча існують способи економічного отримання нанотрубок, їх застосування в промисловості обмежується через можливість фазового переходу кристалічної решітки V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 500 °С, що значно знижує його активність і площу поверхні [32].

Незважаючи на відновлення чистих оксидів ванадію вище 500 °С, термостабільність до 600 °С була досягнута для V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> шляхом додавання носія SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> або Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без будь-яких істотних змін його каталітичної активності [30, 33]. Збільшення термостабільності обумовлене утворенням міцних (-V-O-O-Al-) або (-V-O-O-Si-) зв'язків.

Порівняння площі поверхні катализаторів на носії з Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і катализатора на носії з SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, як впливає з [30, 34], показало, що ті, що нанесені на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, мають порівняно велику площу поверхні. Але деякі літературні дані [35] вказують на те, що нанесені на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатори Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> та V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> вимагали попередньої активації при 350 °С поряд з підтриманням тієї ж температури протягом усієї реакції, що ускладнює процес конверсії.

Оскільки катализатори на основі оксиду алюмінію дуже чутливі до спікання, область дослідження по окисленню CO в CO<sub>2</sub> на V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> є перспективною галуззю досліджень. Оскільки комбінація оксиду лантану і оксиду церію [36] показали досить багатообіцяючі результати з високою термостійкістю,

варто говорити про використання  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , легованого  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ , для використання для знешкодження шкідливих забруднюючих речовин, проте його застосування вимагає додаткових витрат у зв'язку з складністю отримання.

Через високу енергію активації  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  не можна використовувати в якості каталізатора окислення  $\text{CO}$  при невисоких температурах [35]. У той же час у  $\text{SiO}_2$  відсутня механічна міцність, а у  $\text{TiO}_2$  – термічна стабільність. Отже, відповідні каталізатори теж будуть малоефективні. Однак, каталізатори  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  можна розглядати як екологічні каталізатори, оскільки дезактивовані відходи мають потенціал у виробництві бетону [37, 38] через присутність значної частки кремнезему в ньому, а наявність титану підсилює механічну міцність бетону. Тому подальша робота в цій області каталізу повинна бути зосереджена на підвищенні активності  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  завдяки своїй потенційній екологічності.

Щодо оксиду олова (IV), то його досить висока активність пов'язана з досить чутливою поверхнею до умов прожарювання через швидкі зміни в елементарній комірниці  $\text{SnO}_2$ . Даний каталізатор активний для окислення  $\text{CO}$  при помірно низькій температурі  $<150$  °C. Крім того,  $\text{SnO}_2$  досить швидко може дезактивуватися через присутність вологи у димових газах. Хоча вміст води в каталізаторі зменшується зі збільшенням температури прожарювання, в той же час спостерігається значне зниження площі поверхні каталізатора через термічне старіння. Тому прожарювання необхідно проводити при більш низькій температурі, щоб отримати каталізатор з великою площею поверхні, проте в даному випадку, крім підвищення вмісту вологи, збільшується температура каталітичної конверсії  $\text{CO}$ . Тенденції зниження ступеня конверсії  $\text{CO}$  в зразках, прожарених при більш низькій температурі, відносять до лімітуючої стадії швидкості десорбції  $\text{CO}_2$ , тобто через більш повільну швидкість десорбції  $\text{CO}_2$  площа вільної поверхні стає менш доступною для молекул реагентів і, отже, конверсія падає через відсутність активних центрів. Тому оксид олова (IV) малоефективний для окислення  $\text{CO}$  в промислових умовах.

Для підвищення ефективності каталізатора  $\text{SnO}_2$  для окислення  $\text{CO}$  було запропоновано отримувати гелі  $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ , при цьому максимальну каталітичну активність було отримано для каталізатора з атомним співвідношенням  $\text{Cu:Sn} \sim 0,55:1$  та термічній активації до 450 °C, проте їх застосування обмежене та використання можливе при температурі до 100 °C [40]. Отже,  $0,55\text{CuO/SnO}_2$  представляється одним з можливих варіантів для використання в якості каталізатора тільки при низьких температурах, проте навіть при температурі реакції 80 °C конверсія  $\text{CO}$  склала близько 96 %. Така висока активність каталізатора пояснюється наявністю  $\equiv\text{Sn-O-Cu}$ -груп на поверхні, які є джерелами міжкристалічного кисню для окислення  $\text{CO}$ .

Іншими дослідженнями було доведено, що каталізатор  $\text{SnCu}_3\text{O}$  виявляє найвищу активність і високу водостійкість завдяки тому, що в каталізаторі присутні три види часток  $\text{Cu}$ , тобто високодисперсний  $\text{CuO}$ , об'ємний  $\text{CuO}$  та включеної  $\text{Cu}$  в решітку  $\text{SnO}_2$ . Високодисперсний  $\text{CuO}$  та кисень в поверхневій решітці є активними центрами каталітичного окислення  $\text{CO}$  [41]. Проте така комбінація  $\text{SnO}_2\text{-CuO}$  не виявляла високої ефективності як  $0,55\text{CuO/SnO}_2$ .

При спробі збільшення ступеня конверсії  $\text{CO}$  шляхом легування оксиду олова  $\text{Pd}$  з використанням носіїв  $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  всі приготовані каталізатори  $\text{Pd/SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  демонстрували підвищену активність в порівнянні з  $\text{Pd/SnO}_2$  і  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$  завдяки присутності більш активних форм кисню, а також більш високі площі поверхні, які покращували дисперсію  $\text{Pd}$  [42]. Запропонована можливість застосування в якості носія  $\text{Pd}$   $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  також забезпечувала високу дисперсію для паладія та певну стабільність в присутності водяного пару [43]. Отриманий при сумісному осадженні  $\text{SnO}_2$  і  $\text{CuO}$  каталізатор з найвищою активністю  $\text{Cu}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_y$  відрізнявся стійкістю до дезактивації водяним паром, що вказує на реальну можливість його використання для очищення димових газів [44]. Отриманий каталізатор оксиду олова з  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{Co}_{0,90}\text{Sn}_{0,10}$  також може бути рекомендований для очищення реальних газів з монооксидом вуглецю завдяки його прийнятній активності та, вочевидь, покращеній стабільності в присутності водяного пару [45]. Інші спроби легування оксиду олова  $\text{Nb}$  з включенням  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  з заміщенням 25 %  $\text{Sn}^{4+}$  показали кращу можливість використання його в якості носія для дорогіших металів для окислення  $\text{CO}$  [46], що стосується і оксиду олова, модифікованого церієм з атомним співвідношенням  $\text{Sn:Ce}=2:1$  [47]. Наразі широко вивчається можливість застосування каталізатора  $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2$  [48, 49], та, хоча отримані сполуки виявляли підвищення активності окислення  $\text{CO}$ , жоден з них не був достатньо ефективним при невисокій температурі.

Рутеній як благородний метал серед платиноїдів  $\text{Rh}$ ,  $\text{Ru}$  і  $\text{Pt}$  має найвищу активність  $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pt}$  [50]. Проте, так як він хімічно активний метал, в більшості випадків рутеній використовується в сполуках [48, 49]. Каталізатори на основі рутенію, такі як  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ru/SiO}_2$ ,  $\text{Ru/CeO}_2$  були ретельно вивчені в літературі [51,



52]. Ґрунтуючись на висновках [53], можна сказати, що кремнезем забезпечує помітну структурну стабільність в порівнянні з глиноземом. Проте було відзначено, що відновлювальна активність CO на Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> значно вище, ніж на Ru/SiO<sub>2</sub> [51]. Вищезазначена різниця в дослідженнях була тому, що активними центрами каталітичного окислення CO були різні види часток Ru. Зміна форми і розміру рутенієвих каталізаторів при використанні його у вигляді наностержней у вигляді 5Ru/CeO<sub>2</sub> також не забезпечила високу ефективність [52]. Можна зробити висновок, що рутенієві каталізатори не володіють потенційними активними центрами, які присутні в чистому Ru. Причина може бути в погкій дисперсії Ru або комплексоутворенні на поверхні носія.

Взаємодія оксиду вуглецю з ZnO обмежена при температурі нижче 250 °C через невисоку швидкість реакції, що пов'язано з обміном CO і CO<sub>2</sub> на поверхні каталізатора [54]. Встановлено, що міжкристалічний кисень ZnO активно окислює оксид вуглецю, навіть в присутності зовнішнього джерела кисню. Хоча точна причина зменшення активності ZnO при окисненні CO точно не доведена, є спроби підвищення ефективності чистого ZnO шляхом отримання Li-Zn феритів [55], ZnO/NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-каталізаторів [56], але істотного підвищення активності цинкових каталізаторів досягнуто не було.

При вивченні активності NiO-каталізаторів було показано, при окисненні CO на оксиді нікелю лімітуючими стадіями є хемосорбція CO та взаємодія між адсорбованим киснем і монооксидом вуглецю [57-59]. Крім того, зниження каталітичної активності оксиду нікелю пов'язано з тим, що кисень хемосорбується на NiO при температурі 200-360 °C, в результаті чого адсорбція та десорбція кисню створюють дефекти решітки. Для зниження температури окислення CO використовували різні модифікатори чистого оксиду нікелю. При додаванні Li<sub>2</sub>O каталітична активність каталізатора різко знизилась, що пов'язують з зменшенням швидкості адсорбції монооксиду вуглецю [60]. Проведені дослідження з використанням в якості модифікуючих добавок Ag, Ga, Cr [24, 61] показали, що енергія зв'язку кисню на поверхні каталізатора є загальною властивістю, яка дозволяє передбачити каталітичну дію. При використанні модифікованих каталізаторів вдалося досягти ефективності конверсії CO вище 60 %, при цьому була відзначена їх термічна стабільність.

Останнім часом були зроблені спроби підвищити активність каталізатора NiO шляхом прикріплення наночасток нікелю на поверхню NiO-CeO<sub>2</sub> [62]. Високоактивна металічна наночастина Ni показала високу каталітичну активність при 50-110 °C та стабільність протягом 100 годин. При отриманні мезопористого NiO-CeO<sub>2</sub> каталізатора Ni<sub>x</sub>Ce (x = 0,05; 0,1; 0,2) було показано, що міжфазний NiO виявляється основним активним компонентом для окислення CO, причому ефективність окислення CO і міжфазний вміст нікелю знижувались з підвищенням вмісту нікелю [63]. Проте, не дивлячись на позитивні результати, використання даного каталізатора в промисловому масштабі обмежується з наступних причин: складності, пов'язані з масовим виробництвом наночасток церію, висока вартість виготовлення каталізатора і висока температура окислення CO.

Щоб усунути вищезазначені недоліки, оксид нікелю пропонується наносити на оксиди кобальту. Каталізатор Ni<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub> показує найкращу каталітичну активність, тоді як збільшення вмісту кобальту приводить до її зниження, що дозволяє зробити припущення, що аморфна фаза NiO є домінуючою активною фазою. Ведення кобальта забезпечує задовільну стабільність, швидше за все, за рахунок утворення шпінелі Ni-Co [64]. Каталітична активність нанотрубок NiO/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> перевершує Pt нижче 100 °C для окислення CO [65]. Проте загалом при додаванні кобальта позитивний синергетичний ефект окислення CO не був відзначений, радше відмічалось утворення більш стійкої структури каталізатора.

Використання чистого Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> у вигляді наностержнів для окислення CO характеризується стабільністю роботи у вологому потоці димового газу вже при температурі 77 °C [66]. Легування кобальтом оксиду церію показало найкращі результати по конверсії CO при отриманні каталізатору 4 % Co/CeO<sub>2</sub>, що має найбільшу кількість хімічно адсорбованого кисню на своїй поверхні [67]. Хоча такий каталізатор показав сильну взаємодію між високодисперсними активними центрами Co<sup>2+</sup> і експонованим Ce<sup>3+</sup> на поверхні носія CeO<sub>2</sub> з утворенням окислювально-відновного циклу Ce<sup>4+</sup> + Co<sup>2+</sup> ↔ Ce<sup>3+</sup> + Co<sup>3+</sup>, він не був ефективним при невисоких температурах.

Доволі цікавими є дослідження по використанню інтерметалідів NiAl, NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> при знешкодженні CO в димових газах. Максимальне значення конверсії досягається при температурі 300 °C для NiAl<sub>3</sub> [68, 69]. Введення добавок кобальту, марганцю та міді в співвідношенні 30 % Ni + 10 % Co + 11 % Mn + 2 % Cu + 47 % Al значно підвищує каталітичну активність інтерметаліда та забезпечує 70 %-ву конверсію CO при 150 °C. Розроблені каталізатори більш бажані з економічної точки зору в порівнянні з використанням паладієвих



катализаторів. Розрахунки показують, що використання Ni-Al катализаторів економічніше порошкоподібного катализатора з вмістом 0,55 % мас. Pd в 34 рази і в 64 рази дешевше використання гранульованого катализатора з носієм  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і вмістом 4,0 % мас. Pd при розрахунку на 1 кг катализатора. Проте отримання сплавів з порошків чистих металів також передбачає значні економічні витрати.

При пошуку активних катализаторів для знешкодження газів, що містять CO, було досліджено велику кількість змішаних оксидних катализаторів. Найефективніші з них являють собою суміші оксидів, що володіють високою активністю в чистому вигляді. Широке застосування знайшли так звані «гопкаліти», що отримують змішуванням діоксиду марганцю з оксидом міді (60 % MnO<sub>2</sub>, 40 % CuO) або більшою кількістю оксидів (50 % MnO<sub>2</sub>, 30 % CuO, 15 % Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і 5 % Ag<sub>2</sub>O) [24, 70]. Досліджувалося багато сумішей і сполук типу шпінелі. Деякі хроміти та ферити володіють значною каталітичною активністю, але при більш високих температурах, ніж діоксид марганцю. Практичне застосування отримав оксид міді, нанесений на оксид алюмінію, катализатори на основі хроміту міді, а також деякі манганіти та ферити.

Відомо, що використання оксиду міді CuO в якості катализатора при окисненні CO обмежена його дезактивацією, а також за рахунок перетворення в оксид міді (I) Cu<sub>2</sub>O через його взаємодію з монооксидом вуглецю [71]. При дослідженні бінарних сумішей хрому і міді було встановлено, що присутність хрому сприяє відновленню оксиду міді (II) і зменшує розмір частинок разом з одночасним збільшенням однорідності самого катализатора [72-74]. При використанні таких катализаторів Cu-Cr спостерігається, що мідь діє як активна фаза, в той час як хром відіграє роль стимулятора відновлення фази міді в структурі CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Висока термічна і хімічна стабільність такої структури разом з ефективними каталітичними властивостями свідчать про перспективність використання такого катализатора.

В порівнянні з нікель-хромовою шпінеллю NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ступінь конверсії 94 %) мідно-хромова шпінель CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> характеризується вищою каталітичною активністю у реакціях окислення монооксиду вуглецю, що складає 98 % при температурі 300 °C [75, 76]. При цьому виявлено каталітичну активність наночасток хроміту міді (ступінь конверсії не менше 10 %) навіть при низьких температурах 150 °C.

Катализатор Cu<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub> продемонстрував високу каталітичну активність при температурі навколишнього середовища, що складала 80 % при температурі 25 °C [77]. Також представлені результати досліджень нанокристалічного CuO-CeO<sub>2</sub> як багатообіцяючої потенціальної каталітичної системи, що показує високу активність по відношенню до конверсії CO та стабільну селективність поряд з хорошою стійкістю до CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>O [78, 79].

Як видно, використання оксиду міді в якості катализатора знешкодження CO димових газів можливе, проте вимагає або значних капітовкладень внаслідок складності промислового виробництва та вартості реагентів, або підтримання високої температури окислення CO.

Дослідження наночасток феритів кобальту, нікеля, міді та цинку, а також їх змішаних металевих комбінацій із Cr, Cd, Mn, легованих паладієм, церієм та лантаном, показало широку можливість використання їх в якості катализатору для окислення CO [80, 81]. Суттєвою перевагою таких каталітичних систем є наявність магнітних властивостей, які дозволяють легко виводити їх з реакційного середовища за допомогою магніту та повторно використовувати декілька прогонів майже без втрати каталітичної активності. Крім того, наноструктури «ядро-оболонка» з діоксидом кремнію та діоксидом титану також можливо використовувати без втрати магнітних властивостей. Ферити головним чином утворюють шляхом співосадження, навіть без додавання допоміжних речовин [82]. Повна конверсія CO спостерігалась на шпінельній феромагнітній фазі MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, нанесеній на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при 377-387 °C. При вивченні кінетики окислення CO було визначено, що в даному процесі приймав участь адсорбований кисень, локалізований на кисневих вакансіях в середовищі іонів Fe<sup>3+</sup> [83]. Дослідження каталітичної активності CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-феритів також підтвердило раніше зроблений висновок, що каталітичні властивості феритів напряму залежать від структури феритної шпінелі та своєю чергою від їх магнітних властивостей [84].

Феритні технології досить ефективно використовуються в процесах очищення стічних вод від іонів важких металів [85]. Тобто застосування феритного шламу в якості цінної сировини для катализаторів окислення CO має хороший потенціал для використання в екологічних цілях. Як показують дослідження [86], мідь-феритний катализатор може повністю перетворити CO в CO<sub>2</sub> при 140 °C. Каталітичні властивості Cu-фериту не знижувались навіть при концентрації O<sub>2</sub> всього 1 %.

Загальна кількість застосувань наноферитних технологій для каталітичних цілей все ще відносно невелика, тому розробка ефективних рішень може стати ідеальною дослідницькою нішею щодо

впровадження у виробництво феритних наноматеріалів для знешкодження монооксиду вуглецю димових газів.

Як показують останні дослідження, при використанні оксиду марганцю  $MnO_2$  в якості каталізатора 100 %-ї ефективності окислення CO можна досягти при температурі 200 °C [87]. Для зниження температури конверсії CO було запропоновано використовувати бінарні та трійні оксидні Mn-Cu-M каталізатори з Mn-Cu та M (M = Ce, Co, Cr і Fe), отримані шляхом окислювально-відновного осадження. При дослідженні каталітичних властивостей отриманих сумішей було визначено, що каталізатор на основі оксиду Mn-Cu-Co показував найвищий рівень активності, який перетворював 90 % CO при відносно низькій температурі 75 °C, при цьому ефективність  $MnO_2$  та Mn-Cu (0,1) складала відповідно 15 % та 65 %. При 100 °C для  $MnO_2$  конверсія CO складала 20 %, тоді як для Mn-Cu (0,1) та Mn-Cu-Co вона сягала 100 %. Підсилення каталітичних властивостей відбувалось завдяки покращенню рухомості кисню та текстурних властивостей каталізатора Mn-Cu-Co.

При легуванні марганцем  $CeO_2$  каталізатори, отримані гідротермічним методом, забезпечували ступінь конверсії 50 % при 82 °C завдяки високій концентрації адсорбованого на поверхні кисню, великій кількості вакансій кисню та підвищеній відновлюваності. Крім цього, даний каталізатор придатний для використання на протязі чотирьох циклів при зберіганні його високої активності, що говорить про його значні переваги для окислення CO при низьких температурах [88]. В порівнянні з іншими дослідженнями, в результаті яких було показано, що при використанні каталізатора  $CeO_2/Mn-CuO$  з вмістом  $(Cu_9Mn_1)_6Ce_4$  ступінь конверсії при 200 °C складала 70 %, та максимальна ефективність окислення CO була 97 % при температурі 375 °C, можна зробити висновок про кращі перспективи використання суміші оксидів марганцю та міді для знешкодження CO димових газів внаслідок своєї доступності та невисокої вартості, легкості в отриманні шляхом співосадження та більш низької температури застосування [89]. Проте необхідною умовою ефективного застосування каталізаторів на основі марганцю та міді є неможливість використання в якості осаджувача сполук з натрієм, так як  $Na^+$  діє в якості каталітичної отрути [90]. Хоча старіння осадів збільшує каталітичну активність внаслідок зменшення концентрації поверхневого натрію на осадах оксидів, проте кращим варіантом є використання інших осаджувачів.

Щодо використання гопкалітового каталізатора  $CuMnO_x$ , то його практичне застосування у вологих умовах приводить до дезактивації. Уникнути цього небажаного результату можна шляхом приготування наночастинок гопкаліта  $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$  піролізом в полум'ї. Оскільки при використанні даного каталізатора вдалося досягти ефективності конверсії близько 60-70 % при температурі навколишнього середовища, такий каталізатор є перспективним в даний час [91], проте його приготування стикається з економічними затратами.

Відомо, що в більшості випадків каталітична активність твердих каталізаторів, отриманих методом гетерогенного нанесення шляхом осадження з розчину, пропорційна величині їх робочої поверхні [58]. Використання цеолітів в каталізі відомо давно завдяки гарній комбінації структурно-адсорбційних та фізико-хімічних властивостей поєднання з оксидами металів, що вільно вбудовуються в середину їх пор [92, 93]. Як показують дослідження, при нанесенні на мікропористий цеоліт NaY оксиду заліза з вмістом 0,12 % при 300 °C досягається рівень 50 %-ї конверсії CO, причому 100 %-ве перетворення відбувається при 350 °C [94]. Щодо природних алюмосилікатів України, то окислення монооксиду вуглецю відбувається на Pd-Cu-каталізаторах, нанесених на кислотомодифікований кліноптилоліт, морденіт, монтмориллоніт, трепел та базальтовий туф. Найефективніше очищення при температурі навколишнього середовища показав каталізатор на мортмориллоніті, де ступінь конверсії була вище 90 %, хоча для очищення від CO можливо застосувати і трепел, так як не потрібна його кислотна обробка [95, 96].

Як показали попередні дослідження, при нанесенні за методикою [85] на необроблений цеоліт кліноптилолітового типу Сокирицького родовища Закарпатської області шляхом осадження оксидних каталізаторів  $MnO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Cu_{0.6}Fe_{2.4}O_4$ ,  $Cr_{0.21}Fe_{2.79}O_4$ ,  $Cu_{0.6}Mn_{1.4}O_3$ ,  $Cu_{0.8}Mn_{1.2}O_3$  найкращі результати по окисленню монооксиду вуглецю [97, 98] були отримані при використанні фериту хрому та гопкаліту з вмістом  $CuO:MnO_2 = 2:3; 3:7$  (таблиця 1). При температурі 400 °C вдалося досягти 100 %-ве перетворення CO в  $CO_2$  на даних каталізаторах. Проте при 250 °C максимальна ефективність знешкодження CO характерна при використанні діоксиду марганцю та становить 79 %, тоді як подальше зростання температури до 350 °C призводить до зниження його активності до 55 % внаслідок відновлення  $MnO_2$  до  $Mn_2O_3$ - $Mn_3O_4$  [99]. При досягненні температури 400 °C відбувається знову підвищення каталітичної активності до 80 %, на нашу думку, внаслідок утворення  $MnO_2$  при окисленні  $Mn_2O_3$ - $Mn_3O_4$  киснем газо-повітряної суміші. Результати

проведених досліджень показують кращі результати, ніж представлені в роботі [100], де застосування оксиду марганцю гарантує 50 % перетворення CO в CO<sub>2</sub> при 590 °C.

**Висновки.** В результаті проведення порівняльного аналізу існуючих каталітичних систем знешкодження монооксиду вуглецю можна підсумувати, що в разі очищення димових газів промислових підприємств найперспективнішим можна вважати використання в якості каталізаторів феритів різного походження. Підтвердженням цього є можливість розглядати цінність фериту як окислювача з низькою

**Таблиця 1 – Ефективність окислення монооксиду вуглецю при використанні різних оксидних каталізаторів, отриманих шляхом осадження на природному цеоліті кліноптилолітового типу при швидкості подачі газо-повітряної суміші 2 дм<sup>3</sup>/хв. та концентрації кисню 21 %**

T*, °C	Cu <sub>0,6</sub> Mn <sub>1,4</sub> O <sub>3</sub>	Cu <sub>0,8</sub> Mn <sub>1,2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>0,21</sub> Fe <sub>2,79</sub> O <sub>4</sub>	MnO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu <sub>0,6</sub> Fe <sub>2,4</sub> O <sub>4</sub>
250	72	76	79	79	53	28
300	81	81	81	33	55	37
350	91	82	82	55	55	27
400	100	100	100	80	60	60

\*після проходження 1 години стабільної температури за методикою досліджень [97, 98]

чутливістю до каталітичних отрут також як перспективний матеріал з точки зору екологічного каталізу, оскільки в разі його використання будуть відсутні проблеми з його експлуатацією та утилізацією, так як ферит не токсичний і обмежено біодеградабельний. Крім того, ферити можна використовувати в якості не тільки цінного каталізатора, але і носія активної фази.

У той же час структура і властивості експериментально досліджених каталітичних систем, що містять прості і складні оксиди перехідних металів, такі як діоксид марганцю та гопкаліт, отримані шляхом осадження на дешевий вітчизняний мікропористий матеріал, дозволяють розглядати їх як на макрорівні, так і на мікрорівні – як доступні нанореактори для окислення монооксиду вуглецю димових газів промислових підприємств.

**Перспективи подальших досліджень.** Подальшими дослідженнями планується визначити ефективність використання вищезгаданих каталізаторів при різних фіксованих концентраціях кисню в газо-повітряній суміші та її витратах.

#### **Список використаної літератури**

1. Igoshina A. V., Nikolenko V. Yu., Tyschchenko G. V., Nikolenko O. Yu. The Main Autonomic-Vestibular Disorders in Toxic Hypoxic Encephalopathy after Acute Poisoning with Carbon Monoxide and Methane in Coal Miners // International neurological journal. 2015. 5(75). P.143–148.
2. Опара N. M., Dudar N. I. Chadny gas: influence on the human body, ways of personal protection and safe behavior // Aspects of safety of work, life and environment of the person: abstracts of reports of VI regional inter-university scientific-practical conference (Poltava, 28 March 2013). Poltava: PSAA. 2013. P. 42–45.
3. Курсов С. В. Монооксид углерода: физиологическое значение и токсикология // Медицина неотложных состояний. 2015. 6(69). С. 9–16.
4. Зобнин Ю. В., Саватеева-Любимова Т. Н., Коваленко А. Л., Петров А. Ю., Васильев С. А., Батоцыренов Б. В., Романцов М. Г. Отравление монооксидом углерода (угарным газом) / под общ. ред. Ю. В. Зобнина. – Санкт-Петербург: Тактик-Студио, 2011. – 86 с.
5. Gorman D., Drewry A., Huang Y. L., Sames C. The clinical toxicology of carbon monoxide // Toxicology. 2003. 187. P. 25-38.
6. Townsend C. L., Maynard R. L. Effects on health of prolonged exposure to low concentrations of carbon monoxide // Occupational and Environmental Medicine. 2002. 59(10). P. 708–711.
7. Dart R. C. Medical toxicology. – Philadelphia: Williams & Wilkins, 2004. – 1169 pp.
8. Лукьянова Л. Д. Роль биоэнергетических нарушений в патогенезе гипоксии // Патологическая физиология и экспериментальная терапия. 2004. № 2. С. 2-11.
9. Carbon monoxide – the silent killer [Електронний ресурс] / The Royal Society for the Prevention of Accidents. – Режим доступу: <http://www.rospra.com/home-safety/advice/carbon-monoxide-safety/>

10. Carbon Monoxide Poisoning [Електронний ресурс] / American Red Cross. – Режим доступу: [http://www.redcross.org/images/MEDIA\\_CustomProductCatalog/m4340092\\_FireCOFactSheet.pdf](http://www.redcross.org/images/MEDIA_CustomProductCatalog/m4340092_FireCOFactSheet.pdf)
11. Павлович Л. Б., Титова О. О. Экологические проблемы металлургического производства: учебное пособие. – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2015. – 211 с.
12. Kašpar J., Fornasiero P., Hickey N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives // *Catalysis Today*. 2003. 77(4). P. 419–449.
13. Deep M. Patel, Pravin Kodgire, Ankur H. Dwivedi. Low temperature oxidation of carbon monoxide for heat recuperation: A green approach for energy production and a catalytic review // *Journal of Cleaner Production*. 2019. 97 pp.
14. Brokaw R. S. Ignition kinetics of carbon monoxide-oxygen reaction / Symposium (International) on Combustion. 1967. 11(1). P. 1063–1073.
15. Schiller F., Plyn M., Pérez-Dieste V., Escudero C., Huck-Iriart C., del Arbol N. R., Hagman B., Merte L. R., Bertram F., Shipilin M., Blomberg S., Gustafson J., Lundgren E., Ortega J. E. Catalytic oxidation of carbon monoxide on a curved Pd crystal: spatial variation of active and poisoning phases in stationary conditions // *Journal of the American Chemical Society*. 2018. 140(47). P. 16245–16252.
16. Yoshida T., Murayama T., Sakaguchi N., Okumara M., Ishida T., Haruta M. Carbon Monoxide Oxidation by Polyoxometalate-Supported Gold Nanoparticulate Catalysts: Activity, Stability, and Temperature-Dependent Activation Properties // *Angewandte Chemie (International ed. in English)*. 2018. 57(6). P. 1523–1527.
17. Мамуня Є. П., Юрженко М. В., Лебедєв Є. В., Левченко В. В., Черваков О. В., Матковська О. К., Свєрдліковська О. С. Електроактивні полімерні матеріали. – Київ: Альфа Реклама, 2013. – 402 с.
18. Ishida T., Murayama T., Taketoshi A., Haruta M. Importance of size and contact structure of gold nanoparticles for the genesis of unique catalytic processes // *Chemical Reviews*. 2020. 120(2). P. 464–525.
19. Kolobova E., Kotolevich Y., Pakrieva E., Mamontov G., Farias M. H., Bogdanchikova N., Cortes Corberan V., Pestryakov A. Causes of activation and deactivation of modified nanogold catalysts during prolonged storage and redox treatments // *Molecules*. 2016. 21(4). P. 486–498.
20. Korablev V., Chechevichkin A., Boricheva I., Samonin V. Structure and morphological properties of clinoptilolite modified by manganese dioxide // *St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics*. 2017. 13(1). P. 63–70.
21. Fu Z., Liu L., Song Y., Ye Q., Cheng S., Kang T., Dai H. Catalytic oxidation of carbon monoxide, toluene, and ethyl acetate over the xPd/OMS-2 catalysts: Effect of Pd loading // *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 2017. 11(2). P. 185–196.
22. Cifuentes B., Bustamante F., Cobo M. Single and Dual Metal Oxides as Promising Supports for Carbon Monoxide Removal from an Actual Syngas: The Crucial Role of Support on the Selectivity of the Au–Cu System // *Catalysts*. 2019. 9(10). P. 852.
23. Ammendola P., Lisi L., Ruoppolo G. Partial Oxidation of Tar into Syngas over Rh-Based Catalysts // *Combustion Science and Technology*. Eighth Mediterranean Combustion Symposium. 2014. 186(4-5). P. 563–573.
24. Боресков Г. К. Катализ. Вопросы теории и практики. Избранные труды. – Новосибирск: Наука, 1987. – 536 с.
25. Den Van Berg J., Brans-Brabant J. H. L. M., van Dillen A. J., Flach J. C., Geus J. W. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over  $\text{Ag}_{0.35}\text{V}_2\text{O}_5$  // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1982. 86(1). P. 43–45.
26. Den Van Berg J., Brans-Brabant J. H. L. M., van Dillen A. J., Geus J. W., Lammers M. J. J. The effect of oxidation of  $\text{Cu}_{0.35}\text{V}_2\text{O}_5$  on its activity in the catalytic oxidation of carbon monoxide // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1983. 87(12). P. 1204–1207.
27. Kayode Abdul-Kareem H., Hudgins R. R., Silveston P. L. Forced cycling of the catalytic oxidation of CO over a  $\text{V}_2\text{O}_5$  catalyst – II Temperature cycling // *Chemical Engineering Science*. 1980. 35(10). P. 2085–2088.
28. Silveston P. L., Hudgins R. R. Periodic Operation of Chemical Reactors. – Butterworth-Heinemann, 2012. – 792 pp.
29. Hughes M. F., Hill G. R. Rate law and mechanism for the oxidation of carbon monoxide over a vanadium oxide catalyst // *The Journal of Physical Chemistry*. 1955. 59(5). P. 388–391.
30. Reddy B. M., Ganesh I., Reddy E. P. Study of Dispersion and Thermal Stability of  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{T}_2\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_2$  Catalysts by XPS and Other Techniques // *The Journal of Physical Chemistry*. 1997. 101(10). P. 1769–1774.

31. Zhu G., Qu Z., Zhuang G., Xie Q., Meng Q., Wang J. CO Oxidation by Lattice Oxygen on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanotubes // The Journal of Physical Chemistry. 2011. 115(30). P. 14806–14811.
32. Su D., Schlögl R. Thermal Decomposition of Divanadium Pentoxide V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Towards a Nanocrystalline V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phase // Catalysis Letters. 2002. 83(3-4). P. 115–119.
33. Abdul-Kareem H. K., Jain A. K., Silveston P. L., Hudgins R. R. Harmonic behaviour of the rate of catalytic oxidation of CO under cycling conditions // Chemical Engineering Science. 1980. 35(1-2). P. 273–282.
34. Reddy E. P., Varma R. S. Preparation, characterization, and activity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts // Journal of Catalysis. 2004. 221(1). P. 93–101.
35. Wierzychowski P. T., Zatorski L. W. Kinetics of catalytic oxidation of carbon monoxide and methane combustion over alumina supported Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> or V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // Applied Catalysis B: Environmental. 2003. 44(1). P. 53–65.
36. Dey S., Dhal G. C. Cerium catalysts applications in carbon monoxide oxidations // Materials Science for Energy Technologies. 2020. Vol. 3. P. 6–24.
37. Toghroli A., Shariati M., Rehan M. B. K., Ibrahim Z. Investigation on composite polymer and silica fume–rubber aggregate pervious concrete // Fifth International Conference on Advances in Civil, Structural and Mechanical Engineering. CSM, 2017. P. 95–99.
38. Li D., Toghroli A., Shariati M., Sajedi F., Bui D. T., Kianmehr P., Mohamad E. T., Khorami M. Application of polymer, silica-fume and crushed rubber in the production of Pervious concrete // Smart Structures and Systems. 2020. 23(2). P. 207–214.
39. Fuller M. J., Warwick M. E. The catalytic oxidation of carbon monoxide on tin (IV) oxide / Journal of Catalysis. 1973. 29(3). P. 441–450.
40. Fuller M. J., Warwick M. E. The catalytic oxidation of carbon monoxide on SnO<sub>2</sub>-CuO gels / Journal of Catalysis. 1974. 34(3). P. 445–453.
41. Bai X., Chai S., Liu C., Ma K., Cheng Q., Tian Y., Ding T., Jiang Z., Zhang J., Zheng L., Li X. Insight into Copper Oxide-Tin Oxide Catalysts for the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide: Identification of Active Copper Species and a Reaction Mechanism // ChemCatChem. 2017. 9(16). P. 3226–3235.
42. Wang X., Tian J. S., Zheng Y. H., Xu X. L., Liu W. M., Fang X. Z. Tuning Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Surface with SnO<sub>2</sub> to Prepare Improved Supports for Pd for CO Oxidation // ChemCatChem. 2014. 6(6). P. 1604–1611.
43. Tian J. S., Peng H. G., Xu X. L., Liu W. M., Ma Y. H., Wang X., Yang X. J. High surface area La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore as a novel, active and stable support for Pd for CO oxidation // Catalysis Science & Technology. 2015. 5(4). P. 2270–2281.
44. Li Y. R., Peng H. G., Xu X. L., Peng Y., Wang X. Facile Preparation of Mesoporous Cu-Sn Solid Solution as Active Catalysts for CO Oxidation // RSC Advances. 2015. 33. P. 25625–26451.
45. Xu X. L., Sun X. F., Han H., Peng H. G., Liu W. M., Peng X., Wang X., Yang X. J. Improving water tolerance of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by SnO<sub>2</sub> addition for CO oxidation // Applied Surface Science. 2015. 355. P. 1254–1260.
46. Xu X., Liu F., Han X., Wu Y., Liu W., Zhang R., Zhang N., Wang X. Elucidating the promotional effects of niobia on SnO<sub>2</sub> for CO oxidation: developing an XRD extrapolation method to measure the lattice capacity of solid solutions // Catalysis Science & Technology. 2016. 14. P. 5221–5758.
47. Xu X. L., Zhang R. B., Zeng X. R., Han X., Li Y. C., Liu Y., Wang X. Effects of La, Ce, and Y Oxides on SnO<sub>2</sub> Catalysts for CO and CH<sub>4</sub> Oxidation // ChemCatChem. 2013. 5(7). P. 2025–2036.
48. Yu J., Zhao D., Xu X. L., Wang X., Zhang N. Study on RuO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>: Novel and Active Catalysts for CO and CH<sub>4</sub> Oxidation // ChemCatChem. 2012. 4(8). P. 1122–1132.
49. Xu X., Liu F., Huang J., Luo W., Yu J., Fang X., Lebedeva O. E., Wang X. The Influence of RuO<sub>2</sub> Distribution and Dispersion on the Reactivity of RuO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> Composite Oxide Catalysts Probed by CO Oxidation // ChemCatChem. 2019. 11(10). P. 2473–2483.
50. Алтунина Л. К. и др. Каталитические, сорбционные, микробиологические и интегрированные методы для защиты и ремедиации окружающей среды / Под редакцией О. П. Таран, В. П. Пармона. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. – 298 с.
51. Chin S.Y., Williams C.T., Amiridis M.D. FTIR Studies of CO Adsorption on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and SiO<sub>2</sub>-Supported Ru Catalysts // The Journal of Physical Chemistry. 2006. 110(2). P. 871–882.

52. Li J., Liu Z., Cullen D. A., Hu W., Huang J., Yao L., Peng Z., Liao P., Wang R. Distribution and Valence State of Ru Species on CeO<sub>2</sub> Supports: Support Shape Effect and Its Influence on CO Oxidation // *ACS Catalysis*. – 2019. 9(12). P. 11088–11103.
53. Nosrati A., Zandi Y., Shariati M., Khademi K., Darvishnezhad Aliabad M., Marto A., Mu'azu M.A., Ghanbari E., Mahdizadeh M.B., Shariati A., Khorami M. Portland cement structure and its major oxides and fineness // *Smart Structures and Systems*. 2018. 22(4). P. 425–432.
54. Garner W.E. The reduction of oxides by hydrogen and carbon monoxide // *Journal of the Chemical Society*. 1947. 234. P. 1239–1244.
55. Tatarchuk T. Catalytic oxidation of carbon monoxide on lithium-zinc ferrites with a spinel structure // *Ekologia i Technika*. 2014. 22(2). С. 70–75.
56. Deraz N. M. Catalytic oxidation of carbon monoxide on non-doped and zinc oxide-doped nickel–alumina catalysts // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2003. 218(1–3). P. 213–223.
57. Conner W. C., Bennett C. O. Carbon monoxide oxidation on nickel oxide // *Journal of Catalysis*. 1976. 41(1). P. 30–39.
58. Гетерогенный катализ в химической промышленности: Материалы Всесоюзного совещания, 1953 г. – Москва, 1955. – С. 5–28.
59. Марголис Л. Я. Гетерогенное каталитическое окисление углеводородов. – Ленинград: Химия, 1967. – 364 с.
60. Семни Г. Л., Черкапин А. Е., Кейер Н. П. Окисление окиси углерода на закиси никеля и твердых растворах Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 1974. 1. P. 253–259.
61. Shobaky G. E., P. C. Gravelle, Teichner S. J.I nfluence of the surface structure of a nickel oxide catalyst on the mechanism of the room-temperature oxidation of carbon monoxide // *Journal of Catalysis*. 1969. 14(1). P. 4–22.
62. Singhanian A., Gupta S. M. Nickel Nanocatalyst Ex-Solution from Ceria-Nickel Oxide Solid Solution for Low Temperature CO Oxidation // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2018. 18(7). P. 4614– 4620.
63. Tang C., Li J., Yao X., Sun J., Cao Y., Zhang L., Gao F., Deng Y., Dong L. Mesoporous NiO-CeO<sub>2</sub> catalysts for CO oxidation: Nickel content effect and mechanism aspect // *Applied Catalysis A: General*. 2015. 494. P. 77–86.
64. Yi Y., Zhang P., Qin Z., Yu C., Li W., Qin Q., Li B., Fan M., Liang X., Dong L. Low temperature CO oxidation catalysed by flower-like Ni–Co–O: how physicochemical properties influence catalytic performance // *RSC advances*. 2018. 13. P. 7110–7122.
65. Kim H., Lee H., Yu A., Jeong J. H., Lee Y., Kim M. H, Lee C., Kim Y. D. Synthesis and catalytic activity of electrospun NiO/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanotubes for CO and acetaldehyde oxidation // *Nanotechnology*. 2018. 29, 17:175702.
66. Xie X., Li Y., Liu Z.-Q., Haruta M., Shen W. Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods // *Nature*. 2009. 458. P. 746–749.
67. Sui C., Xing L., Cai X., Wang Y., Zhou Q., Li M. Co-Supported CeO<sub>2</sub>Nanoparticles for CO Catalytic Oxidation: Effects of Different Synthesis Methods on Catalytic Performance // *Catalysts*. 2020. 10(2), 243.
68. Belokon K. V., Belokon Y. A., Kozhemyakin G. B., Matukhno E. V. Environmental assessment of the intermetallic catalysts utilization efficiency for deactivation of the pollutants emitted by electrode production enterprises // *Науковий вісник НГУ*. 2016. № 3. С. 87–94.
69. Середа Б. П., Белоконь К. В., Кожемякин Г. Б., Белоконь Ю. А. Исследование влияния модифицирования Ni–Al сплавов на их каталитические свойства // *Вестник ХНАДУ*. 2011. Вып. 52. С.110–114.
70. Lamb A. B., Bray W. C., Frazer J. C. W. The Removal of Carbon Monoxide from Air // *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 1920. 12(3). P. 213–221.
71. Jones H. A., Taylor H. S. The Reduction of Copper Oxide by Carbon Monoxide and the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide in the Presence of Copper and Copper Oxide // *The Journal of Physical Chemistry*. 1923. 27(7). P. 623–651.
72. Prasad R., Singh P. A. Review on CO Oxidation Over Copper Chromite Catalyst // *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. 2012. 54(2). P. 224–279.
73. Beshkar F., Zinatloo-Ajabshir S., Bagheri S., Salavati-Niasari M. Novel preparation of highly photocatalytically active copper chromite nanostructured material via a simple hydrothermal route // *PLoS One*. 2017. 12(6):e0158549.
74. Chiu T.-W., Yu B.-S., Wang Y.-R., Chen K.-T., Lin Y.-T. Synthesis of nanosized CuCrO<sub>2</sub> porous powders via a self-combustion glycine nitrate process // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. 509(6). P. 2933–2935.

75. Novikov V. A., Xanthopoulou G. G., Knysh Yu. A., Amosov A. P. Solution Combustion Synthesis of nanoscale Cu-Cr-O spinels: Mechanism, properties and catalytic activity in CO oxidation // *Ceramics International*. 2017. 43(15). P. 11733–11742.
76. Mobini S., Meshkani F., Rezaei M. Synthesis and characterization of nanocrystalline copper–chromium catalyst and its application in the oxidation of carbon monoxide // *Process Safety and Environmental Protection*. 2017. 107. P. 181–189.
77. Taylor S. H., Rhodes C. The oxidation of carbon monoxide at ambient temperature over mixed copper-silver oxide catalysts // *Catalysis Today*. 2006. 114(4). P. 357–361.
78. Avgouropoulos G., Ioannides T. Selective CO oxidation over CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method / *Applied Catalysis A: General*. 2003. 244(1). P. 155–167.
79. Skarman B., Grandjean D., Benfield R. E., Hinze A., Andersson A., Wallenberg L. R. Carbon Monoxide Oxidation on Nanostructured CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> Composite Particles Characterized by HREM, XPS, XAS, and High-Energy Diffraction // *Journal of Catalysis*. 2002. 211(1). P. 119–133.
80. Kharisov B. I., Rasika Dias H.V., Kharissova O. V. Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis // *Arabian Journal of Chemistry*. 2019. 12(7). P. 1234–1246.
81. Radhakrishnan Nair T. D., Aniz C.U. Effect of redox nature of impregnated ferrite catalysts on their carbon monoxide oxidation activity // *Research & Reviews: Journal of Material Sciences*. 2013. 1(2). P. 45–52.
82. Mahmoodi N. M. Photocatalytic ozonation of dyes using copper ferrite nanoparticle prepared by co-precipitation method / *Desalination*. 2011. 279(1-3). P. 332–337.
83. Eyubova S. M., Yagodovskii V. D. The oxidation of carbon monoxide on a catalyst with a spinel structure containing Mg ferrite // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2007. 81. P. 544–548.
84. Tatarchuk T., Al-Najar B., Bououdina M., Ahmed M. A. A. Catalytic and photocatalytic properties of oxide spinels // *Handbook of Ecomaterials*, ed. L. Martínez, O. Kharissova, B. Kharisov, Springer, Cham, 2019, P. 1701-1750.
85. Радовенчик В. М., Іваненко О. І., Радовенчик Я. В., Крисенко Т. В. Застосування феритних матеріалів в процесах очищення води / Монографія. – Біла Церква: Видавництво О. В. Пшонківський, 2020. – 215 с.
86. Lou J.C., Chang C.K. Catalytic oxidation of CO over a catalyst produced in the ferrite process // *Environmental Engineering Science*. 2006. 23(6). P. 1024–1032.
87. Choi K.-H., Lee D.-H., Kim H.-S., Yoon Y.-C., Park C.-S., Kim Y. H. Reaction Characteristics of Precious-Metal-Free Ternary Mn–Cu–M (M = Ce, Co, Cr, and Fe) Oxide Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2016. 55(16). P. 4443–4450.
88. Venkataswamy P., Jampaiah D., Mukherjee D., Aniz C. U., Reddy B. M. Mn-doped ceria solid solutions for CO oxidation at lower temperatures // *Catalysis Letters*. 2016. 146(10). P. 2105–2118.
89. López Cámara A., Cortés Corberán V., Martínez-Arias A., Barrio L., Si R., Hanson J.C., Rodríguez J.A. Novel manganese-promoted inverse CeO<sub>2</sub>/CuO catalyst: In situ characterization and activity for the water-gas shift reaction // *Catalysis Today*. 2020. 339. P. 24–31.
90. Mirzaei A. A., Shaterian H. R., Joyner R. W., Stockenhuber M., Taylor S. H., Hutchings G. J. Ambient temperature carbon monoxide oxidation using copper manganese oxide catalysts: Effect of residual Na<sup>+</sup> acting as catalyst poison // *Catalysis Communications*. 2003. 4(1). P. 17–20.
91. Biemelt T., Wegner K., Teichert J., Lohe M. R., Martin J., Grothe J., Kaskel S. Hopcalite nanoparticle catalysts with high water vapour stability for catalytic oxidation of carbon monoxide // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016. 184. P. 208–215.
92. Ионе К. Г., Кузнецов П. Н., Романников В. Н., Ключева Н. В. Применение цеолитов в катализе. – Новосибирск, 1977. – С. 81–103.
93. Inglezakis V. J., Zorpas A. A. Handbook of natural zeolites / Bentham Science Publishers, 2012. – 705 с.
94. Ахлебинина А. А., Московская И. Ф., Ющенко В. В., Романовский Б. В. Каталитическое окисление метанола на высокодисперсном оксиде железа в микро- и мезопористых молекулярных ситах // *Журнал физической химии*. 2006. 80(1). С. 72–76.
95. Rakyts'ka T. L., Kiose T. O., Ennan A. A., Golubchik K. O., Abramova N. M. Каталізатори низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю з використанням природних сорбентів України, призначені для засобів індивідуального захисту органів дихання // *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2015. 20, № 3(55). С. 56–65.



96. Ракистская Т. Л., Киосе Т. А., Волкова В. Я., Эннан А. А. Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2009. № 6. С. 18–24.
97. Panov Ye., Gomelia N., Ivanenko O., Vahin A., Leleka S. Estimation of the effect of temperature, the concentration of oxygen and catalysts on the oxidation of the thermoanthracite carbon material // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2019. 2/6 (98). P. 43–50.
98. Ivanenko O., Panov Ye., Gomelia N., Vahin A., Leleka S. Assessment of the Effect of Oxygen and Carbon Dioxide Concentrations on Gas Evolution During Heat Treatment of Thermoanthracite Carbon Material // Journal of Ecological Engineering. 2020. 21(2). P. 139–149.
99. Яшник С. А., Гаврилова А. А., Суровцова Т. А., Шикина Н. В. Влияние условий предобработки марганецсодержащего катализатора на его окислительно-восстановительные свойства // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2017. №10. С. 45–57.
100. Петров А. Ю., Синицин С. А. Каталитическая детоксикация дымовых газов в нефтеперерабатывающей промышленности // Технология нефти и газа. 2014. №2 (91). С.18–23.

Надійшла до редакції 20.02.2020

---

*Ivanenko O. I., Nosachova Yu. V., Overchenko T. A., Nakonechna M. V.*

#### **FEATURES OF THE USE OF CATALYSTS OF VARIOUS TYPES IN THE PROCESSES OF NEUTRALIZATION OF CARBON MONOXIDE OF FLUE GASES**

*The development of catalysts for the oxidation of CO to CO<sub>2</sub> is an important scientific and applied problem. Numerous studies have been devoted to the catalytic oxidation reactions of CO, as it is considered as a model for studying the mechanism of heterogeneous catalytic process, and on the other hand, it is of great practical importance for solving the problem of man-made pollution.*

*A comparative characteristic of the use of catalysts of different types for the oxidation of carbon monoxide is given. It is shown that the catalysts for the neutralization of CO emissions currently used in transport and industry, based on precious metals of the platinum subgroup, along with such advantages as high catalytic activity at relatively low temperatures, heat resistance and resistance to catalytic poisons, have undoubted disadvantages as deficiency and high cost, which limit their widespread use. It is considered relevant and promising nanostructured catalysts consisting of simple and complex oxides of base metals.*

*As a result of a comparative analysis of existing catalytic systems for the neutralization of carbon monoxide, we can conclude that in the case of purification of flue gases of industrial enterprises can be considered the most promising use as catalysts for ferrites of various origins. This is confirmed by the possibility of considering the value of ferrite as an oxidant with low sensitivity to catalytic poisons as a promising material in terms of environmental catalysis, because if used there will be no problems with its operation and disposal, as ferrite is non-toxic and limited biodegradable.*

*The possibility of using ferrites, hopcalite and manganese dioxide obtained by precipitation on microporous frame aluminosilicate to neutralize carbon monoxide in the flue gases of industrial enterprises has been experimentally confirmed.*

**Keywords:** carbon monoxide, oxidation, catalyst, ferrite, hopcalite, manganese dioxide.

#### **References**

1. Igoshina, A. V., Nikolenko, V. Yu., Tyschchenko, G. V. and Nikolenko, O. Yu. (2015), “The Main Autonomic-Vestibular Disorders in Toxic Hypoxic Encephalopathy after Acute Poisoning with Carbon Monoxide and Methane in Coal Miners”, *International neurological journal*, no 5(75), pp. 143–148.
2. Opara, N. M. and Dudar, N. I. (2013), “Chadny gas: influence on the human body, ways of personal protection and safe behavior”, *Aspects of safety of work, life and environment of the person*, pp. 42–45.
3. Kursov, S. V. (2015) “Monooksid ugljeroda: fiziologicheskoe znachenie i toksikologiya” [Carbon Monoxide: Physiological Importance and Toxicology], *Emergency medicine*, no 6(69), pp. 9–16.

4. Zobnin, Yu. V., Savateeva-Lyubimova, T. N., Kovalenko, A. L., Petrov, A. Yu., Vasiliev, S. A., Batotsyrenov, B. V. and Romantsov, M. G. (2011), “Otravlenie monooksidom ugleroda (ugarnym gazom)” [Poisoning with carbon monoxide (carbon monoxide)], *St. Petersburg: Tactic Studio*, 86 pp.
5. Gorman, D., Drewry, A., Huang, Y. L. and Sames, C. (2003), “The clinical toxicology of carbon monoxide”, *Toxicology*, no 187, pp. 25-38.
6. Townsend, C. L. and Maynard, R. L. (2002), “Effects on health of prolonged exposure to low concentrations of carbon monoxide”, *Occupational and Environmental Medicine*, no 59(10), pp. 708–711.
7. Dart, R. C. (2004), “Medical toxicology”, *Philadelphia: Williams & Wilkins*, 1169 pp.
8. Lukyanova, L. D. (2004), “Rol' bioenergeticheskikh narushenij v patogeneze gipoksii” [The role of bioenergy disorders in the pathogenesis of hypoxia], *Pathological physiology and experimental therapy*, no 2. pp. 2-11.
9. “Carbon monoxide – the silent killer” [online], *The Royal Society for the Prevention of Accidents*. Available at: <http://www.rospa.com/home-safety/advice/carbon-monoxide-safety/>
10. “Carbon Monoxide Poisoning” [online], *American Red Cross*. Available at: [http://www.redcross.org/images/MEDIA\\_CustomProductCatalog/m4340092\\_FireCOFactSheet.pdf](http://www.redcross.org/images/MEDIA_CustomProductCatalog/m4340092_FireCOFactSheet.pdf)
11. Pavlovich, L. B. and Titova, O. O. (2015), “Ekologicheskie problemy metallurgicheskogo proizvodstva: uchebnoe posobie” [Ecological problems of metallurgical production: a training manual], *Novokuznetsk: SibGIU*, 2111 pp.
12. Kašpar, J., Fornasiero, P. and Hickey, N. (2003), “Automotive catalytic converters: current status and some perspectives”, *Catalysis Today*, no 77(4), pp. 419–449.
13. Patel, D. M., Kodgire, P. and Dwivedi, A. H. (2019), “Low temperature oxidation of carbon monoxide for heat recuperation: A green approach for energy production and a catalytic review”, *Journal of Cleaner Production*, 97 pp.
14. Brokaw, R. S. (1967), “Ignition kinetics of carbon monoxide-oxygen reaction”, *Symposium (International) on Combustion*, no 11(1), pp. 1063–1073.
15. Schiller, F., Ilyn, M., Pérez-Dieste, V., Escudero, C., Huck-Iriart, C., del Arbol, N. R., Hagman, B., Merte, L. R., Bertram, F., Shipilin, M., Blomberg, S., Gustafson, J., Lundgren, E. and Ortega, J. E. (2018), “Catalytic oxidation of carbon monoxide on a curved Pd crystal: spatial variation of active and poisoning phases in stationary conditions”, *Journal of the American Chemical Society*, no 140(47), pp. 16245–16252.
16. Yoshida, T., Murayama, T., Sakaguchi, N., Okumara, M., Ishida, T. and Haruta, M. (2018), “Carbon Monoxide Oxidation by Polyoxometalate-Supported Gold Nanoparticulate Catalysts: Activity, Stability, and Temperature-Dependent Activation Properties”, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, no 57(6), pp. 1523–1527.
17. Mamun, E. P., Yurzhenko, M. V., Lebedev, E. V., Levchenko, V. V., Chervakov, O. V., Matkovska, O. K and Sverdlukovska O. S. (2013), “Elektroaktivni polimerni materialy” [Electroactive polymeric materials], Kyiv: Alpha Advertising, 402 pp.
18. Ishida, T., Murayama, T., Taketoshi, A. and Haruta, M. (2020), “Importance of size and contact structure of gold nanoparticles for the genesis of unique catalytic processes”, *Chemical Reviews*, no 120(2), pp. 464–525.
19. Kolobova, E., Kotolevich, Y., Pakrieva, E., Mamontov, G., Farias, M. H., Bogdanchikova, N., Cortes Corberan, V. and Pestryakov, A. (2016), “Causes of activation and deactivation of modified nanogold catalysts during prolonged storage and redox treatments”, *Molecules*, no 21(4), pp. 486–498.
20. Korablev, V., Chechevichkin, A., Boricheva, I. and Samonin, V. (2017), “Structure and morphological properties of clinoptilolite modified by manganese dioxide”, *St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics*, no 13(1), pp. 63–70.
21. Fu, Z., Liu, L., Song, Y., Ye, Q., Cheng, S., Kang, T. and Dai, H. (2017), “Catalytic oxidation of carbon monoxide, toluene, and ethyl acetate over the xPd/OMS-2 catalysts: Effect of Pd loading”, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, no 11(2), pp. 185–196.
22. Cifuentes, B., Bustamante, F. and Cobo, M. (2019), “Single and Dual Metal Oxides as Promising Supports for Carbon Monoxide Removal from an Actual Syngas: The Crucial Role of Support on the Selectivity of the Au–Cu System”, *Catalysts*, no 9(10), pp. 852.
23. Ammendola, P., Lisi, L. and Ruoppolo, G. (2014), “Partial Oxidation of Tar into Syngas over Rh-Based Catalysts”, *Combustion Science and Technology*, no 186(4-5), pp. 563–573.
24. Boreskov, G. K. (1987), “Kataliz. Voprosy teorii i praktiki. Izbrannye trudy” [Catalysis. Questions of theory and practice. Selected Works], *Novosibirsk: Science*, 536 pp.

25. Den Van Berg, J., Brans-Brabant, J. H. L. M., van Dillen, A. J., Flach, J. C. and Geus, J. W. (1982), “Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over  $\text{Ag}_{0.35}\text{V}_2\text{O}_5$ ”, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, no 86(1), pp. 43–45.
26. Den Van Berg, J., Brans-Brabant, J. H. L. M., van Dillen, A. J., Geus, J. W. and Lammers, M. J. J. (1983), “The effect of oxidation of  $\text{Cu}_{0.35}\text{V}_2\text{O}_5$  on its activity in the catalytic oxidation of carbon monoxide”, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, no 87(12), pp. 1204–1207.
27. KayodeAbdul-Kareem, H., Hudgins, R. R. and Silveston, P. L. (1980), “Forced cycling of the catalytic oxidation of CO over a  $\text{V}_2\text{O}_5$  catalyst – II Temperature cycling”, *Chemical Engineering Science*, no 35(10), pp. 2085–2088.
28. Silveston, P. L. and Hudgins, R. R. (2012), “Periodic Operation of Chemical Reactors”, *Butterworth-Heinemann*, 792 pp.
29. Hughes, M. F. and Hill, G. R. (1955), “Rate law and mechanism for the oxidation of carbon monoxide over a vanadium oxide catalyst”, *The Journal of Physical Chemistry*, no 59(5), pp. 388–391.
30. Reddy, B. M., Ganesh, I. and Reddy, E. P. (1997), “Study of Dispersion and Thermal Stability of  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{T}_2\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_2$  Catalysts by XPS and Other Techniques”, *The Journal of Physical Chemistry*, no 101(10), pp. 1769–1774.
31. Zhu, G., Qu, Z., Zhuang, G., Xie, Q., Meng, Q. and Wang, J. (2011), “CO Oxidation by Lattice Oxygen on  $\text{V}_2\text{O}_5$  Nanotubes”, *The Journal of Physical Chemistry*, no 115(30), pp. 14806–14811.
32. Su, D. and Schlögl, R. (2002), “Thermal Decomposition of Divanadium Pentoxide  $\text{V}_2\text{O}_5$ : Towards a Nanocrystalline  $\text{V}_2\text{O}_3$  Phase”, *Catalysis Letters*, no 83(3-4), pp. 115–119.
33. Abdul-Kareem, H. K., Jain, A. K., Silveston, P. L. and Hudgins, R. R. (1980), “Harmonic behaviour of the rate of catalytic oxidation of CO under cycling conditions”, *Chemical Engineering Science*, no 35(1-2), pp. 273–282.
34. Reddy, E. P. and Varma, R. S. (2004), “Preparation, characterization, and activity of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -supported  $\text{V}_2\text{O}_5$  catalysts”, *Journal of Catalysis*, no 221(1), pp. 93–101.
35. Wierzchowski, P. T. and Zatorski, L. W. (2003), “Kinetics of catalytic oxidation of carbon monoxide and methane combustion over alumina supported  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  or  $\text{V}_2\text{O}_5$ ”, *Applied Catalysis B: Environmental*, no 44(1), pp. 53–65.
36. Dey, S. and Dhal, G. C. (2020), “Cerium catalysts applications in carbon monoxide oxidations”, *Materials Science for Energy Technologies*, no 3, pp. 6–24.
37. Toghroli, A., Shariati, M., Rehan, M. B. K. and Ibrahim, Z. (2017), “Investigation on composite polymer and silica fume–rubber aggregate pervious concrete”, *Advances in Civil, Structural and Mechanical Engineering*, CSM, pp. 95–99.
38. Li, D., Toghroli, A., Shariati, M., Sajedi, F., Bui, D. T., Kianmehr, P., Mohamad, E. T. and Khorami, M. (2020), “Application of polymer, silica-fume and crushed rubber in the production of Pervious concrete”, *Smart Structures and Systems*, no 23(2), pp. 207–214.
39. Fuller, M. J. and Warwick, M. E. (1973), “The catalytic oxidation of carbon monoxide on tin (IV) oxide”, *Journal of Catalysis*, no 29(3), pp. 441–450.
40. Fuller, M. J. and Warwick, M. E. (1974), “The catalytic oxidation of carbon monoxide on  $\text{SnO}_2\text{-CuO}$  gels”, *Journal of Catalysis*, no 34(3), pp. 445–453.
41. Bai, X., Chai, S., Liu, C., Ma, K., Cheng, Q., Tian, Y., Ding, T., Jiang, Z., Zhang, J., Zheng, L. and Li, X. (2017), “Insight into Copper Oxide-Tin Oxide Catalysts for the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide: Identification of Active Copper Species and a Reaction Mechanism”, *ChemCatChem*, no 9(16), pp. 3226–3235.
42. Wang, X., Tian, J. S., Zheng, Y. H., Xu, X. L., Liu, W. M. and Fang, X. Z. (2014), “Tuning  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Surface with  $\text{SnO}_2$  to Prepare Improved Supports for Pd for CO Oxidation”, *ChemCatChem*, no 6(6), pp. 1604–1611.
43. Tian, J. S., Peng, H. G., Xu, X. L., Liu, W. M., Ma, Y. H., Wang, X. and Yang, X. J. (2015), “High surface area  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  pyrochlore as a novel, active and stable support for Pd for CO oxidation”, *Catalysis Science & Technology*, no 5(4), pp. 2270–2281.
44. Li, Y. R., Peng, H. G., Xu, X. L., Peng, Y. and Wang, X. (2015), “Facile Preparation of Mesoporous Cu-Sn Solid Solution as Active Catalysts for CO Oxidation”, *RSC Advances*, no 33, pp. 25625–26451.
45. Xu, X. L., Sun, X. F., Han, H., Peng, H. G., Liu, W. M., Peng, X., Wang, X. and Yang, X. J. (2015), “Improving water tolerance of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  by  $\text{SnO}_2$  addition for CO oxidation”, *Applied Surface Science*, no 355, pp. 1254–1260.

46. Xu, X., Liu, F., Han, X., Wu, Y., Liu, W., Zhang, R., Zhang, N. and Wang, X. (2016), “Elucidating the promotional effects of niobia on SnO<sub>2</sub> for CO oxidation: developing an XRD extrapolation method to measure the lattice capacity of solid solutions”, *Catalysis Science & Technology*, no 1, pp. 5221–5758.
47. Xu, X. L., Zhang, R. B., Zeng, X. R., Han, X., Li, Y. C., Liu, Y. and Wang, X. (2013), “Effects of La, Ce, and Y Oxides on SnO<sub>2</sub> Catalysts for CO and CH<sub>4</sub> Oxidation”, *ChemCatChem*, no 5(7), pp. 2025–2036.
48. Yu, J., Zhao, D., Xu, X. L., Wang, X. and Zhang, N. (2012), “Study on RuO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>: Novel and Active Catalysts for CO and CH<sub>4</sub> Oxidation”, *ChemCatChem*, no 4(8), pp. 1122–1132.
49. Xu, X., Liu, F., Huang, J., Luo, W., Yu, J., Fang, X., Lebedeva, O. E. and Wang, X. (2019), “The Influence of RuO<sub>2</sub> Distribution and Dispersion on the Reactivity of RuO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> Composite Oxide Catalysts Probed by CO Oxidation”, *ChemCatChem*, no 11(10), pp. 2473–2483.
50. Altunina, L. K. et al. (2013), “Kataliticheskie, sorbcionnye, mikrobiologicheskie i integrirovannye metody dlya zashchity i remediacii okruzhayushchej sredy” [Catalytic, sorption, microbiological and integrated methods for the protection and remediation of the environment], *Novosibirsk: Publishing House of the SB RAS*, 298 pp.
51. Chin, S. Y., Williams, C. T. and Amiridis, M. D. (2006), “FTIR Studies of CO Adsorption on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and SiO<sub>2</sub>-Supported Ru Catalysts”, *The Journal of Physical Chemistry*, no 110(2), pp. 871–882.
52. Li, J., Liu, Z., Cullen, D. A., Hu, W., Huang, J., Yao, L., Peng, Z., Liao, P. and Wang, R. (2019), “Distribution and Valence State of Ru Species on CeO<sub>2</sub> Supports: Support Shape Effect and Its Influence on CO Oxidation”, *ACS Catalysis*, no 9(12), pp. 11088–11103.
53. Nosrati, A., Zandi, Y., Shariati, M., Khademi, K., Darvishnezhad Aliabad, M., Marto, A., Mu'azu, M.A., Ghanbari, E., Mahdizadeh, M.B., Shariati, A. and Khorami, M. (2018), “Portland cement structure and its major oxides and fineness”, *Smart Structures and Systems*, no 22(4), pp. 425–432.
54. Garner, W.E. (1947), “The reduction of oxides by hydrogen and carbon monoxide”, *Journal of the Chemical Society*, no 234, pp. 1239–1244.
55. Tatarchuk, T. (2014), “Catalytic oxidation of carbon monoxide on lithium-zinc ferrites with a spinel structure”, *Ekologia i Technika*, no 22(2), pp. 70–75.
56. Deraz, N. M. (2003), “Catalytic oxidation of carbon monoxide on non-doped and zinc oxide-doped nickel–alumina catalysts”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, no 218(1–3), pp. 213–223.
57. Conner, W. C. and Bennett, C. O. (1976), “Carbon monoxide oxidation on nickel oxide”, *Journal of Catalysis*, no 41(1), pp. 30–39.
58. “Geterogenyj kataliz v himicheskoy promyshlennosti: Materialy Vsesoyuznogo soveshchaniya, 1953” [Heterogeneous catalysis in the chemical industry: Materials of the All-Union Conference, 1953], Moscow, 1955, pp. 5–28.
59. Margolis, L. Ya. (1967), “Geterogennoe kataliticheskoe okislenie uglevodorodov” [Heterogeneous catalytic oxidation of hydrocarbons], Leningrad: Chemistry, 364 pp.
60. Semni, G. L., Cherkapin, A. E., and Keyer, N. P. (1974), “Okislenie okisi ugleroda na zakisi nikelya i tverdyh rastvorah Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O” [Oxidation of carbon monoxide on nickel oxide and solid solutions Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O], *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, no 1, pp. 253–259.
61. Shobaky, G. E., Gravelle, P. C. and Teichner, S. J. (1969), “Influence of the surface structure of a nickel oxide catalyst on the mechanism of the room-temperature oxidation of carbon monoxide”, *Journal of Catalysis*, no 14(1), pp. 4–22.
62. Singhanian, A. and Gupta, S. M. (2018), “Nickel Nanocatalyst Ex-Solution from Ceria-Nickel Oxide Solid Solution for Low Temperature CO Oxidation”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, no 18(7), pp. 4614–4620.
63. Tang, C., Li, J., Yao, X., Sun, J., Cao, Y., Zhang, L., Gao, F., Deng, Y. and Dong, L. (2015), “Mesoporous NiO-CeO<sub>2</sub> catalysts for CO oxidation: Nickel content effect and mechanism aspect”, *Applied Catalysis A: General*, no 494, pp. 77–86.
64. Yi, Y., Zhang, P., Qin, Z., Yu, C., Li, W., Qin, Q., Li, B., Fan, M., Liang, X. and Dong, L. (2018), “Low temperature CO oxidation catalysed by flower-like Ni–Co–O: how physicochemical properties influence catalytic performance”, *RSC advances*, no 13, pp. 7110–7122.
65. Kim, H., Lee, H., Yu, A., Jeong, J. H., Lee, Y., Kim, M. H., Lee, C. and Kim, Y. D. (2018), “Synthesis and catalytic activity of electrospun NiO/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanotubes for CO and acetaldehyde oxidation”, *Nanotechnology*, no 29(17):175702).

66. Xie, X., Li, Y., Liu, Z.-Q., Haruta, M. and Shen, W. (2009), “Low-temperature oxidation of CO catalysed by  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanorods”, *Nature*, no 458, pp. 746–749.
67. Sui, C., Xing, L., Cai, X., Wang, Y., Zhou, Q. and Li, M. (2020), “Co-Supported  $\text{CeO}_2$  Nanoparticles for CO Catalytic Oxidation: Effects of Different Synthesis Methods on Catalytic Performance”, *Catalysts*, no 10(2), pp. 243.
68. Belokon, K. V., Belokon, Y. A., Kozhemyakin, G. B. and Matukhno, E. V. (2016), “Environmental assessment of the intermetallic catalysts utilization efficiency for deactivation of the pollutants emitted by electrode production enterprises”, *Naukovyi Visnyk NHU*, no 3, pp. 87–94.
69. Sereda, B. P., Belokon, K. V., Kozhemyakin, G. B. and Belokon, Yu. A. (2011), “Issledovanie vliyaniya modifitsirovaniya Ni-Al splavov na ih kataliticheskie svoystva” [Investigation of the effect of the modification of Ni-Al alloys on their catalytic properties], *Bulletin of KNAHU*, no 5, pp. 110–114.
70. Lamb, A. B., Bray, W. C. and Frazer, J. C. W. (1920), “The Removal of Carbon Monoxide from Air”, *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, no 12(3), pp. 213–221.
71. Jones, H. A. and Taylor, H. S. (1923), “The Reduction of Copper Oxide by Carbon Monoxide and the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide in the Presence of Copper and Copper Oxide”, *The Journal of Physical Chemistry*, no 27(7), pp. 623–651.
72. Prasad, R. and Singh, P. A. (2012), “Review on CO Oxidation Over Copper Chromite Catalyst”, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, no 54(2), pp. 224–279.
73. Beshkar, F., Zinatloo-Ajabshir, S., Bagheri, S. and Salavati-Niasari, M. (2017), “Novel preparation of highly photocatalytically active copper chromite nanostructured material via a simple hydrothermal route”, *PLoS One*, no 12(6):e0158549.
74. Chiu, T.-W., Yu, B.-S., Wang, Y.-R., Chen, K.-T. and Lin, Y.-T. (2011). “Synthesis of nanosized  $\text{CuCrO}_2$  porous powders via a self-combustion glycine nitrate process”, *Journal of Alloys and Compounds*, no 509(6), pp. 2933–2935.
75. Novikov, V. A., Xanthopoulou, G. G., Knysh, Yu. A. and Amosov, A. P. (2017), “Solution Combustion Synthesis of nanoscale Cu-Cr-O spinels: Mechanism, properties and catalytic activity in CO oxidation”, *Ceramics International*, no 43(15), pp. 11733–11742.
76. Mobini S., Meshkani F. and Rezaei M. (2017). “Synthesis and characterization of nanocrystalline copper-chromium catalyst and its application in the oxidation of carbon monoxide”, *Process Safety and Environmental Protection*, no 107, pp. 181–189.
77. Taylor, S. H. and Rhodes, C. (2006). “The oxidation of carbon monoxide at ambient temperature over mixed copper-silver oxide catalysts”, *Catalysis Today*, no 114(4), pp. 357–361.
78. Avgouropoulos, G. and Ioannides, T. (2003), “Selective CO oxidation over  $\text{CuO-CeO}_2$  catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method”, *Applied Catalysis A: General*, no 244(1), pp. 155–167.
79. Skarman, B., Grandjean, D., Benfield, R. E., Hinz, A., Andersson, A. and Wallenberg, L. R. (2002), “Carbon Monoxide Oxidation on Nanostructured  $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$  Composite Particles Characterized by HREM, XPS, XAS, and High-Energy Diffraction”, *Journal of Catalysis*, no 211(1), pp. 119–133.
80. Kharisov, B. I., Rasika Dias, H.V. and Kharissova, O. V. (2019). “Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis”, *Arabian Journal of Chemistry*, no 12(7), pp. 1234–1246.
81. Radhakrishnan Nair, T. D. and Aniz, C.U. (2013), “Effect of redox nature of impregnated ferrite catalysts on their carbon monoxide oxidation activity”, *Research & Reviews: Journal of Material Sciences*, no 1(2), pp. 45–52.
82. Mahmoodi, N. M. (2011), “Photocatalytic ozonation of dyes using copper ferrite nanoparticle prepared by coprecipitation method”, *Desalination*, no 279(1-3), pp. 332–337.
83. Eyubova, S. M. and Yagodovskii, V. D. (2007), “The oxidation of carbon monoxide on a catalyst with a spinel structure containing Mg ferrite”, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, no 81, pp. 544–548.
84. Tatarchuk, T., Al-Najar, B., Bououdina, M. and Ahmed, M. A. A. (2019), “Catalytic and photocatalytic properties of oxide spinels”, *Handbook of Ecomaterials*, Springer, Cham, pp. 1701-1750.
85. Radovenchik V. M., Ivanenko O. I., Radovenchik Y. V. and Krisenko T.V. (2020), “Zastosuvannya feritnih materialiv v procesah ochishchennya vodi” [Application of ferrite materials in water purification processes], Monograph, Bila Tserkva: O. V. Pshonkivsky, 215 pp.
86. Lou, J.C. and Chang, C.K. (2006), “Catalytic oxidation of CO over a catalyst produced in the ferrite process”, *Environmental Engineering Science*, no 23(6), pp. 1024–1032.

87. Choi K.-H., Lee D.-H., Kim H.-S., Yoon Y.-C., Park C.-S. and Kim Y. H. (2016), “Reaction Characteristics of Precious-Metal-Free Ternary Mn–Cu–M (M = Ce, Co, Cr, and Fe) Oxide Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, no 55(16), pp. 4443–4450.
88. Venkataswamy, P., Jampaiah, D., Mukherjee, D., Aniz, C. U. and Reddy, B. M. (2016), “Mn-doped ceria solid solutions for CO oxidation at lower temperatures”, *Catalysis Letters*, no 146(10), pp. 2105–2118.
89. López Cámara, A., Cortés Corberán, V., Martínez-Arias, A., Barrio, L., Si, R., Hanson, J. C. and Rodriguez, J. A. (2020), “Novel manganese-promoted inverse CeO<sub>2</sub>/CuO catalyst: In situ characterization and activity for the water-gas shift reaction”, *Catalysis Today*, no 339, pp. 24–31.
90. Mirzaei, A. A., Shaterian, H. R., Joyner, R. W., Stockenhuber, M., Taylor, S. H. and Hutchings, G. J. (2003), “Ambient temperature carbon monoxide oxidation using copper manganese oxide catalysts: Effect of residual Na<sup>+</sup> acting as catalyst poison”, *Catalysis Communications*, no 4(1), pp. 17–20.
91. Biemelt, T., Wegner, K., Teichert, J., Lohe, M. R., Martin, J., Grothe, J. and Kaskel, S. (2016). “Hopcalite nanoparticle catalysts with high water vapour stability for catalytic oxidation of carbon monoxide”, *Applied Catalysis B: Environmental*, no 184, pp. 208–215.
92. Ione, K. G., Kuznetsov, P. N., Romannikov, V. N. and Klyueva, N. V. (1977), “Primenenie ceolitov v katalize” [Application of zeolites in catalysis, ], Novosibirsk pp. 81–103.
93. Inglezakis, V. J. and Zorpas, A. A. (2012), Handbook of natural zeolites, Bentham Science Publishers, 705 pp.
94. Akhlebnina, A. A., Moskovskaya, I. F., Yushchenko, V. V. and Romanovsky, B. V. (2006), “Kataliticheskoe okislenie metanola na vysokodispersnom okside zheleza v mikro- i mezoporistyh molekulyarnyh sitah” [Catalytic oxidation of methanol on highly dispersed iron oxide in micro- and mesoporous molecular sieves], *Journal of Physical Chemistry*, no 80(1), pp. 72–76.
95. Rakyts’ka, T. L., Kiose, T. O., Ennan, A. A., Golubchik, K. O. and Abramova, N. M. (2015), “Katalizatori niz’koterperaturnogo okisnennya monooksidu vuglecyu z vikoristannyam prirodniyh sorbentiv Ukraini, priznachenii dlya zasobiv individual’nogo zahistu organiv dihannya” [Catalysts for low-temperature oxidation of carbon monoxide using natural sorbents of Ukraine, designed for personal respiratory protection], *Chemistry*, no 20 (3(55)), pp. 56–65.
96. Rakistskaya, T. L., Kiose, T. A., Volkova, V. Ya. and Ennan, A. A. (2009), “Ispol’zovanie prirodnyh alyumosilikatov Ukrainy dlya razrabotki novykh metallokompleksnykh katalizatorov ochistki vozduha ot gazoobraznykh toksichnykh veshchestv” [The use of natural aluminosilicates of Ukraine for the development of new metal-complex catalysts for air purification from gaseous toxic substances], *Energy Technologies and Resource Saving*, no 6, pp. 18–24.
97. Panov, Ye., Gomelia, N., Ivanenko, O., Vahin, A. and Leleka, S. (2019), “Estimation of the effect of temperature, the concentration of oxygen and catalysts on the oxidation of the thermoanthracite carbon material”, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologie*, no 2/6 (98), pp. 43–50.
98. Ivanenko, O., Panov, Ye., Gomelia, N., Vahin, A. and Leleka, S. (2020), “Assessment of the Effect of Oxygen and Carbon Dioxide Concentrations on Gas Evolution During Heat Treatment of Thermoanthracite Carbon Material”, *Journal of Ecological Engineering*, no 21(2), pp. 139–149.
99. Yashnik, S. A., Gavrilova, A. A., Surovtsova, T. A. and Shikina, N. V. (2017), “Vliyanie usloviy predobrabotki marganecsoderzhashchego katalizatora na ego okislitel’no-voosstanovitel’nye svoystva” [Influence of pre-treatment conditions of manganese-containing catalyst on its redox properties], *Bulletin of the Tomsk State University. Chemistry*, no 10, pp. 45–57.
100. Petrov, A. Yu. and Sinitsin, S. A. (2014), “Kataliticheskaya detoksikaciya dymovykh gazov v neftepererabatyvayushchej promyshlennosti” [Catalytic detoxification of flue gases in the oil refining industry], *Technology of oil and gas*, no 2 (91), pp.18–23.