

Anna Musialik-Piotrowska

## Aktywność katalizatorów perowskitowych z dodatkiem platyny w utlenianiu organicznych zanieczyszczeń powietrza

Tradycyjne katalizatory, przeznaczone do utleniania organicznych zanieczyszczeń powietrza, zawierają zwykle metale szlachetne, przede wszystkim platynę. Nanoszone na rozmaite nośniki wykazują wysoką aktywność i stabilność pracy w utlenianiu bardzo wielu organicznych zanieczyszczeń powietrza, a głównie węglowodorów aromatycznych [1–3]. Spośród innych metali szlachetnych bardzo korzystnymi właściwościami w utlenianiu tlenku węgla i metanu wyróżnia się pallad [4, 5]. Korzystne właściwości utleniające wykazuje również srebro, szczególnie w obecności tlenku manganu, zarówno w postaci  $MnO_2$ , jak i perowskitu  $LaMnO_3$  [6, 7]. W ostatnich latach potwierdzono katalityczne właściwości nanocząstek złota, przede wszystkim w utlenianiu tlenku węgla, jednak wysoka jego aktywność zależy od wielkości krystalitów. Wykazano bardzo wysoką aktywność krystalitów o wielkości  $6\div 7$  nm, natomiast wzrost rozmiarów krystalitów do 8 nm powodował spadek aktywności katalitycznej złota w reakcjach utleniania [8–10]. Pomimo tak obiecujących wyników katalizatory te nie znalazły, jak dotychczas, szerszego zastosowania, właśnie ze względu na trudności z preparatyką gwarantującą uzyskanie krystalitów o takich rozmiarach [11].

Wysoka cena metali szlachetnych skłania do poszukiwania również aktywnych tańszych katalizatorów, opartych na tlenkach metali. Zazwyczaj są to tlenki metali przejściowych – Mn, Co, Cu, Fe, Ni itp., przy czym wyższą aktywność wykazują katalizatory oparte na mieszaninach tlenków metali. Wzrost aktywności katalizatorów dwuskładnikowych zazwyczaj wynika ze wzrostu zdolności gromadzenia tlenu bądź większej jego ruchliwości. Wśród tlenków metali szczególną rolę odgrywiają tlenki złożone o strukturze perowskitu, o ogólnym wzorze strukturalnym  $ABO_3$ , gdzie w pozycji A zazwyczaj lokowany jest metal z grupy lantanowców (np. La, Sr, Y, Nd), a w pozycji B – kation z grupy metali przejściowych (np. Co, Mn, Fe, Cr). Szczególną cechą struktur perowskitowych jest zdolność utleniania zarówno tlenem zaadsorbowanym na miejscach aktywnych katalizatora (w niższych temperaturach reakcji), jak i tlenem wbudowanym w strukturę perowskitu (w wyższych temperaturach reakcji). Ponadto struktury te charakteryzują się znaczną odpornością termiczną, co skłania do zastosowania tych katalizatorów w procesach wysokotemperaturowych, np. do spalania metanu czy unieszkodliwiania zanieczyszczeń emitowanych z silników spalinowych [12, 13].

Korzystny efekt uzyskuje się poprzez częściowe zastąpienie kationu w pozycji A lub B przez inne ( $A'$  i/lub  $B'$ ), co powoduje defekty wiązań siatki, które z kolei modyfikują właściwości fizykochemiczne, takie jak przewodnictwo jonowe i elektronowe, a także powodują zmianę zdolności adsorpcyjnych i potencjału redoks, sprzyjających transportowi jonów do wnętrza struktury katalizatora i to prawdopodobnie one przyczyniają się do wzrostu ogólnej aktywności katalitycznej takich układów [14].

Jak wszystkie tlenki metali, struktury te są stosunkowo mało aktywne w utlenianiu węglowodorów, przede wszystkim aromatycznych, natomiast wykazują wysoką aktywność w utlenianiu pochodnych tlenowych czy azotu. Ich aktywność w utlenianiu aromatów można zwiększyć dotując tlenki metalami szlachetnymi, np. srebrem czy też metalami z grupy platynowców. Już w 1977 r. ukazała się informacja o znaczącym wzroście aktywności perowskitu  $La_{0,7}Pb_{0,3}MnO_3$  z dodatkiem platyny (w postaci dobrze zdyspergowanego jonu  $Pt^{4+}$ ), jedynie nieznacznym w przypadku  $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$  i wręcz obniżeniu aktywności  $LaMn_{0,5}Cu_{0,5}O_3$  w utlenianiu tlenku węgla, lecz we wszystkich przypadkach dodatek platyny zwiększył odporność katalizatora na działanie związków siarki [15].

Dodatek srebra, szczególnie w obecności tlenku manganu, zwiększa ruchliwość jonów tlenu na powierzchni katalizatora oraz umożliwia niemal trzykrotny wzrost ilości tlenu zaadsorbowanego na powierzchni, w porównaniu z czystym tlenkiem manganu ( $Mn_2O_3$ ), co w efekcie powoduje wzrost aktywności katalizatora [7, 16].

Dodatek metali z grupy platynowców nie tylko powoduje wzrost aktywności katalizatora, ale także zapobiega spiekaniu metali czy ich reakcji z nośnikiem. Badania takie prowadziły m.in. japońskie koncerny samochodowe, czego efektem było opracowanie tzw. super inteligentnego katalizatora. Wbudowanie jonów Pt i Rh w specjalną siatkę krystaliczną perowskitu  $LaFeO_3$  i otoczenie sześcioma jonami tlenu gwarantowało skuteczną pracę takiego katalizatora, niezależnie od zawartości tlenu w mieszaninie reakcyjnej. Niedobór tlenu powodował migrację metali szlachetnych na zewnątrz siatki krystalicznej perowskitu, tworząc nanocząstki metali, przy czym w warunkach nadmiaru tlenu te nanocząstki powracały w głąb struktury krystalicznej jako jony metali. Ta ruchliwość metali zapobiegała ich spiekaniu i tworzeniu większych, mniej aktywnych, aglomeratów oraz umożliwiała samoregenerację katalizatora w oczyszczaniu spalin silnikowych, gdzie stężenie tlenu ulega znacznym wahaniom [17].

Celem podjętych badań było wytworzenie katalizatorów na bazie samego perowskitu ( $\text{LaMnO}_3$ ) oraz z dodatkiem platyny, wprowadzonej do fazy aktywnej różnymi metodami i porównanie ich aktywności w utlenianiu typowych organicznych zanieczyszczeń powietrza różniących się budową chemiczną – toluenu, acetonu i octanu etylu, spalanych indywidualnie i w mieszaninach dwuskładnikowych – węglowodór i pochodna tlenowa. Sposób wykonania prekursora perowskitu oraz wprowadzenia platyny, jak też ilość czynnika aktywnego mogą mieć wpływ nie tylko na aktywność w utlenianiu wybranych związków, wyliczaną z przereagowania utlenianego związku, ale również na skład produktów reakcji. Również inny może być wpływ składu mieszanin na spalanie poszczególnych jej składników.

## Metodyka i zakres badań

Badania aktywności utleniania par typowych rozpuszczalników wykonano z zastosowaniem trzech katalizatorów, różniących się składem czynnika aktywnego – jeden oparty był na samym perowskicie ( $\text{LaMnO}_3$ ), a pozostałe dwa – z dodatkiem platyny wprowadzonej do fazy perowskitowej różnymi metodami. Nośnik wszystkich katalizatorów stanowiły bloki monolityczne ze stali żaroodpornej o grubości blach około 0,05 mm, wykonane poprzez zwiniecie blachy gładkiej i plisowanej do wymaganego wymiaru kształtki. Liczba kanałków o przekroju trójkątnym wynosiła około  $112/\text{cm}^2$ . Po wstępnej obróbce blach monolitu, tj. wytrawieniu w roztworze 10% kwasu siarkowego z dodatkiem stężonego kwasu solnego (100:1), nośnik pokryto warstwą pośrednią  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  w ilości około 2% mas.

Prekursor perowskitu otrzymano z roztworów azotanów metali –  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  w obecności węgla amonu. Osad suszono w temperaturze  $120^\circ\text{C}$  przez 15 h, otrzymując w ten sposób mieszaninę  $\text{La}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{Mn}(\text{OH})_2$ , a po wyprażeniu w temperaturze  $600^\circ\text{C}$  przez 6 h uzyskano fazę o strukturze  $\text{LaMnO}_3$ . Prekursor katalizatora PER-Pt/1 otrzymano poprzez dokładne zmielenie i wymieszanie  $\text{La}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{Mn}(\text{OH})_2$  z 60% roztworem kwasu heksahydroksyplatynowego ( $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ ) w obecności węgla amonu, suszeniu przez 2 h w temperaturze  $120^\circ\text{C}$  i kalcynacji przez 6 h w temperaturze  $600^\circ\text{C}$ . Zawartość platyny w tym perowskicie wyniosła 0,1% mas. Katalizatory PER i PER-Pt/1 naniesiono na nośnik monolityczny z warstwą pośrednią poprzez zanurzenie w zawiesinach odpowiednich prekursorów w kwasie cytrynowym, a następnie kształtki wysuszono i wyprażono w temperaturze  $500^\circ\text{C}$ . Drugi z katalizatorów dotowanych platyną uzyskano z wodnej mieszaniny perowskitu  $\text{LaMnO}_3$  i  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , stanowiącego czynnik wiążący, z wstępnie naniesioną platyną w ilości 0,5% mas. (w stosunku 1:2) w obecności kwasu octowego. Charakterystykę wykonanych katalizatorów przedstawiono w tabeli 1.

Badania aktywności katalizatorów przeprowadzono w szklanym reaktorze przepływowym, ogrzewanym elektrycznie. Temperaturę rejestrowano i regulowano przy pomocy termopary umieszczonej wewnątrz monolitu katalizatora, w strefie najwyższej temperatury reakcji i zmieniano ją w zakresie od  $200^\circ\text{C}$  do  $500^\circ\text{C}$ . Obciążenie katalizatora wynosiło  $10000/\text{h}$ . Aktywność katalizatorów przebadano podczas utleniania jednego węglowodoru – toluenu (reprezentanta węglowodorów aromatycznych) oraz dwóch połączeń tlenopochodnych – acetonu i octanu etylu (reprezentantów odpowiednio ketonów i estrów). Spalano je jako pojedyncze związki oraz w mieszaninach dwuskładnikowych – tlenopochodnej z toluenem. Pary każdego związku wytwarzano indywidualnie poprzez odparowanie i następnie zmieszanie z powietrzem do stężenia około  $1\text{ g}/\text{m}^3$ .

Aktywność katalizatorów oceniono poprzez porównanie stężeń spalanych związków w gazie przed i za reaktorem. Analizę jakościową i ilościową zarówno testowanych związków, jak i możliwych produktów pośrednich reakcji wykonano metodą chromatografii gazowej przy użyciu chromatografu firmy Perkin-Elmer z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym, kolumną pakowaną, wyposażonego w system elektronicznej obróbki danych. Parametry pracy chromatografu dobrano tak, aby od każdego spalanego związku i ewentualnych organicznych produktów reakcji otrzymać dobrze wykształcony pik chromatograficzny.

## Dyskusja wyników badań

Wyniki aktywności przebadanych katalizatorów w utlenianiu toluenu spalane indywidualnie i w mieszaninach dwuskładnikowych z acetonem lub octanem etylu przedstawiono na rysunku 1.

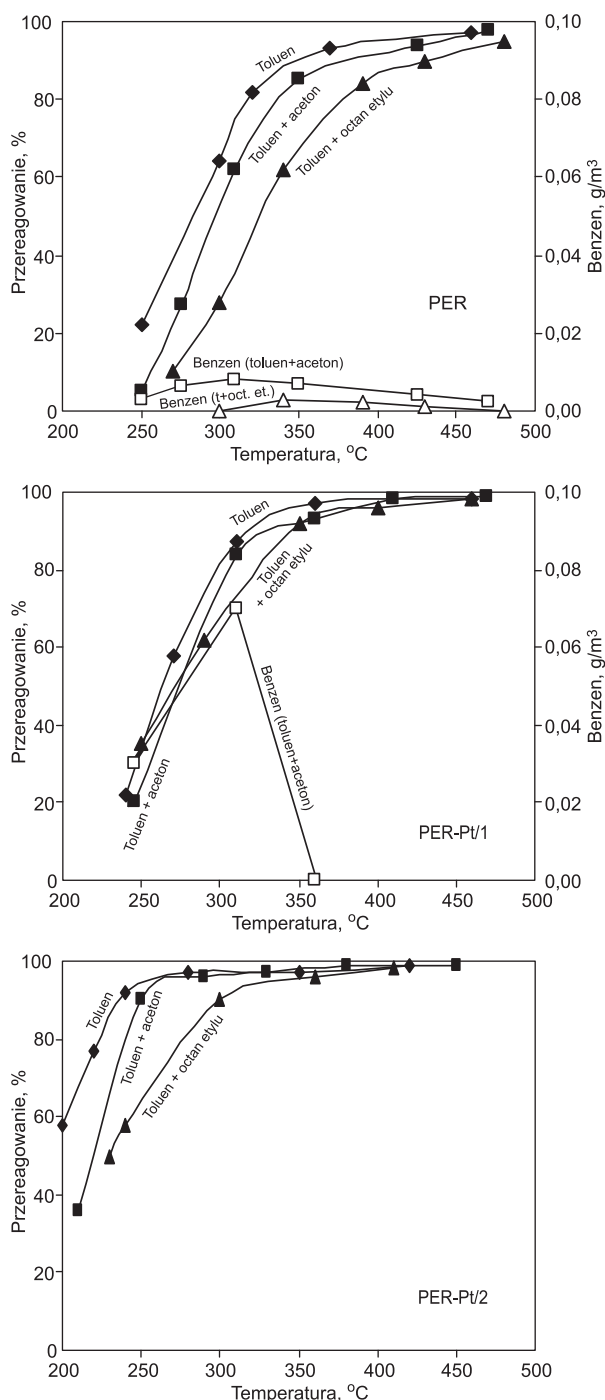
Najwyższą aktywność w spalaniu toluenu wykazał katalizator PER-Pt/2 z dodatkiem 0,067% mas. platyny naniesionej wstępnie na  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , który stanowi bardzo korzystny materiał nośnika metali szlachetnych, szczególnie platyny. Z drugiej strony katalizator ten zawierał największą ilość czynnika aktywnego, ponaddwukrotnie większą niż PER-Pt/1. Skuteczność spalania toluenu wynoszącą 50% i 90% uzyskano na tym kontakcie już odpowiednio w temperaturach  $200^\circ\text{C}$  i  $240^\circ\text{C}$ . Drugi z katalizatorów z dodatkiem platyny również okazał się nieco aktywniejszy od PER, zawierającego sam perowskit (14,6% mas.), mimo iż zawierał najmniej ze wszystkich kontaktów czynnika aktywnego (9,25% mas.) i mniejszą niż w PER-Pt/2 ilość platyny (0,01% mas.). I tak, 50% i 90% spalanie toluenu uzyskano na nim odpowiednio w temperaturze  $260^\circ\text{C}$  i  $310^\circ\text{C}$ . Do uzyskania tych skuteczności na samym perowskicie wymagane były odpowiednio temperatury  $275^\circ\text{C}$  i  $350^\circ\text{C}$ . Jednak w obecności wszystkich katalizatorów w żadnych warunkach prowadzenia reakcji w produktach nie wykryto produktów pośrednich.

Tabela 1. Charakterystyka badanych katalizatorów  
Table 1. Characteristic of the catalysts tested

Parametr	PER	PER-Pt/1	PER-Pt/2
Warstwa pośrednia	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2,0% mas.		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{SiO}_2$ 2,15% mas.
Czynnik aktywny (ogólna ilość Pt w katalizatorze)	$\text{LaMnO}_3$ 14,6% mas.	$\text{LaMnO}_3 + \text{Pt}$ (0,01%) 9,25% mas.	$\text{LaMnO}_3 + \text{Pt}$ (0,067%) 20,0% mas.
Wymiar kształtki	wysokość 71 mm, średnica 21 mm		

Tabela 2. Temperatura niezbędna do 50% i 90% przereagowania testowanych związków  
 Table 2. Temperature of 50% and 90% conversion of the compounds tested

Związek	Temperatura, °C					
	PER		PER-Pt/1		PER-Pt/2	
	T <sub>50%</sub> (ΔT)	T <sub>90%</sub> (ΔT)	T <sub>50%</sub> (ΔT)	T <sub>90%</sub> (ΔT)	T <sub>50%</sub> (ΔT)	T <sub>90%</sub> (ΔT)
Toluen	275	350	260	310	200	230
Toluen z acetonem	300 (+25)	370 (+20)	260	340 (+30)	220 (+20)	245 (+15)
Toluen z octanem etylu	325 (+50)	425 (+75)	270 (+10)	345 (+35)	230 (+30)	300 (+70)
Aceton	250	310	255	325	250	320
Aceton z toluenem	260 (+10)	350 (+40)	285 (+30)	350 (+25)	260 (+10)	330 (+10)
Octan etylu	245	295	240	300	245	280
Octan etylu z toluenem	275 (+30)	340 (+45)	310 (+70)	360 (+60)	260 (+15)	320 (+40)



Rys. 1. Aktywność katalizatorów w utlenianiu toluenu, spalane indywidualnie i w mieszaninach z acetonem lub octanem etylu  
 Fig. 1. Activity of the catalysts for oxidation of toluene combusted separately and in mixtures with acetone or ethyl acetate

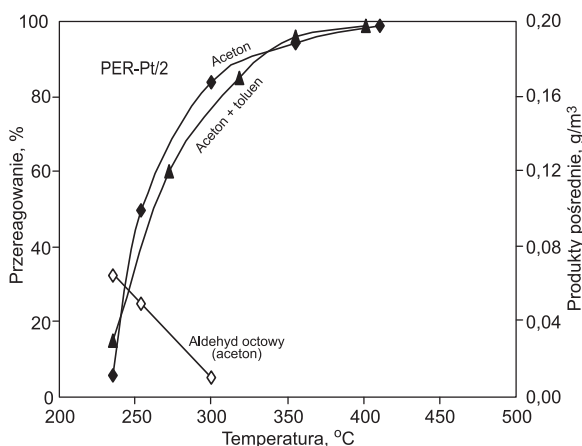
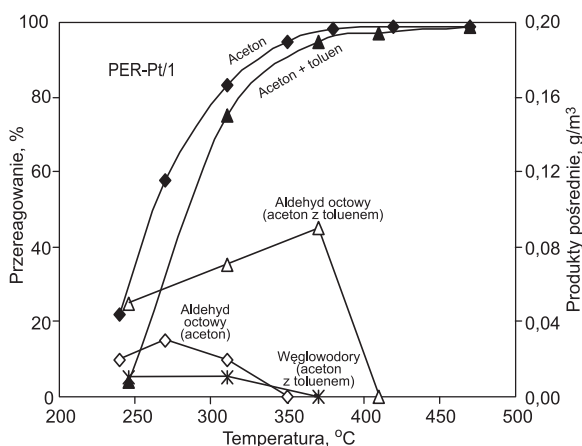
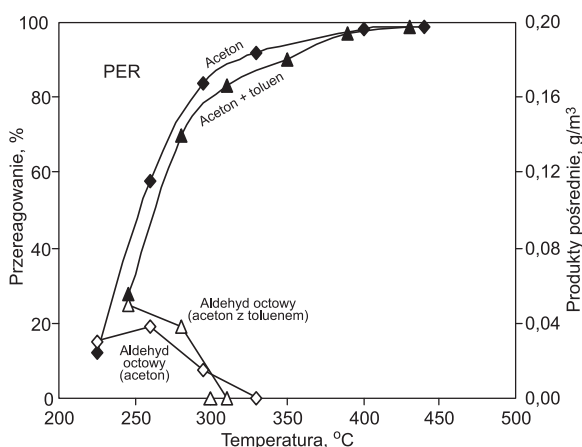
Skuteczność katalizatorów w utlenianiu pochodnych tlenowych – acetonu i octanu etylu – spalanych indywidualnie i z dodatkiem toluenu przedstawiono na rysunkach 2 i 3, natomiast w tabeli 2 zestawiono temperatury niezbędne do uzyskania 50% i 90% przereagowania testowanych związków spalanych indywidualnie i w mieszaninach dwuskładnikowych (pochodnej tlenowej i toluenu).

W obecności wszystkich katalizatorów bardziej reaktywnym związkiem okazał się octan etylu. Jego 50% przereagowanie uzyskano na wszystkich katalizatorach w temperaturze 240÷245 °C. Taki stopień przereagowania acetonu uzyskano w temperaturze jedynie o około 10 deg wyższej. 90% przereagowanie octanu etylu uzyskano w temperaturach 260 °C, 290 °C i 300 °C, odpowiednio na katalizatorach PER-Pt/2, PER i PER-Pt/1, natomiast 90% spalanie acetonu na obu katalizatorach dotowanych platyną uzyskano w temperaturze 320÷325 °C, podczas gdy na PER w nieco niższej temperaturze 310 °C.

W przypadku wszystkich katalizatorów i mieszanin testowanych związków stwierdzono wzajemne hamowanie reakcji utleniania każdego ze składników mieszaniny, w porównaniu do ich indywidualnego spalania. Wzajemny wpływ obu składników na spalanie drugiego praktycznie na wszystkich katalizatorach był nieznaczny w przypadku mieszaniny toluenu z acetonem. Utlenianie toluenu bardzo wyraźnie natomiast było hamowane w obecności octanu etylu na samym perowskicie oraz na PER-Pt/2. Temperaturę potrzebną do uzyskania 50% i 90% przereagowania toluenu w tej mieszaninie należało podnieść o około 50 deg i 75 deg oraz 30 deg i 70 deg, odpowiednio w przypadku katalizatorów PER i PER-Pt/2. W obecności katalizatora PER-Pt/1 wpływ octanu etylu na utlenianie toluenu był znacznie mniejszy i wymagał temperatur o 10 deg i 35 deg wyższych do uzyskania odpowiednio skuteczności 50% i 90% spalania toluenu. Również obecność toluenu hamowała spalanie octanu etylu, szczególnie na katalizatorze PER-Pt/1, a temperaturę niezbędną do uzyskania 50% i 90% przereagowania octanu należało podnieść odpowiednio o 70 deg i 60 deg.

### Analiza produktów reakcji

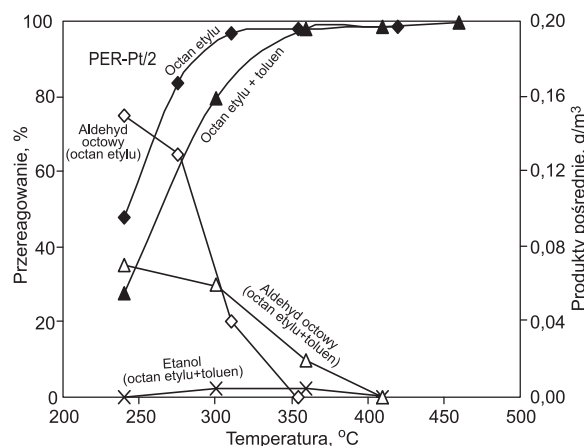
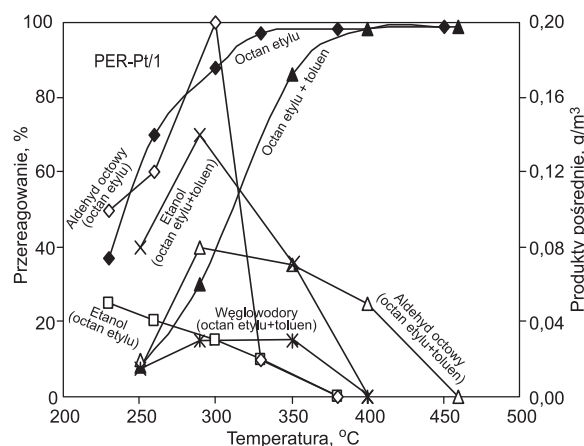
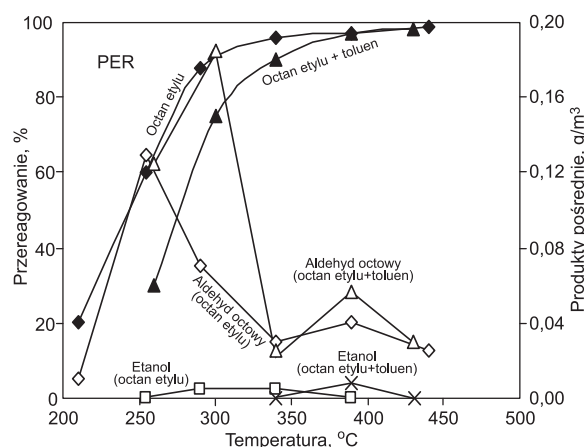
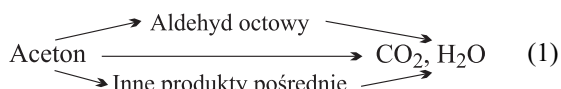
Jedynie podczas spalania samego toluenu nie wykryto żadnych produktów pośrednich reakcji. Również spalając obie mieszaniny w obecności katalizatora wykazującego największą aktywność w spalaniu toluenu (PER-Pt/2), nie stwierdzono w gazach poreakcyjnych obecności żadnych organicznych produktów reakcji. W przypadku spalania obu mieszanin (toluen i aceton lub octan etylu) w obecności katalizatora na bazie samego perowskitu w produktach reakcji wykryto benzen, stanowiący przypuszczalnie produkt pośredni reakcji utleniania toluenu po oderwaniu się grupy



Rys. 2. Aktywność katalizatorów oraz stężenia produktów pośrednich podczas spalania acetonu samego i z toluenem  
Fig. 2. Activity of the catalysts tested and concentration of the by-product yielded during combustion of acetone alone and in mixture with toluene

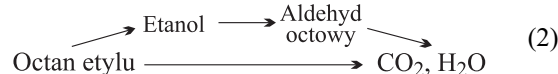
metylowej. Jego stężenie nie przekraczało  $0,008 \text{ g/m}^3$ . W przypadku katalizatora PER-Pt/1 benzen wykryto jedynie podczas spalania toluenu z acetonem, lecz jego największe stężenie w temperaturze  $310^\circ\text{C}$  było 10-krotnie wyższe.

Podczas spalania obu pochodnych tlenowych w gazach poreaekcyjnych wykryto produkty pośrednie – w przypadku obu związków aldehyd octowy, stanowiący typowy produkt niepełnego spalania połączeń organicznych, a w przypadku octanu etylu również etanol. Schemat spalania acetonu można przedstawić następująco [18]:



Rys. 3. Aktywność katalizatorów oraz stężenia produktów pośrednich podczas spalania octanu etylu samego i z toluenem  
Fig. 3. Activity of the catalysts tested and concentration of the by-product yielded during combustion of ethyl acetate alone and in mixture with toluene

W przypadku octanu etylu może zachodzić jego częściowa hydroliza do kwasu octowego i odpowiadającego budowie octanu alkoholu, który następnie w reakcjach następczych utlenia się do dwutlenku węgla i wody, częściowo poprzez aldehyd octowy, według schematu [19, 20]:



Ogólnie można stwierdzić, że aldehyd octowy tworzył się w mniejszych ilościach podczas spalania acetonu ( $<0,04 \text{ g/m}^3$ ). W przypadku octanu etylu najwyższe stężenie aldehydu wykryto w obecności katalizatora PER-Pt/1, sięgające  $0,2 \text{ g/m}^3$  w temperaturze  $310^\circ\text{C}$ , w której przereagowanie octanu etylu wyniosło niemal 90%. W obecności

drugiego katalizatora dotowanego platyną największe stężenie aldehydu  $0,155 \text{ g/m}^3$  stwierdzono w najniższej przebadanej temperaturze  $240^\circ\text{C}$ , kiedy przereagowanie octanu wyniosło jedynie 48% i wraz ze wzrostem temperatury reakcji systematycznie malało. W obecności katalizatora PER największe stężenie aldehydu wyniosło  $0,125 \text{ g/m}^3$  w temperaturze  $255^\circ\text{C}$ , w warunkach około 56% przereagowania octanu etylu. W przeciwieństwie do katalizatorów z dodatkiem platyny, w obecności których aldehydu octowego nie wykryto już w produktach reakcji powyżej temperatur  $300^\circ\text{C}$  i  $350^\circ\text{C}$ , odpowiednio w przypadku katalizatorów PER-Pt/2 i PER-Pt/1, w przypadku katalizatora PER aldehyd wykryto nawet w najwyższej przebadanej temperaturze  $440^\circ\text{C}$ . Podczas spalania octanu etylu, obok aldehydu octowego, w gazach poreakcyjnych wykryto etanol, jednak jego stężenie było znacznie niższe niż aldehydu (maks.  $0,044 \text{ g/m}^3$  w temp.  $230^\circ\text{C}$  w obecności PER-Pt/1). Jedynie w przypadku katalizatora PER-Pt/2 etanolu nie wykryto w żadnej temperaturze reakcji.

Spalanie mieszaniny toluenu z acetonem na katalizatorze PER-Pt/1 spowodowało wzrost stężenia aldehydu octowego do około  $0,085 \text{ g/m}^3$  i przesunięcie tego maksimum do wyższej temperatury wynoszącej  $370^\circ\text{C}$ . W obecności katalizatora PER stężenia tworzącego się aldehydu octowego nie uległy zmianie, natomiast w obecności katalizatora PER-Pt/2 nie wykryto aldehydu, a utlenianie acetonu przebiegło w każdej temperaturze do produktów końcowych ( $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ ). Z kolei w mieszaninie z octanem etylu obecność toluenu przyczyniła się do wzrostu ilości aldehydu octowego (do  $0,18 \text{ g/m}^3$  w temp.  $300^\circ\text{C}$ ). Jedynie na obu katalizatorach z dodatkiem platyny dodatek toluenu przyczynił się do obniżenia ilości aldehydu octowego. Zmniejszenie stężenia (lub też całkowity brak) aldehydu octowego w gazach poreakcyjnych przypuszczalnie było skutkiem lokalnego wzrostu temperatury na miejscach aktywnych katalizatora – w tym przypadku platynie, wynikającego ze spalania toluenu (platyna jest szczególnie aktywnym katalizatorem w utlenianiu węglowodorów aromatycznych). Stężenie etanolu nie zmieniało się istotnie w przypadku katalizatorów PER i PER-Pt/2, jednak w obecności PER-Pt/1, zawierającego nie tylko mniejszą ilość platyny, ale również ogólnie najmniejszą ilość czynnika aktywnego, wyraźnie wzrosło aż do  $0,14 \text{ g/m}^3$  w temperaturze  $290^\circ\text{C}$ .

W obecności mniej aktywnego katalizatora dotowanego platyną – PER-Pt/1, w procesie utleniania obu mieszanin w gazach poreakcyjnych wykryto niezidentyfikowane węglowodory lekkie ( $\text{C}_2\text{--}\text{C}_5$ ). Przypuszczalnie stanowiły one produkt niepełnego spalania połączeń tlenopochodnych. Obecność silnie kwasowych centrów aktywnych, np.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , może spowodować przebieg reakcji utleniania z wytworzeniem etylenu, np. odwodornienie etanolu do etylenu [21, 22].

## Podsumowanie

Przedstawione wyniki badań wskazują na możliwość otrzymania na monolitycznych nośnikach metalowych katalizatorów perowskitowych o dużej aktywności. Jednak preparatyka takich katalizatorów jest bardziej skomplikowana niż w przypadku nośników ceramicznych (kordierytowych), gdyż wymaga wstępnej obróbki metalu w celu zwiększenia przyczepności powierzchni (np. trawienie w kwasach) oraz naniesienia warstwy pośredniej, stanowiącej właściwy nośnik katalizatora.

Najwyższą aktywność w spalaniu wszystkich badanych zanieczyszczeń organicznych powietrza wykazał katalizator PER-Pt/2, otrzymany z  $\text{LaMnO}_3$  i  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  z wstępnie naniesioną platyną. Wynikać to mogło zarówno ze sposobu wprowadzenia platyny do fazy aktywnej (naniesiono ją wstępnie na  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), jak też z największej ilości czynnika aktywnego w katalizatorze (20% mas.). Najmniejszą aktywność wykazał katalizator PER-Pt/1, co mogło wynikać z bardzo małej ogólnej zawartości fazy aktywnej (9,25% mas.). Katalizator na bazie samego  $\text{LaMnO}_3$  wykazał porównywalną do katalizatorów dotowanych platyną aktywność w utlenianiu obu połączeń tlenopochodnych, jednak wyraźnie niższą w spalaniu toluenu, reprezentanta węglowodorów aromatycznych, co było charakterystyczne w przypadku katalizatorów tlenkowych. Nawet niewielki dodatek platyny spowodował wzrost aktywności perowskitu w utlenianiu tego węglowodoru. Utlenianie toluenu spalanego indywidualnie na wszystkich katalizatorach przebiegało do produktów końcowych ( $\text{CO}_2$  i wody). Pochodne tlenowe – aceton i octan etylu – utleniały się natomiast poprzez produkty pośrednie. W gazach poreakcyjnych w obu przypadkach wykryto aldehyd octowy, typowy produkt niepełnego spalania, natomiast podczas utleniania octanu etylu – etanol, produkt częściowej hydrolizy octanu.

Spalając mieszaniny dwuskładnikowe – toluen z acetonem lub octanem etylu – stwierdzono niekorzystny wpływ każdego ze składników na utlenianie drugiego. Najmniejszy wpływ na przereagowanie obu składników zaobserwowano na wszystkich katalizatorach w przypadku mieszaniny toluen–aceton. Z kolei w mieszaninie toluenu z octanem etylu oba składniki hamowały spalanie drugiego znacznie wyraźniej i w podobny sposób. Jedynie w przypadku katalizatora PER-Pt/1 spalanie toluenu w nieznacznym stopniu było hamowane obecnością obu pochodnych tlenowych. Na obu katalizatorach dotowanych platyną, spalając octan etylu w obecności toluenu, zaobserwowano spadek stężenia aldehydu octowego, co przypuszczalnie wiązało się z lokalnym wzrostem temperatury na miejscach aktywnych platyny w wyniku utlenienia toluenu. W obecności samego perowskitu zaobserwowano nie tylko wzrost stężenia aldehydu octowego, ale i przesunięcie jego największej wartości do temperatury wyższej o około  $50^\circ\text{C}$ . Podobne zjawisko miało miejsce podczas utleniania toluenu z acetonem na katalizatorze PER-Pt/1. Z kolei podczas spalania mieszanin na katalizatorach PER i PER-Pt/1 w gazach poreakcyjnych wykryto benzen, przypuszczalnie produkt niepełnego spalania toluenu oraz węglowodory lekkich.

Analiza wyników wskazuje na celowość dodawania metali szlachetnych do katalizatorów bazujących na tlenkach o strukturze perowskitu oraz nanoszenia czynnika aktywnego na monolityczny nośnik z perowskitu i  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , stanowiącego bardzo korzystny materiał wiążący. Jednocześnie stwierdzono, że ilość czynnika aktywnego w przypadku tlenków metali, samych czy z niewielkim dodatkiem platyny, nie powinna być mniejsza niż 15% mas.

## LITERATURA

1. M.N. PADILLA-SERANO, F.J. MALDONADO-HODAR, C. MORENO-CASTILLA: Influence of Pt particle size on catalytic combustion of xylenes on carbon aerogel-supported Pt catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2005, Vol. 61, pp. 253–258.
2. L.F. LIOTTA: Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010, Vol. 100, pp. 403–412.

3. J. CHOMA, K. JEDYNAK, J. GÓRKA, M. JARONIEC: Właściwości adsorpcyjne mezoporowatych węgla z nanocząstkami dwutlenku tytanu otrzymanych w obecności kopolimerów blokowych. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 4, ss. 3–9.
4. B. KUCHARCZYK: Effect of the CeO<sub>2</sub> ingredient on the activity of a Pd-based monolithic catalyst for methane combustion. *Environment Protection Engineering* 2006, Vol. 32, No. 3, pp. 17–23.
5. K. GRZYB, A. MUSIALIK-PIOTROWSKA, J.D. RUTKOWSKI: Methane combustion over monolithic catalysts. *Environment Protection Engineering* 2006, Vol 32, No. 3, pp. 5–10.
6. R. LIN, W.P. LIU, Y.-J. ZHONG, M.-F. LUO: Catalyst characterization and activity of Ag-Mn complex oxides. *Applied Catalysis A: General* 2001, Vol. 220, pp. 165–171.
7. W. WANG, H. ZHANG, G. LIN, Z. XIONG: Study of Ag/La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> catalysts for complete oxidation of methanol and ethanol at low concentration. *Applied Catalysis B: Environmental* 2000, Vol. 24, pp. 219–232.
8. D. ANDREEV, P. PETROVA, J.W. SOBCZUK, L. ILIEVA, M. ABRASHEV: Gold supported ceria and ceria-alumina promoted by molybdena for complete benzene oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006, Vol. 67, pp. 237–245.
9. B. SOLSONA, T. GARCIA, S. AGOURAM, G.J. HUTCHINGS, S.H. TAYLOR: The effect of gold addition on the catalytic performance of copper manganese oxide catalysts for the total oxidation of propane. *Applied Catalysis B: Environmental* 2011, Vol. 101, pp. 388–396.
10. A.A. CENTENO, M. PAULIS, M. MONTES, J.A. ODRIOZOLA: Catalytic oxidation of volatile organic compounds on gold/titanium oxynitride catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2005, Vol. 61, pp. 177–183.
11. J. CHOMA, A. DZIURA, D. JAMIOŁA, P. NYGA, M. JARONIEC: Synteza nanocząstek złota na powierzchni kolidów krzemionkowych. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 3, ss. 3–6.
12. L. MARCHETTI, L. FORNI: Catalytic combustion of methane over perovskites. *Applied Catalysis B: Environmental* 1998, Vol. 15, pp. 179–187.
13. A. MUSIALIK-PIOTROWSKA, B. KUCHARCZYK: Methane combustion and oxidation of selected volatile organic compounds over perovskite catalysts. *Environment Protection Engineering* 2002, Vol. 28, No. 3–4, pp. 143–155.
14. S. CISINO, L. LISI, S. De ROSSI, M. FATICANTI, P. PORTA: Methane combustion and CO oxidation on LaAl<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskite-type oxide solid solution. *Applied Catalysis B: Environmental* 2003, Vol. 43, pp. 397–406.
15. D.W. JOHNSON, P.K. GALLAGHER, G.K. WERTHEIM, E.M. VOGEL: The nature and effects of platinum in perovskite catalysts. *Journal of Catalysis* 1977, Vol. 48, No. 1–3, pp. 87–97.
16. A. MUSIALIK-PIOTROWSKA, B. KUCHARCZYK: Oxidation of organic air pollutants over noble metal-modified perovskite-based catalysts. *Environment Protection Engineering* 2006, Vol. 32, pp. 5–13.
17. Y. NISHIHATA, J. MIZUKIA, H. TANAKAB, M. UENISHIB, M. KIMURAC: Self-regeneration of palladium-perovskite catalysts in modern automobiles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2005, Vol. 66, pp. 274–282.
18. H.-G. LINZ, K. WITTSTOCK: The oxidation of solvents in air on oxidic catalysts – formation of intermediates and reaction network. *Applied Catalysis A: General* 2001, Vol. 216, pp. 217–225.
19. V. BLASIN-AUBE, J. BELKOUCH, L. MONCEAUX: General study of catalytic oxidation of various VOCs over La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3+x</sub> perovskite catalyst – influence of mixture. *Applied Catalysis B: Environmental* 2003, Vol. 43, pp. 175–188.
20. P. LARSSON, A. ANDERSSON: Complete oxidation of CO, ethanol and ethyl acetate over copper oxide supported on titania and ceria modified titania. *Journal of Catalysis* 1998, Vol. 179, pp. 72–89.
21. R. McCABE, P.J. MITCHELL: Reactions of ethanol and acetaldehyde over metal and metal oxide catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 1984, Vol. 23, pp. 196–202.
22. P. PAPAETHIMIOU, T. IOANNIDES, X.E. VERYKIOS: VOC removal: Investigation of ethyl acetate oxidation over supported Pt catalysts. *Catalysis Today* 1999, Vol. 54, pp. 81–92.

**Musialik-Piotrowska, A. Activity of Perovskite-Based Platinum Doped Catalysts in Oxidation of Organic Air Pollutants. *Ochrona Środowiska* 2011, Vol. 33, No. 1, pp. 19–24.**

**Abstract:** Metal oxide perovskite-type catalysts usually show high activity for oxidizing oxy-derivative compounds, but they are much less active in the oxidation of hydrocarbons, particularly aromatics. For the purpose of the study, LaMnO<sub>3</sub>-based catalysts, with platinum incorporated into the active phase, were prepared on monolithic metallic supports washcoated with  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The catalysts were tested in the oxidation of toluene, as well as acetone and ethyl acetate, which were combusted separately or in two-component mixtures – hydrocarbon and oxy-derivative. It has been demonstrated that when toluene alone was oxidized, the reaction ran to final products – CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, while oxygen compounds were oxidized *via* intermediate products – acetaldehyde during combustion of both compounds,

and ethanol during combustion of ethyl acetate. With all the catalysts tested, the "mixture effect" of each component was insignificant during oxidation of the toluene-acetone mixture, and noticeably stronger during combustion of the toluene-ethyl acetate mixture. The combustion of toluene in mixtures over catalysts of lower activity occurred *via* benzene. In the presence of Pt-doped catalysts, the concentration of acetaldehyde during combustion of mixtures decreased, which was probably due to a local rise in temperature on the Pt active sites as a result of toluene oxidation. The highest activity was that of the catalyst where platinum was deposited onto  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the total content of the active phase amounted to 20 wt. %. It has been found that in the case of metal oxide catalysts the minimal content of the active phase can not be lower than 15 wt. %.

**Keywords:** Organic air pollutants, toluene, acetone, ethyl acetate, catalyst, perovskite, platinum.