

NISKOTEMPERATUROWE KATALIZATORY PROCESÓW OCHRONY POWIETRZA

Jerzy STRASZKO, Wiesław PARUS, Wojciech PATERKOWSKI
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin

STRESZCZENIE

Opisano niskotemperaturowe katalizatory procesu selektywnej redukcji katalitycznej NO_x (SCR NO_x) i procesów spalania lotnych związków organicznych (LZO). Masy aktywne stanowią kompozyty zawierające MnO_2 , Fe_2O_3 , V_2O_5 , MoO_3 , oraz TiO_2 (anataz). Otrzymano je metodą współstrącania i metodą zol-żel. Aktywność katalizatorów przebadano w instalacjach przepływowych z mikroreaktorami rurowymi. Redukcja NO_x przy obciążeniach 40-180 $\text{m}^3/(\text{kg h})$ przebiegała w zakresie temperatur 100-480°C, a spalanie LZO (aceton, octan butylu, toluen, ksylen) – w zakresie temperatur 140-250°C.

1. Wstęp

Selektywna katalityczna redukcja NO_x oraz katalityczne spalanie LZO należą do podstawowych technologii oczyszczania gazów odlotowych [1]. Początkowo stosowano głównie katalizatory platynowe. Wtedy wykazywały one wyższą aktywność od katalizatorów tlenkowych. W ostatnich latach, w licznych ośrodkach prowadzone są badania dotyczące otrzymywania katalizatorów niskotemperaturowych na bazie tlenków metali przejściowych. Duże zainteresowanie budzą kompozyty zawierające MnO_2 , CuO , Fe_2O_3 , V_2O_5 i TiO_2 (anataz). Kontakty takie mogą być stosowane zarówno w procesach SCR NO_x jak i spalania LZO. Należy dodać, że katalizatory niskotemperaturowe mają też ważne znaczenie dla rozwoju technologii plazmowo-katalitycznych [2]. Niskotemperaturowe katalizatory tlenkowe otrzymuje się metodą impregnacji nośnika, metodą współstrącania i metodą zol-żel.

W wypadku procesów SCR NO_x katalizatory tlenkowe pracują w zakresie temperatur 110-260°C. Otrzymuje się je na bazie MnO_2 [3, 4]. Stosuje się mieszaniny z innymi tlenkami, w szczególności z Fe_2O_3 [5] i TiO_2 [6, 7]. Początkowo katalizatory manganowo-tytanowe otrzymywano metodą impregnacji i metodą współstrącania. Ostatnio katalizatory te otrzymuje się także metodą zol-żel [3, 7].

W pracach [8, 9] opisano katalizatory manganowo-żelazowe, stanowiące mieszaniny MnO_2 i Fe_2O_3 . Katalizatory te najczęściej otrzymuje się metodą współstrącania i metodą zol-żel. Aktywność ich w warunkach laboratoryjnych wyznaczano, stosując przepływowe mikroreaktory rurowe.

Szczególnie interesujące, ze względów aplikacyjnych, są katalizatory zawierające V_2O_5 lub także MoO_3 , osadzone na TiO_2 (anataz). Pracują one skutecznie w zakresie temperatur 200-400°C. W odpowiednich warunkach (powyżej 300°C) są też odporne na działanie tlenków siarki [10, 11]. Dodatkową ich zaletą jest duża trwałość. Zachowują one wysoką aktywność przez co najmniej 5 lat pracy. Należy dodać, że TiO_2 wpływa na selektywność procesu (na samym V_2O_5 , bez dodatku TiO_2 przebiegają reakcje uboczne, np. utlenianie NH_3). Obecnie katalizatory $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ są stosowane w instalacjach przemysłowych procesu SCR NO_x .

Katalizatory na bazie MnO_2 , CuO , Fe_2O_3 , V_2O_5 i TiO_2 są ważne także dla procesów katalitycznego spalania LZO. Katalizatory manganowo-miedziowe (hopkality) i manganowo-żelazowe wykazują wysoką aktywność w procesach spalania różnych LZO w niskich

temperaturach 200-400°C [12-15]. W pracy [16] badano aktywność katalizatorów MnO₂-CuO osadzonych na nośnikach o wysokiej powierzchni właściwej. Trzeba dodać, że aktywność katalizatorów MnO₂-CuO silnie zależy od temperatury kalcynacji. W niższej temperaturze tlenki te występują w postaci cząstek nanometrycznych i takie układy wykazują wysoką aktywność. Jako nośniki stosowano Al₂O₃ [17], TiO₂ [18-20] i ZrO₂ [20]. W instalacjach przemysłowych obecnie są stosowane katalizatory manganowo-miedziowe (hopkality) i manganowo-żelazowe.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały i metody

Jako prekursory stosowano Mn(NO₃)₂ · 4H₂O; Fe(NO₃)₃ · 9H₂O i Cu(NO₃)₂ · 3H₂O firmy Chempur; NH₄VO₃, (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O, Ti(O(CH₂)₂CH₃)₄ i stężony roztwór NH₄OH firmy Aldrich; TiO₂ firmy POCH S.A oraz suche powietrze klasy 5.0 firmy Messer.

Strukturę fazową identyfikowano metodą XRD. Stosowano aparat X'Pert firmy PANanalytical B.V. z lampą miedziową, przy napięciu prądu 35 kV i natężeniu 30 mA. Obróbkę i analizę dyfraktogramów XRD prowadzono za pomocą programu komputerowego X'Pert HighScore Software 1.0, z wbudowaną kartoteką wzorców ICDD. Pomiar termogravimetryczny przeprowadzono w aparacie SDT Q600 firmy TA Instrument. Produkty lotne zachodzących przemian oznaczano metodą spektrometrii mas. Stosowano aparat firmy Pfeifer Vacuum typu Thermostar GSD 301. Stężenia spalanych domieszek oznaczano chromatograficznie w aparacie Chrom 5 produkcji czeskiej.

2.2. Otrzymywanie katalizatorów

Katalizatory zawierające mieszaniny MnO₂, CuO i Fe₂O₃ otrzymano metodą współstrącania. Natomiast katalizatory zawierające V₂O₅, MoO₃ i TiO₂ (anataz) otrzymano metodą zol-żel.

2.2.1. Metoda współstrącania

Sposób ten opisano na przykładzie otrzymywania katalizatora o składzie 60% mas. MnO₂ + 40% mas. CuO. 86,33 g Mn(NO₃)₂ · 4H₂O i 59,24 g Cu(NO₃)₂ · 3H₂O rozpuszczono w 1000 dm³ dejonizowanej wody i ogrzano mieszając do 80°C. W tej temperaturze strącano wodorotlenki manganu i żelaza za pomocą 10% roztworu NaOH. Roztwór NaOH dodawano małymi porcjami. Strącanie trwało około 2 h. Rejestrowano w czasie strącania pH mieszaniny. Strącanie wodorotlenkiem sodu prowadzono do pH = 7,8. Potem dodano niewielką ilość 20% roztworu Na₂CO₃ (pH = 9). Po strąceniu wodorotlenków osad stabilizowano, mieszając, w temperaturze 80°C przez 2 h. Potem układ ochłodzono do temperatury pokojowej. W tej temperaturze najpierw osad przemyto przez dwukrotną dekantację, a potem oddzielono i przemywano na sączku. Próbkę wysuszone w 100°C. Suchy proszek kalcynowano w powietrzu w 400°C przez 1 h. Proszek po kalcynacji roztarto, dodano 0,5% mas. grafitu i prasując formowano tabletki.

2.2.2. Metoda zol-żel

Katalizatory wanadowo-tytanowe otrzymano metodą zol-żel. Jako prekursory stosowano Ti(O(CH₂)₂CH₃)₄ i NH₄VO₃. Pierwszym etapem była homogenizacja mieszaniny,

drugim hydroliza $\text{Ti}(\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)_4$, a trzecim kondensacja. Sposób preparacji opisano na przykładzie otrzymywania katalizatora płaszczowo-rdzeniowego (na ziarno TiO_2 naniesiono nanometryczny TiO_2). 4,4 g TiO_2 (anataz) zmieszano z 0,878 g NH_4VO_3 . Próbkę roztarto w moździerzu agatowym, dodano 20 cm³ alkoholu etylowego. Po homogenizacji dodano 1,78 g $\text{Ti}(\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)_4$ (po przeliczeniu odpowiada to 0,5 g TiO_2). Po wymieszaniu dodano 10 cm³ stężonego roztworu NH_4OH (katalizator procesu hydrolizy $\text{Ti}(\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)_4$). Hydrolizę prowadzono w temperaturze pokojowej przez 24 h. Po hydrolizie składniki lotne odparowano na łaźni olejowej. Suchy proszek kalcynowano w powietrzu w 400°C przez 1 h. Do proszku po kalcynacji dodano 0,5% mas. grafitu i prasując tabletkowano.

2.3. Badania aktywności katalizatorów

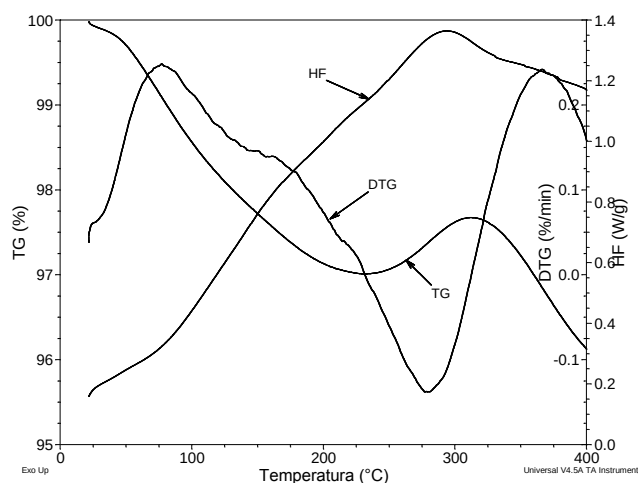
Aktywność katalizatorów w procesie SCRNO_x i w procesach spalania LZO wyznaczono w instalacjach z przepływowymi mikroreaktorami rurowymi. Stosowano 0,5 g katalizatora o wielkości cząstek 0,102-0,120 mm. Przepływ gazów zmieniano w zakresie 20-100 dm³/h. W wypadku redukcji NO_x mieszaninę gazów przygotowywano dozując NO do strumienia powietrza zawierającego określoną ilość NH_3 . Oznaczano stężenia NO_x na wlocie i wylocie z rektora. Znając te stężenia obliczano stopień przemiany.

W wypadku spalania LZO, mieszaninę uzyskiwano mieszając część strumienia powietrza nasyconego związkiem organicznym w kolumnie, ze strumieniem głównym. Stężenia domieszek oznaczano chromatograficznie. Metodę pomiarów opisano w pracy [21].

3. Wyniki i dyskusja

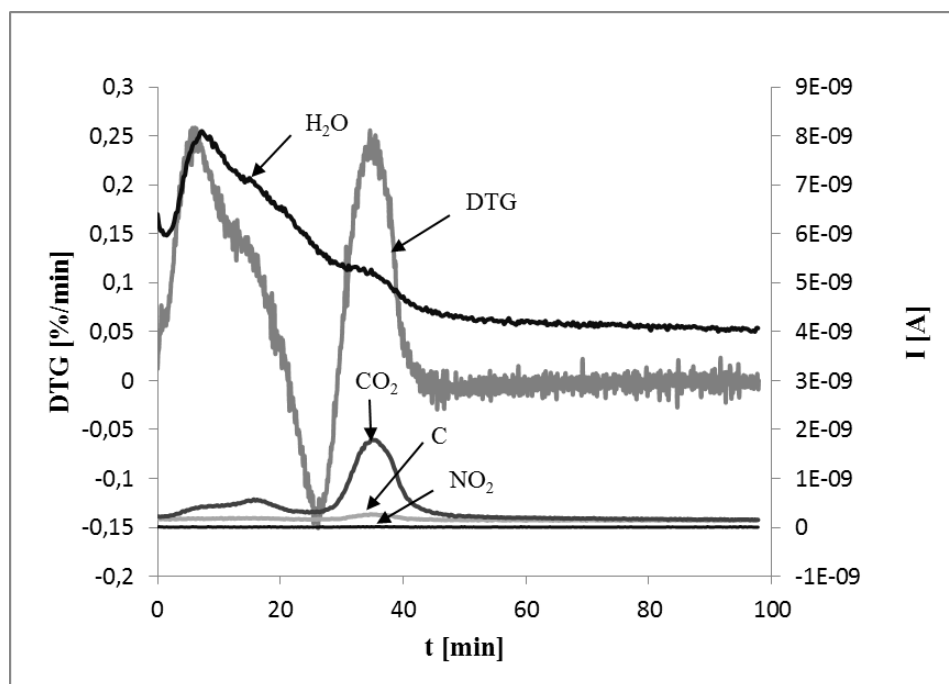
3.1. Warunki kalcynacji i struktura katalizatorów

Warunki kalcynacji mas aktywnych ustalono na podstawie pomiarów termogravimetrycznych, przeprowadzonych w suchym powietrzu klasy 5.0 firmy Messer. Stosowano naważki rzędu 20 mg. Próbkę ogrzewano z szybkością 10 K/min. Rejestrowano w czasie temperaturę próbki, funkcje TG, DTG, HT i widma masowe produktów gazowych. Na rys. 1 przedstawiono przykładowe wyniki uzyskane podczas kalcynacji próbki katalizatora o składzie 60% mas. MnO_2 + 40% mas. CuO , wysuszonej w 110°C.



Rys. 1. Wykresy TG, DTG i HF. Kalcynacja w suchym powietrzu próbki o składzie 60% mas. MnO_2 + 40% mas. CuO

Na rys. 2 przedstawiono wykres DTG i wykresy widm masowych produktów gazowych: H_2O ($m/e = 18$), CO_2 ($m/e = 44$), NO_2 ($m/e = 46$) i dla kontroli wykres widma masowego C ($m/e = 12$).

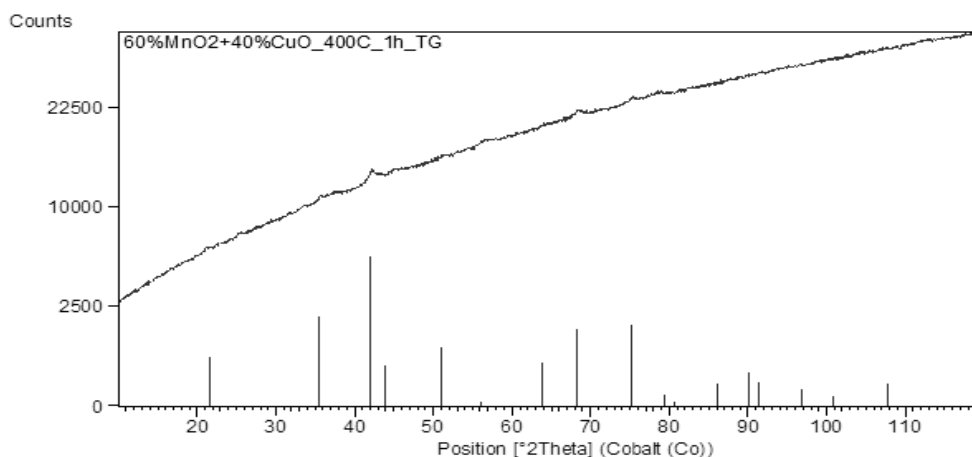


Rys. 2. Wykres DTG i wykresy widm masowych produktów gazowych. Kalcynacja w suchym powietrzu próbki o składzie 60% mas. MnO_2 + 40% mas. CuO

Podczas kalcynacji próbki wysuszonej w 110°C wydzielala się niewielka ilość H_2O . Na wykresie widma masowego CO_2 występują dwa piki. Pierwszy przypisano desorpcji CO_2 , pochłoniętego podczas strącania osadów, a drugi rozkładowi Na_2CO_3 dodawanego w ostatnim stadium wytrącania wodorotlenków. W tym zakresie temperatur wydzielala się także niewielka ilość NO_2 w wyniku rozkładu nie wypłukanych azotanów.

Z wykresu TG widać, że do temperatury rzędu 220°C masa próbki zmniejszała się, w zakresie $220\text{--}310^\circ\text{C}$ wzrastała, a potem malała. Wzrost masy próbki przypisano utlenianiu tlenków o niższych wartościowościach, powstających podczas rozkładu wodorotlenków (procesy egzotermiczne, wzrost wartości funkcji HF). Przy dalszym wygrzewaniu w 400°C masa próbki nie ulegała zmianie. Temperatura ta jest odpowiednia dla kalcynacji otrzymywanych mas aktywnych. Dotyczy to także katalizatorów wanadowo-tytanowych oraz wanadowo-molibdenowo-tytanowych. Podczas ogrzewania w temperaturze $t \leq 400^\circ\text{C}$ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ rozkłada się do MoO_3 [22], a NH_4VO_3 do V_2O_5 [23].

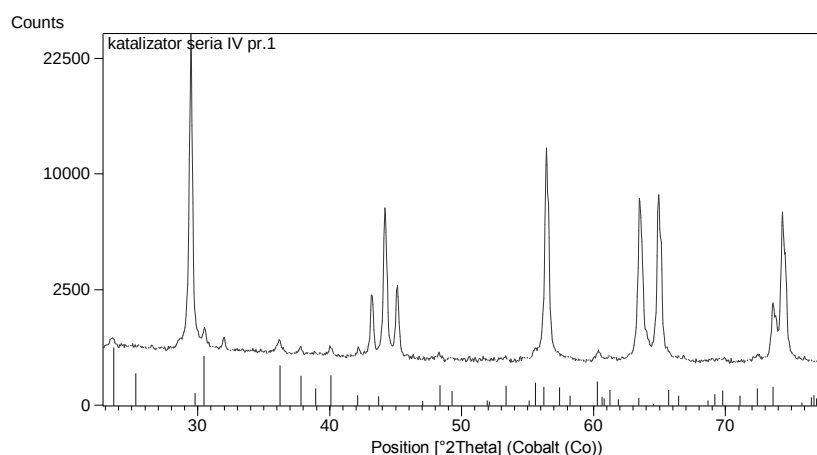
Skład fazowy próbek katalizatorów po kalcynacji określano metodą XRD. Na rys. 3 pokazano dla przykładu dyfraktogram XRD próbki o składzie 60% mas. MnO_2 + 40% mas. CuO , po kalcynacji w suchym powietrzu w 400°C przez 1h.



Rys. 3. Dyfraktogram XRD próbki katalizatora o składzie 60% mas. MnO_2 + 40% mas. CuO po kalcynacji w suchym powietrzu

Próbka miała strukturę amorficzną, z niewielką domieszką krystalitów $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (ICDD card 01-070-0262). W postaci amorficznej występowały także inne katalizatory, otrzymane metodą współstrącania.

Na rys. 4 przedstawiono dyfraktogram XRD próbki katalizatora płaszczowordzeniowego $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ o składzie 11,3% mas. V_2O_5 + 88,7% mas. TiO_2 , po kalcynacji w suchym powietrzu w 400°C przez 1h.



Rys. 4. Dyfraktogram XRD próbki katalizatora $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ po kalcynacji w suchym powietrzu w 400°C przez 1h

Prostymi wyróżniono niskie piki V_2O_5 (ICDD card 00 009 0387). Wysokie piki dotyczą anatazu (ICDD card 01 084 1286).

3.2 Badania aktywności katalizatorów

3.2.1. Selektywna katalityczna redukcja NO_x

Badania aktywności otrzymanych katalizatorów przeprowadzono stosując przepływowy mikroreaktor rurowy. Stosowano 0,5 g katalizatora o wielkości ziaren 0,102-0,120 mm.

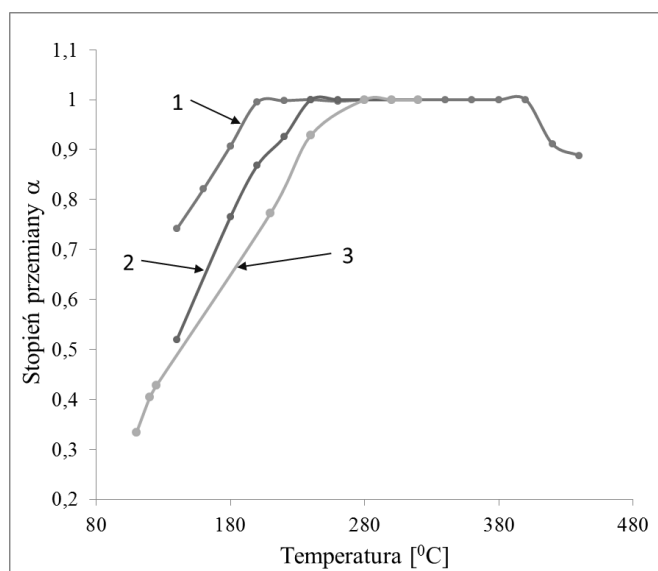
Zawartość NH_3 na wlocie do rektora wynosiła ok. 1 mol NH_3 na mol NO_x . W tabeli 1 podano dla przykładu wyniki uzyskane na katalizatorze o składzie 60% MnO_2 + 40% Fe_2O_3 .

Tabela 1. Wyniki pomiarów redukcji NO_x na katalizatorze 60%MnO₂+40%Fe₂O₃

Obciążenie, m ³ /kg h; c _{NO_x} , ppm					
53,4 1370≤c _{NO_x} ≤4058		106,7 2056≤c _{NO_x} ≤3007		178 1477≤c _{NO_x} ≤2532	
t [°C]	α(T) [-]	t [°C]	α(T) [-]	t [°C]	α(T) [-]
110	1	105	0,937	115	0,607
120	1	115	0,964	120	0,609
130	1	125	1	140	0,714
140	1	133	1	150	0,758
150	1	143	1	160	0,803
160	1	150	1	170	0,917
180	1	160	1	180	1
200	1	170	1	190	1
220	1	180	1		
240	1	185	1		
270	1				
300	1				
330	1				

Katalizator ten pracuje w niskiej temperaturze, przy wysokich obciążeniach gazem. Trzeba dodać, że w temperaturach powyżej 400°C zachodzi utlenianie NH₃ do NO_x. Temperaturowy zakres pracy tego katalizatora wynosi $100 \leq t \leq 400^\circ \text{C}$. Może być stosowany do oczyszczania gazów nie zawierających tlenków siarki.

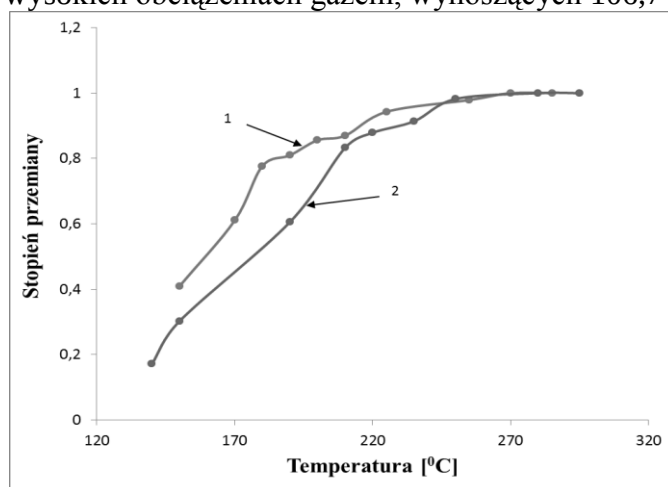
Na bazie MnO₂ otrzymano również aktywne katalizatory metodą zol-żel. Wyniki przedstawiono na przykładzie katalizatora płaszczo-rdzeniowego 5%MnO₂/TiO₂. Na rys. 5 przedstawiono uzyskane zależności stopnia przemiany NO_x od temperatury i od obciążenia.



Rys. 5. Zależność stopnia redukcji NO_x na katalizatorze MnO₂/TiO₂ od temperatury i obciążenia; 1 – 53,4 m³/(kg h); c_{NO_x} 1529-4902 ppm, 2 – 106,8 m³/(kg h); c_{NO_x} 2143-4921 ppm, 3 – 178 m³/(kg h); c_{NO_x} 1724-4336 ppm

Katalizator ten pracuje przy wysokich obciążeniach w niskiej temperaturze.

Na rys. 6 przedstawiono wyniki otrzymane na katalizatorze płaszczowo-rdzeniowym $12\%V_2O_5/TiO_2$, przy wysokich obciążeniach gazem, wynoszących 106,7 i 178 $m^3/(kg\ h)$.



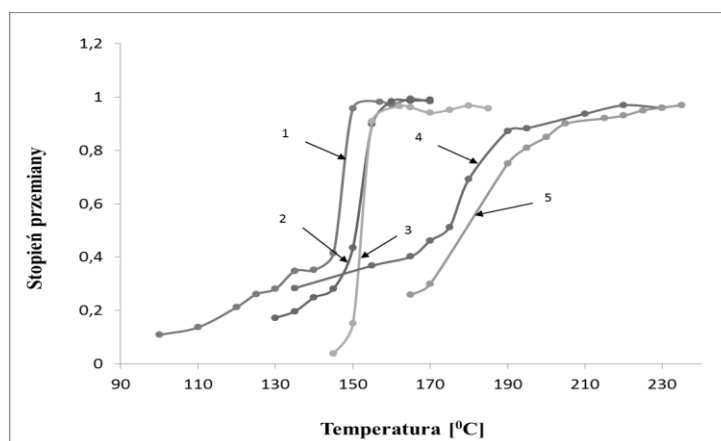
Rys. 6. SCRNO_x na katalizatorze $12\%V_2O_5/TiO_2$ w zależności od obciążenia:
1 – 106,8 $m^3/(kg\ h)$, 2 – 178 $m^3/(kg\ h)$

Katalizator ten pracuje w nieco wyższej temperaturze niż katalizatory otrzymane na bazie MnO_2 . Jest natomiast odporny na działanie tlenków siarki. Trzeba dodać, że katalizatory wanadowo-tytanowe są stosowane w instalacjach przemysłowych.

3.2.2. Spalanie LZO

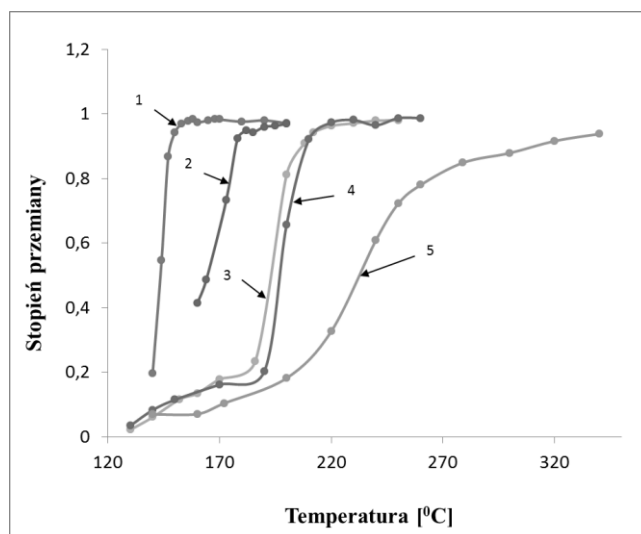
Aktywność otrzymanych katalizatorów w procesie spalania wybranych LZO wyznaczono także w przepływowym mikroreaktorze rurowym. Masa próbek katalizatora wynosiła 0,5 g, a wielkość cząstek była rzędu 0,102-0,120 mm. Przepływ gazu był równy 20 dm^3/h .

Na rys. 7 pokazano zależność stopnia przemiany acetonu (domieszka modelowa) od temperatury dla różnych katalizatorów. Podczas pomiarów stężenie acetonu na wlocie do reaktora zmieniało się w zakresie 3,48-6,9 g/m^3 .



Rys. 7. Zależność stopnia przemiany acetonu od temperatury dla różnych katalizatorów:
1 – 55%MnO₂+45%CuO, 2 – 65%MnO₂+35%CuO, 3 – 45%MnO₂+55%CuO,
4 – 60%MnO₂+40%Fe₂O₃, 5 – 65%MnO₂+35%Fe₂O₃

Na rys. 8 przedstawiono zależność stopnia przemiany α od T otrzymane podczas spalania różnych domieszek na katalizatorze 60% mas. MnO_2 +40% mas. CuO . Pomiar przeprowadzono przy przepływie gazu wynoszącym $20 \text{ dm}^3/\text{h}$. Dla porównania naniesiono zależność α od T dla procesu spalania m-ksylenu na katalizatorze platynowym Pt-p.



Rys. 8. Zależność stopnia przemiany wybranych domieszek od temperatury dla katalizatora 60% MnO_2 + 40% CuO i Pt-p; 1 – aceton ($c_0 = 0,68 \text{ g/m}^3$), 2 – octan n-butylu ($c_0 = 16,72 \text{ g/m}^3$), 3 – toluen ($c_0 = 5,2 \text{ g/m}^3$), 4 – p-ksylen ($c_0 = 8,45 \text{ g/m}^3$), 5 – m-ksylen ($c_0 = 7,96 \text{ g/m}^3$), katalizator Pt-p.

Na katalizatorze 60% MnO_2 +40% CuO związki alifatyczne spalały się w niższej temperaturze niż związki aromatyczne. Katalizator platynowy Pt-p okazał się znacznie mniej aktywny niż katalizatory tlenkowe.

4. Podsumowanie

Prezentowano wyniki badań katalizatorów procesu SCRNO_x i procesów spalania wybranych związków organicznych. Katalizatory na bazie MnO_2 w postaci kompozytów z CuO , Fe_2O_3 i TiO_2 w procesie SCRNO_x pracują przy wysokich obciążeniach w zakresie temperatur $100\text{--}400^\circ\text{C}$. Natomiast katalizatory $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ pracują w nieco wyższej temperaturze, ale są odporne na działanie związków siarki. Spalanie LZO na katalizatorach MnO_2+CuO przebiega w niskiej temperaturze. Mniej aktywne były katalizatory $\text{MnO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Katalizatory manganowo-miedziowe i manganowo-żelazowe otrzymano metodą współstrącania, natomiast katalizatory $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ i $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ metodą zol-żel. Próbkę po odsączeniu i przemyciu wysuszono, a potem kalcynowano w 400°C przez 1 h. Próbkę po kalcynacji rozdrobniono, dodano 0,5% mas. grafitu i tabletkowano.

Próbki otrzymane metodą współstrącania, po kalcynacji miały strukturę amorficzną. Natomiast w próbkach osadzonych na TiO_2 składniki po kalcynacji występowały w postaci nanokrystalicznej. Warunki kalcynacji ustalono na podstawie badań termogravimetrycznych. Strukturę fazową próbek określono metodą XRD. Aktywność katalizatorów badano stosując przepływowe mikroreaktory rurowe.

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego NCB i R Nr 14011610.

Literatura

1. Koniecznyński J.: Oczyszczanie gazów odlotowych . Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1993
2. Chen H.L., Lee H.M., Chen S. H., Chang M.B., Yu S.J., Li S.N.: Removal of Volatile Organic Compounds by Single-Stage Two-Stage Plasma Catalyst System. A Review of the Performance Environment Mechanisms, Current Status and Suitable Applications. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, Vol. 43, 2216-2227
3. Jiang B.Q., Wu Z. B.: Low temperature selective catalytic reduction of NO on $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ prepared by different methods. *J. Hazard. Mater.*, 2002, Vol.145, 488-494
4. Tang X., Hao J., Xu W., Li J.: Low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over amorphous catalyst prepared by three methods. *Catal. Commun.*, 2007, Vol. 8, 329-334
5. Qi G., Yang R.T.: Low temperature selective catalytic reduction of Fe-Mn based transition metal oxides with NH_3 over iron and manganese oxides supported on titania. *Appl. Catal.B*, 2000, Vol. 44, 217-225
6. Keshmir M., Mohseni M., Troczyński T.: Development of novel TiO_2 sol-gel derived composite and its photocatalytic activities for trichloroethylene oxidation. *Appl. Catal.B*, 2004, Vol. 53, 209-219
7. Wu Z.B., Jiang B. Q., Liu Y., Zhao W. R., Guan B. H.: Experimental study on a low temperature SCR catalyst based on $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ prepared by sol-gel method. *J. Hazard. Mater.*, 2007, Vol. 145, 119-126
8. Bukhtiyarowa M. V., Ivanowa A. S., Plyasowa L.M., Litvak G.S., Rogov V.A., Kaichew V.V.: Selective catalytic reduction of nitrogen oxide by ammonia on Mn(Fe) – substituted Sr(La) aluminates. *Applied. Catalysis A: General*, 2009, Vol. 357 (2), 193-205
9. Liu F.D., He. H., Zhang C.B.: Novel iron titanate catalyst for the selective reduction of NO with NH_3 in the medium temperature range. *Chem. Commun.*, 2008, Vol. 17 2043-2045
10. Mutin R., Popa A. F., Vioux A., Delahay G., Coq B.: Nonhydrolytic vanadate- titania xerogels . Synthesis, characterization and behavior in the selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 . *Appl. Catal., B: Environmental*, 2006, Vol.69, 49-57
11. Straszko J., Kalisiak B.: Selektowna katalityczna redukcja tlenków azotu. *Przem. Chem.*, 1988, Vol. 7, 323-326
12. Lou J.Ch., Yang H.W., Lin C.H.: Preparing Copper/Manganese Catalyst by Sol-Gel Process for Catalytic Incineration of VOCs . *Aerosol and Air Quality Research*, 2009, Vol. 239, 87-94
13. Li W.B., Chu W. B., Zhuang M., Hua J.: Catalytic Oxidation of Toluene on Mn-Containing Mixed Oxides Prepared in Reverse Micro emulsions . *Catal. Today*, 2004, Vol. 93-95, 205-209
14. Debeker D.P., Bouchmela K., Delaigle R., Eloy P., Polennis C., Bertrand P., Gaigneaux E. M., Mutin P.H: One-step non- hydrolytic sol-gel preparation of efficient V_2O_5 - TiO_2 catalysts for VOC total oxidation. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2010, Vol. 96, 38-45
15. Bertinchamps F., Treinen M., Eloy P., Dos Santos A., M., Mestdagh M. M., Gaigneaux E.M.: Understanding the activation mechanism induced by NO_x on the performances of VO_x/TiO_2 based catalysts in the total oxidation of chlorinated VOCs. *Appl. Catal.B: Environmental*, 2007, Vol. 70, 360-369

16. Barbero B.P., Costa-Almeida L., Morales M.R., Cadus M., Montes L.E.: Washcoating of metallic monoliths with a MnCu catalyst for catalytic combustion of volatile organic compounds. *Chem. Eng. J.*, 2008, Vol. 139, 430-435
17. Larson P.O., and Anderson A.: Oxides of Copper. Promoted Copper, Manganese and Copper Manganese on Al_2O_3 for the Combustions of CO, Ethyl Acetate and Ethanol. *Appl.Catal. B: Environmental*, 2000, Vol. 24, 175-192
18. Arroyo R., Cordoba G., Padilla J., Lara V.H.: Influence of manganese ions on the anatase – rutile phase transition of TiO_2 prepared by the sol-gel process. *Mat. Lett.*, 2002 Vol. 54, 397-402
19. Ivanowa T., Harizanowa A.: Characterization of TiO_2 and TiO_2 -MnO oxides prepared by sol-gel method. *Solid State Ionics*, 2001, Vol. 138, 227-232
20. Moreles M. R., Barbero B.P., Lopez T., Cadus L.E., Moreng H.: Evolution and characterization of Mn-Cu mixed oxide catalyst supported on TiO_2 and ZrO_2 for ethanol total oxidation. *Fuel*, 2009, Vol. 88, 2120-2129
21. Parus W., Paterkowski W.: Spalanie domieszki octanu etylu w powietrzu na katalizatorach tlenkowych. *Przem. Chem.*, Vol. 90 (7), 574-579
22. Sabara M., Biedunkiewicz A.: Analiza procesu syntezy Mo_2C w układach $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{42} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ –węgiel aktywny. *Inżynieria Materiałowa*, 2011, Vol. 29182, 699-703
23. Biedunkiewicz A., Gabriel U., Figiel P., Sabara M.: Investigation on NH_4VO_3 thermal decomposition in dry air. *J. Therm. Anal. Calorim.*, DOI 10.1007/s10973-011-2149-6