

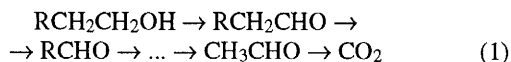
Anna Musialik-Piotrowska

Aktywność i selektywność katalizatorów tlenkowych na nośnikach ziarnistym i monolitycznym w utlenianiu organicznych zanieczyszczeń powietrza

Zanieczyszczenie powietrza związkami organicznymi w postaci par i gazów staje się coraz istotniejszym problemem w inżynierii ochrony środowiska. Źródłem tego typu zanieczyszczeń są przede wszystkim procesy malowania czy lakierowania, mające miejsce w niemal wszystkich zakładach produkcyjnych na etapie wykańczania elementów czy produktów. Ponadto lotne połączenia organiczne emitowane są w gazach odlotowych powstających w rozmaitych technologiach przemysłowych, np. produkcji tworzyw sztucznych, środków farmaceutycznych, wielu półproduktów technologii chemicznej. Do najczęściej spotykanych zanieczyszczeń tego typu należą pary rozpuszczalników, w których skład wchodzi węglowodory i ich tlenopochodne – alkohole, estry, ketony oraz organiczne połączenia chloru.

Jedną z ekonomicznie uzasadnionych metod usuwania tego typu zanieczyszczeń powietrza stanowi dopalanie katalityczne. Podstawową zaletą tej metody jest uzyskanie w wyniku procesu spalania nieszkodliwych z punktu widzenia ochrony powietrza produktów, tj. dwutlenku węgla i pary wodnej. Jednak często, szczególnie w przypadku katalizatorów tlenkowych, obok pożądanego produktu reakcji, przy nieodpowiednio dobranych warunkach prowadzenia procesu, mogą w gazach poreakcyjnych pojawić się produkty niepełnego spalania.

Mechanizm katalitycznego utleniania połączeń organicznych jest skomplikowany, reakcja może przebiegać bezpośrednio do produktów końcowych lub poprzez produkty pośrednie. Wpływ na to ma zarówno aktywność katalizatora, jak i parametry procesu – temperatura reakcji i obciążenie kontaktu. Ogólny przebieg reakcji utleniania alkoholi na katalizatorach tlenkowych obserwowany przy pomocy znacznika ^{14}C wykazał tworzenie w początkowej fazie cząsteczki aldehydu o podobnej jak alkohol budowie, która poprzez etap reakcji następczych przez aldehydy o mniejszych łańcuchach w końcowym etapie prowadziła do tworzenia CO_2 :



podczas gdy na katalizatorze platynowym reakcja przebiegała przez tworzenie kwasów organicznych [1]:



Coraz częściej badania nad utlenianiem typowych zanieczyszczeń powietrza skierowane są nie tylko na ocenę aktywności kontaktów ale również ich selektywności. Produkty

niepełnego spalania wykrywane są w gazach poreakcyjnych zarówno z procesów spalania połączeń tlenopochodnych, jak i utleniania innych grup związków, np. połączeń chloroorganicznych. Dotyczy to zarówno katalizatorów platynowych jak i tlenkowych [2–4]. Typowymi produktami niepełnego spalania są aldehydy. Charakteryzują się one przykrym zapachem, właściwościami drażniącymi górne drogi oddechowe. Z tego względu ich próg wyczuwalności zapachowej jest zwykle niższy, niż np. dla estrów czy ketonów, i obecne nawet w niewielkich stężeniach w gazach poreakcyjnych mogą przekraczać wartości dopuszczalne [5,6].

W ostatnich latach rośnie zainteresowanie katalizatorami tlenkowymi do dopalania zanieczyszczeń w przemysłowych gazach odlotowych. Katalizatory takie mogą być tańsze niż kontakty na bazie metali szlachetnych, a w dopalaniu specyficznych zanieczyszczeń, np. połączeń tlenopochodnych, aktywność kontaktów tlenkowych może być wyższa niż platynowych. Najczęściej stosuje się układy wieloskładnikowe tlenków metali takich jak chrom, żelazo, kobalt, nikiel, mangan [7–11].

Szczególą uwagę budzą struktury perowskitowe, wykazujące nie tylko wysoką aktywność, ale również odporność na zatrucie związkami siarki, czy metali ciężkich. Te parametry pozwalają mieć nadzieję na możliwość zastosowania struktur perowskitowych nawet do tak wymagających procesów jak dopalanie spalin silnikowych [12,13]. Ze względu na niski koszt surowca katalizatory tlenkowe zwykle czynnik aktywny zawierają w całej masie i najczęściej wykonywane w formie ziarnistej.

Jednak ostatnio podejmowane są próby wykonania katalizatorów tlenkowych również w wersji monolitycznej. Kontakty w takiej formie mają szereg zalet, np. charakteryzują się minimalnymi oporami przepływu, jednorodnym przepływem gazu przez całą powierzchnię aktywną, a cienka zwykle w monolicie warstwa aktywna ułatwia dostępność wszystkich miejsc aktywnych reagentom, co powoduje wzrost ogólnej szybkości reakcji limitowanej dyfuzją wewnętrzną [14]. Monolity na bazie tlenków metali mogą być wykonane bądź jako katalizatory masowe (w tym wypadku największym problemem jest ich wytrzymałość mechaniczna), bądź nanoszone na typowe nośniki monolityczne, np. kordierytowe. W tym wypadku niezbędne jest wielokrotne impregnowanie powierzchni czynnikiem aktywnym. W przeciwieństwie bowiem do kontaktów na bazie platynowców, gdzie do uzyskania aktywnego katalizatora wystarcza naniesienie czynnika aktywnego w ilościach rzędu setnych procent, czynnik aktywny powinien stanowić tu nawet do 20% masy nośnika.

Badania własne nad spalaniem rozmaitych organicznych zanieczyszczeń powietrza na katalizatorach platynowych wykazały, że jedynie w przypadku spalania alkoholi w gazach poreakcyjnych pojawiał się aldehyd octowy – produkt niepełnego ich spalania [15]. W spalaniu wybranych węglowodorów i ich tlenopochodnych przebadano również katalizatory tlenkowe, wytworzone wg własnej receptury na bazie tlenków miedzi, chromu, manganu, kobaltu, wanadu, nanoszonych metodą głębokiej impregnacji na ziarnisty nośnik $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [16]. Węglowodory, choć spalały się ze znacznie niższą skutecznością niż na kontaktach platynowych, nie dawały żadnych produktów niepełnego spalania. Natomiast w procesie utleniania pochodnych tlenowych, tj. alkoholi i octanów, w gazach poreakcyjnych wykrywano niewielkie ilości aldehydów, szczególnie w niskich temperaturach reakcji. Przeprowadzone ostatnio badania katalizatorów monolitycznych na bazie perowskitu lantanowo-manganowego nad spalaniem acetonu, octanu etylu i butylu wykazały obecność w gazach poreakcyjnych nie tylko aldehydów (i to w znacznie wyższych stężeniach niż w dotychczasowych badaniach katalizatorów ziarnistych na bazie Cu–Cr–Mn), ale w przypadku octanu etylu – również alkoholu etylowego [17]. Wyniki badań nie pozwoliły na stwierdzenie, czy na taką selektywność reakcji ma wpływ skład czynnika aktywnego, czy też monolityczna forma kontaktu.

Aby stwierdzić jaki wpływ na aktywność i selektywność reakcji utleniania ma kształt kontaktu i rodzaj czynnika aktywnego wytworzono cztery katalizatory – dwa na bazie mieszanych tlenków metali i dwa na bazie perowskitu, na tym samym nośniku kordierytowym w formie ziarnistej i monolitycznej i przebadano je w procesie utleniania toluenu, reprezentującego węglowodory aromatyczne, i trzech pochodnych tlenowych, tj. acetonu, octanu etylu i octanu butylu.

Katalizatory wytworzone do badań

Do badań wytworzono następujące kontakty:

- dwa na bazie tlenków miedzi i cynku, naniesionych na nośnik kordierytowy poprzez warstwę pośrednią $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,
- dwa na bazie perowskitu lantanowo-manganowego, nanieszonego na nośnik bezpośrednio, poprzez dwukrotną impregnację.

Każdy z kontaktów wykonano w identyczny sposób na nośniku w formie monolitu i ziaren o nieregularnych kształtach z pokruszonych kordierytowych pierścieni Raschiga, o średnicy zastępczej 2,5+3,0 mm. Parametry nośnika monolitycznego były następujące:

- kształt komórki: kwadrat,
- liczba komórek: 26 szt./cm²,
- wymiar boku komórki: 1,6 mm,
- grubość ścianki: 0,3 mm,
- wolny przekrój: 72%,
- geometryczna powierzchnia właściwa: 1790 m²/m³,
- wymiar kształtki: $\phi=20$ mm, h=76 mm.

Kordieryt stosowany jest powszechnie jako surowiec do produkcji kształtek monolitycznych ze względu na swą wysoką wytrzymałość termiczną i mechaniczną. Jednak jego powierzchnia jest praktycznie gładka i niemożliwe jest bezpośrednie naniesienie na nią czynnika aktywnego w odpowiedniej ilości. Aby zwiększyć jego powierzchnię właściwą na

szkielet ceramiczny nanosi się tzw. warstwę pośrednią, stanowiącą właściwy nośnik czynnika aktywnego. W przypadku kontaktów na bazie platynowców najkorzystniejszym surowcem warstwy pośredniej jest odmiana γ tlenku glinu. Ten surowiec wykorzystano również w preparatyce kontaktów na bazie tlenków Cu–Zn. Po wstępnym wysuszeniu nośników w temperaturze 110 °C zanurzone je w 3,5% roztworze wodorotlenku glinu z dodatkami stabilizującymi termicznie. Po usunięciu nadmiaru roztworu z powierzchni wysuszono je i wyprażono w temperaturze 800 °C. Tak przygotowane nośniki impregnowano kolejno w roztworze azotanu miedzi, suszono i prażono w temperaturze 500 °C przez 20 h, a następnie w roztworze azotanu cynku i również suszono i prażono w identycznych warunkach. Jony miedzi stanowiły 10% masy katalizatora, zaś jony cynku – 3%. Katalizator na nośniku monolitycznym oznaczono symbolem TE-1, natomiast na nośniku ziarnistym symbolem TE-2.

Katalizatory perowskitowe wykonano bez warstwy pośredniej. Czynniki aktywne, tj. perowskit lantanowo-manganowy LaMnO_3 (wstępnie wygrzany w temp. 120 °C) wraz z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, stanowiącym tu czynnikiem wiążącym w proporcjach 75:25% mas., nanoszono z ich zawiesiny, poprzez zanurzenie. Następnie katalizatory suszono i kalcynowano w temperaturze 450 °C. Czynność impregnacji, suszenia i kalcynacji powtarzano dwukrotnie. Czynniki aktywne stanowiły wówczas 16% mas. Po jednorazowej impregnacji zawartość czynnika aktywnego wynosiła jedynie 9% mas. i tak wykonany katalizator charakteryzował się niską aktywnością. W celu zwiększenia aktywności kontaktów jony La^{+3} zostały częściowo wymienione przez jony Ag^+ (do 50% atom.). Obecność jonów srebra ułatwia adsorpcję tlenu z fazy gazowej na miejscach aktywnych katalizatora. Katalizator na nośniku monolitycznym oznaczono symbolem PER-1, a na nośniku ziarnistym symbolem PER-2.

Zakres i metodyka badań

Badania prowadzono w dwóch specjalnie skonstruowanych do badania katalizatorów ziarnistych i monolitycznych reaktorach szklanych typu rura w rurze. Konstrukcja taka zapewnia równomierne ogrzanie gazów reakcyjnych. Reaktory ogrzewano elektrycznie poprzez umieszczenie w odpowiednim piecu. Obciążenie katalizatorów wynosiło 10000 h⁻¹. Temperaturę reakcji zmieniano w zakresie 200+500 °C. Stężenie każdego spalanego związku wynosiło około 1 g/m³. Stężenia badanych związków jak i ewentualnie powstających produktów niepełnego spalania analizowano chromatograficznie, przy pomocy chromatografu gazowego firmy Perkin-Elmer z integratorem. Analizę prowadzono w następujących warunkach:

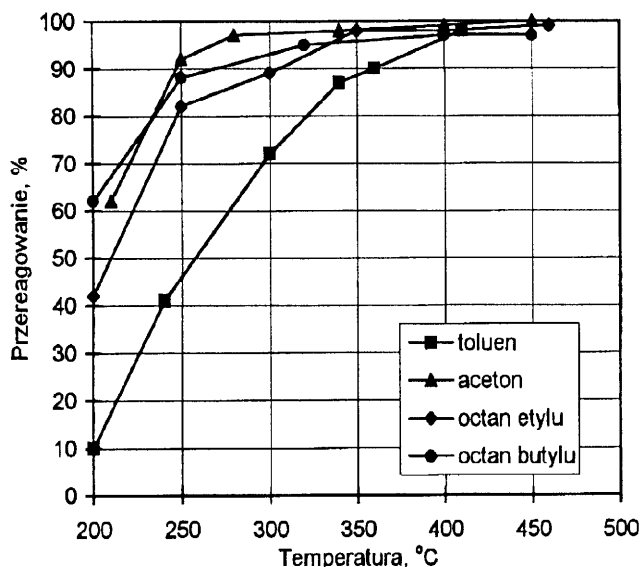
- detektor płomieniowo-jonizacyjny,
- kolumna stalowa pakowana o długości 1,8 m, wypełniona 10% PEG 2000 na Chromosorbie W,
- temperatura kolumny 73 °C,
- temperatura dozownika i detektora 100 °C.

Warunki analizy dobrano tak, aby uzyskać dobry rozdział pików od każdego analizowanego związku, uwzględniając również ewentualne produkty pośrednie. Stężenia wszystkich związków określano z krzywych kalibracji. Próg wykrywalności etanolu i aldehydu octowego wynosi 0,002 g/m³, natomiast pozostałych związków 0,003 g/m³. Aktywność katalizatorów

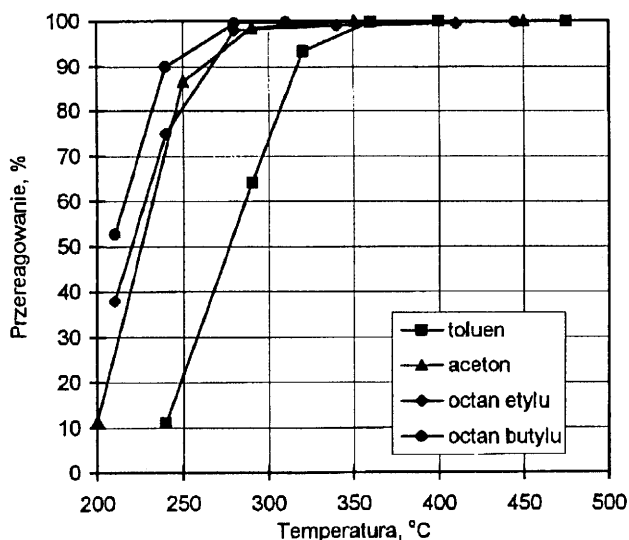
oceniono poprzez skuteczność reakcji utleniania, wyliczoną ze stężeń przed i za katalizatorem, natomiast selektywność procesu określono poprzez analizę produktów niepełnego spalania.

Dyskusja wyników

Wyniki badań aktywności katalizatorów perowskitowych w spalaniu wybranych związków organicznych przedstawiono na rysunkach 1 i 2, natomiast katalizatora typu TE (na bazie Cu-Zn) – na rysunkach 3 i 4.

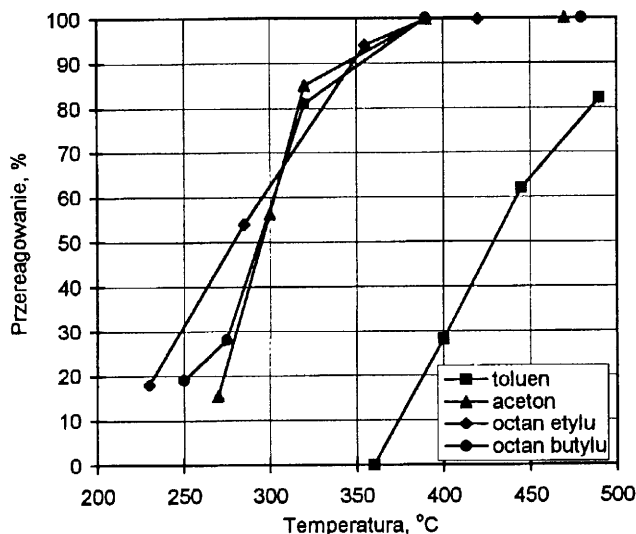


Rys. 1. Skuteczność przereagowania wybranych związków organicznych na katalizatorze PER-1

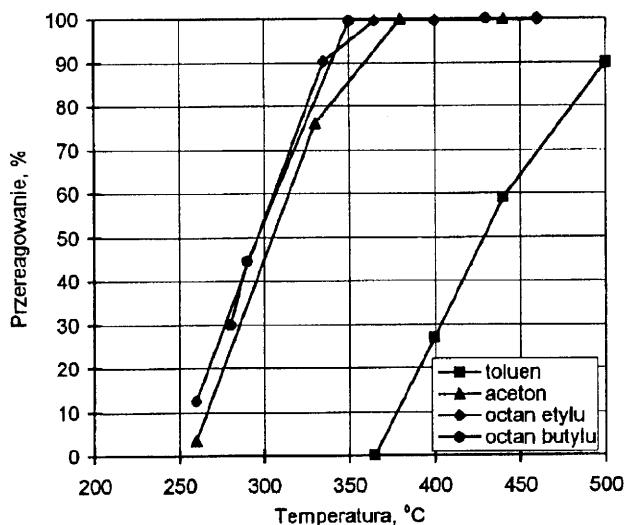


Rys. 2. Skuteczność przereagowania wybranych związków organicznych na katalizatorze PER-2

Analizując przebieg reakcji spalania wszystkich przebadanych związków na obu typach katalizatorów stwierdzono wyższą aktywność katalizatorów na bazie perowskitu, tj. PER-1 i PER-2. Przymuszcza się, że katalizatory typu TE na bazie tlenków Cu-Zn miały zbyt cienką warstwę pośrednią, uniemożliwiającą naniesienie większej ilości czynnika aktywnego. Powinna ona wynosić około 20% mas. kontaktu, a w wypadku wykonanych katalizatorów jony miedzi i cynku stanowiły odpowiednio 10% mas. i 3% mas.



Rys. 3. Skuteczność przereagowania wybranych związków organicznych na katalizatorze TE-1



Rys. 4. Skuteczność przereagowania wybranych związków organicznych na katalizatorze TE-2

Zgodnie z oczekiwaniami toluen spalał się ze znacznie niższą skutecznością niż połączenia tlenopochodne na wszystkich przebadanych katalizatorach. Jednak w żadnych warunkach prowadzenia reakcji nie stwierdzono w gazach porakcyjnych produktów niepełnego spalania, utlenianie przebiegało do CO_2 i H_2O . Na obu katalizatorach TE skuteczność spalania toluenu była niska, w temperaturze $400\text{ }^\circ\text{C}$ nie przekraczała 30%, dochodząc do 90% w najwyższej przebadanej temperaturze reakcji wynoszącej $500\text{ }^\circ\text{C}$. Znacznie wyższą aktywność w spalaniu toluenu wykazały kontakty perowskitowe. Skuteczność jego spalania na monolicie PER-1 w temperaturach 300, 350 i $400\text{ }^\circ\text{C}$ wyniosła odpowiednio 72, 89 i 97%, natomiast na PER-2 odpowiednio 72, 97 i 99%.

Również w spalaniu pochodnych tlenowych katalizatory perowskitowe PER-1 i PER-2 wykazały wyższą aktywność, niż kontakty na bazie tlenków miedzi i cynku. Skuteczność przereagowania trzech spalanych związków z tej grupy praktycznie była niezależna od kształtu katalizatorów, a ponadto wszystkie związki wykazały zbliżony do siebie stopień przereagowania. I tak na kontaktach TE przereagowanie połączeń tlenopochodnych w temperaturach 300, 350 i $400\text{ }^\circ\text{C}$ wyniosło odpowiednio 60, 90 i 100% dla monolitu TE-1 oraz 50, 98

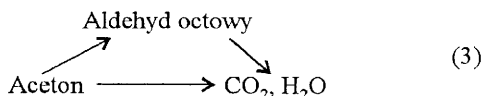
i 100% dla kontaktu ziarnistego TE-2. Analizując przebieg utleniania tych związków na katalizatorach perowskitowych można stwierdzić, że już w temperaturze 300 ° skuteczność przereagowania tych związków na katalizatorze ziarnistym PER-2 była niemal całkowita, podczas gdy na monolitycznym PER-1 wahała się od 89% dla octanu etylu do 93 i 98%, odpowiednio dla octanu butylu i acetonu.

Reakcja spalania połączeń tlenopochodnych, tj. acetonu oraz octanów etylu i butylu, przebiegała poprzez produkty pośrednie. W gazach poreakcyjnych wykryto następujące związki:

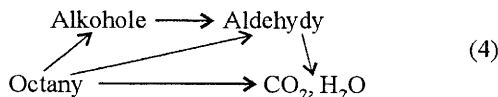
- w spalaniu acetonu aldehyd octowy,
- w spalaniu octanu etylu aldehyd octowy i etanol,
- w spalaniu octanu butylu aldehydy octowy, propionowy i butyloowy oraz butanol.

Mechanizm tych reakcji jest bardzo złożony. W przypadku utleniania octanów prawdopodobnie zachodzi częściowo hydroliza do kwasu octowego i alkoholi – etylowego i butylowego, odpowiednio dla octanów etylu i butylu. Alkohole te – poprzez aldehydy – utleniają się do CO_2 i wody. Schemat tych przemian można zapisać następująco:

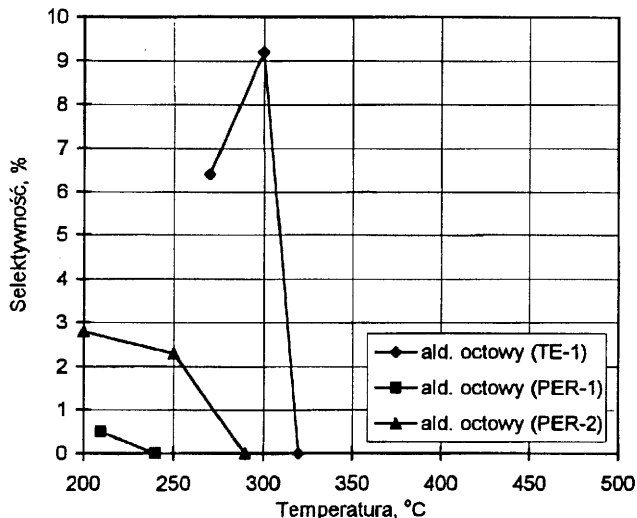
- utlenianie acetonu:



- utlenianie octanów:

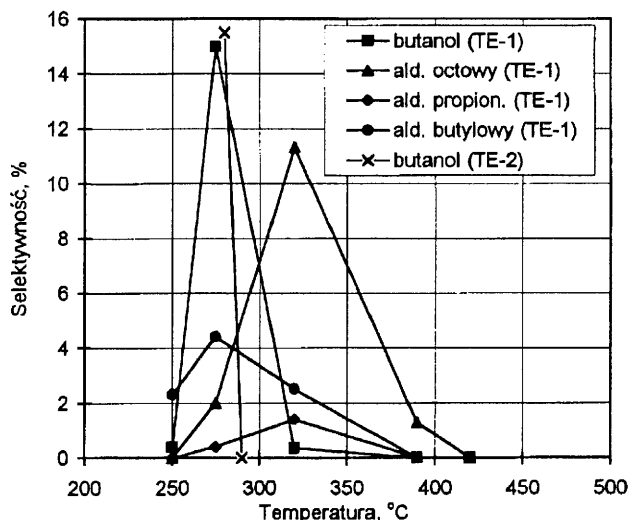


W oparciu o schematy reakcji (3) i (4) wyliczono stopień przereagowania poszczególnych połączeń tlenopochodnych do produktów pośrednich, oceniając selektywność kontaktów w kierunku tworzenia wykrytych produktów niepełnego spalania. Wyniki badań selektywności reakcji utleniania połączeń tlenopochodnych na badanych katalizatorach przedstawiono na rysunkach 5-9. Analizując te zależności można stwierdzić, że kształt katalizatora miał wpływ na jego selektywność. Większe ilości tworzących się produktów pośrednich i w nieco wyższych stężeniach stwierdzono w gazach poreakcyjnych w przypadku katalizatorów na bazie tlenków miedzi i cynku. Najmniej produktów pośrednich (jedynie aldehyd octowy) wykryto w reakcji utleniania acetonu (rys.5).

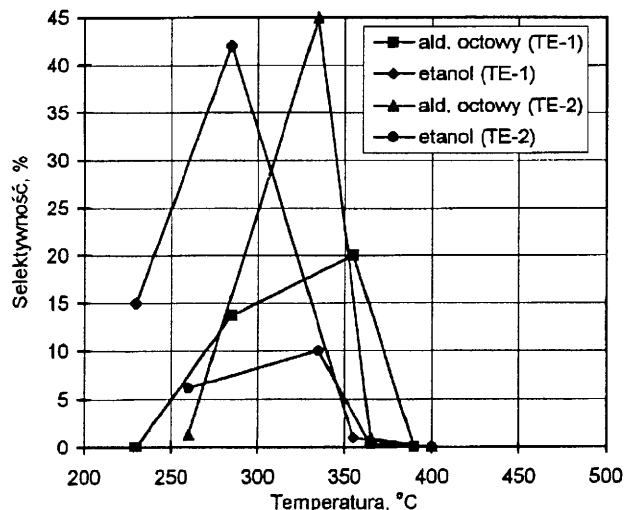


Rys. 5. Selektywność utleniania acetonu na badanych katalizatorach

Selektywność reakcji utleniania octanów na katalizatorach miedziowo-cynkowych typu TE przedstawiono na rysunkach 6 i 7. Reakcja utleniania octanu butylu na katalizatorze TE-1 prowadziła do wykrycia w produktach reakcji zarówno butanolu (selektywność tej reakcji w temp. 275 °C wynosiła ok. 15%) jak i aldehydów – octowego (maksymalna selektywność wynosiła 13% w temp. 320 °C) oraz w znacznie niższych stężeniach – propionowego i butylowego; ich udział dochodził odpowiednio do 1,8% i 4,2% dla obu aldehydów. W procesie spalania octanu etylu wykryto na obu katalizatorach aldehyd octowy i etanol. Selektywność w kierunku tworzenia etanolu była bardzo wysoka (ok. 45%) i podobna dla obu katalizatorów, natomiast w kierunku tworzenia aldehydu octowego dla TE-1 i TE-2 wynosiła odpowiednio maksymalnie 20 i 10%.

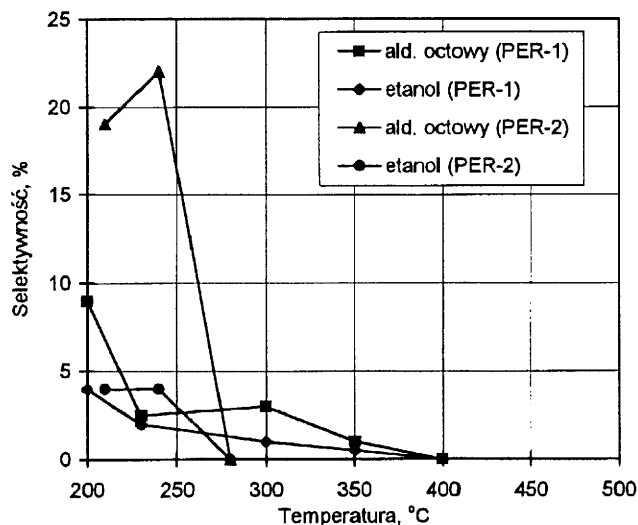


Rys. 6. Selektywność utleniania octanu butylu na katalizatorach TE-1 i TE-2

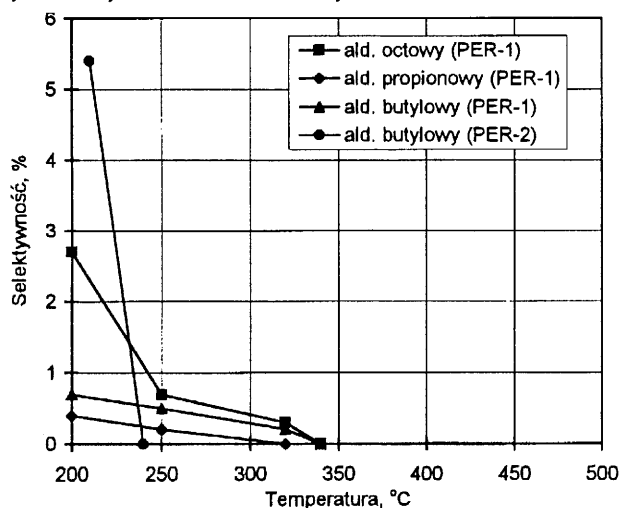


Rys. 7. Selektywność utleniania octanu etylu na katalizatorach TE-1 i TE-2

Odmienne przebiega reakcja tworzenia produktów pośrednich na katalizatorach perowskitowych (rys.8 i 9). W produktach reakcji utleniania octanu butylu na katalizatorze ziarnistym PER-2 wykryto jedynie butanol, natomiast w przypadku kontaktu monolitycznego PER-1 wykryto wyłącznie aldehydy – octowy (w najwyższych stężeniach) oraz znacznie mniejsze ilości propionowego i butylowego. Tu z kolei w przypadku obu kontaktów w produktach reakcji w procesie spalania acetonu i octanu etylu wykryto te same produkty (aldehyd octowy dla acetonu oraz aldehyd octowy i etanol dla octanu etylu),



Rys. 8. Selektywność utleniania octanu butylu na katalizatorach PER-1 i PER-2



Rys. 9. Selektywność utleniania octanu etylu na katalizatorach PER-1 i PER-2

jednak stężenia wszystkich wykrytych produktów spalania były znacznie wyższe w przypadku katalizatora ziarnistego PER-2. Selektywność reakcji do aldehydu octowego w spalaniu acetonu dochodziła do 3% dla PER-2 (jedynie 0,5% dla PER-1), natomiast w spalaniu octanu etylu aż do 22%.

Taki przebieg procesu katalitycznego utleniania może świadczyć o różnicach limitujących ogólną szybkość reakcji w zależności od preparatyki katalizatorów, czyli od sposobu naniesienia czynnika aktywnego. Tlenki Cu-Zn naniesione były na nośnik kordierytowy poprzez warstwę pośrednią γ - Al_2O_3 , natomiast perowskitowe były naniesione na kordieryt bezpośrednio. Taki sposób preparatyki może w przypadku kontaktów perowskitowych dać równomierne rozmieszczenie fazy aktywnej stosunkowo cienką warstwą na powierzchni nieporowatego kordierytu, co powoduje, że ogólna szybkość reakcji limitowana jest dyfuzją wewnętrzną i jest wyższa na kontakcie monolitycznym, niż na złożu ziarnistym. Warstwa pośrednia γ - Al_2O_3 , materiału o różnorodnej porowatości wewnętrznej i zbliżonej strukturze makro- i mikroporów, może przyczynić się do niezbyt jednorodnego rozkładu czynnika aktywnego. Stąd reakcja limitowana będzie w większym stopniu dyfuzją zewnętrzną reagentów z fazy gazowej do miejsc aktywnych kontaktu i ogólna szybkość reakcji będzie dla kontaktu monolitycznego wolniejsza niż dla złoża ziarnistego.

Podsumowanie

Analiza wyników badań nie pozwoliła na jednoznaczne stwierdzenie, że jedynie kształt katalizatora miał istotny wpływ na skuteczność reakcji utleniania i selektywność w kierunku tworzenia rozmaitych produktów pośrednich. W celu uzyskania jednoznacznej oceny wpływu kształtu katalizatora na jego aktywność, a szczególnie selektywność, należałoby przeprowadzić badania uwzględniające nie tylko większą różnorodność spalanych związków, ale rodzaj i sposób naniesienia czynnika aktywnego.

Jeżeli w skład oczyszczanych gazów odlotowych wchodzi także połączenia tlenopochodne, to dobór odpowiedniego katalizatora – niezależnie od jego kształtu – musi być przeprowadzony szczególnie starannie. Ocenie podlegać wówczas winna nie tylko aktywność katalizatora, ale przede wszystkim selektywność w kierunku tworzenia ewentualnych produktów pośrednich. Należy więc dążyć do preparowania katalizatorów o wysokiej aktywności, gdyż wówczas udział powstających produktów niepełnego spalania jest znacznie niższy niż w przypadku katalizatorów mniej aktywnych.

LITERATURA

1. Z. R. ISMAGILOV: Catalytic combustion, related reactions and catalysts for environmentally safe technologies. Environ. Catal., Publ. G. Centi, SCI Rome 1995, pp. 145–148.
2. H. G. LINTZ, K. WITTSTOCK: Catalytic combustion of solvent containing air on base metal catalysts. Catal. Today, 1996, Vol. 29, pp. 457–461.
3. A. A. BARRESI, G. BALDI: Reaction mechanism of ethanol deep oxidation over platinum catalyst. Chem. Eng. Comm., 1993, Vol. 123, pp. 17–29.
4. T.-C. YU et al.: Catalytic oxidation of trichloroethylene over PdO catalyst on γ - Al_2O_3 . ACS Symp. Ser., 1992, Vol. 495 (11), pp. 141–152.
5. H. SHAW et al.: Catalytic oxidation of trichloroethylene and methylene chloride. ACS Symp. Ser., 1993, Vol. 518 (17), pp. 358–379.
6. R. M. LAGO et al.: Catalytic decomposition of chlorinated organics in air by copper chloride based catalysts. Appl. Catal. B: Environ., 1996, Vol. 8, pp. 107–121.
7. S. VIGNERON et al.: Comparison of precious metal and base metal oxides for deep oxidation of VOCs from coating plants. Environ. Catal., Publ. G. Centi, SCI Rome 1995, pp. 149–153.
8. L. A. ISUPOVA et al.: Monoliths perovskite catalysts for environmentally benign fuels combustion and toxic wastes incineration. Environ. Catal., Publ. G. Centi, SCI Rome 1995, pp. 167–170.
9. P. NGUYEN et al.: Oxidative destruction of chlorocarbons. ICAC Forum '93, Controlling Air Toxics and NOx Emissions, Baltimore 1993.
10. R. W. McCABE, P. MITCHELL: Reactions of ethanol and acetaldehyde over noble metal and metal oxide catalysts. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1984, Vol. 23, pp. 196–202.
11. N. WATANABE et al.: Removal of unpleasant odor gases using an Ag-Mn catalyst. Appl. Catal. B: Environ., 1996, Vol. 8, pp. 405–415.
12. N. MIZUNO et al.: Preparation of perovskite-type mixed oxide supported on cordierite. An efficient combustion catalyst. Chem. Lett., 1986, pp. 1333–1336.
13. S. LARS, T. ANDERSSON: Catalytic oxidation of toluene over Y-Ba-Cu perovskites: Activity and X-Ray photoelectron spectroscopy study. Journal Chem. Soc. Faraday Trans., 1992, Vol. 88, pp. 83–90.

-
14. A. CYBULSKI i J. MOULIN: Monolith in heterogeneous catalysis. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1994, Vol. 36, pp. 179–270.
15. A. MUSIALIK-PIOTROWSKA, K. SYCZEWSKA: Catalytic combustion of selected hydrocarbons. *Environ. Prot. Eng.*, 1986, Vol. 12, No. 4, pp. 71–80.
16. K. SYCZEWSKA, A. MUSIALIK-PIOTROWSKA: Metal oxide catalysts in air pollution control. *Chim. Oggi*, 1995, Vol. 13, No. 10, pp. 21–24.
17. A. MUSIALIK-PIOTROWSKA, K. SYCZEWSKA, B. MENDYKA: Wpływ składu par rozpuszczalników na powstawanie produktów pośrednich na katalizatorach tlenkowych. PWr., raport SPR-68, Wrocław 1996.
-

Activity and Selectivity of Metal Oxide Catalysts on Monolithic or Granular Supports in the Oxidation of Typical Organic Air Pollutants

The aim of the study was to compare the activity and selectivity of metal oxide catalysts on monolithic or granular supports in the oxidation of toluene and three oxyderivatives – acetone, ethyl acetate and butyl acetate. Four catalysts were manufactured for the purpose of the study – two with perovskite and two with Cu–Zn oxides as active phases, on a cordierite support in the form of a monolith or irregular grains. The shape of the catalyst support did not affect catalytic activity, but it had an influence

on the reaction selectivity in the oxidation of the oxyderivatives. In the presence of Cu–Zn catalysts, more products of incomplete oxidation were obtained for the monolithic shape, and their concentrations were higher than those for the granular catalyst. For perovskite catalysts an inverse relation was observed. With such discrepancy between the results it is impossible to make any generalizations on the contribution of the support shape to the selectivity of the catalyst.