

STUDY OF KINETIC PARAMETERS OF CATALYTIC ADDITIVE OXIDATION OF CARBON MONOXIDE

Kuznietsov S.I., Bezpalchenko V.M., Semenchenko O.O., Ivkina Ye.S.

Kherson National Technical University

Instytutska St. 11, 29016, Khmelnytskyi

ksiekol@gmail.com, bezpalchenkov@ukr.net, oksana.semenchenko@gmail.com, liza_ivkina@ukr.net

The article considers a pressing environmental problem – the purification of gas emissions of thermal power plants from carbon monoxide. The relevance of the study is due to the growth of carbon monoxide emissions and its harmful effects on human health and the environment. The currently known carbon monoxide secondary oxidation catalysts cannot be used for the sanitary purification of large volumes of gases due to the need to use precious metals for their manufacture, as well as high energy costs during operation. For the effective purification of exhaust gases from carbon monoxide, copper-manganese catalysts have been synthesized and studied. In addition to catalytically active substances, they use cement, aluminum powder and ammonia water. Thanks to these ingredients, a porous pasty mass of the catalyst is formed, which is applied to the inner surface of the catalytic reactor tubes. The developed catalysts are characterized by high activity, selectivity, mechanical and thermal stability. They have low cost, low hydraulic resistance, low ignition temperature and are not susceptible to catalytic poison. The technology of catalyst manufacturing does not require the use of scarce raw materials and complex equipment. The work studies the kinetics of the reaction, determines and investigates the main parameters that make it possible to provide a comprehensive assessment of the developed catalysts. Determination of the kinetic parameters of the reaction made it possible to establish the dependence of the reaction rate on the change in the concentration of each reactant, calculate the time of carbon monoxide conversion and determine the slowest stage of the process. The studied catalysts begin to show activity already at a temperature of 150°C, and the maximum values are reached at a temperature of 300°C. The synthesized tubular catalysts show higher activity than the industrial low-temperature catalyst LTK-4. The presence of water vapor in the gas does not reduce the activity of the proposed catalysts. *Key words:* kinetic parameters, carbon monoxide oxidation, copper-manganese catalysts.

Дослідження кінетичних параметрів каталітичного доокиснення монооксиду карбону. Кузнецов С.І., Безпальченко В.М., Семенченко О.О., Івкіна Є.С.

У статті розглянуто актуальна екологічна проблема – очищення газових викидів теплоенергетичних підприємств від монооксиду карбону. Актуальність дослідження зумовлена зростанням обсягів викидів монооксиду карбону та його пагубним впливом на здоров'я людини й стан навколишнього середовища. Відомі на сьогодні каталізатори доокислення монооксиду карбону не можуть використовуватись для санітарного очищення великих обсягів газів у зв'язку з потребою використовувати коштовні метали для їх виготовлення, а також з великими енергетичними витратами при експлуатації. Для ефективного очищення відхідних газів від монооксиду карбону синтезовано і досліджено мідно-марганцеві каталізатори. В них крім каталітично активних речовин, використані цемент, алюмінієва пудра та аміачна вода. Завдяки цим інгредієнтам утворюється пориста пастоподібна маса каталізатора, яка наноситься на внутрішню поверхню труб каталітичного реактора. Розроблені каталізатори характеризуються високою активністю, вибірковістю, механічною і термічною стійкістю. Вони мають низьку собівартість, малий гідравлічний опір, понижену температуру запалювання і несприятливість до каталітичної отрути. Технологія виготовлення каталізаторів не потребує використання дефіцитної сировини і складного обладнання. У роботі вивчено кінетику реакції, визначено й досліджено основні параметри, які дають можливість надати комплексну оцінку розробленим каталізаторам. Визначення кінетичних параметрів реакції дозволило встановити залежність швидкості реакції від зміни концентрації кожної реагуючої речовини, розрахувати час конвертування монооксиду карбону і визначити найповільнішу стадію процесу. Досліджені каталізатори починають проявляти активність вже при температурі 150°C, а максимальні значення досягаються при температурі 300°C. Синтезовані трубчасті каталізатори проявляють більш високу активність ніж промисловий низькотемпературний каталізатор НТК-4. Наявність у газі водяної пари не знижує активність запропонованих каталізаторів. *Ключові слова:* кінетичні параметри, окиснення монооксиду карбону, мідно-марганцеві каталізатори.

Problem statement. When boilers operate on liquid, solid or gaseous fuel, a number of harmful substances are emitted into the atmosphere [1, 2]. The most dangerous of which are nitrogen oxides, sulphur dioxide, carbon monoxide, and suspended solids [3-5]. The quantitative and qualitative composition of exhaust gases depends on the type of fuel, the design of the furnace and burners, as well as on the operating mode of the boilers [6]. Considering that several dozen, and sometimes hundreds of boilers operate in each city or industrial region, the absolute mass

of harmful substances emitted into the atmosphere is thousands of tons per year. In 2020, combustion processes in Ukraine's energy industries produced 202,993 tons of carbon monoxide out of 707,337 tons emitted into the air across the country as a whole [7].

Actualization. A person breathes about 20 m³ of air through their lungs every day. Even small doses of pollutants have a cumulative negative effect. Carbon monoxide has strong toxic properties, in particular, the gas interacts with haemoglobin in the blood 300 times faster



than oxygen, and its concentration of 0.32% is lethal [8]. Once in the atmospheric air, carbon monoxide is oxidized to carbon dioxide very slowly. On average, under natural conditions, such conversion can take from one to three months. Existing methods for cleaning gas emissions from carbon monoxide are often highly specialized and expensive [9]. For example, catalytic oxidation using platinum catalysts, which is widely used in automobile gasoline engines, is economically impractical for large volumes of gases [10].

Analysis of recent research and publications.

There are known methods for cleaning process gases from carbon monoxide, for example in ammonia synthesis, but these methods are not at all suitable for ecological cleaning of waste gases, because they require the use of high pressures (up to $300 \cdot 10^5$ Pa) and complex technological equipment. The most effective method for neutralizing carbon monoxide is its catalytic oxidation to carbon dioxide, because under normal conditions it is an indifferent gas [11]. The reaction of catalytic oxidation of CO with oxygen or water vapor is well studied: $CO + 1/2O_2 = CO_2$; $CO + H_2O = CO_2 + H_2$.

Allocation of previously unresolved parts of the general problem to which the specified article is devoted. Currently known methods and catalysts for carbon monoxide oxidation are not used for the sanitary purification of large volumes of gases [12, 13]. There are several reasons preventing the use of these methods. The main one is the high cost of catalysts and the high energy costs of heating gases to the ignition temperature of the catalyst, which is 200-250°C [14, 15]. In addition, the exhaust gases often contain solid impurities that poison the catalyst. Currently, the issue of effective industrial gas purification from carbon monoxide remains unresolved.

Novelty. New, relatively inexpensive catalysts have been developed and studied for the effective removal of carbon monoxide from exhaust gases from thermal power plants [16]. They are, to a certain extent, capable of solving the problem of removing carbon monoxide from large volumes of exhaust gases.

Statement of the main material. Determination of the order and rate constant of the oxidation reaction of carbon monoxide.

Determining the kinetic parameters of a reaction allows us to establish the dependence of the reaction rate on changes in the concentration of each reactant, calculate the time required to convert reactants into products, and also determine the rate-limiting stage of the process.

Four groups of catalysts, each consisting of four samples were studied. The catalysts in the first group were prepared by quenching coke in saturated ammonia solutions, heated to a temperature in the absence of air. In the second group, ammonia solutions, and were used as catalytically active substances, $KMnO_4$ and $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. The catalysts of the third group were obtained on the basis of $MnCO_3$ and $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. The fourth group demonstrated the highest activity. In addition to catalytically active substances, cement, aluminium powder, and ammonia water were also used. When the activator (aluminium powder) interacted with ammonia water, hydrogen was released, which facilitated the formation of a porous, paste-like catalyst mass. This paste was then applied in a thin layer to the inner surface of the pipes using a special plunger, where it hardened.

The kinetic equation for the reaction of heterogeneous oxidation of carbon monoxide on a catalyst is expressed by the equation: $U = K [C_{CO}]^n \cdot [C_{O_2}]^m$, where K – is the reaction rate constant; C_{CO}, C_{O_2} – concentrations of reactants; n, m – exponents characterizing the reaction order for a given component.

To determine the reaction order and rate constant by integration, experimental data on the degree of carbon monoxide conversion as a function of the space velocity of the gas were used. Based on this, the dynamics of changes in the concentration of the reacting components over the reaction time were calculated (table 1).

The reaction rate constant is determined by substituting the concentration values CO and O_2 , at different reaction times ($\tau = 0.56$ s и $\tau = 1.4$ s) into kinetic equations of different orders. The calculation data are summarized in table 2.

The table shows that for n = 1 and m = 0, the rate constant values coincide most closely. Consequently, with excess oxygen, the catalytic oxidation reaction of carbon monoxide is first-order with respect to carbon monoxide and zero-order with respect to oxygen. The overall reaction order is unity.

With insufficient oxygen, the reaction order with respect to oxygen can be determined from the relationship:

$$n = \frac{\lg \frac{U_2}{U_1}}{\lg \frac{C_{O_2}}{C'_{O_2}}} = \frac{\lg \frac{70 \cdot 10^{-5}}{35 \cdot 10^{-5}}}{\lg \frac{2}{1}} = 1,$$

Table 1

Changes in the concentration of carbon monoxide and oxygen over time

Concentration of components g·mol/dm ³ ·10 ³	Reaction time, s					
	0	0,28	0,56	0,85	1,13	1,4
Cco	10,35	4,11	2,36	1,29	1,14	0,56
Co ₂	98,08	98,52	87,9	87,9	87,9	87,9

Table 2

Reaction rate constants calculated using kinetic equations of different orders ($t = 3000\text{C}^\circ$, $d = 30 \text{ mm}$)

Reaction order			Type of kinetic equation	Speed constant, K	
General	By components			$\square=0,56 \text{ s}$	$\square=1,4 \text{ s}$
	A_{CO}	B_{O_2}			
0	n=0	m=0	$K_A = \frac{A_0 - A}{\tau}$	$14,21 \cdot 10^{-4}$	$6,99 \cdot 10^{-4}$
1	n=1	m=0	$K_A = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{A_0}{A}$	2,61	2,08
	n=0	m=1	$K_B = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{B_0}{B}$	0,089	0,044
2	n=0	m=2	$K_A = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} \right)$	5880	12000
	n=0	m=2	$K_B = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{B} - \frac{1}{B_0} \right)$	10	5.6
	n=1	m=1	$K_{AB} = \frac{a \cdot \ln \left[\frac{A \cdot B_0}{A_0 \cdot B} \right]}{\tau \cdot [\beta \cdot A_0 - a \cdot B_0]}$	290	448

where U_1 and U_2 – reaction rates at oxygen concentrations C_{O_2} и C'_{O_2} .

Experimental data were used to determine the reaction order with respect to oxygen. The results show that with a large excess of oxygen, the process rate is independent of its concentration in the gas mixture, while with a deficiency, it is proportional to it. Consequently, with oxygen deficiency in the gas mixture down to the stoichiometric ratio, the carbon monoxide oxidation reaction on copper-manganese catalysts proceeds according to a second-order equation.

The rate constant is expressed by the equation:

$$K_{AB} = \frac{a \cdot \ln \left[\frac{A \cdot B_0}{A_0 \cdot B} \right]}{\tau \cdot [\beta \cdot A_0 - a \cdot B_0]},$$

where “a” and “b” are the coefficients of the stoichiometric equation.

Increasing the oxygen concentration above the stoichiometric values in the reaction equation $CO + 1/2O_2 = CO_2$ reduces the overall reaction order to first. Considering that industrial gas purification processes typically proceed with excess oxygen, the first-order kinetic equation is of greater interest: $K_A = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{A_0}{A}$. This equation is used in subsequent calculations of rate constants for carbon monoxide oxidation reactions.

A more accurate value for the rate constant for the carbon monoxide oxidation reaction can be determined using experimental data over a wider time range:

Time, τ	s	0.28	0.56	0.85	1.13	1.4
Speed constant, K	s^{-1}	3,28	2,61	2,45	1,95	2,08

$$K = \frac{3,28 + 2,61 + 2,45 + 1,95 + 2,08}{5} = 2,47 s^{-1}.$$

en the kinetic equation will take the form: $U = 2,47 \cdot \Delta C_{CO}$

The results of the reaction rate constant dependence on temperature are shown in table 3.

The mathematical dependence of the reaction rate constant on temperature is determined by solving a system of equations:

$$\ln K_{T_1} = \frac{A}{T_1} + B; \quad \ln K_{T_2} = \frac{A}{T_2} + B,$$

where

$$A = \frac{\ln \frac{K_2}{K_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{\ln \frac{2}{0,156}}{\frac{1}{573} - \frac{1}{423}} = -4122;$$

$$B = \ln K_{T_1} - \frac{A}{T_1} = \ln 0,156 + \frac{4122}{423} = 7,886.$$

Then the dependence of the rate constant on temperature can be expressed by the equation:

$$\ln K = -\frac{4122}{T} + 7,886. \quad \text{Temperature coefficient of reac-}$$

$$\text{tion: } \ln \beta = \frac{\ln K_{T_2} - \ln K_{T_1}}{n} = \frac{\ln 2 - \ln 0,156}{15} = 0,17, \quad \text{where } \beta = 1,185.$$

Table 3

Rate constant (Kt) dependence on temperature

Temperature, °C	Carbon monoxide concentration				Degree of conversion, %	Reaction rate constant, K_t , s ⁻¹
	at the entrance		at the exit			
	%(vol)	g/mol·dm ³	%(vol)	g/mol·dm ³		
100	2	8,9·10 ⁻⁴	1,8	8,04·10 ⁻⁴	10	0,725
150	2	8,9·10 ⁻⁴	1,6	7,15·10 ⁻⁴	21	0,856
200	2	8,9·10 ⁻⁴	0,5	2,23·10 ⁻⁴	75	0,988
250	2	8,9·10 ⁻⁴	0,2	0,894·10 ⁻⁴	90	1,641
300	2	8,9·10 ⁻⁴	0,12	0,56·10 ⁻⁴	94	2

Table 4

The degree of conversion of carbon monoxide on a copper-manganese catalyst

Temperature, °C	Volumetric velocity of gas, h ⁻¹				
	5000	10000	15000	20000	25000
100	17	12	8	4	3
150	25	18	16	10	7
200	51	42	39	35	30
250	83	78	76	74	68
300	96	94	90	86	78

Knowing the dependence $K = f(T)$, we can determine the activation energy of the process:

$$E = \frac{R \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,31 \ln \frac{2}{0,156}}{\frac{1}{423} - \frac{1}{573}} = 35214 \text{ J/mol}$$

The degree of carbon monoxide conversion as a function of temperature and space velocity is shown in table 4.

Evaluation of the effectiveness of copper-manganese catalysts for the further oxidation of carbon monoxide. The rate constants, temperature coefficients, and reaction order determined during a study of the reaction kinetics for the further oxidation of carbon monoxide allow for a comprehensive evaluation of the developed catalysts. As can be seen from the formulas, the relatively low temperature coefficient and activation energy values suggest that the carbon monoxide oxidation reaction on the copper-manganese catalyst occurs in the diffusion region. This is evidenced by the first-order nature of the reaction. Moreover, with excess oxygen, the rate of the process is limited by the diffusion of carbon monoxide within the catalyst pores. The mechanism of carbon monoxide oxidation on copper catalysts has been studied quite thoroughly. It is assumed that the conversion involves the cleavage of one π bond in the carbon monoxide molecule and the bonds between hydrogen and oxygen in the water molecule. The total energy of

the cleaved bonds is 1178 kJ/mol, which virtually rules out the possibility of the reaction occurring without a catalyst. During catalytic interaction, carbon monoxide removes oxygen from the catalyst, and water returns it to the catalyst, with both processes occurring simultaneously. The reaction proceeding via a fusion mechanism leads to a significant reduction in the energy barrier. This allows the process to be carried out at relatively low temperatures and high space velocities, as observed in these studies. The most effective means of accelerating processes occurring in the diffusion region (internal transport) is to reduce the catalyst grain size and use catalysts with a developed surface area, in which large pores serve as transport pathways to the highly developed surface area created by short, fine pores. Coke, as the support on which the catalyst is synthesized, fully meets these requirements.

Main conclusions. New catalysts have been synthesized and studied. They exhibit high performance, activity, selectivity, mechanical strength, and thermal stability. They also exhibit low hydraulic resistance, low ignition temperature, low production cost, and high resistance to catalytic poisons. The catalyst manufacturing technology is simple and reliable, requiring no scarce raw materials or complex equipment.

Prospects for using the research results. The developed catalysts can be used in thermal power plants (boiler houses) to purify large volumes of exhaust gases from carbon monoxide. This is regardless of the type of fuel being burned.

References

1. Бекетов В.Є., Євтухова Г.П. Джерела та процеси забруднення атмосфери. Харків, 2019. 113 с.
2. Викиди забруднюючих речовин і парникових газів в атмосферне повітря від стаціонарних джерел викидів. / Викиди речовин у вигляді суспендованих твердих частинок в атмосферне повітря від стаціонарних джерел викидів за регіонами у 2023 році С. 4. URL: https://www.ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2018/ns/vzap/arch_vzap_u.htm (дата звернення: 13.03.2026).
3. Про затвердження державних медико-санітарних нормативів допустимого вмісту хімічних і біологічних речовин у повітрі робочої зони : Наказ МОЗ України від 09 лип. 2024 р. № 1192 URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1107-24#Text> (дата звернення: 13.03.2026).
4. Про затвердження Змін до Гігієнічних регламентів гранично допустимої концентрації та орієнтовно безпечних рівнів впливу хімічних і біологічних речовин в атмосферному повітрі населених місць : Наказ МОЗ України від 05 серп. 2021 р. № 1657. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1249-21#Text> (дата звернення: 13.03.2026).
5. Про затвердження нормативів граничнодопустимих викидів забруднюючих речовин із стаціонарних джерел : Наказ міністерства охорони навколишнього природного середовища України від 27 черв. 2006 р. № 309. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0912-06#Text> (дата звернення: 16.03.2026).
6. Разанов С.Ф., Ткачук О.П. Порівняльний аналіз викидів забруднюючих речовин у повітря традиційними енергоносіями та різними видами біопалива. *Сільське господарство та лісівництво*. 2015. № 1. С. 152–160.
7. Викиди в атмосферне повітря: Держстат проаналізував регіони та галузі за 2020 рік. Українська енергетика ua-energy.org : веб-сайт. URL: <https://ua-energy.org/uk/posts/vykydy-v-atmosferne-povitria-derzhstat-proanalizuvav-rehiony-ta-haluzi-za-2020-rik#:~:text=> (дата звернення: 30.03.2026).
8. Михайлова Є.О. Викиди карбон (II) оксиду та методи його знешкодження в умовах хімічних виробництв. *Сучасні технології у промисловому виробництві* : матеріали та програма VII Всеукр. наук.-тех. конф. «СТПВ-2020», 21–24 квіт. 2020 р. Суми : СДУ, 2020. С. 228–229. <https://repositsc.nuczu.edu.ua/bitstream/123456789/16221/1/Тези.pdf>.
9. Ліпенков І. В. Аналіз сучасних систем очищення вихідних газів у суднових енергетичних установках. *Молодий вчений. Технічні науки*. 2020. № 1(77). С. 1–4. DOI: <https://doi.org/10.32839/2304-5809/2020-1-77-1>.
10. Методи очищення газових викидів від хімічно-небезпечних речовин для підвищення ефективності фільтрувальних систем / О. В. Галак та ін. *Вісник Національного Технічного Університету «ХПІ»*. Сер. Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів, 2018. № 18 (1294). С. 89–93. <http://idnrs.khpi.edu.ua/issue/view/8938>
11. Patel D. M., Kodgire P., Dwivedi A. H. Low temperature oxidation of carbon monoxide for heat recuperation: A green approach for energy production and a catalytic review. *Journal of Cleaner Production*. 2020. Vol. 245, P. 118838–118844. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118838>.
12. Крусір Г. В., Мадані М. М., Гаркович О. Л. Техніка та технології очищення газових викидів : навч. посіб. Одеса, 2017. 207 с.
13. Каталітичне знешкодження монооксиду вуглецю печей обпалу типу рідгамера / О. І. Іваненко та ін. *Науковий Журнал Метінвест Політехніки*. Сер. Технічні науки. 2025. № 3. С. 14–25. <https://doi.org/10.32782/3041-2080/2025-3-2>.
14. Іваненко О. І., Довголап С. Д. Застосування феритного методу для знешкодження токсичних газових відходів. *Екологічні науки*. 2023. № 2 (47). С. 228–231. doi: <https://doi.org/10.32846/2306-9716/2023.eco.2-47.37>
15. Dey S., Dhal G. C., Prasad R., Mohan D. Effects of Doping on the Performance of CuMnOx Catalyst for CO Oxidation. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. 2017. Vol. 12, № 3. P. 370–383. doi: <https://doi.org/10.9767/brec.12.3.901.370-383>.
16. Спосіб очищення відхідних газів котельних від оксиду вуглецю та пристрій для його реалізації : пат. 62855А Україна : МПК 7V01D47/00, C10K1/00. № 2003098250; заявл. 04.09.03; опубл. 15.12.2003, Бюл. № 12.

Дата першого надходження статті до видання: 31.03.2026

Дата прийняття статті до друку після рецензування: 30.04.2026

Дата публікації (оприлюднення) статті: 29.05.2026