

В. Є. Ведь, д-р техн. наук, професор, О. В. Ведь, канд. техн. наук, доцент,
С. Широков, аспірант

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЕРВИННИХ НОСІЇВ КАТАЛІЗАТОРІВ КОНВЕРСІЇ СО

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків

Ключові слова: носії каталізаторів, конверсія оксиду вуглецю, каталітична активність, енергія активації, корунд, муллітокремнезем, кордієрит.

Оксид вуглецю СО або чадний газ – токсичний продукт неповного згоряння вуглеводневого палива, що становить значну небезпеку як для здоров'я людини, так і для навколишнього середовища. Джерела надходження оксиду вуглецю в атмосферу – газові викиди двигунів транспортних засобів, викиди металургійних та хімічних підприємств, у складі яких СО часто становить значну частку забруднюючих речовин. Ефективне зниження концентрації СО у газових викидах можливе за рахунок примусового проходження відпрацьованих газових потоків через об'єми каталітичних нейтралізаторів, у яких відбувається окиснення чадного газу до вуглекислого газу CO_2 , що не є токсичною сполукою.

На рис. 1 наведено принципову схему каталітичного нейтралізатора (проточного типу, осове розташування каналів) двигуна внутрішнього згоряння.

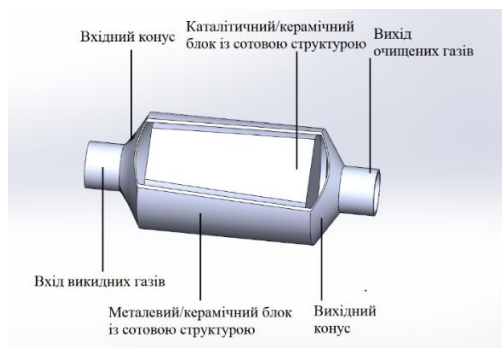


Рисунок 1 – Принципова схема каталітичного нейтралізатора

Опис складових елементів каталітичного нейтралізатора. Корпус нейтралізатора – герметичний, жаростійкий, виготовлений з нержавіючої сталі, витримує високі температури та тиск. Вхідний та вихідний конуси забезпечують плавну зміну діаметра прохідного перерізу для рівномірного розподілу потоку газу. Сотовий носій, первинний (моноліт) – керамічний (на основі корунду або кордієриту) або металевий (з фольги). Соти розташовані вздовж осі нейтралізатора, у напрямку потоку газу, створені з розвинутою площею поверхні для нанесення каталізатора. На поверхню каналів – сот може наноситися вторинний носій. Каталітичне покриття може містити метали платинової групи (Pt, Pd, Rh) та інші. Сотовий носій відокремлений від корпусу нейтралізатора тепловою ізоляцією (волокниста кераміка) з метою термостабілізації робочого органу нейтралізатора та захисту його від механічних зовнішніх впливів.

Конверсія CO є основною реакцією в автомобільних нейтралізаторах викидних газів двигунів внутрішнього згорання з іскровим запалюванням, установках фільтрації повітря, паливних елементах, а також у системах очищення промислових відпрацьованих газових потоків. Вона протікає за реакцією:



Вибір носія каталізатора має вирішальний вплив на активність, конструкцію, стабільність і вартість нейтралізатора. Оптимальний носій забезпечує ефективний розподіл активного компонента, покращені взаємодії метал–носій (SMSI)*, збільшену площу інтерфейсу**, а також високу термостійкість.

Загальні вимоги до носіїв: висока питома поверхня, термічна та механічна стійкість, хімічна інертність або можливість поверхневої модифікації, стабільність при циклах нагріву – охолодження (термостійкість).

У таблиці 1 наведено порівняння властивостей основних відомих носіїв каталізаторів для окиснення CO у CO₂.

CeO₂ виділяється на тлі інших носіїв за рахунок активної участі в реакціях з участю кисню через здатність його «зберігати» та брати участь у його передачі, що є критично важливим для стабільної роботи каталізатора. Роль CeO₂ у каталізі перетворення CO в CO₂ полягає в його кисневій буферній здатності (Oxygen Storage Capacity***, OSC): CeO₂ здатний накопичувати та віддавати кисень завдяки переходу між станами Ce⁴⁺ ↔ Ce³⁺. Це є вирішальним у реакціях окиснення, наприклад:



Особливо важлива присутність цього оксиду в процесах CO-окиснення за змінних умов, як у робочому двигуні. Температура початку ефективного очищення становить 200–250 °C. CeO₂ разом з іншим оксидом (наприклад, Al₂O₃) може бути основним вихідним компонентом, з якого шляхом спікання виготовляють первинний носій. CeO₂ також виконує роль вторинного носія, якщо його нанести на поверхню первинного. У такому випадку він слугує модифікатором, який покращує властивості основного носія і навіть бере участь у самій реакції як активний компонент каталізатора, особливо в реакціях окиснення CO [2–8].

Однак досить висока вартість вихідного матеріалу та обов'язкове використання дорогих легуючих елементів на основі рідкоземельних металів у синтезі кераміки на базі CeO₂ обмежують застосування цього матеріалу.

TiO₂ у формі рутилу стійкий до агресивних середовищ і високих температур. В автомобільній промисловості його використовують як носій каталізаторів типу SCR****.

Для довідки:

* SMSI (Strong Metal-Support Interaction) – явище сильної взаємодії між металевими наночастинками (каталітичним металом) та поверхнею носія (зазвичай оксиду металу).

** Інтерфейс "метал–носій" – це зона, де відбуваються ключові взаємодії, які впливають на каталітичну активність. Чим більша площа інтерфейсу, тим вища щільність активних центрів, що беруть участь у реакціях.

*** Oxygen Storage Capacity (OSC) – здатність матеріалу (часто каталізатора або носія каталізатора) зворотньо зберігати та віддавати кисень. Ця властивість є критично важливою для реакцій, які потребують коливань рівня кисню, наприклад, у процесах у автомобільних системах контролю викидів. OSC визначається кількістю кисню, який може бути обміняний з навколишнім середовищем при змінних умовах.

**** SCR (Selective Catalytic Reduction, селективне каталітичне відновлення) – технологія очищення вихлопних газів дизельних двигунів та промислових установок від оксидів азоту (NO_x).

TiO_2 як носій не виявляє реакційної активності, як наприклад V_2O_5 , CuO_x та ін., але виконує важливу роль як модифікатор. Його задача – тримати активні компоненти, забезпечувати доступ газу до них та впливати на їх стабільність і активність [9–13].

У роботі [14] показано, що ZrO_2 перевершує TiO_2 як носій для Ru-каталізаторів завдяки структурній стабільності при багаторазових циклах. Цей оксид застосовується при синтезі метанолу, сухому риформінгу метану та в ін. технологіях [15–16].

Таблиця 1 – Основні властивості носіїв каталізаторів окиснення CO в CO_2 [1]

Носій	Питома поверхня	Термостійкість	Киснева рухливість / участь у реакції кисню	Застосування
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Висока (100–300 m^2/g)	До $\sim 1000^\circ\text{C}$	Низька	Покриття активних фаз, автокаталізатори
CeO_2	Середня (30–100 m^2/g)	До $\sim 800^\circ\text{C}$	Висока ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$)	TWC*, очищення від CO, NO_x
TiO_2	Середня	$\sim 700^\circ\text{C}$	Середня	Фотокаталіз, очищення повітря
ZrO_2	Середня	Дуже висока	Середня	Високотемпературні системи
Цеоліти	Дуже висока ($>300 \text{ m}^2/\text{g}$)	Середня	Середня	Низькотемпературне окиснення CO
SiO_2	Низька – середня	Висока	Низька	Інертний носій, термостійкі каталізатори
Муллітокремнезем	Низька	Дуже висока	Низька	Стаціонарні промислові каталізатори
Кордієрит	Дуже низька	Дуже висока	Низька	Монолітні автокаталізатори (з покриттям Al_2O_3)

Для довідки:

* TWC – Three-Way Catalyst (трифункціональний каталізатор). Це тип автомобільного каталізатора, що використовується в системах нейтралізації вихлопних газів дизельних двигунів внутрішнього згоряння, який одночасно виконує три ключові функції: окиснення CO до CO_2 , окиснення неперетворених вуглеводнів до CO_2 та H_2O , відновлення оксидів азоту до N_2 .

Даних про дослідження щодо використання ZrO_2 як основного носія каталізаторів двигунів внутрішнього згорання нами не виявлено.

Глибокі теоретичні дослідження [17–18] виділяють оксид алюмінію як найбільш широко застосовувану сполуку для виготовлення носіїв каталізаторів. У табл. 1 наведені дані про властивості найбільш реакційної низькотемпературної форми $\gamma-Al_2O_3$, яка використовується як покриття активних фаз, так і як автокаталізатори. Однак досвід робіт у галузі високотемпературної кераміки показує [19], що $\gamma-Al_2O_3$ схильний до процесу спікання навіть за температур, значно нижчих за $1000\text{ }^\circ\text{C}$, що може призводити до деформації носіїв і втрати їх функціонального призначення.

Високотемпературна форма оксиду алюмінію – корунд – $\alpha-Al_2O_3$ утворюється або спіканням промислового Al_2O_3 з легуючими добавками за температур $1640\text{--}1780\text{ }^\circ\text{C}$, або плавленням глинозему – $Al(OH)_3$ або промислового Al_2O_3 у електродугових печах [20].

Виробництво отримання корунду є досить витратним і яке додатково включає в себе вартість енергоємних процесів подрібнення особливо міцних продуктів синтезу. Тим не менш вироби на основі корунду, отримані вторинним спіканням підготовлених сумішей подрібненого $\alpha-Al_2O_3$ виявляють найвищі показники властивостей, що дозволяє їх використовувати в якості носіїв каталізаторів сучасних апаратів для газових нейтралізаторів: промислових, технічних установок і двигунів внутрішнього згорання. Істотний недолік виробів на основі корунду – невисока здатність протистояти ударним навантаженням.

Наночастинки Ag на SiO_2 демонструють повну конверсію CO вже при $\sim 125\text{ }^\circ\text{C}$ зі стійкістю протягом 100 год. Pt, нанесена на SiO_2 починає ефективно окислювати CO вже при $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ (ефективність майже 100 % при $100\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$) [21–23].

Найпоширеніший тип для синтезу носіїв на основі SiO_2 – його аморфна модифікація (осаджений, пірогенний, гель). Він утворюється гідролізом тетраетоксисилану золь-гель методом [24]. Як кремнеземних носіїв застосовують аморфний SiO_2 та кварцове скло в експериментальних або лабораторних дослідженнях [25].

Наведені роботи констатують, що застосування скла (наприклад, боросилікатне або кварцове скло), що утворюється плавкою піску (SiO_2), соди (Na_2CO_3), вапняку ($CaCO_3$) або борних сполук у каталізі обмежено: скло інертне, але не пористе і не застосовується як високоефективний пористий носій навіть володіючи високою термостійкістю.

Цеоліти як вторинні носії каталізаторів знаходять широке застосування в різних технологіях, де платина і кобальт, нанесені на цеоліт, призводять до повного видалення CO у водневомісній суміші при $50\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$. Процес забезпечує високу селективність, що особливо актуально для паливних елементів. Нещодавнє дослідження на платинових цеолітних носіях (Si/Al і структура каналів) демонструє, що можна керувати активністю у реакції окиснення CO через підбір складу та морфології підтримки [26].

Нещодавні роботи показують, що купрум-цеоліти одночасно ефективно видаляють NO_x та CO, а одиночні іони Cu^{2+} та Cu_xO_x грають ключову роль у реакційній активності [27–29].

Застосування цеолітів у автомобільних каталізаторах: для селективного відновлення оксидів азоту (NO_x -SCR) за допомогою відновника (зазвичай NH_3).



Для холодного старту двигунів (Cold-start catalysts): при запуску двигуна очисна система повинна бути робочою при температурах ($<200\text{ }^{\circ}\text{C}$);

Цеоліти з іонами Cu, Ag або Pd сприяють ефективному окисненню CO та HC, наприклад присутність іонів Cu дозволяє зберегти активність каталізатора при температурах нижче $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, а Pt використовується для попередньої очистки всього об'єму каталітичного нейтралізатора перед холодним запуском двигуна. Цеоліти використовуються як NO_x адсорбенти у передпусковому режимі двигуна, а при роботі двигуна відбувається регенерація ($\text{NO} \rightarrow \text{N}_2$).

Важливу роль цеоліти виконують як складові фільтрів твердих частинок (DPF/SCR-on-filter*) – у сучасних дизелях цеолітні SCR-каталізатори наносять прямо на сажевий фільтр (SCR on filter або SCRF**) [30–32].

Для довідки:

* DPF/SCR-on-filter – це комбінована система, що використовується в дизельних двигунах для зниження викидів шкідливих речовин. DPF (Diesel Particulate Filter) – сажевий фільтр, який уловлює частинки сажі. SCR (Selective Catalytic Reduction) – система селективної каталітичної нейтралізації, яка знижує викиди оксидів азоту (NO_x).

**SCRF (Selective Catalytic Reduction Filter / Фільтр-нейтралізатор СКН) – це досконаліша технологія, яка поєднує функції СКН та сажевого фільтра (DPF). SCRF не лише знижує викиди NO_x , але й затримує сажу та частинки, що містяться у вихлопних газах.

Наведене дозволяє зробити висновок, що цеоліти є не просто носіями, а виконують роль активних компонентів у автомобільних каталізаторах. Завдяки унікальній структурі вони забезпечують: низькотемпературну активність (при холодному запуску), високу термостабільність (при русі на шосе), стійкість до отруєння (сіркою, вуглецем), широкий спектр застосування в автомобільних каталізаторах: від SCR до TWC та DPF.

Цеоліти використовують як вторинні носії каталізаторів. Товщина покриття – кілька десятків мікрон.

Дослідження, спрямовані на використання термостійкої кераміки на основі муллітокремнезему в каталізаторах випускної системи газів двигунів внутрішнього згоряння, є дуже нечисленними [33], що свідчить про дуже малу перспективність застосування цієї сполуки.

Кордієрит є ключовим матеріалом у сучасній «автомобільній» екології: забезпечує термостабільність носіїв каталізаторів за рахунок низького ТКЛР (температурний коефіцієнт лінійного розширення), що визначається своєю структурою та фазовим складом ($2\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$); використовується в honeycomb-монолітах для TWC та DPF, слугує основою для washcoat систем [34].

Основні напрямки застосування кордієриту: субстрат для каталізаторів трикомпонентної системи (TWC) – це кордієритові моноліти («honeycomb») з тонкими ($\sim 30\text{--}50\text{ }\mu\text{м}$) стінками, які створюють структуровану підкладку для нанесення каталітично активних елементів (Pt/Pd/Rh на вторинному носії $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$), забезпечуючи ефективність перетворення NO_x , CO та HC до 99 % на нових двигунах і $\sim 95\text{ }\%$ після 6500 км пробігу. Перероблений кордієрит можна застосовувати як сировину для 3D-друку нових каталізаторів зі складною архітектурою каналів та покращеною площею поверхні [35].

Наведений аналіз властивостей основних сполук, які в різній мірі використовувалися як носії каталізаторів конверсії чадного газу, дозволив провести їх ранжування за придатністю використання у розробці відповідних конструкцій. Однак викликав деяке нерозуміння, факт відсутності в літературних джерелах параметрів, які могли б ха-

рактизувати реакційну активність наведених у табл. 1 сполук щодо основного процесу функціонування каталізатора конверсії CO.

У цьому зв'язку нами були обрані для досліджень склади можливих носіїв на основі корунду, кордієриту та муллітокремнезему.

Експериментальне визначення каталітичних властивостей первинних носіїв проводилося на установці [36]

Плавлений корунд, який був використаний у дослідженнях, містив 99,98 % Al_2O_3 . Хімічні склади кордієриту та муллітокремнезему наведені в табл. 2.

Таблиця 2 – Хімічний склад (у масових %) кордієриту (перша колонка) та муллітокремнезему (друга колонка)

Компонент	Склад, %	
SiO_2	47,5	62,5
Al_2O_3	35,5	33,5
MgO	15	-
Fe_2O_3	≤ 1	≤ 1
TiO_2	≤ 1	-
CaO , Na_2O , K_2O (домішки)	≤ 1	≤ 1

Для досліджень властивостей обраних складів носіїв були підготовлені зразки квазікубічної форми у такій кількості, щоб вони заповнювали робочий об'єм експериментального реактора в 1 см^3 (рис. 2).



Рисунок 2 – Зовнішній вигляд згрупованих для поміщення в реактор проведення досліджень зразків носіїв каталізаторів одного складу

Виробляли визначення зміни ступеня перетворення оксиду вуглецю залежно від температури для кожного носія (рис. 3).

Як впливає з рис. 3, корунд показує найвищу каталітичну активність: різке зростання конверсії серед інших випробуваних починається при температурі близько $300\text{--}350^\circ\text{C}$, досягаючи $\sim 0,4\%$ при $\sim 500^\circ\text{C}$. Кордієрит демонструє помірну активність: плавне зростання від температур $250\text{--}300^\circ\text{C}$, досягаючи максимуму $\sim 0,24\%$. Муллітокремнезем починає ініціювати реакцію окиснення CO при вищих температурах $\sim 300^\circ\text{C}$ і є слабким активатором процесу; максимально досягнутий у експерименті ступінь перетворення становить лише $\sim 0,08\%$.

Нами були розраховані енергії активації реакцій проведення процесів окиснення чадного газу при використанні трьох розглянутих носіїв. Енергії активації реакції кон-

версії CO, розраховані по рівнянню Арреніуса [37], становлять 28,28 кДж/моль для муллітокремнезему, для кордієриту – 37,4 кДж/моль і 36,86 кДж/моль для корунду.

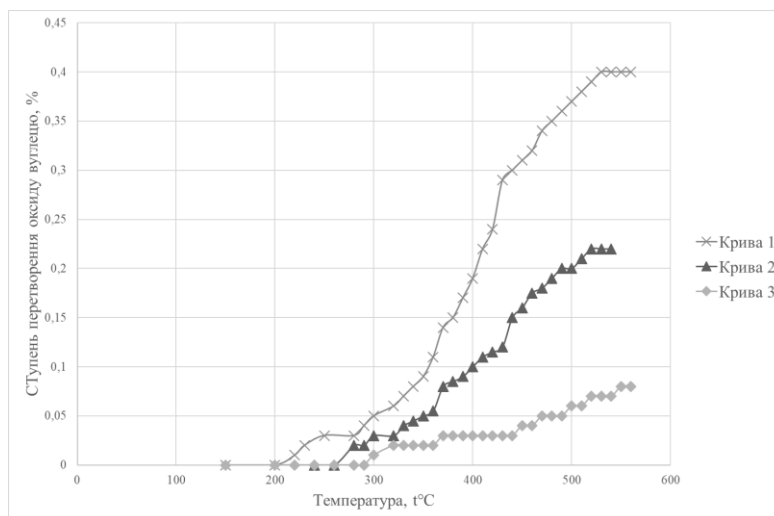


Рисунок 3 – Зміна ступеня перетворення оксиду вуглецю, % залежно від температури, °C для носіїв на основі корунду (крива 1), кордієриту (крива 2) та муллітокремнезему (крива 3)

Порівняння даних, наведених на рис. 3, з розрахованими величинами енергій активації реакцій, проведених на різних носіях, показало відсутність прямої кореляції між значеннями енергій активації та каталітичною активністю. Муллітокремнезем, незважаючи на найменшу енергію активації, виявляє найнижчу каталітичну активність. Найактивнішим серед випробуваних виявився корунд, що може бути пов'язане з його термічною стабільністю, розвиненою поверхнею та високою кількістю поверхневих активних центрів.

Тим не менш отримані результати дозволяють укласти наступне. Енергія активації не є єдиним критерієм оцінки каталітичної активності в гетерогенному каталізі.

Каталітична активність визначається комплексом факторів:

- а) морфологією та площею поверхні;
- б) кількістю та природою активних центрів;
- в) здатністю до адсорбції CO та O₂;
- г) наявністю кисневих вакансій або дефектів кристалічної ґратки.

Це підкреслює необхідність комплексного підходу до оцінки матеріалів для застосування в гетерогенному каталізі, що включає як кінетичні, так і структурно-хімічні характеристики.

Література

1. Comotti M., et al. Support effect in high activity gold catalysts for CO oxidation. *Journal of the American Chemical Society*. 2006. Vol. 128, No. 3. P. 917–924. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja0561441>.
2. Trovarelli A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials. *Catalysis Reviews*. 1996. Vol. 38, No. 4. P. 439–520. DOI: <https://doi.org/10.1080/01614949608006464>.

3. Montini T., et al. Fundamentals and catalytic applications of CeO₂-based materials. *Chemical Reviews*. 2016. Vol. 116, No. 10. P. 5987–6041. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00603>.
4. Sun C., Li H., Chen L. Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications. *Energy & Environmental Science*. 2012. Vol. 5, No. 9. P. 8475. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2ee22310d>.
5. Bozo C., Guilhaume N., Herrmann J.-M. Role of the ceria–zirconia support in the reactivity of platinum and palladium catalysts for methane total oxidation under lean conditions. *Journal of Catalysis*. 2001. Vol. 203, No. 2. P. 393–406. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3320>.
6. Fujiwara A., et al. Thermal deactivation of ZrO₂ Pd/CeO₂ three-way catalysts during real engine aging: analysis by a surface plus peripheral site model. *ACS Omega*. 2020. Vol. 5, No. 44. P. 28897–28906. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04644>.
7. Putla S. B., et al. Review of Shape-Controlled CeO₂ Nanocatalysts for Purification of Auto-Exhaust Pollutants. *ACS Applied Nano Materials*. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c00228>.
8. Kim Y., Lee H., Kwak J. H. Mechanism of CO oxidation on Pd/CeO₂ (100): the unique surface-structure of CeO₂ (100) and the role of peroxide. *ChemCatChem*. 2020. Vol. 12, No. 20. P. 5164–5172. DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.202000714>.
9. Busca G., et al. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO by ammonia over oxide catalysts: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1998. Vol. 18, No. 1–2. P. 1–36. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0926-3373\(98\)00040-x](https://doi.org/10.1016/s0926-3373(98)00040-x).
10. Li J., et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over metal oxide and zeolite catalysts – A review. *Catalysis Today*. 2011. Vol. 175, No. 1. P. 147–156. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.034>.
11. Granger P., Parvulescu V. I. Catalytic NO_x-abatement systems for mobile sources: from three-way to lean burn after-treatment technologies. *Chemical Reviews*. 2011. Vol. 111, No. 5. P. 3155–3207. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr100168g>.
12. Christensen S. R., et al. Selective catalytic reduction of NO_x over V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR catalysts – a study at elevated pressure for maritime pre-turbine SCR configuration. *Emission Control Science and Technology*. 2019. Vol. 5, No. 3. P. 263–278. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40825-019-00127-0>.
13. Ye B., et al. Recent trends in vanadium-based SCR catalysts for NO_x reduction in industrial applications: stationary sources. *Nano Convergence*. 2022. Vol. 9, No. 1. DOI: <https://doi.org/10.1186/s40580-022-00341-7>.
14. Ftouni J., et al. ZrO₂ is preferred over TiO₂ as support for the Ru-catalyzed hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone. *ACS Catalysis*. 2016. Vol. 6, No. 8. P. 5462–5472. DOI: <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00730>.
15. Coşkuner Filiz B., et al. Highly selective hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone over Ru/ZrO₂ catalysts. *Catalysis Letters*. 2017. Vol. 147, No. 7. P. 1744–1753. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2049-x>.
16. Chen S., et al. Electronic metal-support interactions and their promotional effect on CO₂ methanation on Ru/ZrO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*. 2021. Vol. 400. P. 407–420. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.06.028>.
17. Characterization I (molecular sieves). Springer, 1999. 420 p.
18. Courthéoux L., et al. Platinum supported on doped alumina catalysts for propulsion applications. Xerogels versus aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2004. Vol. 350. P. 113–119. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.06.051>.
19. Товажнянський Л. Л., Ведь В. Е., Гусева Н. І., Вербя А. Г. Керамічні нагрівачі для енергоз ефективною напруженою передачі тепла. *Оборудование. Інструмент*. 2006. № 3. С. 96–98.

20. Qian C., et al. Effect of sintering aids on mechanical properties and microstructure of alumina ceramic via stereolithography. *Ceramics International*. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.118>
21. Kim M.-Y., et al. Coating SiO₂ support with TiO₂ or ZrO₂ and effects on structure and CO oxidation performance of Pt catalysts. *Catalysts*. 2013. Vol. 3, No.1. P. 88–103. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal3010088>.
22. Saravanan G., et al. Pt₃Ti nanoparticles: fine dispersion on SiO₂ supports, enhanced catalytic CO oxidation, and chemical stability at elevated temperatures. *Langmuir*. 2010. Vol. 26, No. 13. P. 11446–11451. DOI: <https://doi.org/10.1021/la100942h>.
23. Zhang Y., et al. Constructing efficient CuO-based CO oxidation catalysts with large specific surface area mesoporous CeO₂ nanosphere support. *Nanomaterials*. 2024. Vol. 14, No. 6. P. 485. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano14060485>.
24. Brinker C. J., Scherer G. W. Sol-Gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Elsevier Science & Technology Books, 2013. 912 p.
25. Lee K. S., Baek M. Y., Assanis D. N. Feasibility Study on Quartz Liner Application for Marine Diesel Engine Visualization. *Journal of Ship and Ocean Technology*. 2004. Vol. 8, No. 4. P. 34–44.
26. Tian X., et al. The study of Pt/zeolites for CO oxidation: effects of skeleton structure and Si/Al ratio. *SSRN Electronic Journal*. 2023. DOI: <https://doi.org/10.2139/ssrn.4374832>.
27. Kang S., Ryu J., Kim J., Kim H., Lee C., Lee Y., Jun K. Fischer–Tropsch synthesis of the promoted Co/ZSM5 hybrid catalysts for the production of gasoline range hydrocarbons. *Modern Research in Catalysis*. 2014. Vol. 3. P. 99–106. DOI: 10.4236/mrc.2014.33013.
28. Wang X., Li Y., Zhou Y., et al. Recent advances of zeolites in catalytic oxidations of volatile organic compounds. *Catalysis Today*. 2022. Vol. 405. P. 150–165. DOI: 10.1016/j.cattod.2022.03.012.
29. Zhang Z., Liu Y., Wang J., et al. Opportunities and challenges of Cu based small pore zeolites applied to environmental catalysis. *National Science Review*. 2024. Vol. 8, No.10. nwab010. DOI: 10.1093/nsr/nwab010.
30. Gao F., et al. Understanding ammonia selective catalytic reduction kinetics over Cu/SSZ-13 from motion of the Cu ions. *Journal of Catalysis*. 2014. Vol. 319. P. 1–14. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.08.010>.
31. Zhang R., et al. Structure–activity relationships of Cu-CHA in NH₃–SCR. *Chem-CatChem*. 2017. No. 9 (9). P. 1552–1556. DOI: 10.1002/cctc.201601362.
32. Yu J., et al. Impact of hydrothermal aging on Cu/SSZ-13. *ACS Catalysis*. 2020. Vol. 10, No. 4. P. 2298–2311. DOI: 10.1021/acscatal.9b04793.
33. Zhu Y., Du C., Feng Z., Chen Y., Li H., Chen R., Shen M., Shan B. Highly dispersed Pd on macroporous SmMn₂O₅ mullite for low-temperature oxidation of CO and C₃H₈. *RSC Advances*. 2018. Vol. 8. P. 5459–5467. DOI: 10.1039/C7RA11551B.
34. Casarrubios F., et al. Characterization of the evolution with temperature of the structure and properties of geopolymer-cordierite composites. *Ceramics*. 2024. Vol. 7, No. 4. P. 1513–1532. DOI: <https://doi.org/10.3390/ceramics7040098>.
35. Hajimirzaee S., Doyle A. M. 3D printed catalytic converters with enhanced activity for low-temperature methane oxidation in dual-fuel engines. *Fuel*. 2020. Vol. 274. P. 117848. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117848>.
36. Краснокутский Е. В., Ведь В. Е., Пономаренко А. В., Коций В. А. Стенд для изучения кинетических и газодинамических параметров каталитических процессов очистки газов. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2013. № 2. С. 82–86.
37. Germgård U. The Arrhenius Equation is Still a Useful Tool in Chemical Engineering. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*. 2017. Vol. 32, No. 1. P. 21–24. DOI: <https://doi.org/10.3183/npprj-2017-32-01-p021-024>.

Bibliography (transliterated)

1. Comotti M., et al. Support effect in high activity gold catalysts for CO oxidation. *Journal of the American Chemical Society*. 2006. Vol. 128, No. 3. P. 917–924. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja0561441>.
2. Trovarelli A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials. *Catalysis Reviews*. 1996. Vol. 38, No. 4. P. 439–520. DOI: <https://doi.org/10.1080/01614949608006464>.
3. Montini T., et al. Fundamentals and catalytic applications of CeO₂-based materials. *Chemical Reviews*. 2016. Vol. 116, No. 10. P. 5987–6041. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00603>.
4. Sun C., Li H., Chen L. Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications. *Energy & Environmental Science*. 2012. Vol. 5, No. 9. P. 8475. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2ee22310d>.
5. Bozo C., Guillaume N., Herrmann J.-M. Role of the ceria–zirconia support in the reactivity of platinum and palladium catalysts for methane total oxidation under lean conditions. *Journal of Catalysis*. 2001. Vol. 203, No. 2. P. 393–406. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3320>.
6. Fujiwara A., et al. Thermal deactivation of ZrO₂ Pd/CeO₂ three-way catalysts during real engine aging: analysis by a surface plus peripheral site model. *ACS Omega*. 2020. Vol. 5, No. 44. P. 28897–28906. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04644>.
7. Putla S. B., et al. Review of Shape-Controlled CeO₂ Nanocatalysts for Purification of Auto-Exhaust Pollutants. *ACS Applied Nano Materials*. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c00228>.
8. Kim Y., Lee H., Kwak J. H. Mechanism of CO oxidation on Pd/CeO₂ (100): the unique surface-structure of CeO₂ (100) and the role of peroxide. *ChemCatChem*. 2020. Vol. 12, No. 20. P. 5164–5172. DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.202000714>.
9. Busca G., et al. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO by ammonia over oxide catalysts: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1998. Vol. 18, No. 1–2. P. 1–36. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0926-3373\(98\)00040-x](https://doi.org/10.1016/s0926-3373(98)00040-x).
10. Li J., et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over metal oxide and zeolite catalysts – A review. *Catalysis Today*. 2011. Vol. 175, No. 1. P. 147–156. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.034>.
11. Granger P., Parvulescu V. I. Catalytic NO_x-abatement systems for mobile sources: from three-way to lean burn after-treatment technologies. *Chemical Reviews*. 2011. Vol. 111, No. 5. P. 3155–3207. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr100168g>.
12. Christensen S. R., et al. Selective catalytic reduction of NO_x over V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR catalysts – a study at elevated pressure for maritime pre-turbine SCR configuration. *Emission Control Science and Technology*. 2019. Vol. 5, No. 3. P. 263–278. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40825-019-00127-0>.
13. Ye B., et al. Recent trends in vanadium-based SCR catalysts for NO_x reduction in industrial applications: stationary sources. *Nano Convergence*. 2022. Vol. 9, No. 1. DOI: <https://doi.org/10.1186/s40580-022-00341-7>.
14. Ftouni J., et al. ZrO₂ is preferred over TiO₂ as support for the Ru-catalyzed hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. *ACS Catalysis*. 2016. Vol. 6, No. 8. P. 5462–5472. DOI: <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00730>.
15. Coşkuner Filiz B., et al. Highly selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over Ru/ZrO₂ catalysts. *Catalysis Letters*. 2017. Vol. 147, No. 7. P. 1744–1753. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2049-x>.

16. Chen S., et al. Electronic metal-support interactions and their promotional effect on CO₂ methanation on Ru/ZrO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*. 2021. Vol. 400. P. 407–420. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.06.028>.
17. Characterization I (molecular sieves). Springer, 1999. 420 p.
18. Courthéoux L., et al. Platinum supported on doped alumina catalysts for propulsion applications. Xerogels versus aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2004. Vol. 350. P. 113–119. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.06.051>.
19. Tovazhniansky L. L., Ved V. E., Husieva N. I., Verba A. H. Keramicheskiye nahrevately dlia enerhoeffektyvnoi napravlennoi peredachy tepla. *Oborudovanye. Instrument*. 2006. No. 3. P. 96–98.
20. Qian C., et al. Effect of sintering aids on mechanical properties and microstructure of alumina ceramic via stereolithography. *Ceramics International*. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.118>
21. Kim M.-Y., et al. Coating SiO₂ support with TiO₂ or ZrO₂ and effects on structure and CO oxidation performance of Pt catalysts. *Catalysts*. 2013. Vol. 3, No. 1. P. 88–103. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal3010088>.
22. Saravanan G., et al. Pt₃Ti nanoparticles: fine dispersion on SiO₂ supports, enhanced catalytic CO oxidation, and chemical stability at elevated temperatures. *Langmuir*. 2010. Vol. 26, No. 13. P. 11446–11451. DOI: <https://doi.org/10.1021/la100942h>.
23. Zhang Y., et al. Constructing efficient CuO-based CO oxidation catalysts with large specific surface area mesoporous CeO₂ nanosphere support. *Nanomaterials*. 2024. Vol. 14, No. 6. P. 485. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano14060485>.
24. Brinker C. J., Scherer G. W. Sol-Gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. *Elsevier Science & Technology Books*, 2013. 912 p.
25. Lee K. S., Baek M. Y., Assanis D. N. Feasibility Study on Quartz Liner Application for Marine Diesel Engine Visualization. *Journal of Ship and Ocean Technology*. 2004. Vol. 8, No. 4. P. 34–44.
26. Tian X., et al. The study of Pt/zeolites for CO oxidation: effects of skeleton structure and Si/Al ratio. *SSRN Electronic Journal*. 2023. DOI: <https://doi.org/10.2139/ssrn.4374832>.
27. Kang S., Ryu J., Kim J., Kim H., Lee C., Lee Y., Jun K. Fischer–Tropsch synthesis of the promoted Co/ZSM5 hybrid catalysts for the production of gasoline range hydrocarbons. *Modern Research in Catalysis*. 2014. Vol. 3. P. 99–106. DOI: 10.4236/mrc.2014.33013.
28. Wang X., Li Y., Zhou Y., et al. Recent advances of zeolites in catalytic oxidations of volatile organic compounds. *Catalysis Today*. 2022. Vol. 405. P. 150–165. DOI: 10.1016/j.cattod.2022.03.012.
29. Zhang Z., Liu Y., Wang J., et al. Opportunities and challenges of Cu based small pore zeolites applied to environmental catalysis. *National Science Review*. 2024. Vol. 8, No. 10. nwab010. DOI: 10.1093/nsr/nwab010.
30. Gao F., et al. Understanding ammonia selective catalytic reduction kinetics over Cu/SSZ-13 from motion of the Cu ions. *Journal of Catalysis*. 2014. Vol. 319. P. 1–14. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.08.010>.
31. Zhang R., et al. Structure–activity relationships of Cu-CHA in NH₃–SCR. *ChemCatChem*. 2017. No. 9 (9). P. 1552–1556. DOI: 10.1002/cctc.201601362.
32. Yu J., et al. Impact of hydrothermal aging on Cu/SSZ-13. *ACS Catalysis*. 2020. Vol. 10, No. 4. P. 2298–2311. DOI: 10.1021/acscatal.9b04793.
33. Zhu Y., Du C., Feng Z., Chen Y., Li H., Chen R., Shen M., Shan B. Highly dispersed Pd on macroporous SmMn₂O₅ mullite for low-temperature oxidation of CO and C₃H₈. *RSC Advances*. – 2018. – Vol. 8. – P. 5459–5467. – DOI: 10.1039/C7RA11551B.

34. Casarrubios F., et al. Characterization of the evolution with temperature of the structure and properties of geopolymer-cordierite composites. *Ceramics*. 2024. Vol. 7, No. 4. P. 1513–1532. DOI: <https://doi.org/10.3390/ceramics7040098>.

35. Hajimirzaee S., Doyle A. M. 3D printed catalytic converters with enhanced activity for low-temperature methane oxidation in dual-fuel engines. *Fuel*. 2020. Vol. 274. P. 117848. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117848>.

36. Krasnokutskyi E. V., Ved V. E., Ponomarenko A. V., Koshchyi V. A. Stend dlia yzuchenyia kynetycheskykh y hazodynamycheskykh parametrov katalytycheskykh protsessov ochystky hazov. *Intehrovani tekhnolohii ta enerhozberezhennia*. 2013. No. 2. P. 82–86.

37. Germgård U. The Arrhenius Equation is Still a Useful Tool in Chemical Engineering. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*. 2017. Vol. 32, No. 1. P. 21–24. DOI: <https://doi.org/10.3183/npprj-2017-32-01-p021-024>.

УДК 544.47

В. Є. Ведь, д-р техн. наук, професор, О. В. Ведь, канд. техн. наук, доцент,
С. Широков, аспірант

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЕРВИННИХ НОСІЇВ КАТАЛІЗАТОРІВ КОНВЕРСІЇ СО

Оксид вуглецю (СО) є високотоксичним компонентом викидів двигунів внутрішнього згоряння та промислових газів, що вимагає ефективних методів нейтралізації шляхом каталітичного окиснення до СО₂. Ключову роль у ефективності нейтралізаторів відіграють первинні носії каталізаторів, від властивостей яких залежать активність, стабільність та вартість системи. У цій роботі проведено експериментальне порівняння каталітичної активності трьох керамічних носіїв: плавленого корунду (α -Al₂O₃, 99,98 %), промислового кордієриту (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂) та мулітокремнезему (3Al₂O₃·2SiO₂), що розглядаються як потенційні основи для каталізаторів конверсії СО.

Експериментальна частина роботи виконалася на спеціалізованій установці з використанням модельної газової суміші, що імітує склад реальних відпрацьованих газів. Досліджувані носії були підготовлені у вигляді квазікубічних зразків, сукупний об'єм яких (1 см³) заповнював робочий простір проточного реактора. Каталітичну активність кожного носія оцінювали шляхом вимірювання ступеня перетворення СО (%) у функції від температури в діапазоні 200–500 °С у стаціонарних умовах.

Отримані результати виявили суттєві відмінності у каталітичній поведінці матеріалів. Корунд (α -Al₂O₃) продемонстрував найвищу активність: різке зростання конверсії СО спостерігалось, починаючи з 300–350 °С, досягаючи значення ~0,40 % при 500 °С. Ця висока ефективність пояснюється його видатною термостабільністю, розвинутою питомою поверхнею та значною кількістю поверхневих активних центрів. Кордієрит показав помірну каталітичну активність: плавне зростання конверсії відмічалось з 250–300 °С, досягаючи максимуму ~0,24 %. Мулітокремнезем виявив найнижчу активність серед досліджених носіїв: реакція окиснення СО ініціювалася лише за ~300 °С, а максимальний ступінь перетворення не перевищував ~0,08 %, що вказує на його обмежений каталітичний потенціал для цього застосування.

Отримані результати, дозволяють зробити висновок, що в гетерогенному каталізі енергія активації не є виключним критерієм оцінки каталітичної активності, оскільки остання визначається комплексом факторів, таких як морфологія та площа поверхні каталізатора, кількість і природа його активних центрів, здатність до адсорбції молекул, а також наявність кисневих вакансій чи інших дефектів кристалічної ґратки, що підкрес-

лює необхідність комплексного підходу до оцінки каталітичних матеріалів, який враховує як їх кінетичні, так і структурно-хімічні характеристики.

Ключові слова: носії каталізаторів, конверсія оксиду вуглецю, каталітична активність, енергія активації, корунд, мулітокремнезем, кордієрит.

V. E. Ved, O. V. Ved, S. Shyrokov

INVESTIGATION OF PRIMARY CATALYST SUPPORT PROPERTIES FOR CO CONVERSION

Carbon monoxide (CO) is a highly toxic component of internal combustion engine exhaust and industrial gases, requiring efficient neutralization methods through catalytic oxidation to CO₂. Primary catalyst supports play a key role in the efficiency of neutralizers, as the activity, stability, and cost of the system depend on their properties. This work presents an experimental comparison of the catalytic activity of three ceramic supports: fused corundum (α -Al₂O₃, 99.98 %), industrial cordierite (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂), and mullite-silica (3Al₂O₃·2SiO₂), considered as potential bases for CO conversion catalysts.

The experimental work was performed on a specialized setup using a model gas mixture simulating the composition of real exhaust gases. The studied supports were prepared as quasi-cubic samples, with a total volume (1 cm³) filling the working space of a flow reactor. The catalytic activity of each support was evaluated by measuring the degree of CO conversion (%) as a function of temperature in the range of 200–500 °C under steady-state conditions.

The results revealed significant differences in the catalytic behavior of the materials. Corundum (α -Al₂O₃) demonstrated the highest activity: a sharp increase in CO conversion was observed starting at 300–350 °C, reaching ~0.40 % at 500 °C. This high efficiency is attributed to its exceptional thermal stability, developed specific surface area, and significant number of surface active sites. Cordierite showed moderate catalytic activity: a gradual increase in conversion was noted from 250–300 °C, peaking at ~0.24 %. Mullite-silica exhibited the lowest activity among the studied supports: CO oxidation initiated only at ~300 °C, with a maximum conversion not exceeding ~0.08 %, indicating its limited catalytic potential for this application.

The findings allow us to conclude that in heterogeneous catalysis, activation energy is not the sole criterion for evaluating catalytic activity. The latter is determined by a complex of factors, including catalyst morphology and surface area, the number and nature of active sites, molecular adsorption capacity, and the presence of oxygen vacancies or other crystal lattice defects. This highlights the necessity of a holistic approach to evaluating catalytic materials, considering both their kinetic and structural-chemical characteristics.

Keywords: catalyst supports, carbon monoxide conversion, catalytic activity, activation energy, corundum, mullite-silica, cordierite.