

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Linda Kuzmanovski, Kristijan Mrkalj

Razvoj naprednih keramičkih monolitnih katalizatora za katalitičku oksidaciju toluena

Zagreb, 2018.

Ovaj je rad izrađen na *Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu*, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, pod mentorstvom prof. dr. sc. Vesne Tomašić i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2017. / 2018.

POPIS SIMBOLA

a	površina međufaznog prijenosa tvari $\left[\frac{m^2}{m^3}\right]$
A	poprečna površina A $[m^2]$
Ar	Arrheniusova značajka $[-]$
c_{A0}	koncentracija tvari A na ulazu u reaktor $\left[\frac{mol}{m^3}\right]$
c_A	koncentracija tvari A u fluidu $\left[\frac{mol}{m^3}\right]$
c_A^s	koncentracija tvari A na površini katalizatora $\left[\frac{mol}{m^3}\right]$
d	promjer kanala $[m]$
D_{AB}	binarni koeficijent molekularne difuzije tvari A u tvari B $\left[\frac{m^2}{s}\right]$
D_f	koeficijent molekularne difuzije u fluidu $\left[\frac{m^2}{s}\right]$
E_a	energija aktivacije $\left[\frac{kJ}{mol}\right]$
k	konstanta brzine kemijske reakcije $[s^{-1}]$
k_g	koeficijent međufaznog prijenosa tvari plin-krutina $\left[\frac{m}{s}\right]$
L	duljina kanala $[m]$
m	masa $[kg]$
N	broj eksperimentalnih podataka $[-]$
Nu	Nusseltova značajka $[-]$
r_A	brzina reakcije $\left[\frac{mol}{m^3 \cdot s}\right]$
r_A^s	brzina reakcije na površini katalizatora $\left[\frac{mol}{m^3 \cdot s}\right]$
Re	Reynoldsova značajka $[-]$
Sc	Schmittova značajka $[-]$
SD	standardna devijacija $[-]$

Sh	Sherwoodova značajka [-]
T	temperatura [$^{\circ}C$]
x_A	molarni udio komponente A [%]
X_A	konverzija reaktanta A [%]
y_A^s	bezdimenzijska koncentracija tvari A na površini [-]
y_A	bezdimenzijska koncentracija tvari A [-]
y_e	eksperimentalna vrijednost bezdimenzijske koncentracije [-]
y_t	modelom dobivena vrijednost bezdimenzijske koncentracije [-]
u	linearna brzina [$\frac{m}{s}$]
w	maseni udio [%]
v_0	volumni protok [$\frac{m^3}{s}$]
V	volumen [m^3]
z	aksijalna koordinata [m]
α_f	koeficijent prijelaza topline stijenka-fluid / fluid-stijenka [$\frac{W}{m^2 \cdot ^{\circ}C}$]
λ_f	koeficijent toplinske vodljivosti fluida [$\frac{W}{m \cdot s}$]
ρ_k	gustoća katalizatora [$\frac{kg}{m^3}$]
τ^*	prostorno vrijeme [s]
τ_{max}^*	maksimalno vrijeme zadržavanja [s]

POPIS KRATICA

CFC	klorofluorougļjici
CPA	kloroplatinske kiseline
ER	Eley – Ridealov mehanizam
FC	florougļjici
GC	plinski kromatograf
GVE	granične vrijednosti emisija
HCFC	hidroklorofluorougļjici
LH	Langmuir – Hinshelwoodov mehanizam
MFC	Mjerni pretvornik masenog protoka
MvK	Mars – van Krevelenov mehanizam
NMVOC	nemetanski hlapljivi organski spojevi
PCTBF	paraklorobenzotrifluorid
PZC	točka nultog naboja
SCR	selektivna katalitička redukcija
VOC	hlapljivi organski spojevi
WHO	Svjetska zdravstvena organizacija

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. Strukturirani katalitički reaktori	3
2.2. Hlapljivi organski spojevi - definicije i klasifikacija	5
2.2.1. Izvori emisija VOC-a i utjecaj emisija na okoliš i zdravlje ljudi	7
2.2.2. Toluen.....	10
2.2.3. Pregled zakonodavstva	11
2.3. Kratak osvrt na dostupne tehnologije za smanjenje emisija VOC-a	12
2.4. Katalitička oksidacija hlapljivih organskih spojeva.....	14
2.4.1. Heterogena kataliza	15
2.4.2. Katalizatori za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva.....	16
2.4.3. Katalitička oksidacija toluena	17
2.5. Monolitni katalizatori/reaktori	20
2.5.1. Primjena monolitnih reaktora.....	22
2.5.2. Materijali za izradu monolitnih supstrata.....	26
2.5.3. Priprema sekundarnog nosača.....	28
2.5.4. Nanošenje katalitički aktivne komponente	29
2.6. Modeliranje katalitičkog reaktora	31
3. EKSPERIMENTALNI DIO	33
3.1. Cilj istraživanja i metodologija rada	33
3.2. Popis korištenih kemikalija i materijala za pripremu monolitnih katalizatora.....	33
3.2.1. Komercijalni keramički monolitni katalizator	34
3.3. Priprema monolitnog katalizatora, Mn-CuO _x /kordijerit.....	35
3.4. Provjera mehaničke stabilnosti katalitičkog sloja (Mn-CuO _x /kordijerit)	36
3.5. Provedba katalitičkih mjerenja.....	36
4. REZULTATI	39
4.1. Testiranje mehaničke stabilnosti katalitičkog sloja monolitnog katalizatora, Mn-CuO _x /kordijerit	39
4.2. Rezultati mjerenja katalitičke aktivnosti	40

5. RASPRAVA	45
5. 1. Modeliranje monolitnog reaktora i procjena parametara modela	51
5. 1. 1. Kinetički model	52
5. 1. 2. Valjanost modela i njegovo numeričko rješavanje	53
6. ZAKLJUČAK	59
7. ZAHVALE	61
8. LITERATURA	62
9. SAŽETAK	66
10. SUMMARY	67

1. UVOD

Onečišćenje zraka uslijed učestalih neželjenih emisija onečišćujućih tvari, uključujući i emisije hlapljivih organskih spojeva (engl. *volatile organic compounds*, VOC) predstavlja velik ekološki i sociološki problem današnjice jer dovodi do mnogobrojnih štetnih utjecaja na ljudsko zdravlje i standard života, narušava stanje ekosustava i uzrokuje globalne klimatske promjene.

Hlapljivi organski spojevi ubrajaju se u skupinu sporednih stakleničkih plinova. Uključuju razne kemijske spojeve koji mogu imati kratkoročne ili dugoročne utjecaje na ljudsko zdravlje. Alergijske reakcije na koži, vrtoglavice i glavobolje, iritacije očiju i dišnih puteva, poremećaji vida i pamćenja, anemija te umor samo su neki od simptoma povezanih s kratkotrajnom izloženošću ljudi navedenim spojevima. Dugotrajna izloženost ovim spojevima uzrokuje oštećenje mozga, kardiološke probleme i oštećenje živčanog, reproduktivnog i imunološkog sustava [1].

Iako postoje brojni prirodni izvori VOC-a, najveću pozornost javnosti i zakonodavstva izazivaju antropogeni izvori kojima se emitiraju visoke koncentracije spomenutih spojeva izravno u atmosferu i koji su sve učestaliji. Hlapljivi organski spojevi nakon što dospiju u atmosferu utječu na nastajanje troposferskog ozona – ključnog sastojka fotokemijskog smoga kao i na učinak staklenika te globalno zatopljenje [1]. VOC nastaju kao produkti nepotpunog sagorijevanja goriva, što uključuje i spaljivanje biomase, prisutni su u ispušnim plinovima različitih industrija te proizvodno-tehničkih postrojenja, a također su rezultat svakodnevnih aktivnosti vezanih uz upotrebu organskih spojeva, otapala, boja, lakova i sličnih proizvoda.

S obzirom na međusobnu zavisnost energije, gospodarstva i okoliša, putem potrošnje energije, cijene energije i emisije stakleničkih plinova - neophodan je razvoj i primjena naprednih tehnologija, mjera i zakonskih propisa za smanjenje neželjenih emisija u okoliš i očuvanje okoliša za buduće generacije.

Cilj ovog rada je razvoj keramičkih monolitnih katalizatora (Mn-CuO_x/kordijerit) za katalitičku oksidaciju toluena primjenom ekonomski prihvatljivih prijelaznih metala (mangan i bakar) kao katalitički aktivnih komponenata. U ovom istraživanju kao predstavnik hlapljivih organskih spojeva izabran je toluen koji se ubraja u skupinu aromatskih hlapljivih organskih spojeva. Reakcija je provedena u monolitnom reaktoru s obzirom na njegove brojne prednosti u odnosu na tradicionalne izvedbe kemijskih reaktora s nepokretnim slojem katalizatora. Glavne prednosti takve izvedbe katalitičkog reaktora su mali pad tlaka, jednostavnost izrade i

specifičnosti same izvedbe reaktora koja osigurava povoljne hidrodinamičke uvjete rada i olakšano uvećanje procesa i prenošenje na veće mjerilo. Rad obuhvaća razvoj monolitnog katalizatora, što uključuje pripremu miješanih metalnih oksida i razvoj metode za nanošenje takvog katalitičkog sloja na inertni keramički monolitni nosač. Testiranje katalitičkih značajki tako pripremljenog monolitnog katalizatora provedeno je pri različitim temperaturama i prostornim vremenima, uz konstantnu početnu koncentraciju reaktanta (toluena) i konstantan omjer reaktanta i oksidansa. S ciljem ispitivanja učinkovitosti tako pripremljenog monolitnog katalizatora provedena je usporedba s komercijalno dostupnim katalizatorom koji u svom sastavu sadrži plemenite metale kao katalitički aktivnu komponentu.

2. OPĆI DIO

2.1. Strukturirani katalitički reaktori

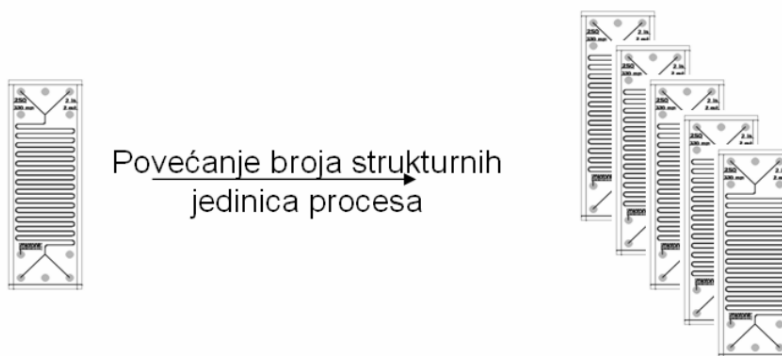
Tradicionalne izvedbe katalitičkih reaktora s nepokretnim slojem katalizatora u realnim sustavima pokazuju brojne nedostatke, kao što su neujednačena raspodjela reaktanata po poprečnom presjeku katalitičkog sloja u reaktoru, velik pad tlaka kroz katalitički sloj i dr.. Karakteristične dimenzije zrna katalizatora smještenih u katalitičkom sloju mogu imati dvojak učinak na učinkovitost tradicionalnih izvedbi katalitičkih reaktora. S jedne strane, zrna katalizatora trebaju biti dovoljno mala da bi se osigurala dovoljno velika specifična površina katalizatora neophodna za uspješno provođenje katalitičkog procesa. S druge strane, sa smanjenjem veličine zrna katalizatora raste specifična površina katalizatora, međutim istovremeno raste i pad tlaka kroz katalitički sloj, što se negativno odražava na ekonomičnost katalitičkog procesa (zbog troškova kompresora, pumpi i sl.). Nadalje, problemi koji proizlaze iz načina smještaja zrna katalizatora u katalitičkom sloju (tzv. načina pakiranja) izravno utječu na hidrodinamiku i način strujanja i otežavaju matematičko opisivanje takvih katalitičkih sustava, kao i njihovo uvećanje. Strukturirani reaktori pokazali su se kao rješenje navedenih problema i opcija koja omogućava otklanjanje nedostataka tradicionalnih izvedbi kemijskih reaktora. S obzirom na osnovne značajke i područje primjene strukturirani reaktori obuhvaćaju monolitne, membranske i mikroreaktore, iako su moguće i druge podjele.

Monolitni reaktori mogu se predočiti kao jednodijelne, pravilne i nepromjenljive strukture koje sadrže velik broj uskih paralelnih kanala. Kanali mogu biti različitih geometrijskih oblika, primjerice kružnog, kvadratnog ili trokutastog i različitih dimenzija. Katalitički aktivne komponente obično se ravnomjerno nanose na osnovnu poroznu keramičku monolitnu strukturu ili se nanose na dodatni sekundarni nosač katalitički aktivne komponente koji je prethodno nanesen na inertne stijenke osnovne monolitne strukture (s ciljem poboljšanja adhezije tako pripremljenog katalitičkog sloja). Osnovni materijali za izradu osnovnih monolitnih struktura obuhvaćaju keramičke materijale te metale i legure metala. U nekim slučajevima primjenjuju se tzv. integrirani monolitni katalizatori koji se u potpunosti sastoje od katalitički aktivne komponente, a dobivaju se složenim postupcima ekstruzije. Općenito govoreći, naziv *monolit* proizlazi iz grčkih riječi *mono* i *lithos*, što znači jedan i kamen te ukazuje da su izrađeni iz jednog komada. U kasnijim poglavljima ovog rada detaljnije će biti objašnjene monolitne izvedbe katalizatora/reaktora.

Membranski reaktori odnose se na izvedbe katalitičkih reaktora koji također omogućavaju prijenos tvari između susjednih paralelnih kanala, pri čemu su stijenke tih kanala/membrana porozne. U takvim sustavima katalitički aktivna komponenta nanosi se na stijenke membrana ili se nalazi unutar samih stijenki. S obzirom da se radijalni prijenos tvari ostvaruje difuzijom kroz propusne stijenke membrane, ukupan tok tvari kroz kanale membranskog reaktora relativno je malen. Specifičnost membranskog reaktora nalazi se u kombiniranju kemijske reakcije i separacijskog procesa (difuzija tvari kroz membranu zavisna je o veličini molekula koje difundiraju te karakterističnom sastavu i poroznosti membrane). Kod brojnih reverzibilnih reakcija često se ne mogu postići visoke konverzije, zbog termodinamičkih ograničenja. Međutim, kontinuiranim uklanjanjem barem jednog od produkata reakcije, reakcija se pomiče u desno, odnosno u smjeru nastajanja željenih produkata, što omogućava postizanje znatno većih konverzija. Primjerice, u današnje vrijeme vodik se uglavnom proizvodi toplinskim postupcima, putem parnog reformiranja ugljikovodika, kao što su metan ili laki benzin. U industrijskoj primjeni, najjeftinija i najpopularnija sirovina za proizvodnju vodika je prirodni plin iz kojeg se vodik proizvodi parnim reformiranjem, a sam proces se obično provodi u velikim reaktorima s nepokretnim slojem katalizatora. Glavni nedostaci takvih konvencionalnih reaktora su ravnotežna ograničenja, a proizvedeni vodik obično sadrži određenu koncentraciju CO₂ i drugih sporednih produkata. Međutim, primjenom membranskih reaktora sa specifičnim selektivnim membranama za vodik omogućuje se postizanje očekivane ravnotežne konverzije i istovremeno pročišćavanje vodika kao rezultat selektivne separacije putem membrane koja je sastavni dio reaktorskog sustava. S obzirom da je vodik vrlo mala molekula, njegovo izdvajanje iz plinske smjese zasniva se na mehanizmu kompetitivne difuzije. Kao materijali za izradu membrana za primjenu u membranskim reaktorima koriste se zeoliti, silicijev dioksid, grafen i dr. [2].

Mikroreaktori omogućavaju značajno smanjenje osnovne veličine reaktora, uz istovremenu mogućnost postizanja željenih konverzija u odsutnosti uobičajenih difuzijskih ograničenja. Glavna značajka mikroreaktora je velik omjer specifične površine i ukupnog volumena reaktora (u rasponu od 20000 - 50000 m²/m³) u odnosu na tradicionalne izvedbe kemijskih reaktora [3]. To omogućuje vrlo dobar prijenos topline i olakšava izoterman rad. Stoga se često koriste za provedbu brzih egzotermnih ili endotermnih katalitičkih reakcija, a dodatna njihova prednost nalazi se u činjenici da vrlo mali promjeri kanala mikroreaktora osiguravaju vrlo kratak radijalni difuzijski put. Reynoldsova značajka karakteristična za strujanje u mikro-kanalima kreće se u rasponu od 10 – 500, što podrazumijeva laminarno strujanje [3]. S obzirom da se u različitim

segmentima kemijske industrije, uključujući i farmaceutsku industriju, sve više razmatra prelazak sa šaržnih na kontinuirane procese (tzv. *flow chemistry*), u novije vrijeme raste broj istraživanja vezanih uz primjenu mikroreaktora, što je dodatno potaknuo razvoj tehnologija 3D tiskanja koje omogućavaju brzu izradu prototipova mikroreaktora. Iako se u jednom mikroreaktoru mogu sintetizirati kemikalije u jako malim koncentracijama, uvećanje je vrlo jednostavno u takvim sustavima i svodi se na jednostavno umnožavanje pojedinačnih modularnih jedinica (slika 1) [4]. Nedostaci vezani uz primjenu mikroreaktora odnose se na probleme u radu s pumpama koji mogu dovesti do nastajanja nepovoljnog pulsirajućeg toka fluida unutar kanala mikroreaktora. Dodatni problem predstavlja korozija, jer je potrebno osigurati velik omjer površine i volumen, pa smanjenje debljine stijenke od nekoliko μm (koje može proći nezapaženo u uobičajenim tradicionalnim reaktorima) može imati značajan utjecaj na učinkovitost katalitičkog sustava.



Slika 1. Shematski prikaz uvećanja procesa prilikom primjene mikroreaktora [4]

2. 2. Hlapljivi organski spojevi - definicije i klasifikacija

Hlapljivi organski spojevi (engl. *volatile organic compounds*, VOC) prema općenitoj definiciji obuhvaćaju veliku skupinu organskih spojeva koji zbog svoje strukture lako isparavaju već pri normalnim atmosferskim uvjetima. U literaturi se spominje nekolicina definicija VOC-a, koje pobliže određuju značajke ove grupe spojeva. Primjerice Američka Agencija za zaštitu okoliša definira VOC kao sve spojeve s ugljikom (isključujući ugljikov monoksid, ugljikov dioksid, ugljičnu kiselinu, metalne karbide i karbonate te amonijev karbonat) koji sudjeluju u atmosferskim fotokemijskim reakcijama [1]. Nadalje, Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) pod hlapljivim organskim spojevima podrazumijeva svaki organski spoj čija se temperatura vrelišta nalazi u intervalu od (50 °C – 80 °C) do (240 °C – 260 °C) uz tlak zasićenja veći od 100 kPa pri temperaturi od 25 °C [5]. Prema Direktivi Europske unije (Direktiva

2004/42/EZ) o ograničavanju emisija hlapljivih organskih spojeva nastalih upotrebom organskih otapala u nekim bojama i lakovima te proizvodima za doradu automobila, pojam hlapljivi organski spoj odnosi se na svaki organski spoj čija je početna točka vrelišta niža ili jednaka 250 °C, izmjerena pri standardnom tlaku od 101,3 kPa [6].

Također, postoji i definicija prema Direktivi o nacionalnim gornjim granicama emisije za određene onečišćujuće tvari (Direktiva 2001/81/EZ). Prema spomenutoj direktivi hlapljivi organski spojevi su svi organski spojevi koji proizlaze iz ljudskih aktivnosti, osim metana, koji mogu sudjelovati u nastajanju fotokemijskih oksidanata reakcijom s dušikovim oksidima, pri čemu se spomenute reakcije provode pod djelovanjem sunčeve svjetlosti [7]. Prema tome, u klasifikaciju VOC-a obično se ne ubrajaju metan, etan, aceton, kloroform, klormetan, paraklorobenzotrifluorid (PCTBF), klorofluorogljici (CFC), fluorogljici (FC) i hidroklorofluorogljici (HCFC). U literaturi se često susreće i pojam nemetanski hlapljivi organski spojevi (NMVOC) [8].

Općenito govoreći, ukoliko je spoj relativno hlapljiv, odnosno ako mu je točka vrelišta niska, lako će se emitirati u atmosferu. Zbog toga se prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO) hlapljivi organski spojevi mogu podijeliti i s obzirom na temperaturu vrelišta na sljedeći način: vrlo hlapljive organske spojeve, hlapljive organske spojeve i slabo hlapljive organske spojeve (tablica 1.) [9].

Tablica 1. Klasifikacija hlapljivih organskih spojeva s obzirom na temperaturu vrelišta [9]

Kategorija VOC-a	Raspon temperature vrelišta [°C]	Karakteristični spojevi
Jako hlapljivi organski spojevi	< 0 do 50 - 100	Propan, butan, metilklorid
Hlapljivi organski spojevi	50 – 100 do 240 - 260	Formaldehid, toluen, aceton, etanol, heksanal, 2-propanol
Slabo hlapljivi organski spojevi	240 – 260 do 380 - 400	Pesticidi (DDT, plastifikatori), usporivači gorenja (PBB)

Vrlo hlapljivi organski spojevi se u standardnim uvjetima mogu pronaći samo u plinovitom stanju te su iz tog razloga najčešće prisutni u atmosferi, a vrlo rijetko na odgovarajućim radnim površinama. Slabo hlapljivi organski spojevi treće kategorije su, za razliku od spomenutih vrlo hlapljivih organskih spojeva, najčešće prisutni na raznim površinama, krutinama ili u kapljevinama, a manje su zastupljeni u atmosferi. Potrebno je naglasiti da se najviše hlapljivih organskih spojeva ubraja u drugu kategoriju.

2. 2. 1. Izvori emisija VOC-a i utjecaj emisija na okoliš i zdravlje ljudi

Hlapljivi organski spojevi emitiraju se u atmosferu iz biogenih i antropogenih izvora kao rezultat brojnih ljudskih djelatnosti, a mogu nastati i *in situ* u atmosferi kao rezultat kemijskih pretvorbi i reakcija s drugim onečišćujućim tvarima prisutnim u atmosferi.

Velike koncentracije spomenutih spojeva emitiraju se iz prirodnih izvora, kao što su morske i slatke vode, tla i sedimenti, mikrobiološka razgradnja organskog materijala, a najznačajniji izvor emisije je vegetacija, osobito šume. Na svjetskoj razini dominiraju emisije VOC-a iz biogenih izvora (uglavnom iz vegetacije) s procjenama ukupnih emisija od 1150 Tg(C) godišnje, dok u urbanim područjima dominiraju emisije VOC-a iz antropogenih izvora [10].

Od biogenih VOC-a u atmosferu se najčešće emitiraju izopreni i terpeni te oksidirani oblici hlapljivih organskih spojeva [11]. Naime, dio ugljika kojeg biljke asimiliraju u obliku ugljičnog dioksida tijekom procesa fotosinteze, izlazi u atmosferu u reduciranim oblicima, kao što su već spomenuti izopreni i terpeni. Međutim, vrsta spoja koji će se emitirati iz određene biljke ovisit će o dobi i stanju vegetacije, temperaturi okoline, vlazi i dostupnoj svjetlosti [12].

Svrha i procesi nastajanja VOC-a u biljkama trenutno su još uvijek u fazi istraživanja, međutim postoje dokazi da su emisije specifičnih organskih spojeva u zrak dio obrambenog mehanizma biljaka u svrhu zaštite od patogenih mikroorganizama, parazita ili biljojeda. S druge strane, nastajanje izoprena unutar lišća biljaka služi za sprječavanje oštećenja od svjetlosti ili topline [11]. Nažalost, dok prirodni svijet koristi zrak kao komunikacijski medij, čovjek ga koristi kao spremnik za otpadne tokove.

Približno 235 milijuna tona hlapljivih organskih spojeva godišnje ispusti se u atmosferu iz antropogenih izvora, upravo zbog svakodnevne primjene i proizvodnje tisuća različitih vrsta VOC-a. Emisije VOC-a iz antropogenih izvora vezane su uz dosadašnju uporabu fosilnih goriva za transport, proizvodnju robe široke potrošnje te razne industrijske procese korištene u proteklim stoljećima, kao i uz spaljivanje biomase [12, 13]. U SAD-u oko 40% emisija VOC-a povezano je s prometom, dok preostalih 60% dolazi iz stacionarnih izvora. Stacionarni izvori

moгу biti u zatvorenim ili otvorenim prostorima, a čine ih industrijski procesi proizvodnje, emisije otapala te izgaranje goriva. Primjeri industrijskih procesa proizvodnje koji emitiraju hlapljive organske spojeve su: kemijska postrojenja, rafinerije nafte, farmaceutska postrojenja, automobilska i zrakoplovna industrija, prehrambena industrija, tekstilna industrija, tiskare, postrojenja za proizvodnju elektroničkih dijelova. U svim navedenim proizvodnim procesima organske tvari prisutne su u obliku naftnih derivata, kemikalija, otapala, pigmenata, boja, premaza i adheziva. Obično se te tvari ispuštaju u vrlo malim koncentracijama s mjesta proizvodnje u atmosferu u obliku plinovitog efluenta [1].

U kućanstvu se također koriste proizvodi koji mogu biti izvor VOC-a tijekom korištenja, a do određene razine i tijekom skladištenja te na taj način onečišćuju zrak u zatvorenim prostorima. To su proizvodi poput boja, premaza, lakova, otapala, sredstva za čišćenje i dezinfekciju, aerosola, kozmetičkih proizvoda, odmašćivala, pesticida, ali i građevinskog materijala, namještaja, fotokopirnih uređaja, pisača, korektura i adheziva. Dokazano je i da su koncentracije VOC u zatvorenom prostoru do 10 puta veće u odnosu na otvoreni prostor [13].

Hlapljivi organski spojevi opasni su za ljude, floru i faunu. Dokazano je da uzrokuju niz negativnih učinaka na zdravlje. Alergijske reakcije na koži, vrtoglavice i glavobolje, iritacije očiju i dišnih puteva, kašalj, poremećaji vida, poremećaji pamćenja, anemija i umor samo su neki od simptoma povezanih s kratkotrajnom izloženošću navedenim spojevima. Dugotrajna izloženost ovim spojevima uzrokuje oštećenje mozga, kardiološke probleme i oštećenja živčanog, reproduktivnog i imunološkog sustava [1]. Primjerice, formaldehid i acetaldehid emitiraju se iz građevinskih materijala i glavni su onečišćivači u zatvorenom prostoru [14]. Određenim spojevima poput aldehida, aromatskih spojeva, policikličkih aromatskih ugljikovodika, alkohola i ketona, koji pripadaju skupini VOC-a, pripisuju se kancerogena i toksična svojstva, a mnogi VOC-i se intenzivno istražuju u tom kontekstu. Od aromatskih VOC spojeva najčešće se emitiraju benzen, toluen i etilbenzen koji se klasificiraju kao kancerogeni i toksični spojevi [15]. Izloženost niskoj koncentraciji ovih spojeva izaziva zbuđenost, umor, mučninu, gubitak apetita i pamćenja, dok kod izloženosti visokoj koncentraciji slijedi nesvijest, vrtoglavica, pa čak i smrt. Nadalje, izloženost 2%-tnom benzenu u zraku veća od 5-10 minuta je kobna, stoga njegova maksimalno dopuštena koncentracija iznosi $16,25 \text{ g/m}^3$ [16].

Naftalen, piren i fenantren, koji se ubrajaju u skupinu policikličkih aromatskih spojeva, također se identificiraju kao kancerogeni hlapljivi organski spojevi [17].

Dolaskom u atmosferu, hlapljivi organski spojevi iz biogenih i antropogenih izvora podliježu brojnim fizikalnim i kemijskim procesima koji dovode do njihovog uklanjanja iz atmosfere ili

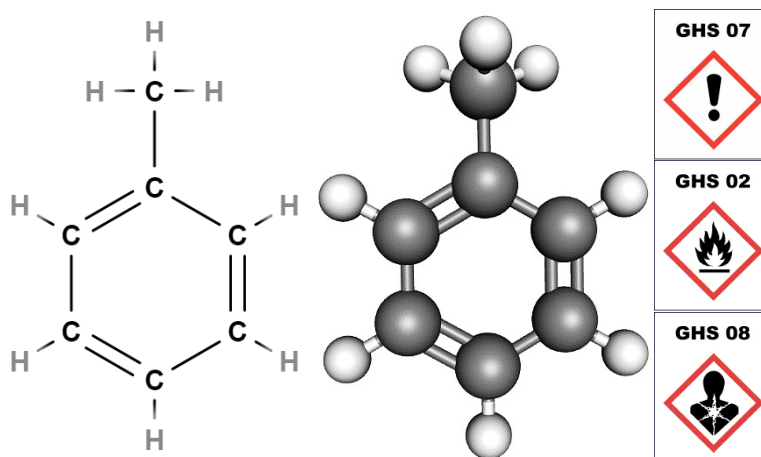
pak podliježu reakcijama kemijskih pretvorbi i prelaze u spojeve još opasnije za ljude i okoliš [18].

Prizemni ili troposferski ozon, ključni je sastojak gradskog smoga, a nastaje kemijskom reakcijom između dušikovih oksida (NO_x) i hlapljivih organskih spojeva u prisutnosti sunčeve svjetlosti. Svakodnevno izlaganje ozonu uzrokuje razne zdravstvene probleme, a negativan utjecaj na okoliš očituje se u tome što je snažno oksidacijsko sredstvo te dovodi do oštećenja materijalnih, kulturnih i povijesnih dobara razgradnjom zaštitnih prevlaka, a utječe i na rast stabala te poljoprivrednu proizvodnju [1].

Treba posebno naglasiti da VOC pripadaju spojevima koji dovode do ozbiljnih problema u okolišu, poput učinka staklenika, kiselih kiša, sudjeluju u razgradnji stratosferskog ozona te u konačnici pridonose nastanku ozonske rupe iznad Antarktika [1]. Osim toga, posljedica interakcije između VOC-a i atmosfere uključuje i nastajanje aerosola (lebdećih čestica) iz skupine PM_{10} koje također imaju negativan utjecaj na ljudsko zdravlje i okoliš u cjelini. Međutim, ohrabruje činjenica da većina VOC-a ima vrlo kratak vijek zadržavanja u atmosferi te da se lako razgrađuju putem složenih reakcija u atmosferi [11].

2. 2. 2. Toluen

Toluen se pri sobnim uvjetima pojavljuje kao bistra, bezbojna, hlapljiva i zapaljiva tekućina s karakterističnim mirisom, dobro je otapalo, međutim slabo je topljiv u vodi. Njegova kemijska formula je $C_6H_5CH_3$, a pripada skupini aromatskih ugljikovodika. Molekulska masa toluena iznosi 92,15 g/mol, točka vrelišta 111 °C, a tlak para pri 25 °C iznosi 3786,35 Pa. Na slici 2. prikazane su molekulske strukture toluena te piktogrami kojima se označava njegova opasnost.



Slika 2. 2D i 3D struktura toluena te odgovarajući piktogrami opasnosti

Toluen se prirodno nalazi u sirovoj nafti te se, shodno tome, može naći i u njenim derivatima. Karakteristična upotreba toluena podrazumijeva njegov dodatak benzinskom gorivu s ciljem poboljšanja vrijednosti oktanskog broja. Toluen se također koristi za proizvodnju benzena te kao otapalo u bojama, premazima, sintetičkim mirisima, adhezivima, tintama i sredstvima za čišćenje. Koristi se i za proizvodnju najlona, plastičnih boca i poliuretana, farmaceutskih proizvoda, boja, kozmetičkih proizvoda, te za sintezu organskih kemikalija [19].

Toluen dospijeva u zrak, vodu i tlo, upravo iz mjesta gdje se proizvodi ili koristi. Izlijevanjem raznih otapala i naftnih derivata u površinske i podzemne vode dolazi do onečišćenja. Nadalje, dospijeva u tlo i vodu odlaganjem proizvoda koji sadrže toluen na odlagališta otpada. Najviše koncentracije toluena emitiraju se u zrak, a povezuju se s blizinom prometnica. Također, visoke koncentracije toluena obično se javljaju u zatvorenim prostorima zbog upotrebe uobičajenih kućanskih proizvoda (boje, razrjeđivači, adhezivi, lakovi za nokte i sl.) i duhanskih proizvoda. Izlaganje toluenu javlja se i na radnom mjestu, osobito u zanimanjima koja uključuju tiskanje ili slikanje, gdje se toluen koristi kao otapalo. Toluen se emitira i iz automobila, a može se emitirati i tijekom proizvodnje, korištenja ili odlaganja proizvoda. Razine toluena mjerene u ruralnom, urbanom i zatvorenom prostoru u prosjeku iznose 1,3, 10,8 i 31,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [19].

Zadržavanje toluena ovisi o meteorološkim uvjetima i o atmosferskoj reaktivnosti. Tijekom zime vrijeme zadržavanja toluena u atmosferi može biti nekoliko tjedana ili mjeseci, međutim tijekom ljeta toluen u atmosferi zaostaje i nekoliko dana. Kako su vrlo male vjerojatnosti izloženosti njegovim emisijama iz vode i tla, njegovo štetno djelovanje na ljudsko zdravlje očituje se udisanjem onečišćenog zraka [20]. Toluen kod ljudi i životinja utječe na središnji živčani sustav, a simptomi koji se javljaju nakon izloženosti uključuju umor, pospanost, glavobolju i mučninu. Kronično izlaganje ovoj toksičnoj supstanci dovodi do ozbiljnih iritacija gornjih dišnih puteva i očiju, gubitka sluha, drhtavici i neuroloških problema, a također je uočeno kako može doći do poremećaja u razvoju djeteta kod trudnica koje su izložene visokim koncentracijama toluena [19].

2. 2. 3. Pregled zakonodavstva

Ispuštanjem visokih koncentracija onečišćujućih tvari u atmosferu ostvaruje se sve veći pritisak na okoliš, stoga se nameće nužnost primjene strogih zakonskih propisa vezanih uz emisije hlapljivih organskih spojeva u industrijskim sektorima. Zakonom, uredbama i pravilnicima propisuju se tzv. granične vrijednosti emisija (GVE), odnosno razina onečišćenosti koju treba postići u zadanom razdoblju, ispod koje, na temelju znanstvenih spoznaja, ne postoji ili je najmanji mogući rizik od štetnih učinaka na ljudsko zdravlje i/ili okoliš u cjelini i jednom kada je postignuta ne smije se prekoračiti [21].

U Europi postoje dvije direktive kojima se propisuju granične vrijednosti emisija (GVE) hlapljivih organskih spojeva:

1. Direktiva o emisiji otapala (SED) 1999/13/EC koja je u punoj primjeni od 2007. godine. Direktiva utvrđuje granične vrijednosti emisija VOC za 20 različitih kategorija postrojenja koja koriste otapala u proizvodnom procesu ili ih proizvode. Određivanje ovih graničnih vrijednosti ovisit će, između ostalog, i o kapacitetu postrojenja.
2. Direktiva o proizvodima (PD ili DECO) 2004/42/EC, koja uvodi nove granične vrijednosti za hlapljive organske spojeve u 2010. godini, koje se odnose na određene proizvode i materijale poput boja i lakova koji se primjenjuju na građevinskim objektima u dekorativnu, funkcionalnu i zaštitnu svrhu [22].

U Republici Hrvatskoj se *Uredbom o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora* propisuju praćenje i vrednovanje emisija te registarski upis podataka o nepokretnim izvorima u kojima se koriste organska otapala ili proizvodi koji sadrže hlapive organske spojeve. Nadalje, propisan je i način smanjivanja emisija onečišćujućih tvari u zrak te

način i rok dostave izvješća o emisijama Hrvatskoj agenciji za okoliš i prirodu, kako bi se prikazale ukupne godišnje količine korištenih organskih otapala, ukupne godišnje emisije hlapivih organskih spojeva i broj prekoračenja GVE [23].

Uvedene su i uredbe koje se detaljnije bave problematikom regulacije hlapljivih organskih spojeva u sektorima industrije u kojima je potrebno strože kontroliranje GVE. Tako se primjerice *Uredbom o graničnim vrijednostima sadržaja hlapivih organskih spojeva u određenim bojama i lakovima koji se koriste u graditeljstvu i proizvodima za završnu obradu vozila*, nastoji ograničiti ukupni sadržaj hlapivih organskih spojeva u određenim bojama i lakovima koji se smiju stavljati na tržište, kako bi se spriječilo i smanjilo onečišćenje zraka uslijed njihovih emisija [24].

Postoje i tehnički standardi zaštite okoliša kojima se osigurava smanjivanje onečišćenja zraka od emisija hlapivih organskih spojeva koji nastaju tijekom punjenja motornih vozila benzinom na benzinskim postajama. Ovom uredbom propisuju se uvjeti koji zahtijevaju opremanje benzinskih postaja sustavom za rekuperaciju benzinskih para [25].

Uveden je i *Program postupnog smanjivanja emisija za određene onečišćene tvari u Republici Hrvatskoj za razdoblje do kraja 2010. godine, s projekcijama emisija za razdoblje od 2010. do 2020. godine*. Osnovni cilj Programa je dugoročno smanjiti emisije SO₂, NO₂, hlapljivih organskih spojeva i NH₃ kako bi se trajno poboljšala kakvoća zraka na području Republike Hrvatske, a posebice na područjima gdje je kakvoća zraka druge kategorije. Spomenute četiri onečišćujuće tvari primarno su odgovorne za učinak zakiseljavanja, eutrofikacije i učinak prizemnog ozona [26].

2. 3. Kratak osvrt na dostupne tehnologije za smanjenje emisija VOC-a

Postupci za smanjenje emisija VOC mogu se svrstati u dvije skupine:

1. **Primarni ili preventivni postupci** koji se odnose na optimiranje procesa, dizajniranje procesne opreme, promjenu sirovine i slične procesno-preventivne postupke.
2. **Sekundarni ili naknadni postupci** koji se odnose na naknadu obradu ispušnih plinova ili otpadnih procesnih tokova (engl. *end-of-pipe*). Smanjenje emisija VOC spojeva uglavnom se provodi različitim postupcima oksidacije, kao što su toplinska i katalitička oksidacija te biološka razgradnja.

U tehnološkom procesu biofiltracije, struja plina onečišćenog hlapljivim organskim spojevima prolazi kroz sloj biomase (treset, kompost i sl.) ili neki inertni materijal (glina, aktivni ugljen

ili poliuretan) gdje se biološki oksidira prirodno prisutnim mikroorganizmima. Biološko skrubiranje sprega je ispiranja plina, tj. apsorpcije i biološke razgradnje; naime, u vodi za ispiranje suspendirana je populacija mikroorganizama prikladnih za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva. Biološki prokapni sloj radi na sličnom principu kao i biološko skrubiranje, međutim ovdje je populacija mikroorganizama nanosena na punila prokapsnog sloja. Ovdje treba voditi računa o tome da površina punila osigurava dobru adheziju, tj. dobro prijanjanje biofilma. Hlapljivi organski spojevi sadržani u struji plina uvode se u prokapni reaktor zajedno s kisikom, odnosno zrakom te apsorbiraju u vodi, a zatim prenose do biofilma na kojemu se odvija proces biološke razgradnje [27].

Kao jedna od metoda za smanjenje emisija VOC-a navodi se i postupak ionizacije, gdje se ulazna struja plina uvodi u reaktor i podvrgava snažnom električnom polju između elektroda na koje je narinut napon od oko 20-30 kV. Električni izboj uzrokuje nastanak iona, slobodnih elektrona, radikala dušika, kisika i hidroksida koji su vrlo reaktivni te razgrađuju organske spojeve prisutne u plinu. U procesu fotokatalitičke razgradnje, ulazna struja plina uvodi se u reakcijski prostor i obasjava UV zračenjem (100-280 nm) koje uzrokuje razgradnju nepoželjnih spojeva. Razgradnja se može provoditi mehanizmom izravne fotolize, gdje se spojevi poput VOC-a izravno razgrađuju djelovanjem zračenja ili mehanizmom oksidacije, gdje reaktivni kisikovi radikali oksidiraju štetne spojeve ukoliko se dotični nisu razgradili već u fazi fotolize [27].

Toplinski oksidacijski sustavi sagorijevaju VOC-e na temperaturama od oko 700-1000 °C. Stvarna radna temperatura funkcija je sastava VOC-a i njegove koncentracije u ulaznoj struji te željene učinkovitosti uklanjanja. Spojevi koji teško sagorijevaju poput postojanih organskih spojeva ili su prisutni pri niskim koncentracijama, zahtijevaju više temperature i veće vrijeme zadržavanja da bi se osiguralo postizanje željene konverzije. Osim toga, radne temperature od oko 1000 °C vode nastanku dušikovih oksida uslijed kemijskih reakcija između atmosferskog kisika i dušika (tzv. termički NO_x). Da bi se izbjegao rad pri visokim temperaturama, razvijeni su katalitički oksidacijski sustavi u kojima se VOC spojevi oksidiraju pri znatno nižim radnim temperaturama, uobičajeno 370-500 °C, što omogućuje prisutnost katalizatora putem smanjenja energije aktivacije. U nastavku teksta bit će detaljno opisana katalitička oksidacija, koja je tema ovog istraživanja.

2. 4. Katalitička oksidacija hlapljivih organskih spojeva

Kako je ranije navedeno, hlapljivi organski spojevi razgrađuju se procesima oksidacije. Kad govorimo o kemijskoj oksidaciji, dva su osnovna tipa procesa koji se primjenjuju za razgradnju VOC-a: a) katalitička oksidacija i b) visoko-temperaturna oksidacija.

Da bi došlo do potpune razgradnje hlapljivih organskih spojeva do ugljičnog dioksida i vode, potrebno je savladati energiju aktivacije, za što je potrebna određena količina topline. Iz tog razloga, struja plinova koja sadrži molekule VOC-a mora se nalaziti na dovoljno visokoj temperaturi. Međutim, tako visoke temperature nisu ekonomične, jer rezultiraju visokim pogonskim i energetske troškovima vezanim uz primjenu pomoćnih goriva. Nadalje, ako temperatura provedbe reakcije nije dovoljno visoka, brzina reakcije neće uz određeno vrijeme zadržavanja biti dovoljno velika da bi se osigurala potpuna oksidacija, što znači da može doći do nastajanja toksičnih sporednih produkata izgaranja, poput nesagorjelih ugljikovodika, ugljikovog monoksida, dioksina i sl..

Pri katalitičkoj oksidaciji, u reaktoru je prisutan sloj katalizatora na kojem dolazi do reakcije putem adsorpcije reaktanata na katalitički aktivne centre te njihove naknadne reakcije s kisikom iz zraka. Zbog prisutnosti katalizatora energijska barijera (energija aktivacije reakcije) niža je nego kod toplinske (ili visoko-temperaturne) oksidacije, što znatno snižava reakcijsku temperaturu i povećava ekonomičnost, odnosno smanjuje pogonske troškove. Proces rezultira nižim emisijama ugljikovog monoksida i nesagorjelih ugljikovodika, a zbog niže temperature, niže su i emisije dušikovih oksida (NO_x). Obično se primjenjuje u slučajevima kad su koncentracije VOC-a u otpadnim procesnim plinovima relativno niske (oko 10 ppmv). U slučaju da otpadni plinovi sadrže visoke koncentracije VOC-a, kao prethodni stupanj obrade može se koristiti visoko-temperaturna oksidacija. Međutim i katalitička oksidacija ima svoja ograničenja, a ona se uglavnom odnose na cijenu i vijek trajanja katalizatora.

Tijekom oksidacije može doći do gubitka aktivnosti katalizatora, odnosno do njegove deaktivacije. Tri glavna procesa koji mogu uzrokovati katalitičku deaktivaciju su: trovanje katalizatora, toplinska deaktivacija i sinteriranje.

Ako aktivno mjesto katalizatora reagira s drugom kemikalijom i ako je nastala kemijska veza dovoljno jaka, može doći do tzv. trovanja katalitički aktivnih centara. U dimnim plinovima postoje spojevi poput fosfora, sumpora, žive i olova koji se smatraju katalitičkim otrovima. Fosfor ili sumpor oksidacijom stvaraju okside i pokrivaju aktivna mjesta (tj. metalne centre) smanjujući na taj način dostupnu površinu i aktivnost katalizatora. U slučaju kada dolazi do

fizičkog blokiranja aktivnih mjesta ili pora katalizatora uslijed prisutnosti nečistoća, dolazi do tzv. prljanja katalizatora. Najčešća nečistoća koja uzrokuje prljanje je koks i u dimnim plinovima uglavnom nastaje aromatizacijom i polikondenzacijom ugljikovodika [28].

Katalizatori se često koriste pri jako visokim temperaturama. Visoke temperature mogu izazvati reakciju u krutom stanju između katalitički aktivne komponente i nosača, pri čemu može nastati spoj niže katalitičke aktivnosti.

Pri visokim temperaturama može doći i do sinteriranja. Sinteriranje je okrupnjavanje sitnozrnatog materijala zagrijavanjem do temperatura pri kojima dolazi do površinskoga taljenja. Važan je uzrok gubitka aktivnosti, jer se promjenom strukture površine smanjuje i specifična površina katalizatora. U poroznim katalitičkim materijalima pore se mogu zatvoriti uslijed sinteriranja, što rezultira gubitkom specifične površine katalizatora i smanjenjem njegove aktivnosti.

2. 4. 1. Heterogena kataliza

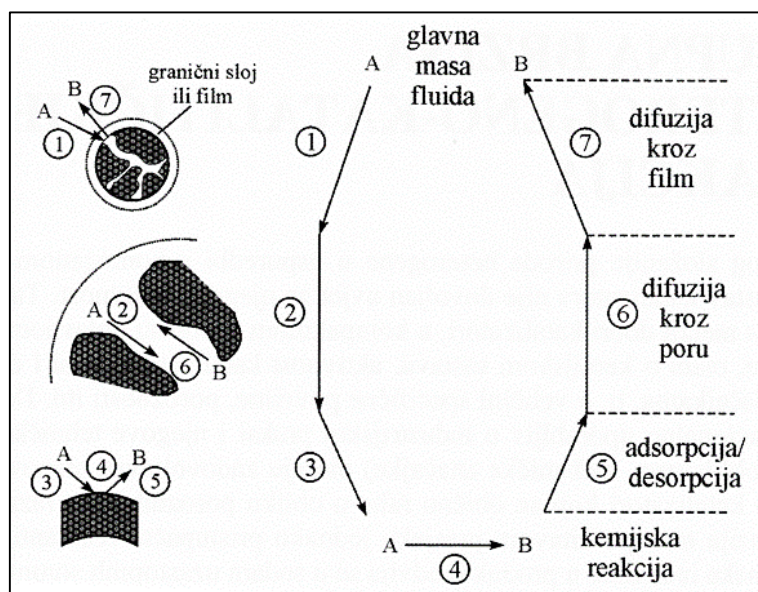
Osim same kemijske reakcije, u heterogenoj katalizi istovremeno se provode i fizički procesi prijenosa tvari i topline. Svaki od tih procesa može biti limitirajući (najsporiji) i kao takav određivati ukupnu brzinu kemijske reakcije, tj. predstavljati njeno tzv. usko grlo. Zbog toga je vrlo važno kvantitativno procijeniti u kojoj mjeri fizički procesi prijenosa tvari utječu na ukupnu brzinu reakcije. U složenom heterogenom katalitičkom sustavu, ukupna brzina reakcije može biti ovisna o brzini sljedećih pojedinačnih procesa:

1. Međufazna difuzija reaktanta iz mase fluida do vanjske površine katalizatora,
2. Unutarfazna difuzija reaktanta kroz poru do aktivnog centra koji je smješten unutar pore katalizatora (ili na površini katalizatora odnosno na ulazu u poru),
3. Adsorpcija reaktanta na aktivna mjesta na površini katalizatora,
4. Kemijska reakcija između adsorbiranih reaktanta na površini katalizatora,
5. Desorpcija reaktanta s aktivnih centara na površini katalizatora,
6. Unutarfazna difuzija produkata kemijske reakcije iz dubine pore do vanjske površine zrna katalizatora,
7. Međufazna difuzija produkta u masu fluida.

Međufazna difuzija i kemijska reakcija su slijedni procesi. To znači da ono što međufaznom difuzijom dođe do vanjske površine zrna katalizatora, može i reagirati već na njegovoj površini.

Shodno tome, kemijska reakcija i unutarfazna difuzija mogu biti istovremeni procesi, jer dok neka molekula dođe do ulaza u poru, ona će odmah i reagirati, dok će druga molekula difundirati do idućeg slobodnog aktivnog centra. Međufazna i unutarfazna difuzija su slijedni procesi.

Makrokinetika (svih 7 stupnjeva) razlikuje se od mikrokinetike koja opisuje procese koji se odigravaju na površini aktivnog mjesta katalizatora (adsorpcija, reakcija, desorpcija; tj. stupnjevi 3-5) (slika 3).



Slika 3. Shematski prikaz heterogene katalitičke reakcije [29]

2. 4. 2. Katalizatori za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva

Za katalitičku oksidaciju uglavnom se primjenjuju plemeniti metali sa ili bez prikladnog nosača katalitički aktivne komponente i prijelazni metali te oksidi prijelaznih metala, koji se također primjenjuju kao pojedinačne komponente ili u kombinaciji s odgovarajućim nosačem.

Prijelazni metali najčešći su odabir katalitički aktivne komponente zbog velike reaktivnosti koja je posljedica njihovih nepopunjenih d-orbitala [30]. Iako se neki katalitički procesi provode korištenjem "čistih" metala (npr. oksidacija amonijaka na tzv. mrežama ili gazama plemenitih metala), prijelazni metali se uobičajeno nanose na porozne nosače, najčešće razne metalne okside. U nekima od njih oksidni nosač nema samo ulogu inertne "potpore", već doprinosi i ukupnoj aktivnosti i selektivnosti katalizatora [30]. Međutim, metalna aktivna komponenta je presudan parametar za učinkovito djelovanje katalizatora, jer je brzina katalitičke reakcije u većini slučajeva proporcionalna broju aktivnih metalnih centara.

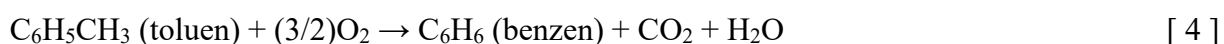
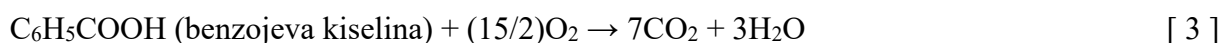
Velika specifična površina nosača osigurava veliku površinu za dispergiranje metalnih kristalita u pore nosača, čime se ostvaruje velik broj aktivnih centara. Pore su dovoljno velike da omogućе difuziju reaktanata i produkata do i od metalnog centra.

Od plemenitih metala kao katalizatori najčešće se upotrebljavaju Pt i Pd zbog visoke aktivnosti. Često su legirani s metalima poput Ru, Rh, Os i Ir te su podržani na poroznom oksidu kao nosaču (Al₂O₃, SiO₂ i sl.). Važno je primjenjivati niske koncentracije plemenitih metala u katalizatoru, zbog njihove visoke cijene, a to podrazumijeva visok stupanj disperzije na poroznom nosaču. Iako plemenite metale karakterizira dobra stabilnost te visoka aktivnost pri relativno niskim temperaturama, njihova visoka cijena, osjetljivost na trovanje klorom, sumporom i moguće nastajanje toksičnih polikloriranih spojeva pri oksidaciji kloriranih VOC-a potaknulo je istraživanja s ciljem pronalaženja alternativnih katalizatora.

Metalni oksidi općenito se koriste kao aktivne katalitičke komponente u reakcijama oksidacije. Kao alternativa plemenitim metalima u oksidaciji hlapljivih organskih spojeva, upotrebljavaju se oksidi prijelaznih metala, najčešće Ag, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni i Cu. Oksidi prijelaznih pokazuju otpornost na katalitičke otrove, prihvatljivu toplinsku stabilnost i nižu cijenu koštanja u odnosu na plemenite metale. Kao katalizatori visoke aktivnosti pokazali su se jednostavni oksidi mangana (MnO_x). Neke kombinacije oksida pokazale su veću aktivnost u odnosu na okside pojedinačnih metala te usporedivu aktivnost sa onom plemenitih metala. Takve kombinacije katalizatora uključuju Cu-Mn, Cu-Cr, Cu-V, Mn-Ni, Ag-Mn, Ag-Co, Cr-Co, Co-Zn i Cu-Al. [31] Značajno veću aktivnost kombiniranih metalnih oksida u odnosu na aktivnost pojedinačnih oksida ukazuje na sinergistički utjecaj dviju aktivnih faza, pa su stoga takve katalitički aktivne komponente pripremljene u sklopu ovog rada.

2. 4. 3. Katalitička oksidacija toluena

Katalitička oksidacija toluena može biti potpuna, pri čemu uglavnom nastaju CO i CO₂ te nepotpuna, pri čemu nastaje većinom benzaldehid uz druge produkte djelomične oksidacije (npr. benzojeva kiselina i maleinski anhidrid). Glavne reakcije do kojih dolazi tijekom katalitičke oksidacije toluena u plinskoj fazi navedene su sljedećim izrazima:

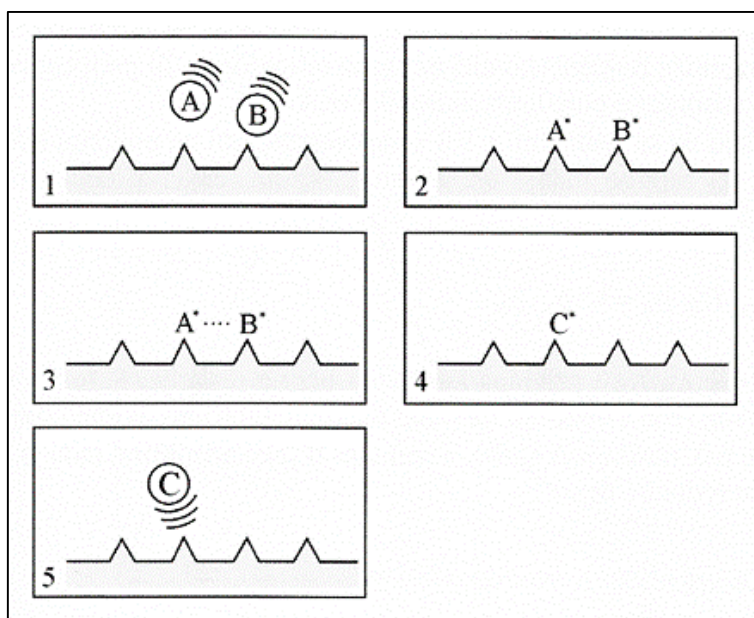




Na površini metalnog oksida pronađene su različite vrste kisikovih specija. Osim strukturne kisikove specije (O^{2-}), uočene su i radikalske specije (O_2^- , O^-), koje su jako reaktivne. U ranijim istraživanjima utvrđeno je da je strukturna specija (O^{2-}) uglavnom odgovorna za djelomičnu oksidaciju (reakcija 1 i 2), dok radikalske specije (O_2^- , O^-) sudjeluju u potpunoj oksidaciji, koja dovodi do nastajanja CO_2 (reakcije 3, 4 i 5). [32]

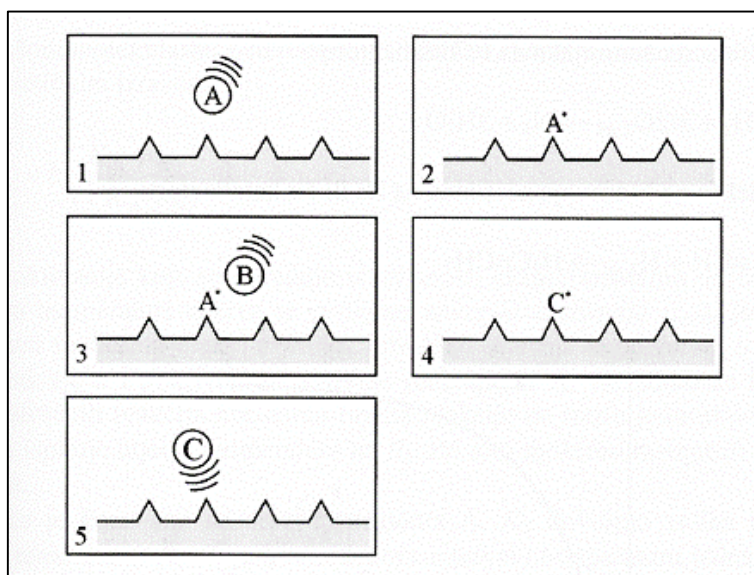
Za opisivanje kinetike oksidacije toluena mogu se primijeniti tri osnovna tipa kinetičkih modela.

1. Jednostavni empirijski modeli
2. Mehanistički modeli, koji mogu uključivati:
 - a) Langmuir – Hinshelwoodov model (LH), gdje su oba reaktanta A i B adsorbirana na susjednim katalitički aktivnim centrima površine i međusobno reagiraju (slika 4).



Slika 4. Shematski prikaz Langmuir – Hinshelwoodovog mehanizma [29]

ili Eley – Ridealov mehanistički model (ER), gdje je reaktant A adsorbiran na katalitički aktivnom centru površine i reagira s reaktantom B koji dolazi iz plinske faze (slika 5).



Slika 5. Shematski prikaz Eley – Ridealovog mehanizma [29]

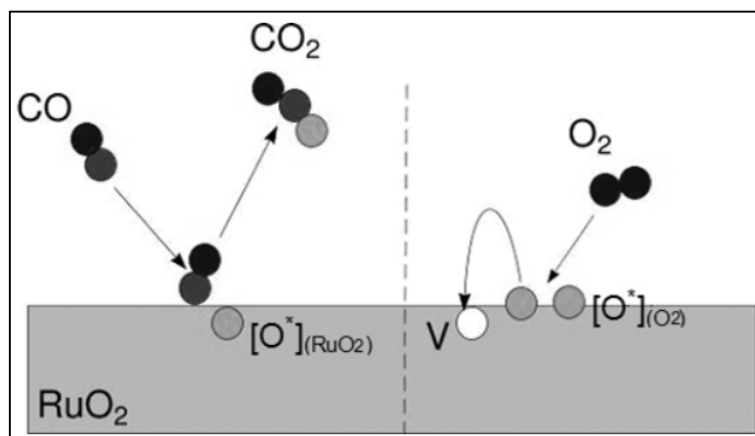
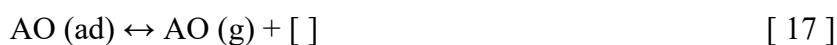
b) Redoks modeli, koji se još nazivaju i Mars – van Krevelenovi (MvK) modeli.

Za MvK mehanizam karakteristično je da neki produkti reakcije napuštaju površinu katalizatora, pri čemu sadrže jednu ili više komponenti koje su sastavni dio kristalne rešetke katalizatora. U reakcijama selektivne oksidacije, katalitički aktivni oksid često djeluje prema tzv. Mars-van Krevelenovom mehanizmu u kojem se oksidacijsko-redukcijski kemizam odigrava na površini oksida. To podrazumijeva da metalni ioni oksida dolaze u više različitih oksidacijska stanja.

U prvom stupnju Mars – van Krevelenovog mehanizma ugljikovodik se adsorbira na površinu katalizatora, a zatim reagira s atomom kisika na površini katalizatora, pri čemu nastaje odgovarajući produkt reakcije. Pritom oksidirana površina metala (MeO) oksidira molekulu ugljikovodika (R), a u drugom stupnju površina metala se reoksidira sa sljedećom molekulom kisika iz plinske faze. Na slici 6 dan je shematski prikaz Mars-Van Krevelenovog mehanizma na primjeru oksidacije ugljikovog monoksida na rutenijevom oksidu [33].

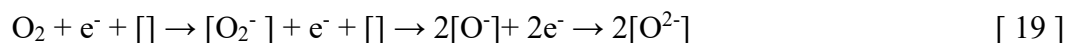


Kinetika Mars-Van Krevelenovog mehanizma se može prikazati na sljedeći način:



Slika 6. Shematski prikaz Mars-Van Krevelenovog mehanizma na primjeru oksidacije ugljikovog monoksida na rutenijevom oksidu [33]

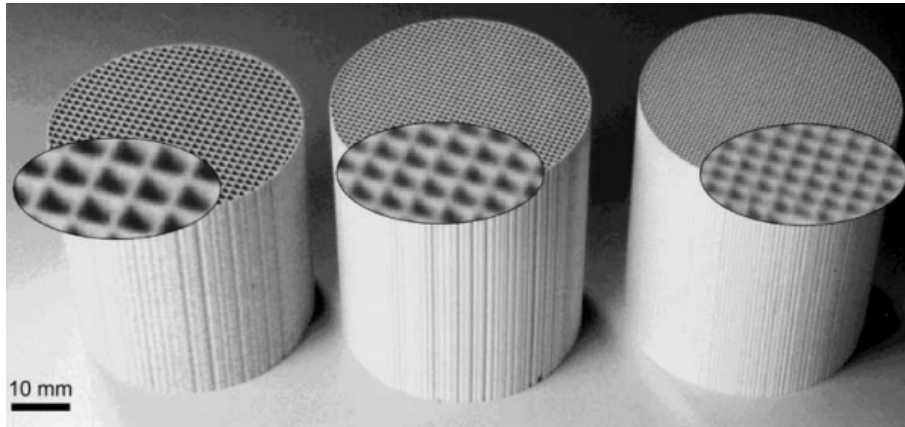
Prema tome, katalizator se vraća u početno stanje uz prevođenje molekularnog kisika, O_2 , u kisikove radikale O^- i O_2^- i strukturni kisik O^{2-} , što se može predočiti sljedećim izrazom:



2. 5. Monolitni katalizatori/reaktori

Monolitni katalizator je najčešće keramička ili metalna struktura nalik pčelinjem saću, koja sadrži paralelne kanale koji se prostiru duž najdulje osi, odnosno aksijalno. Veličina kanala i debljina njihovih stijenki odabiru se prema području primjene takve strukture. Npr. kada je potrebno pročistiti otpadne plinove koji sadrže suspendirane čestice, odnosno dimove, potrebno je osigurati veće poprečne presjeke kanala i veće brzine strujanja unutar takve monolitne strukture da bi se smanjila opasnost od začepjenja kanala monolita. Nasuprot tome, za obradu plinova koji ne sadrže krute čestice mogu se koristiti i monolitne strukture sa užim kanalima bez bojazni da će doći do začepjenja kanala. U tom slučaju bit će osigurana znatno veća ukupna aktivna površina, a samim time i veća učinkovitost katalizatora (uz uvjet da su ispunjeni uvjeti za dozvoljen pad tlaka). Monolitni reaktori imaju mnogo veći udio praznina (65% - 91%), u odnosu na nepokretan sloj katalizatora kod klasične izvedbe reaktora i to im daje prednost u

pogledu ukupnog pada tlaka u reaktoru. Povećanje gustoće kanala po jediničnoj površini poprečnog presjeka uzrokuje povećanje pada tlaka kroz monolitnu strukturu (slika 7). Prema tome, pri dimenzioniranju monolitnih reaktora treba voditi računa o željenoj konverziji, specifičnoj površini katalitičkog sloja te o dozvoljenom padu tlaka kroz takvu strukturu.



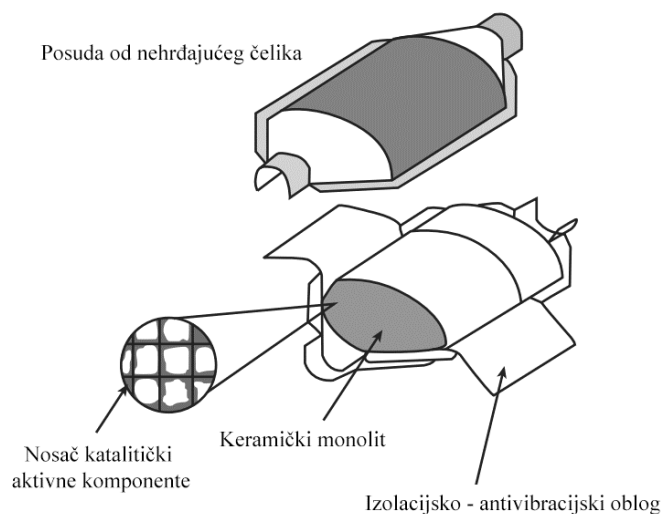
Slika 7. Prikaz keramičkih monolita s različitim dimenzijama i gustoćom kanalića po jedinici poprečnog presjeka takve strukture [34]

Zbog izvedbe kanala, monolitne reaktore karakteriziraju dobro definirani tokovi reakcijske smjese, kakvih nema u katalitičkim reaktorima s nepokretnim slojem katalizatora. Zbog toga je vrijeme zadržavanja reakcijske smjese u monolitnim reaktorima predvidljivo, a raspodjela vremena zadržavanja je uska. To nije slučaj kod tradicionalnih izvedbi reaktora s nepokretnim slojem katalizatora. U katalitičkim reaktorima s nepokretnim slojem katalizatora pojedini elementi reakcijske smjese mogu prolaziti kroz nepokretni sloj katalizatora različitim brzinama zavisno o načinu pakiranja katalizatora unutar katalitičkog sloja i odnosu promjera reaktora i promjera zrna katalizatora (odnosno utjecaja nepokretne stijenke), što rezultira širom raspodjelom vremena zadržavanja elemenata fluida pri prolasku kroz reaktor. Zbog malih promjera kanala monolita režim strujanja je uglavnom laminaran. Iz tog razloga, oblik i promjer kanala izravno utječu na vrijednosti koeficijenta prijenosa topline i koeficijenta prijenosa tvari u skladu sa definicijom bezdimenzijski značajki (Nusseltove, $Nu = \alpha_f \cdot d / \lambda_f$ i Sherwoodove, $Sh = k_g \cdot d/D_{AB}$). Uzevši u obzir pretpostavku da je u kanalima monolita tok fluida potpuno razvijen (podrazumijeva se da se razvija na malim udaljenostima od ulaza u kanal), vrijednosti bezdimenzijskih značajki su konstantne za određeni oblik poprečnog presjeka kanala. Zbog laminarnog toka, prijenos topline u monolitnim reaktorima putem vanjskog grijanja ili hlađenja nije učinkovit kao kod reaktora s nepokretnim slojem katalizatora zbog nedostatnog konvekcijskog prijenosa topline u radijalnom smjeru. U slučaju reaktora s nepokretnim slojem

katalizatora javljaju se turbulentni tokovi i koeficijenti prijenosa poboljšavaju se kako raste stupanj turbulencije i miješanja u reaktoru. Za razliku od tradicionalnih izvedbi kemijskih reaktora s nepokretnim slojem katalizatora u kojima mogu postojati značajne razlike između katalizatora kao mikro- /ili mezo-razine djelovanja i reaktora kao makro-razine djelovanja, kod monolitnih reaktora takvih razlika uglavnom nema, pa se stoga kod monolita pojmovi kao što su katalizator i reaktor primjenjuju kao istoznačnice (ili sinonimi).

2. 5. 1. Primjena monolitnih reaktora

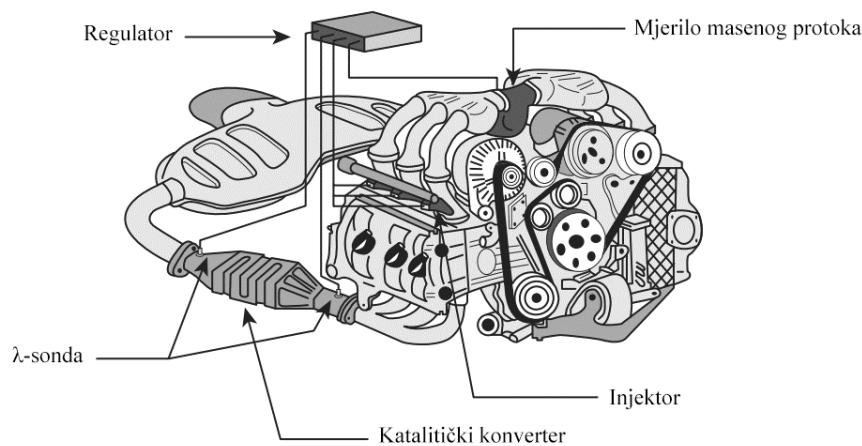
Automobilska industrija - iako se primjenjuju u nekoliko kemijskih procesa (od toga je poznat samo jedan komercijalni proces u višefaznom sustavu), monolitni reaktori najpoznatiji su po svojoj primjeni u automobilskoj industriji. Katalitički pretvornik (ili katalitički konverter) kakav se ugrađuje u ispušni sustav automobila uobičajeno je keramički supstrat koji sadrži plemenite metale kao katalitičke aktivne komponente (slika 8). Veličina, tj. gustoća kanala određena je sadržajem čestica u ispušnom plinu kojeg je potrebno obraditi. Uobičajeno se koriste kordijeriti s 62 - 93 kanala po kvadratnom centimetru uz debljine stijenke od 1,1 mm. Monolitni supstrati manjih gustoća kanala, uobičajeno 31 kanal po kvadratnom centimetru odabiru se ako je očekivana koncentracija čestica u ispušnim plinovima nešto veća, kako bi se smanjila opasnost od začepjenja kanala [3]. Komercijalni katalitički pretvornici u najvećoj mjeri sadrže smjesu plemenitih metala Pt ili Pt/Rh naneseu na aluminijev oksid (Al_2O_3) ili neki drugi sličan porozan sekundarni nosač. Upotreba skupih plemenitih metala zahtjeva vrlo niske koncentracije sumpora u gorivu, zbog opasnosti od njihovog trovanja i razlog je potrebe za ostrim uvjetima desulfurizacije u modernim rafinerijama.



Slika 8. Shematski prikaz katalitičkog pretvornika i njegovih dijelova [30]

Obrada ispušnih ili dimnih plinova motora s unutarnjim sagorijevanjem u katalitičkim konverterima podrazumijeva pretvorbu ugljikovog monoksida, CO, dušikovih oksida, NO_x i nesagorjelih ugljikovodika, CH u ugljikov dioksid, CO₂, vodu, H₂O i dušik, N₂.

Monolitni reaktor je obično ugrađen u metalnu posudu i smješten u ispušnom sustavu između motora i prigušivača zvuka (engl. *muffler*). Cijeli sustav se regulira tzv. λ-sondom ili senzorom koji je smješten prije i nakon katalizatora, a služi za reguliranje i dovođenje optimalne smjese goriva i zraka u motor (slika 9). O tom omjeru ovisi sastav dimnih plinova, ali i snaga motora.



Slika 9. Katalitički konverter i njegov smještaj u ispušnom sustavu motora s unutarnjim izgaranjem [30]

Ukoliko je protok zraka manji u odnosu na stehiometrijski, povećana je koncentracija nesagorjelih ugljikovodika i ugljikovog monoksida u dimnim plinovima. Uz suvišak zraka, koncentracija ugljikovog monoksida približava se nuli, kao i koncentracija nesagorjelih ugljikovodika. Potonje se ponovno povećava pri još većim suvišcima zraka zbog niže temperature, budući da inert na sebe veže reakcijsku toplinu. Nastanak dušikovih oksida je relativno nizak u području ispod stehiometrijskog odnosa zbog niže temperature koja je posljedica nepotpunog sagorijevanja. Isto se događa i u području niskih temperatura kod velikog suviška zraka.

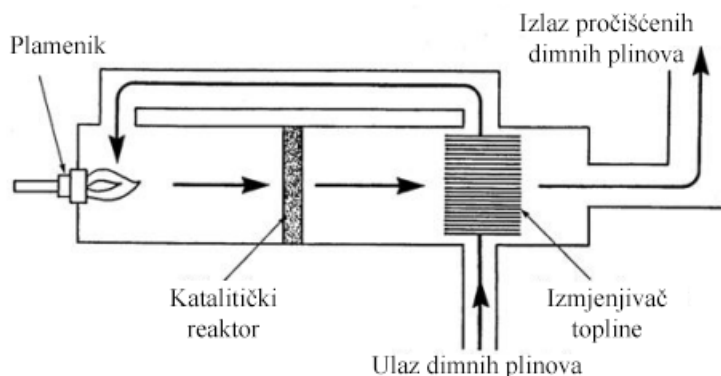
Koncentracija kisika je u području blizu stehiometrijskog sastava vrlo mala ili nepostojeća, a reakcije koje se provode u katalitičkom pretvorniku mogu se prikazati sljedećim izrazima [30]:



Vodik (prikazan u posljednjoj reakciji) nastaje parnim reformiranjem nesagorjelih ugljikovodika i oksidacijom ugljikovog monoksida vodenom parom (engl. *water-gas shift*).

Smanjenje emisija VOC spojeva iz stacionarnih izvora - velik broj organskih spojeva ubraja se u hlapljive organske spojeve, a njihova prisutnost u atmosferi ostavlja ozbiljne posljedice po okoliš i ljudsko zdravlje. Iz tog razloga, dopuštene granice koncentracija VOC spojeva vrlo su niske. Termoenergetska i kemijska postrojenja mogu biti izvor emisija VOC spojeva, a njihove struje su uobičajeno vrlo razrijeđene, velikih protoka i na temperaturama su blizu sobne [3].

Dimni plinovi na izlasku iz katalitičkog sloja predgrijavaju ulazeću smjesu otpadnih plinova koja se zatim zagrijava do radne temperature putem plamenika u pravilu do temperature 300-500° C, iako postoje i sustavi koji omogućavaju rad na nižoj radnoj temperaturi (slika 10). Katalitička oksidacija može se izvesti u reaktoru s nepokretnim slojem, ali monolitni reaktor, kako je već ranije navedeno, ima niz prednosti: pad tlaka kroz monolitni reaktor bit će niži, a izbjegava se lom i usitnjavanje čestica nepokretnog sloja uslijed toplinskog naprezanja koje se javlja u materijalu uslijed naglih promjena temperatura prilikom faza pokretanja i gašenja sustava [27].

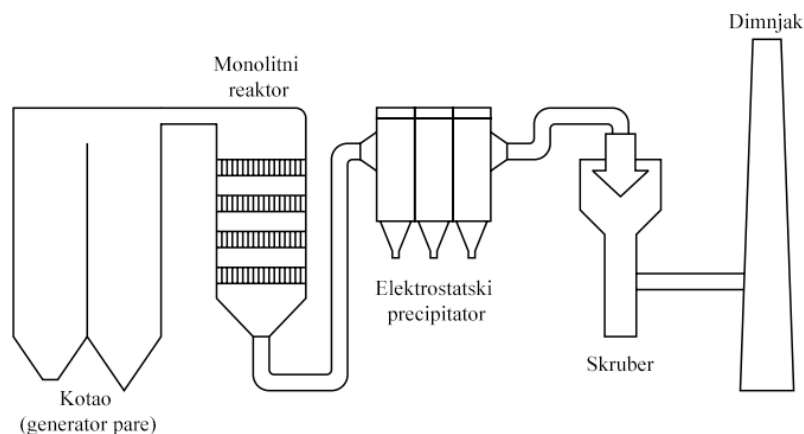


Slika 10. Shema sustava za katalitičku oksidaciju VOC spojeva [27]

Katalitička redukcija NO_x iz stacionarnih izvora - emisije NO_x iz postrojenja za proizvodnju dušične kiseline i termoelektrana sljedeći su primjer područja primjene monolitnih reaktora. Ovdje obrada plinova podrazumijeva tzv. selektivnu katalitičku redukciju (engl. *selective catalytic reduction*, SCR) s amonijakom kao redukcijskim sredstvom, a postoji niz komercijalnih procesa koji koriste takav sustav. Katalizatori za selektivnu katalitičku redukciju općenito se sastoje od V₂O₅ na TiO₂ nosaču koji se nanosi na keramički supstrat. Amonijak se dozira u sustav u stehiometrijskim koncentracijama, ovisno o sadržaju NO_x u plinu koji se želi ukloniti. Konverzije se približavaju i 100%-tnim iznosima, a glavnu poteškoću u radu

predstavlja ispuštanje amonijaka iz sustava. Monolitni reaktori vrlo su dobar odabir, jer osiguravaju adijabatski rad uz zadovoljavajući pad tlaka u sustavu [30].

Izvedba prikazana na slici 11 često se susreće u termoelektranama na ugljen. Dimni plinovi na izlazu iz kotla (generatora pare) nalaze se na temperaturi optimalnoj za rad katalizatora (300 do 400 °C), a previsokoj za rad elektrostatskog precipitatora, koji radi pri temperaturi od oko 150 °C. Da bi se smanjilo taloženje čestica i erozija katalizatora, protok plina je izveden okomito prema dolje te se koriste katalizatori s velikim poprečnim površinama kanala (6 mm) i debljinom stijenke (1,4 do 1,2 mm). Dimni plin na izlazu iz katalitičkog reaktora ulazi u elektrostatski precipitator, gdje se uklanjaju i finije čestice te se prije ispusta u atmosferu nepoželjni otpadni plinovi ispiru u odgovarajućem mediju u skruberu [35].



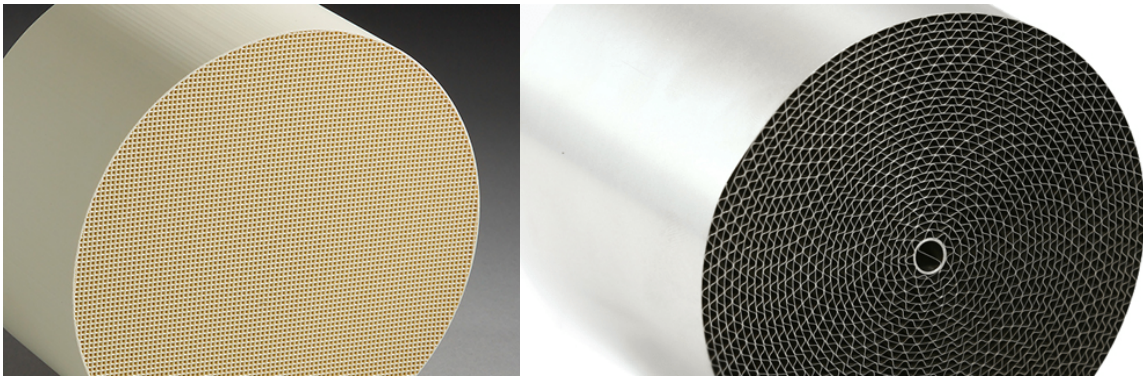
Slika 11. Sustav za obradu dimnih plinova iz termoelektrane na ugljen [35]

Proizvodnja kemikalija - mnoge reakcije u plinskoj fazi su brze, vrlo egzotermne i zahtijevaju upotrebu krutih katalizatora. U ovu kategoriju ubrajaju se i reakcije djelomične oksidacije, gdje je selektivnost velik izazov, jer je potpuna oksidacija u takvim sustavima nepoželjna. Monolitni reaktori ovdje omogućavaju veću kontrolu vremena zadržavanja i temperature, uz istovremeno izbjegavanje vrućih točaka koje narušavaju selektivnost i životni vijek katalizatora. Parno reformiranje etanola na kordijeritu s Co_3O_4 kao katalizatorom provedeno je pri temperaturi od 673 K i vremenu zadržavanja od 2,5 s te je pritom postignuta 70%-tna konverzija [36].

Laboratorijska primjena - Monolitni reaktori pokazali su se kao vrlo praktičan sustav za testiranje katalizatora, s obzirom na jednostavnost strukture, a procesni uvjeti poput temperature i protoka mogu se jednostavno regulirati te je i sam proces uvećanja procesa olakšan [3].

2. 5. 2. Materijali za izradu monolitnih supstrata

Za izradu monolitnih supstrata mogu se koristiti keramički ili metalni konstrukcijski materijali, međutim keramike su uobičajeniji odabir budući da su dostupnije i jeftinije (slika 12). Kod keramičkih monolita slobodna poprečna površina varira između 60 i 80%, dok kod metalnih može doseći i do 90% zbog tanjih stijenki koje mogu zadovoljiti uvjete čvrstoće [3]. Iz tog razloga, kanali metalnih monolita mogu biti većih dimenzija, pa će pad tlaka biti manji nego onaj koji bi se kod istog protoka javljao kod keramičkih monolita. Naime, debljina monolitne stijenke prilagođena je konstrukcijskom materijalu, pa tako keramika uobičajeno ima deblje stijenke da bi se osigurala potrebna čvrstoća. Čvrstoća je posebno važna u automobilskim primjenama da bi katalizator izdržavao predviđena opterećenja uslijed vibracija motora te udara koji nastaju prilikom vožnje po izbočinama i uleknućima na kolnicima.

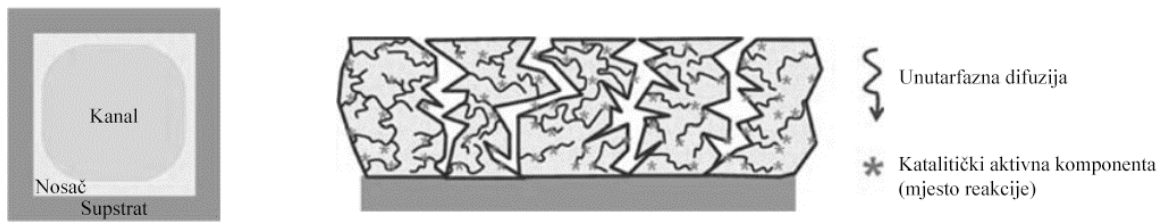


Slika 12. Keramički (lijevo) i metalni (desno) monolitni supstrat [37], [38]

Konstrukcijski materijal monolitne strukture utječe i na ukupnu učinkovitost prijenosa topline. U slučaju reakcija koje zahtijevaju izotermno vođenje, metalni monoliti su bolji odabir zbog veće toplinske vodljivosti koja djelomično kompenzira nedostatak konvektivnog doprinosa prijenosu topline. S druge strane, keramički monoliti imaju vrlo nisku toplinsku vodljivost, pa su prikladni su za upotrebu pri adijabatskom načinu rada, gdje nije potrebno posebno regulirati temperaturu.

Međufazna površina kontakta plin-krutina može se povećati suženjem kanala, međutim komercijalni keramički monoliti (supstrati) imaju velike pore i relativno male specifične površine, stoga je neophodno presvlačenje zasebnim poroznim nosačem (nosačem katalitički aktivne komponente) velike specifične površine. Takav sloj je obično vrlo tanak, pa je poprečni presjek kanala i dalje dovoljan za slobodan tok fluida. Najčešće se kao dodatni nosač katalitički aktivne komponente koriste materijali velike specifične površine, kao što su Al_2O_3 (aluminijev oksid) ili SiO_2 (silicijev dioksid), koji se impregniraju katalitičkim komponentama. Keramički

monolitni supstrati uobičajeno imaju strukturu pora koje omogućuju dobru kemijsku i mehaničku adheziju s nosačem (slika 13).

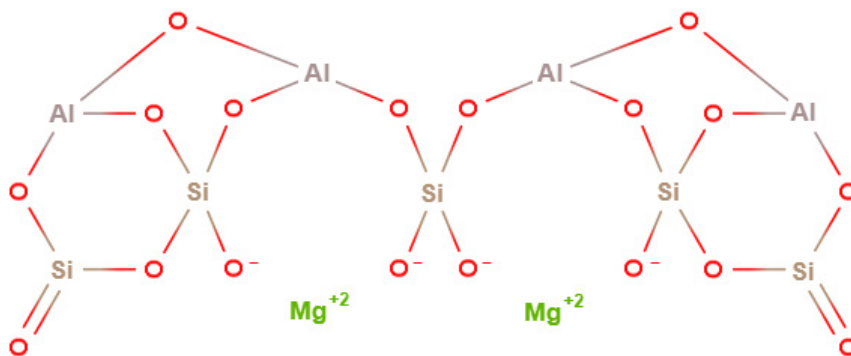


Slika 13. Prikaz poprečnog (lijevo) i uzdužnog (desno) presjeka kanala katalitičkog monolitnog reaktora [3]

Plinovi koji sadrže onečišćujuće tvari ulaze u kanal monolita i difundiraju kroz poroznu strukturu nosača do katalitički aktivnih centara na kojima se odigrava katalitička reakcija.

Sintetički kordijerit, $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$, najčešće je korišten keramički supstrat za izradu monolitnih reaktora (slika 14). Osim kordijerita, sirovine kao što su kaolinit, talk, glinica, aluminijev hidroksid i silicijev dioksid također se koriste za pripremu pasta, koje se ekstrudiraju i kalciniraju da bi se dobila željena monolitna struktura [39].

Točka taljenja kordijerita nalazi se iznad $1300\text{ }^\circ\text{C}$ i daleko je veća od očekivanih radnih temperatura koje se susreću u sustavima za pročišćavanje zraka. Kordijerit karakterizira mali koeficijent toplinskog istezanja ($\alpha \approx 10^{-8} / ^\circ\text{C}$), što je važno zbog naglih, čestih i velikih promjena temperatura u reaktoru koji se primjenjuje pri katalitičkom spaljivanju/oksidaciji ispušnih plinova. Zbog toga je kordijerit dobar odabir u automobilskim primjenama, jer je otporan na lom uslijed toplinskog šoka, s obzirom da česte promjene tijekom rada motora dovode do nastajanja velikih aksijalnih gradijenata temperatura [39].



Slika 14. Prikaz strukture kordijerita u dvije dimenzije [40]

Postoji nekoliko načina ugradnje katalitički aktivne komponente u monolitni reaktor. Najčešća je opcija da se na keramički supstrat nanosi nosač katalitički aktivne komponente, jer se na taj način značajno povećava površina kontakta između fluida i krutine. Na takav porozni sloj (npr. γ -aluminijev oksid) nanosi se fino dispergirana katalitički aktivna komponenta. Druga opcija je monolit izravno ekstrudiran iz smjese monolitnog supstrata i čestica katalizatora, pa već sam po sebi sadrži katalitički aktivnu tvar kao sastavni dio monolitne strukture koja nastaje u kasnijim fazama procesa pripreme. Postoji i izvedba tzv. pakiranog monolita s inertnom stijenkom. U tom slučaju, reaktor se u svojoj cjelini može smatrati strukturiranim, iako je katalitički sloj u svakom kanalu nasumično raspoređen [3]. Time se postiže bolje miješanje (turbulencija) i omogućuju veći koeficijenti prijenosa tvari i topline, međutim nedostaci su zajednički onima u katalitičkim reaktorima s nepokretnim slojem katalizatora: povećani pad tlaka te loša raspodjela reaktanata po poprečnom presjeku reaktora uslijed kanaliziranja i zaobilaženja pojedinih dijelova katalitičkog sloja.

2. 5. 3. Priprema sekundarnog nosača

Aluminijev oksid (Al_2O_3) je daleko najrasprostranjeniji nosač koji se koristi u komercijalnim monolitima. Različite kristalne strukture aluminijeva oksida imaju različite specifične površine, raspodjele veličina pora, kiselinska svojstva površine, sastav komponenata u tragovima i različite kristalne strukture. Njegova svojstva ovise o tome kako je pripremljen (uvjetima temperature i pH) te o čistoći [39].

Al_2O_3 je amfoterni oksid topljiv u vodi na pH iznad 12 i ispod 6. Različiti kristalini hidrati nastaju taloženjem bilo iz kisele ili bazične otopine. Npr., pri pH od 11, on tvori trihidratne vrste ($Al_2O_3 \times 3H_2O$), dok pri pH od 9 tvori monohidratni kristal ($Al_2O_3 \times H_2O$). Na pH 6, precipitat nema pravilnu kristalnu strukturu već je amorfan [39].

Nakon taloženja, temeljito se ispiru kako bi se uklonile nečistoće prisutne u polaznoj sirovini. Sušenje se obično izvodi na oko 110 °C kako bi se uklonio suvišak vode, a konačnom toplinskom obradom se određuje konačna kristalna struktura. Velika specifična površina koju posjeduje Al_2O_3 nastaje tijekom toplinske obrade, odnosno kalciniranja monohidrata, uobičajeno pri temperaturama od 500 °C, budući da se pri toj temperaturi stvara vrlo porozna mreža γ - Al_2O_3 strukture. Porastom temperature kalciniranja smanjuje se poroznost uslijed faznih promjena te sinteriranja. Za usporedbu, γ - Al_2O_3 ima specifičnu površinu od oko 100-200 m²/g, dok α - Al_2O_3 koji nastaje pri temperaturama višima od 1100 °C ima specifičnu površinu od samo 1-5 m²/g [39].

Al_2O_3 je vrlo reaktivan sa sumporovim trioksidom (SO_3) i tvori spojeve koji smanjuju njegovu specifičnu površinu što dovodi do smanjenja aktivnosti katalizatora. U primjenama gdje se mogu očekivati sumporovi oksidi (SO_x), bolji odabir nosača je SiO_2 budući da je inertan. Povoljna karakteristika SiO_2 je i njegova specifična površina koja se može kretati i u vrijednostima od 300-400 m^2/g [39].

2. 5. 4. Nanošenje katalitički aktivne komponente

a) Metoda impregnacije

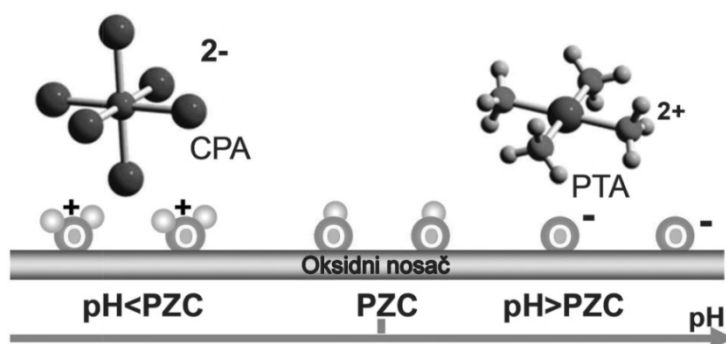
Nakon nanošenja sekundarnog nosača na stijenke monolitne strukture primjenjuje se odgovarajuća metoda za nanošenje katalitički aktivnog sloja na prethodno pripremljen monolit. Za tu svrhu primjenjuje se otopina koja sadrži soli katalitički aktivne komponente. Ova se metoda zasniva na elektrostatskoj adsorpciji soli katalitički aktivne komponente u poroznoj strukturi nosača; dok su dodatne kapilarne i elektrostatske sile odgovorne za dobru disperziju metalne soli po površini porozne strukture nosača [39].

Vodne otopine sadrže pozitivne i negativne ione koji međusobno reagiraju s parcijalnim nabojima na površini, adsorbiraju se na nju i time ioniziraju površinu. Procesi koji mogu dovesti do nabijanja površine uključuju adsorpciju iona, ali i protoniranje te deprotoniranje površine. pH otopine može u velikoj mjeri utjecati na tako nastali površinski naboj, jer funkcionalne skupine prisutne na površini materijala često sadrže kisik ili dušik, atome koji se mogu protonirati ili deprotonirati te na taj način dovesti do pojave naboja na površini.

S promjenom koncentracije vodikovih iona (protona, odnosno pH) mijenja se i površinski naboj. Na određenom pH, površinski naboj bit će jednak nuli, a ta vrijednost pH naziva se točkom nultog naboja (engl. *point of zero charge*, PZC). Kad je pH manji od PZC vrijednosti, u kiselom mediju predaje se više protona nego hidroksidnih iona, pa je površina adsorbensa pozitivno nabijena i privlači anione. Iznad PZC površina je negativno nabijena i privlači katione. Nabijanje površine rezultira stvaranjem površinskog potencijala, pa se površina okružuje oblakom protuiona prisutnih u otopini. Što je veći parcijalni naboj površine materijala, više se iona adsorbira na nj i veći je oblak protuiona. Ova dva paralelna sloja koja nastaju nazivaju se dvostrukim slojem. Prvi sloj, površinski naboj (bilo pozitivan ili negativan), sastoji se od iona koji su adsorbirani na samu površinu. Drugi sloj je labavo vezan i sastoji se od iona koji su elektrostatskim silama privučeni površinskom naboju.

Sol otapanjem stvara katione i anione koji sadrže katalitički aktivne komponente koje se trebaju vezati na nosač i odabire se tako da bude kompatibilna s površinskim nabojem nosača kako bi se ostvarila učinkovita adsorpcija.

Uobičajeno je koristiti sol aktivne komponente koja stvara naboj suprotan naboju nosača, što je određeno pH vrijednošću pri kojoj nosač ima točku nultog naboja, PZC. Kod pripreme katalizatora na bazi plemenitih metala, uobičajeno se upotrebljavaju kationi kao što su Pd^{+2} , $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ i drugi dobiveni primjenom nitratnih ili oksalatnih soli, dok se anioni poput npr. PdCl_2^{2-} dobivaju primjenom kloridnih soli [39].



Slika 15. Shematski prikaz elektrostatske adsorpcije kompleksa platine na površinu oksida ovisno o pH vrijednosti [41]

Kao primjer, može se navesti adsorpcija anionskih i kationskih kompleksa platine (CPA, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ i PTA, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) na oksidnim površinama (Al_2O_3 i SiO_2). Adsorpcija je provedena pri pH vrijednostima ispod i iznad točke nultog naboja (PZC) svakog oksida, 2-4 za SiO_2 te pri pH 8 za Al_2O_3 . Ionska adsorpcija ilustrirana je na slici 15 [41]. Kad je pH ispod PZC za Al_2O_3 , površina je pozitivno nabijena, što pogoduje elektrostatskoj adsorpciji anionskog kompleksa CPA. Adsorpcija će biti obrnuta ako je pH promijenjen u tolikoj mjeri da promjeni naboj na površini oksida i time inducira odbijanje prvog i privlačenje drugog kompleksa [41].

b) Metoda precipitacije

Nedostatak metode impregnacije dolazi do izražaja tijekom sušenja. Prilikom sušenja katalizatora najprije dolazi do sušenja vanjske površine, a zatim do migriranja otopine katalitički aktivne komponente prema ostatku vanjske površine unutar porozne strukture. Na taj način dolazi do nejednolike raspodjele aktivne komponente u nosaču [8]. Kao relativno jednostavna metoda nanošenja katalitički aktivne komponente na monolitni nosač pokazala se

precipitacija. Prednost ove metode nalazi se u činjenici da se na nosač nanosi netopljiva metalna sol, koja se ne može preraspodijeliti tijekom sušenja [34].

Uobičajeni postupak precipitacije podrazumijeva otapanje metalne soli dobre topljivosti u vodi zajedno s monolitnim nosačem uz intenzivno miješanje. Zatim se postepeno dodaje druga sol koja uzrokuje precipitaciju prve soli. Da bi se precipitacija provela i na površinama unutar kanala monolita, otopina metalne soli treba cirkulirati kroz kanale monolita što se ostvaruje intenzivnim miješanjem. U suprotnom bi samo vanjska površina sadržavala značajnu koncentraciju katalitički aktivne komponente [34].

pH otopine može se prilagoditi tako da precipitira željena katalitička komponenta. Npr., izlaganjem Al_2O_3 otopini NH_4OH uz dodavanje kisele paladijeve soli kao što je $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, taloži se hidratizirani PdO na površinama unutar porozne strukture nosača. Drugi pristup svodi se na dodavanje redukcijskih sredstava koji izazivaju precipitaciju katalitičkih komponenata unutar porozne strukture nosača, što je osobito učinkovito prilikom nanošenja plemenitih metala, jer se lako reduciraju do elementarnog stanja, npr.:



Višak vode i drugih hlapivih tvari zarobljenih u porama uklanja se tijekom sušenja pri temperaturi od približno 110 °C. Uobičajeno se katalizator u konačnici kalcinira pri temperaturama od oko 400 °C – 500 °C da bi se toplinski razgradile metalne soli korištene za pripremu katalitičkog sloja. Npr., spojevi metalnih nitrata koji su uključeni u različite formulacije katalizatora kalciniranjem prelaze u metalne okside uz razvijanje plinova, npr. dušikovih oksida [39].

2. 6. Modeliranje katalitičkog reaktora

Jednu od najjednostavnijih definicija modeliranja primijenjenih u području kemijskog inženjerstva dao je Bequette: "*Model (proces) je niz jednadžbi (uključujući potrebne ulazne podatke za rješavanje tih jednadžbi) koje nam omogućuju predviđanje ponašanja kemijskog procesnog sustava*". Pod pojmom matematički model smatra se matematička predodžba fizičkog i/ili kemijskog procesa koji se provode u reakcijskom sustavu. Modeliranje uključuje identificiranje i izbor bitnih značajki realnog fizičkog sustava uključujući:

- matematički opis tih značajki,
- analizu i procjenu značajki sustava i modela,

- razmatranje točnosti i ograničenja modela koji se zasnivaju na fizičkoj slici,
- primjenu modela i njegovu nadogradnju.

Složenost modela katalitičkog reaktora ovisi o fizičkoj slici procesa na kojoj se zasniva model. Jednodimenzijski modeli opisuju promjenu sastava samo u aksijalnom smjeru, odnosno po duljini katalitičkog reaktora, dok složeniji dvodimenzijski modeli uzimaju u obzir i promjene i u radijalnom smjeru. Za uspješno dimenzioniranje monolitnog reaktora važno je dobro poznavanje kinetike i termodinamike procesa, načina strujanja reakcijske smjese i hidrodinamike u reaktoru te interakcije kemijskih procesa i fizičkih procesa prijenosa tvari i topline koji se odigravaju u takvom sustavu odnosno njihovog utjecaja na ukupnu brzinu procesa. Važno je i poznavanje utjecaja geometrije monolitne strukture (oblika i dimenzija kanala, debljine stijenki kanala i sl.) na učinkovitost takvih sustava. Dvodimenzijski modeli prihvatljivi su za primjenu kada je potrebno dobivanje detaljnijeg uvida u proces koji se izučava. Međutim, za komercijalni rad i za potrebe vođenja procesa važan je brzi uvid u ponašanje sustava, pa su u tom slučaju jednostavni jednodimenzijski modeli dobro rješenje.

Kinetika reakcije sastavni je dio reaktorskog modela i neophodna je da bi se mogao opisati neki proces ili predvidjeti kako će promjena neke procesne varijable utjecati na konverziju mjerodavnog reaktanta. Kinetika može biti jednostavna i predočena jednostavnim empirijskim izrazima, kao što su kinetike nultog, prvog, drugog reda, a kao takva može olakšati postavljanje modela i interpretaciju rezultata, izbor numeričkih metoda i programskih paketa za rješavanje jednadžbi matematičkog modela. Često se i složeni industrijski procesi mogu predočiti upravo takvim jednostavnim empirijskim modelima. Ako je poznat mehanizam reakcije, mogu se koristiti i mehanistički kinetički modeli. Njihova je prednost što omogućuju bolji uvid u proces, jer podrazumijeva njegovo razumijevanje na molekularnoj razini. Složeniji su od empirijskih modela i sadrže veći broj parametara, kao što su primjerice ravnotežne adsorpcijske konstante za ključne sudionike reakcije. Međutim, odabir složenijeg mehanističkog kinetičkog modela opravdan je ukoliko sadrže što je moguće manji broj parametara odnosno ako sadrže parametre koji se sa dovoljnom točnošću mogu izračunati ili procijeniti na temelju dostupnih informacija o fizičkim značajkama reaktanata i samog katalizatora.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Cilj istraživanja i metodologija rada

Cilj istraživanja bio je razvoj novog tipa monolitnog katalizatora koji će pokazati visoku učinkovitost za katalitičku oksidaciju hlapljivih organskih spojeva, odnosno toluena koji je u ovom istraživanju korišten kao predstavnik navedene skupine spojeva. Ovaj cilj podrazumijevao je pripremu miješanog metalnog oksida i njegovo nanošenje u obliku tankog katalitičkog sloja na stijenke inertne keramičke monolitne strukture. U nastavku istraživanja ispitan je utjecaj radnih uvjeta na učinkovitost pripremljenih monolitnih katalizatora. Da bi se dobio bolji uvid u aktivnost pripremljenog monolitnog katalizatora provedena je usporedba s komercijalnim katalizatorom. U završnom dijelu istraživanja provedeno je modeliranje monolitnog reaktora, procijenjeni su ključni parametri modela i izveden je zaključak o prihvatljivosti predloženog modela.

3.2. Popis korištenih kemikalija i materijala za pripremu monolitnih katalizatora

Popis kemikalija i materijala korištenih tijekom eksperimentalnog dijela rada dan je u tablici 2, a u nastavku teksta navedene su dostupne informacije o komercijalnom monolitnom katalizatoru koji je korišten s ciljem usporedbe i utvrđivanja učinkovitosti monolitnog katalizatora koji je bio tema provedenog istraživanja.

Tablica 2. Kemikalije i materijali korišteni tijekom eksperimentalnog rada

Kemikalije i materijali
Deionizirana voda
Mangan(II)-nitrat-tetrahidrat, $Mn(NO_3)_2 \times 4H_2O$ (Acros Organics)
Bakar(II)-nitrat-trihidrat, $Cu(NO_3)_2 \times 3H_2O$ (Acros Organics)
Limunska kiselina, $C_6H_8O_7 \times H_2O$ (Gram-Mol)
Natrijev karbonat, Na_2CO_3 (Carlo Erba)
Mješavina toluen/dušik, (ca. 242 ppm toluena) SOL Group, Monza (Italia)
Sintetski zrak (20,5 vol.% O_2 u N_2) (Messer)

Dušik (N₂), čistoće 5.0 (Messer)

Vodik (H₂), čistoće 5.0 (Messer)

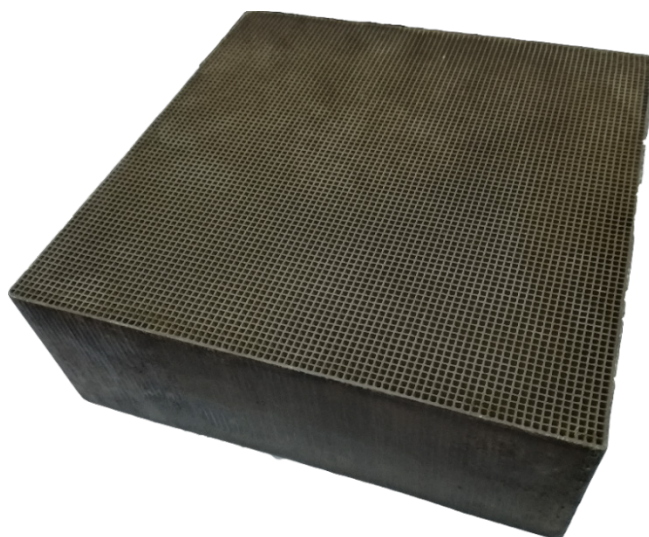
Kordijeritni supstrat (Corning)

Komercijalni keramički monolitni katalizator PURELYST PH – 304 (Puresphere)

Petroleter, raspon vrelišta: 40 – 65 °C (Lach-Ner)

3. 2. 1. Komercijalni keramički monolitni katalizator

Kao što je spomenuto, tijekom istraživanja ispitana je i aktivnost komercijalnog keramičkog monolitnog katalizatora, PURELYST PH – 304 (Puresphere, Južna Koreja) te je uspoređena s aktivnošću monolitnog katalizatora pripremljenog u ovom radu. Prema podacima proizvođača aktivne katalitičke komponente komercijalnog katalizatora bili su plemeniti metali (Pt, Pd) koji su nanoseni na kordijeritni monolitni nosač. Maksimalna radna temperatura komercijalnog katalizatora iznosi 950 °C, a namijenjen je za katalitičku razgradnju plinova neugodnih mirisa te za oksidaciju CO, H₂, CH₄ i sličnih spojeva. Prema danim specifikacijama proizvođača, širina kanala iznosi 1,81 mm, a debljina stijenke 0,36 mm. Duljina monolitnog katalizatora iznosila je 42,4 mm. Na slici 18 je prikazan komercijalni keramički monolitni katalizator u izvornom obliku.



Slika 16. Komercijalni keramički monolitni katalizator u izvornom obliku, PURELYST PH –

3. 3. Priprema monolitnog katalizatora, Mn-CuO_x/kordijerit

Izvorna keramička (kordijeritna) monolitna struktura (proizvođač: Corning) izrezana je u željeni oblik i veličinu pogodnu za provedbu eksperimentalnih mjerenja. Tako pripremljen monolitni supstrat ispran je u etanolu da bi se uklonile nečistoće, a zatim sušen na 120 °C tijekom 1 sata, te nakon toga kalciniran pri 500 °C tijekom 2 h. Nakon toga proveden je postupak impregnacije odnosno nanošenja katalitičkog sloja na prethodno pripremljenu monolitnu strukturu. Za tu svrhu pripremljene su sljedeće otopine:

- a) 1 mol dm⁻³ otopina manganova (II) nitrata tetrahidrata (Mn(NO₃)₂×4H₂O), 15 mL
- b) 1 mol dm⁻³ otopina bakrova (II) nitrata trihidrata (Cu(NO₃)₂×3H₂O), 15 mL
- c) 0,5 mol dm⁻³ otopina limunske kiseline (C₆H₈O₇×H₂O), 20 mL

Otopine su intenzivno miješane primjenom magnetskog miješala radi homogenizacije te je izmjerena pH vrijednost od 0,73 pri sobnoj temperaturi (23 °C). Postupak impregnacije proveden je u vremenu od 30 minuta. Nakon toga ponovno je provedeno sušenje pri 120 °C (1 h) i kalciniranje pri 500 °C (3 h). Nakon kalciniranja, monolit je poprimio crnu boju zbog oksidacije polaznih prekursora i nastajanja miješanog oksida mangana i bakra. Izmjerena vrijednost širine kanala iznosi 1,9 mm, a debljine stijenke 0,1 mm. Duljina monolitnog katalizatora iznosila je 42,4 mm.



Slika 17. Monolitni kordijeritni katalizator prije (lijevo) i nakon (desno) nanošenja katalitički aktivne komponente (Mn-CuO_x)

Tijekom pripreme katalizatora gravimetrijski je određena masa katalitičkog sloja koja je nanosena na inertni monolitni supstrat na temelju odvaga prije i poslije provedenog postupka impregnacije. Nađeno je da masa katalitički aktivnog sloja iznosi 0,0065 g.

3. 4. Provjera mehaničke stabilnosti katalitičkog sloja (Mn-CuO_x/kordijerit)

Testiranje mehaničke stabilnosti katalitičkog sloja (engl. *adherence test*) provedeno je izlaganjem nanovo pripremljenog monolitnog katalizatora ultrazvučnim vibracijama te mjerenjem odvaga prije i nakon provedenog postupka. Za tu svrhu korištena je metoda opisana u literaturi. [42] Upotrebljavana je ultrazvučna kupelj *Elmasonic S 30 H* ultrazvučne frekvencije 37 kHz i radnog volumena spremnika 1,9 L (slika 20). Monolitni katalizator uronjen je u petroleter, a zatim izložen djelovanju ultrazvučnih vibracija u vremenu od 30 minuta pri sobnoj temperaturi. Nakon toga provedeno je sušenje pri 120 °C u vremenu od 2 sata.



Slika 18. Ultrazvučna kupelj *Elmasonic S 30 H* [43]

3. 5. Provedba katalitičkih mjerenja

Eksperimentalna aparatura sastojala se od katalitičkog reaktora, dva masena regulatora protoka, sustava za mjerenje i regulaciju temperature, plinskog kromatografa za analizu reakcijske smjese te sustava za prikupljanje i obradu eksperimentalnih podataka (slika 21 i 22). Temperatura u reaktoru određena je pomoću centralno smještenog termopara povezanog sa sustavom za mjerenje i regulaciju temperature. Analiza reakcijske smjese provedena je *on-line* primjenom plinske kromatografije. Traženi sastav reakcijske smjese postignut je podešavanjem volumnog omjera reaktanta, tj. smjese toluena u dušiku (242 ppm toluena u N₂; SOL Group) i sintetskog zraka (20:3), koji je korišten kao oksidans, uz održavanje konstantne koncentracije oksidansa. Katalitička oksidacija toluena provedena je pri različitim temperaturama i prostornim vremenima (odnosno vremenima zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru).

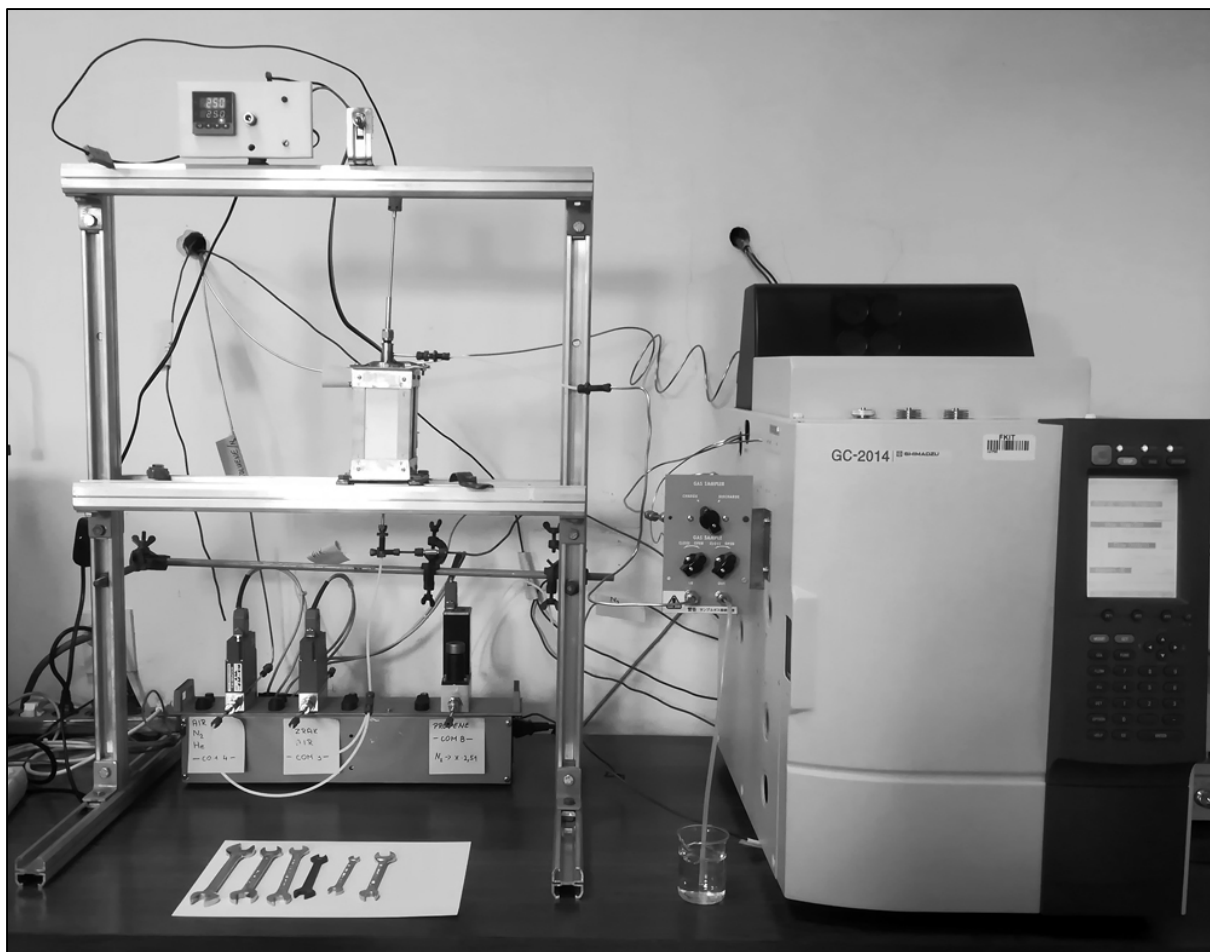
Prostorna vremena su mijenjana promjenom ukupnog protoka reakcijske smjese uz konstantnu masu (odnosno volumen) monolitnog katalizatora. Tijek reakcije praćen je određivanjem ukupne konverzije toluena nakon postizanja stacionarnog stanja. Radni uvjeti pri kojima je provedena reakcija navedeni su u tablici 3, a uvjeti kromatografske analize u tablici 4.

Tablica 3. Uvjeti provedbe reakcije

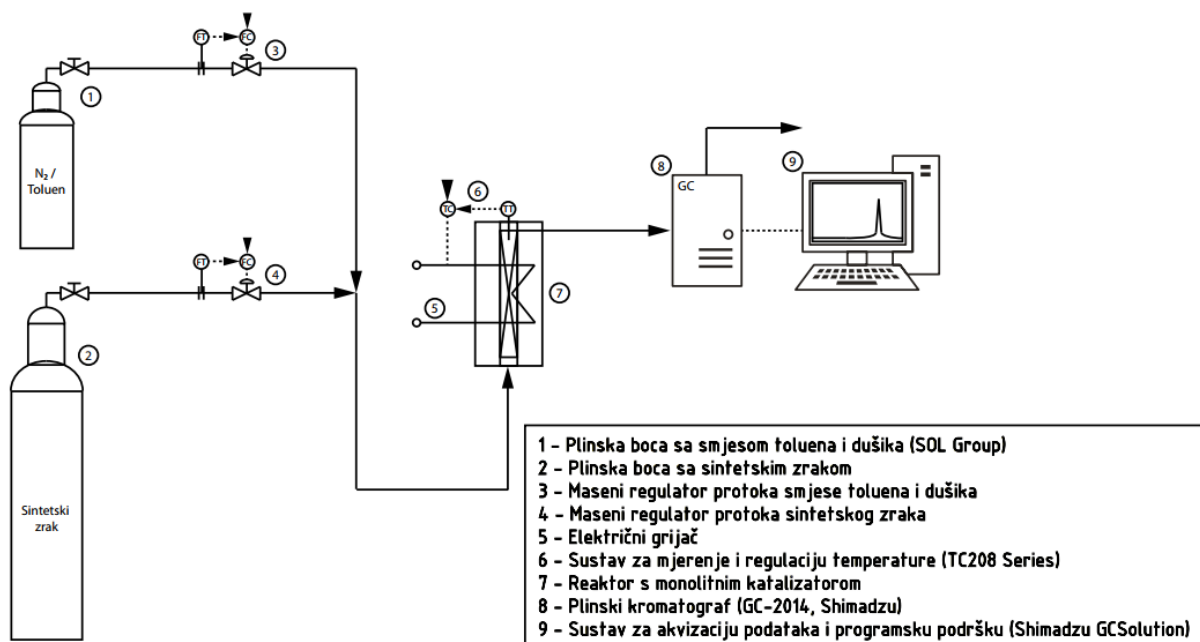
Temperatura, T [°C]	100 – 400
Ukupni protok reakcijske smjese, v, [ml/min]	23 – 138
Početa koncentracija toluena [ppmv]	242
Masa pripremljenog katalizatora [g]	0,5356

Tablica 4. Uvjeti kromatografske analize

GC/FID	Shimadzu 2014
Kolona	Carbowax 20M
Dimenzije punila	60/80 mesh (250/177 μ m)
Volumen petlje za uzimanje uzorka	0,5 cm ³
Plin nosilac	dušik, N ₂
Temperatura detektora	250 °C



Slika 19. Fotografija sustava za provedbu katalitičke oksidacije toluena



Slika 20. Shema sustava za provedbu katalitičke oksidacije toluena

4. REZULTATI

Rezultati testiranja mehaničke stabilnosti katalitičkog sloja navedeni su u poglavlju 4.1., dok su u poglavlju 4.2. navedeni rezultati testiranja katalitičke aktivnosti monolitnih katalizatora pri uvjetima korištenim u provedenim istraživanjima.

4.1. Testiranje mehaničke stabilnosti katalitičkog sloja monolitnog katalizatora, Mn-CuO_x/kordijerit

Izvagane mase prije provedenog testiranja:

$$m(\text{kordijerit}) = 0,4948 \text{ g}$$

$$m_1(\text{kordijerit s nanesenim slojem Mn - Cu}) = 0,5001 \text{ g}$$

$$m_1(\text{katalitički sloj}) = 0,5001 \text{ g} - 0,4948 \text{ g} = 0,0053 \text{ g}$$

Izvagane mase nakon provedenog testiranja:

$$m_2(\text{kordijerit s nanesenim slojem Mn - Cu}) = 0,5000 \text{ g}$$

$$m_2(\text{katalitički sloj}) = 0,5000 \text{ g} - 0,4948 \text{ g} = 0,0052 \text{ g}$$

Razlika u masi:

$$\Delta m = 0,0052 \text{ g} - 0,0053 \text{ g} = 0,0001 \text{ g}$$

Postotni gubitak mase:

$$w = \frac{\Delta m}{m_1(\text{katalitički sloj})} \cdot 100\% = -\frac{0,0001 \text{ g}}{0,0053 \text{ g}} \cdot 100\% = 1,887\%$$

4. 2. Rezultati mjerenja katalitičke aktivnosti

Tablica 5. Utjecaj protoka reakcijske smjese i temperature na konverziju toluena u monolitnom reaktoru s manganovim i bakrovim oksidima kao katalitički aktivnim komponentama (ukupni protoci reakcijske smjese od 138 i 115 mL/min)

v_0 (toluen) [mL/min]	v_0 (zrak) [mL/min]	v_0 (ukupno) [mL/min]	τ/τ_{\max}	x_A [ppm]	T [°C]	X_A [%]
120	18	138	0,17	210,43	100	0,00
					120	0,00
					130	0,00
					140	11,50
					145	22,40
					150	46,20
					160	72,60
					175	93,80
					185	97,40
					200	99,00
100	15	115	0,20	210,43	100	0,00
					120	0,00
					130	2,60
					140	16,00
					145	28,70
					150	50,00
					160	82,40
					175	96,50
					185	98,70
					200	99,60

Tablica 6. Utjecaj protoka reakcijske smjese i temperature na konverziju toluena u monolitnom reaktoru s manganovim i bakrovim oksidima kao katalitički aktivnim komponentama (ukupni protoci reakcijske smjese od 92, 69 i 46 mL/min)

v_0 (toluen) [mL/min]	v_0 (zrak) [mL/min]	v_0 (ukupno) [mL/min]	τ/τ_{\max}	x_A [ppm]	T [°C]	X_A [%]
80	12	92	0,25	210,43	100	0,00
					120	0,00
					130	3,70
					140	24,60
					145	44,10
					150	70,90
					160	92,80
					175	98,60
60	9	69	0,33	210,43	100	0,00
					120	0,00
					130	6,50
					140	36,80
					145	60,80
					150	84,70
					160	97,10
					175	99,70
40	6	46	0,50	210,43	100	0,00
					120	0,00
					130	13,60
					140	60,50
					145	85,10
					150	97,20
					160	99,60

Tablica 7. Utjecaj protoka reakcijske smjese i temperature na konverziju toluena u monolitnom reaktoru s manganovim i bakrovim oksidima kao katalitički aktivnim komponentama (ukupni protoci reakcijske smjese od 34,5 i 23 mL/min)

v_0 (toluen) [mL/min]	v_0 (zrak) [mL/min]	v_0 (ukupno) [mL/min]	τ/τ_{\max}	x_A [ppm]	T [°C]	X_A [%]
30	4,5	34,5	0,67	210,43	100	0,00
					120	0,50
					130	25,10
					140	78,60
					145	92,20
					150	99,20
20	3	23	1,00	210,43	100	0,00
					120	4,70
					130	43,50
					140	96,30
					145	98,40
					150	99,50

Tablica 8. Utjecaj protoka reakcijske smjese i temperature na konverziju toluena u komercijalnom monolitnom reaktoru s plemenitim metalima (platina i paladij) kao katalitički aktivnim komponentama (ukupni protoci reakcijske smjese od 138 i 115 mL/min)

v_0 (toluen) [mL/min]	v_0 (zrak) [mL/min]	v_0 (ukupno) [mL/min]	τ/τ_{\max}	x_A [ppm]	T [°C]	X_A [%]
120	18	138	0,17	210,43	100	0,00
					110	0,00
					120	33,90
					130	79,80
					140	99,50
100	15	115	0,20	210,43	100	0,00
					110	1,60
					120	38,80
					130	92,00
					140	99,90

Tablica 9. Utjecaj protoka reakcijske smjese i temperature na konverziju toluena u komercijalnom monolitnom reaktoru s plemenitim metalima (platina i paladij) kao katalitički aktivnim komponentama (ukupni protoci reakcijske smjese od 92, 69, 46 34,5 i 23 mL/min)

v_0 (toluen) [mL/min]	v_0 (zrak) [mL/min]	v_0 (ukupno) [mL/min]	τ/τ_{\max}	x_A [ppm]	T [°C]	X_A [%]
80	12	92	0,25	210,43	100	0,00
					110	2,10
					120	54,70
					130	98,60
60	9	69	0,33	210,43	100	0,00
					110	6,50
					120	87,00
					130	99,90
40	6	46	0,50	210,43	100	0,00
					110	13,80
					120	99,50
30	4,5	34,5	0,67	210,43	100	0,00
					110	15,50
					120	99,70
20	3	23	1,00	210,43	100	0,00
					110	33,40
					120	99,60

Tablica 10. Utjecaj protoka reakcijske smjese i temperature na konverziju toluena u monolitnom reaktoru bez nanasene katalitički aktivne komponente (ukupan protok reakcijske smjese od 138 mL/min)

v_0 (toluen) [mL/min]	v_0 (zrak) [mL/min]	v_0 (ukupno) [mL/min]	τ/τ_{\max}	x_A [ppm]	T [°C]	X_A [%]
120	18	138	0,17	210,43	100	0,00
					150	0,00
					200	2,70
					250	33,80
					300	75,10
					350	96,80
					400	99,20

Tablica 11. Utjecaj protoka reakcijske smjese i temperature na konverziju toluena u monolitnom reaktoru bez nanasene katalitički aktivne komponente (ukupni protoci reakcijske smjese od 115, 92, 69, 46, 34,5 i 23 mL/min)

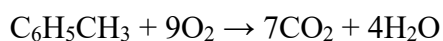
v_0 (toluen) [mL/min]	v_0 (zrak) [mL/min]	v_0 (ukupno) [mL/min]	τ/τ_{\max}	x_A [ppm]	T [°C]	X_A [%]
100	15	115	0,20	210,43	100	0,00
					150	1,90
					200	3,80
					250	35,90
					300	79,90
					350	98,40
80	12	92	0,25	210,43	100	0,00
					150	0,00
					200	2,80
					250	38,50
					300	86,10
					350	99,40
60	9	69	0,33	210,43	100	0,00
					150	0,10
					200	6,20
					250	47,00
					300	93,40
					350	99,80
40	6	46	0,50	210,43	100	0,00
					150	1,20
					200	12,30
					250	59,70
					300	98,90
30	4,5	34,5	0,67	210,43	100	0,00
					150	0,70
					200	16,20
					250	68,90
					300	99,80
20	3	23	1,00	210,43	100	0,00
					150	2,10
					200	22,50
					250	81,10
					300	99,90

5. RASPRAVA

Prema podacima Svjetske zdravstvene organizacije procjenjuje se da se oko 2,7 milijuna smrtnih slučajeva godišnje može pripisati onečišćenju zraka. Jedan od najvećih problema u zaštiti zraka odnosi se na emisiju hlapljivih organskih spojeva koji pridonose nastajanju fotokemijskog smoga i troposferskog ozona, a izravno ili neizravno utječu i na ostale globalne promjene u okolišu. Zbog toga brojni znanstvenici i stručnjaci nastoje poboljšati postojeće i/ili razviti nove metode i tehnologije kojima će se emisija ovih spojeva u okoliš smanjiti na najmanju moguću mjeru. Poznato je da se emisija VOC-a u okoliš može smanjiti primjenom različitih fizičkih, kemijskih, bioloških i ostalih poznatih metoda. Međutim, zbog sve strožih kriterija o dozvoljenim koncentracijama štetnih tvari u okolišu, postoji potreba za novim istraživanjima koja će rezultirati učinkovitijim, ekološki i ekonomski prihvatljivim tehnologijama.

Katalitička oksidacija pokazala se kao najučinkovitija tehnologija za tu svrhu. Ona omogućava razgradnju hlapljivih organskih spojeva pri znatno nižim radnim temperaturama i uz znatno manja investicijska ulaganja u odnosu na ostale metode koje se primjenjuju u praksi. Jedna od ključnih prednosti ove tehnologije je izbjegavanje nastajanja neželjenih tzv. termičkih dušikovih oksida, koji su popratna pojava procesa izgaranja, odnosno oksidacije ispušnih i otpadnih plinova. Nedostatci katalitičke oksidacije uglavnom su vezani uz visoku cijenu koštanja plemenitih metala koji predstavljaju glavne komponente katalizatora koji se primjenjuju u takvim sustavima. Dodatni problem predstavlja njihova deaktivacija tijekom duže uporabe u realnim uvjetima rada, što nameće potrebu za zamjenom i nabavkom novog skupog katalizatora. Zbog toga su najnovija istraživanja u ovom području usmjerena na pronalaženje alternativnih jeftinijih i dostupnijih katalizatora koji bi mogli poslužiti kao zamjena za postojeće katalizatore, uz zadržavanje specifičnih značajki i ispunjenje ostalih zahtjeva koji se postavljaju pred takve katalizatore.

Cilj ovog rada bio je razvoj keramičkog monolitnog katalizatora i testiranje njegovih katalitičkih značajki pri različitim uvjetima rada. Kao modelna komponenta za izučavanje u ovom radu izabran je toluen, s obzirom da je uobičajeni predstavnik aromatskih organskih spojeva koji su zbog svoje specifične strukture relativno otporni na razgradnju. Katalitička oksidacija toluena prikazana izrazom:



[24]

provedena je primjenom sintetskog zraka kao oksidansa pri različitim uvjetima provedbe procesa. Pregledom literature ustanovljeno je da manganovi oksidi i njihove modifikacije Mn atomi dolaze u različitim oksidacijskim stanjima, a ponekad zavisno o metodi pripreme katalizatora može doći i do nastajanja strukturnih defekata na katalizatoru, što rezultira velikim kapacitetom za pohranjivanje kisika. Također je ustanovljeno da kombinacije metalnih oksida mangana i drugih metala pokazuju veću aktivnost od pojedinačnih oksida.

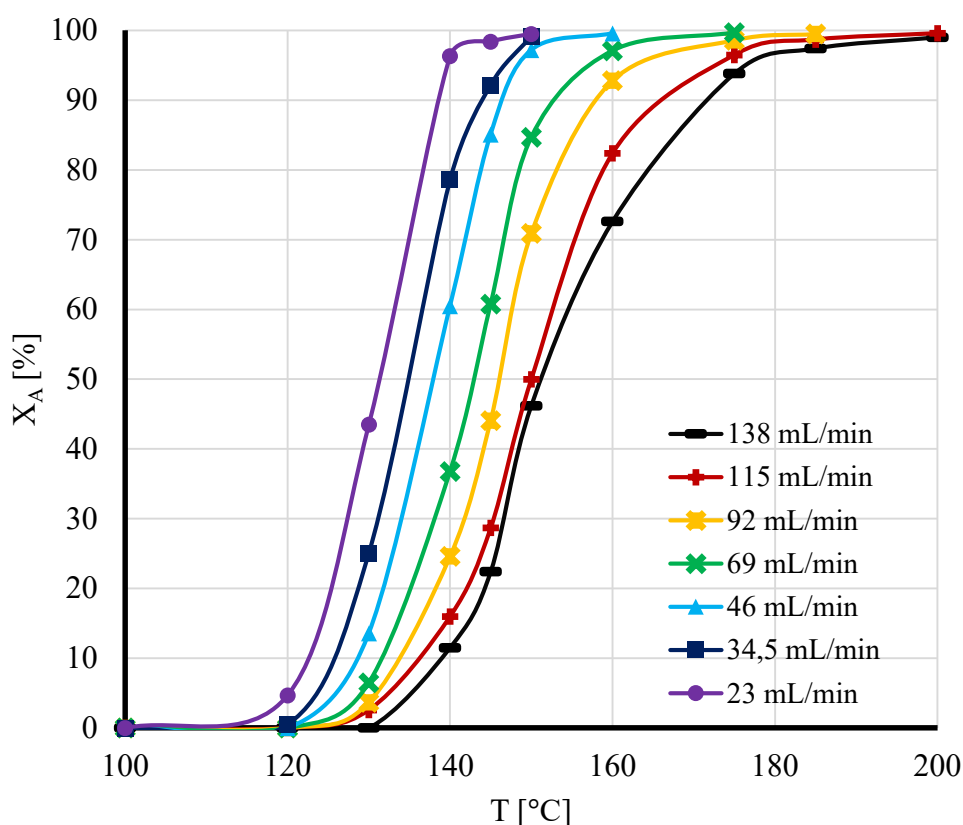
U dosadašnjim istraživanjima provedenim u Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu koja su obuhvaćala različite katalitičke materijale u praškastom obliku nađeno je da mješoviti oksid mangana i bakra pokazuje jako dobre katalitičke značajke pri oksidaciji toluena, stoga je odabran kao katalizator u ovom radu. Pritom je u ovom dijelu istraživanja naglasak bio u prevođenju ovog katalizatora u monolitni oblik koji će imati potencijalnu primjenu u realnim sustavima. Kao monolitni nosač aktivne komponente izabran je komercijalni kordijeritni keramički monolitni supstrat na kojeg je primjenom metode impregnacije nanjena katalitički aktivna komponenta.

U okviru istraživanja provedenih u ovom radu razvijena je metoda impregnacije za pripremu katalitički aktivnog sloja (miješanog oksida mangana i bakra) na keramički monolitni nosač, ispitana je mehanička stabilnost tako pripremljenog sloja te je provedeno testiranje aktivnosti tako pripremljenog katalizatora pri različitim radnim uvjetima. Da bi se dobio bolji uvid u učinkovitost tako pripremljenog katalizatora provedena je dodatna serija mjerenja pri identičnim radnim uvjetima pri kojima je korišten komercijalno dostupan monolitni katalizator (PURELYST PH – 304). U završnom dijelu rada provedeno je modeliranje i analiza rada monolitnog reaktora, procijenjeni su ključni parametri modela te je provedena ocjena prihvatljivosti predloženih modela.

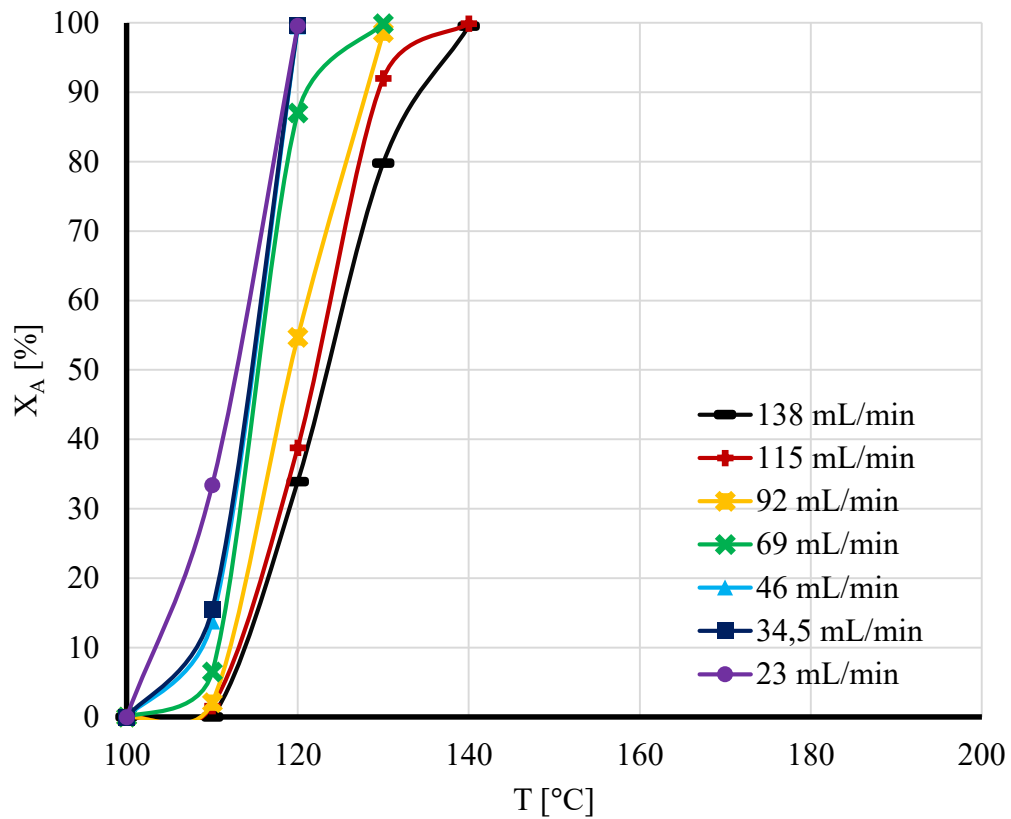
Kao što je ranije navedeno, u prvom dijelu istraživanja ispitana je mehanička stabilnost katalitičkog sloja, što je od izuzetne važnosti za potencijalnu primjenu katalizatora u realnim sustavima u kojima mogu biti prisutne česte promjene radnih uvjeta. Rezultati ovog dijela istraživanja pokazali su da nakon izlaganja monolitnog katalizatora djelovanju ultrazvučnih vibracija dolazi do gubitka mase katalitičkog sloja od 1,887 %, što je prihvatljiv rezultat i ukazuje na zadovoljavajuću mehaničku stabilnost katalizatora, odnosno potvrđuje da je priprema katalitičkog sloja vrlo uspješno provedena. Ranija XRD istraživanja koja su se odnosila na detaljnu karakterizaciju ovog katalizatora (istraživanja nisu opisana u ovom radu) pokazala su da tako pripremljeni monolitni katalizator (katalitički sloj) sadrži četiri faze: CuO,

CuMnO_4 , te MnO_2 i Mn_2O_3 , pri čemu su rezultati SEM-EDX analize ukazivali su na dominantni udio mangana (32,4 mas. % O, 44,2 mas. % Mn i 23,4 mas. % Cu).

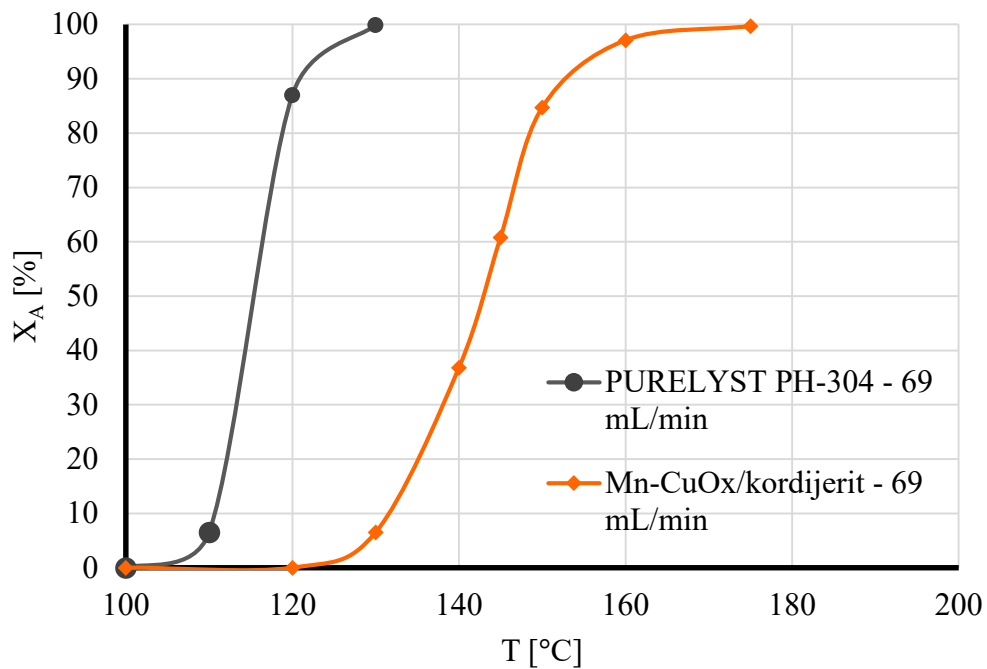
U nastavku rada provedeno je testiranje aktivnosti pripremljenih monolitnih katalizatora. Eksperimentalna mjerenja provedena su u izotermnim uvjetima rada uz konstantnu masu katalitičkog sloja (0,0065 g), konstantnu početnu koncentraciju toluena (210,43 ppm) odnosno konstantan omjer smjese N_2 /toluena i oksidansa (1:6), a radne varijable su bile temperatura reakcije (100 - 400 °C) i prostorna vremena, koja su regulirana promjenom protoka reakcijske smjese (23 – 138 mL/min). U identičnim uvjetima rada provedeno je testiranje aktivnosti komercijalnog monolitnog katalizatora. Stupanj napredovanja reakcije praćen je promjenom koncentracije toluena na ulazu odnosno izlazu iz reaktora primjenom plinskog kromatografa s plameno ionizacijskim detektorom. Na slici 21 prikazan je utjecaj protoka reakcijske smjese i temperature na konverziju toluena u monolitnom reaktoru s miješanim oksidom mangana i bakra kao katalitički aktivnim slojem, dok su na slici 22. prikazani rezultati testiranja komercijalnog monolitnog uzorka (PURELYST PH – 304).



Slika 21. Utjecaj protoka reakcijske smjese i temperature na konverziju toluena u monolitnom reaktoru s manganovim i bakrovim oksidima kao katalitički aktivnim komponentama (korišteni podaci iz tablica 5, 6 i 7.)



Slika 22. Utjecaj protoka reakcijske smjese i temperature na konverziju toluena u komercijalnom monolitnom reaktoru s plemenitim metalima (platina i paladij) kao katalitički aktivnim komponentama (korišteni podaci iz tablica 8 i 9.)



Slika 23. Usporedba konverzije toluena za dva tipa katalizatora pri v_0 (ukupno) = 69 mL/min

Na slikama 21 i 22 može se vidjeti da su dobivene krivulje S-oblika, koje su uobičajene za reakcije oksidacije CO i različitih ugljikovodika. Krivulja ovakvog oblika najčešće se naziva krivulja samozapaljenja ili krivulja samozagrijavanja (engl. *light off curve*). Slične krivulje objavljene su i u literaturi [44] za praškasti miješani metalni oksid mangana kao katalizator za oksidaciju toluena (Mn-CuO_x), kao i za metalni monolitni katalizator koji je sadržavao slične katalitički aktivne komponente ($\text{Al/Al}_2\text{O}_3\text{-MnNi}$).

Na slici 21 vidljivo je da konverzije naglo rastu s porastom temperature, što se najbolje može uočiti u području nižih temperatura zavisno o prostornim vremenima odnosno o ukupnom protoku reakcijske smjese (tj. kod temperatura $< 145^\circ\text{C}$), nakon čega dolazi do ustaljenja i sporijeg porasta konverzije. Takvi rezultati karakteristični su za sustave u kojima s porastom temperature dolazi do promjene reakcijskog područja, tj. do prijelaza iz kinetičkog u difuzijsko područje. Slični trendovi uočeni su kod svih prostornih vremena pri kojima su provedena mjerenja u ovom radu.

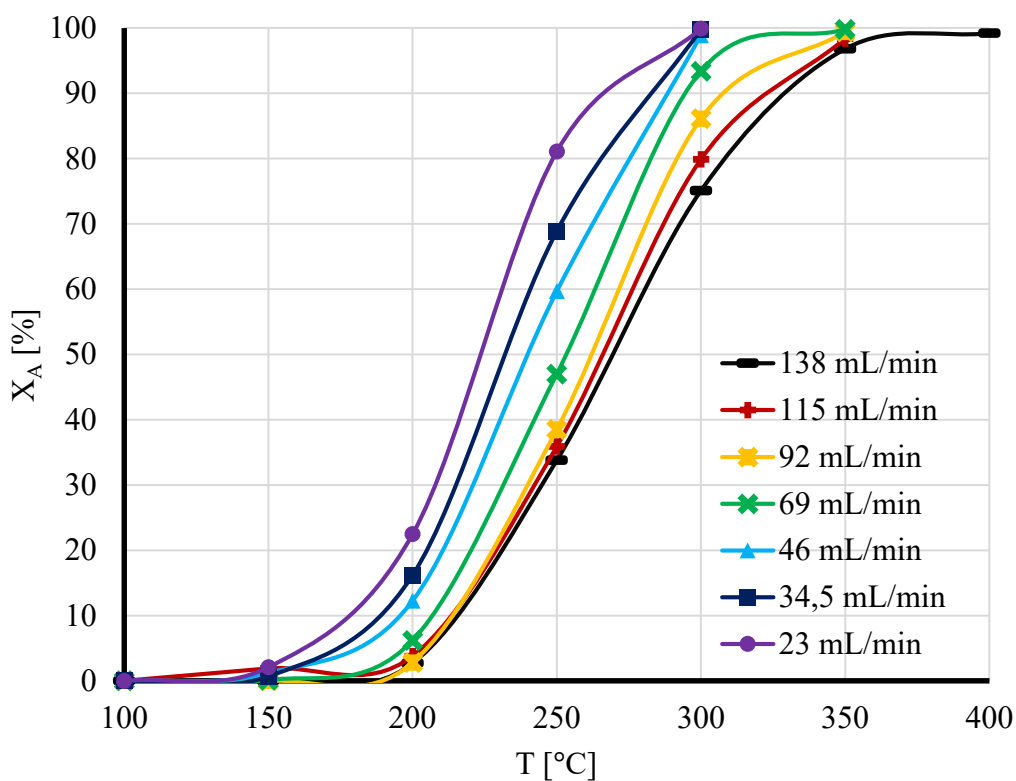
Vidljivo je i da se s porastom protoka reakcijske smjese (tj. sa smanjenjem prostornog vremena) temperature pri kojima se postižu maksimalne konverzije pomiču u desno, tj. prema višim temperaturama. Usporedbom rezultata prikazanih na slikama 21 i 22 može se vidjeti da je učinkovitiji komercijalni monolitni katalizator, koji pokazuje maksimalnu (100%-tnu) konverziju već pri temperaturama između 110 i 140 °C, dok $\text{Mn-CuO}_x/\text{kordijerit}$ pokazuje maksimalne konverzije pri $T > 140^\circ\text{C}$.

U tablici 12 prikazane su temperature, T_{50} pri kojima se postiže 50%-tna konverzija ($X_{A,50}$) na proučavanim monolitnim katalizatorima pri različitim vrijednostima ukupnog protoka reakcijske smjese. T_{50} predstavlja karakterističan parametar tzv. S krivulja na temelju kojeg se uspoređuje učinkovitost različitih katalizatora za oksidaciju. Nađeno je da se uz primjenu $\text{Mn-CuO}_x/\text{kordijerita}$ $X_{A,50}$ postiže pri temperaturama T_{50} između 131 i 151 °C, dok su karakteristične vrijednosti T_{50} na komercijalnom katalizatoru između 113 i 124 °C. Treba naglasiti da u literaturi uobičajene T_{50} vrijednosti dobivene oksidacijom različitih ugljikovodika na različitim tipovima katalizatora (Pd/CeO_2 , Pd/MC , Pd/SMC) uglavnom postižu pri znatno višim temperaturama ($> 200^\circ\text{C}$), što ukazuje na izuzetno veliku učinkovitost $\text{Mn-CuO}_x/\text{kordijerita}$ kao katalizatora za oksidaciju toluena. [45]

Tablica 12. Usporedba aktivnosti katalizatora s obzirom na karakteristične vrijednosti temperatura pri kojima se postiže 50 %-tna konverzija pri različitim ukupnim protocima reakcijske smjese

v_0 (ukupno) [mL/min]	T_{50} (Mn-CuO _x /kordijerit) [°C]	T_{50} (PURELYST PH - 304) [°C]	T_{50} (kordijerit) [°C]
138	151	124	270
115	150	122	266
92	146	119	262
69	143	115	253
46	138	114	240
34,5	135	114	232
23	131	113	223

Da bi se dobio detaljniji uvid u ponašanje eksperimentalnog sustava provedena su i dodatna mjerenja pri identičnim uvjetima provedbe procesa (temperature i prostorna vremena) pri kojima je korišten keramički monolitni nosač (bez katalitičkog sloja) (slika 26).



Slika 25. Utjecaj protoka reakcijske smjese i temperature na konverziju toluena u monolitnom reaktoru bez nanese katalitički aktivne komponente (korišteni podaci iz tablica 10 i 11.)

Na temelju dobivenih rezultata prikazanih na slici 26 zaključeno je da u promatranom eksperimentalnom sustavu dolazi i do homogene oksidacije toluena u plinskoj fazi bez prisutnosti katalizatora. Međutim, to se dešava tek pri znatno višim temperaturama, jer se primjerice $X_{A,50}$ postiže tek pri temperaturama višim od 223 °C.

5. 1. Modeliranje monolitnog reaktora i procjena parametara modela

U nastavku istraživanja predloženi su odgovarajući kinetički model i model keramičkog monolitnog reaktora. Općenito, modeliranje monolitnih reaktora predstavlja velik izazov, zbog činjenice da se u takvom sustavu, pored same kemijske reakcije, mogu provoditi vrlo složeni fizički procesi prijenosa tvari i topline na različitim prostornim i vremenskim razinama.

Jedan od najprikladnijih modela koji se može koristiti za opisivanje rada monolitnog reaktora je jednodimenzijski (1D) heterogeni model, koji uzima u obzir heterogenost sustava, tj. prisutnost dviju faza: radnog fluida i krute faze, odnosno katalitičkog sloja. Pri razvoju ovog modela uobičajeno se uzimaju u obzir sljedeće pretpostavke:

- stacionarno stanje,
- izotermnost rada,
- zanemariv pad tlaka do dužini monolitnog reaktora te
- idealno strujanje reakcijske smjese.

Pored prethodno navedenih pretpostavki pri razvoju matematičkog modela uzete su u obzir i dodatne pretpostavke:

- a) zanemarena je deaktivacija (s obzirom da je katalizator bio stabilan i postojan, što je eksperimentalno potvrđeno ponovljenim mjerenjima pri identičnim radnim uvjetima),
- b) zanemaren je otpor prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom u katalitički sloj (zbog vrlo tankog sloja na površini inertnog monolitnog nosača).

Pri razvoju modela uzeta je u obzir i razlika između koncentracije reaktanta (toluena) u fluidu te na površini katalitičkog sloja, što je rezultiralo pisanjem odvojenih bilanci množine tvari za toluen u fluidu (tj. plinovitoj fazi) te za toluen u krutoj fazi (na površini katalizatora). Na temelju toga izvedene su sljedeće bilance množine tvari:

a) bilanca tvari za toluen u plinovitoj fazi:

$$-u \frac{dc_A}{dz} = -k_g a (c_A - c_A^s) \quad [25]$$

a) bilanca tvari za krutu fazu (površina katalizatora)

$$r_A^s \rho_k = k_g a (c_A^s - c_A) \quad [26]$$

Početni uvjeti primijenjeni u jednadžbama bilance tvari modela monolitnog reaktora su:

$$z = 0, c_A = c_{A0}, c_A^s = c_{A0} \quad [27]$$

Kao što se može vidjeti, bilanca za fluidnu fazu povezana je s bilancom za krutu fazu preko odgovarajućeg člana kojim se opisuje međufazni prijenos tvari. Odgovarajući koeficijent međufaznog prijenosa tvari, k_g izračunat je na temelju uobičajenog izraza koji ga povezuje sa Sherwoodovom značajkom (Sh), koeficijentom molekularne difuzije u fluidu (D_f), te karakterističnom geometrijom (d):

$$k_g = \frac{Sh \cdot D_f}{d} \quad [28]$$

U literaturi se navode različite korelacije kojima se opisuje funkcijska zavisnost $Sh = f(Re, Sc)$, a u ovom radu korištena je korelacija koju je predložio Hawthorn:

$$Sh = 2,977 \left[1 + 0,095 \cdot Re \cdot Sc \cdot \left(\frac{d_h}{L} \right) \right]^{0,45} \quad [29]$$

gdje je:

$$d_h = \frac{\sqrt{\varepsilon_M \cdot \delta_w}}{1 - \sqrt{\varepsilon_M}} = \frac{4A_{ch}}{O_{ch}} \quad [30]$$

Koeficijent molekularne difuzije, D_f , iz izraza 28 preuzet je iz literature.

5. 1. 1. Kinetički model

Reakcija katalitičke oksidacije toluena praćena je na temelju promjene koncentracije toluena na ulazu i izlazu iz reaktora, a za njezino opisivanje primijenjen je jednostavan kinetički model za reakciju prvog reda koji je dan sljedećim izrazom:

$$r_A^s \rho_k = f(c_A^s) = k c_A^s \quad [31]$$

Tako definiran kinetički model uvršten je u prethodno opisane jednadžbe modela reaktora.

5. 1. 2. Valjanost modela i njegovo numeričko rješavanje

Predloženi model provjeren je usporedbom eksperimentalnih podataka s teorijskim predviđanjima dobivenih primjenom predloženog modela reaktora. Numeričko rješenje zasniva se na provođenju jednadžbi modela 25 i 26 u bezdimenzijski oblik uvođenjem novih varijabli:

$$y_A = \frac{c_A}{c_{A_0}} \quad [32]$$

$$\tau = \frac{\tau^*}{\tau_{max}^*} \quad [33]$$

Na taj način dobiveni su sljedeći izrazi:

bilanca za toluen u fluidnoj fazi

$$-\frac{dy_A}{d\tau} = k_g a \tau_{max}^* (y_A - y_A^S) \quad [34]$$

bilanca za toluen na površini katalizatora:

$$r_A^S \rho_k = k_g a (y_A - y_A^S) \quad [35]$$

Rubni uvjeti na ulazu u reaktor:

$$\tau = 0, y_A = 1, y_A^S = 1 \quad [36]$$

Odgovarajući kinetički model:

$$r_A^S \rho_k = k y_A^S \quad [37]$$

Jedini procijenjeni (ili ugodivi) parametar modela bila je konstanta brzine reakcije, k . Procjena parametara provedena je primjenom modificirane diferencijalne metode analize te Nelder-Meadove metode nelinearnog optimiranja. Kriterij slaganja je bio korijen srednjeg kvadratnog odstupanja između eksperimentalno izmjerenih i koncentracija toluena predviđenih modelom. U svakom optimizacijsko-iteracijskom ciklusu jednadžbe modela rješavane su istovremeno primjenom trenutne vrijednosti konstante brzine reakcije, k za dobivanje teorijskih vrijednosti molarnog udjela toluena koji se uspoređuje s vrijednostima dobivenim eksperimentalno. Jednadžba 34 riješena je primjenom Runge-Kutta IV metode, a nepoznati molarni udio toluena na površini katalizatora, y_A^S izračunat je za svaku iteraciju Runge-Kutta pomoću analitičkog rješenja jednadžbe 35:

$$y_{A(i)}^S = \frac{k_g a y_{A(i-1)}}{k + k_g a} \quad [38]$$

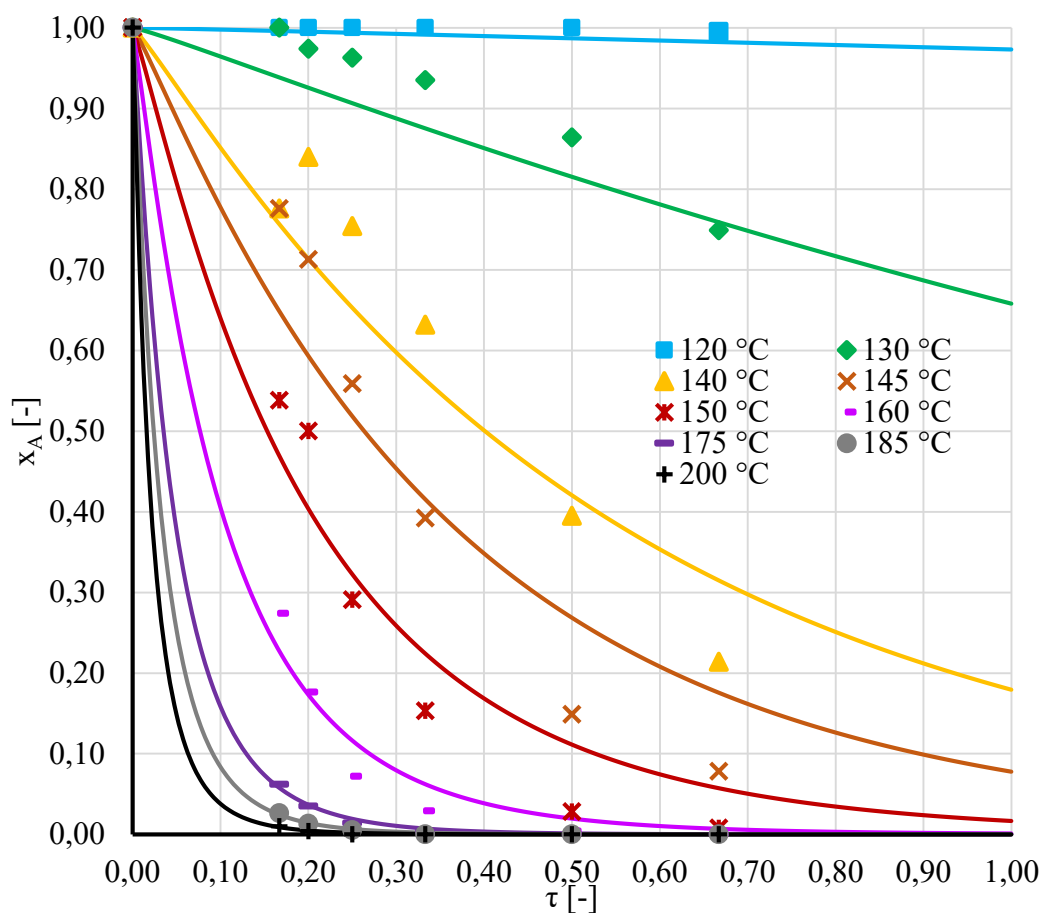
U svakoj iteraciji izračunata je nova vrijednost k_g , s obzirom da se ona mijenja s prostornim vremenom u reaktoru (tj. s promjenom protoka reakcijske smjese). Ove vrijednosti su interpolirane iz kalibracijske krivulje (k_g je izračunat za svaki eksperimentalni protok), pomoću sljedećeg izraza:

$$k_g = 8,2609(\tau + \Delta\tau)^{-0,559} \quad [39]$$

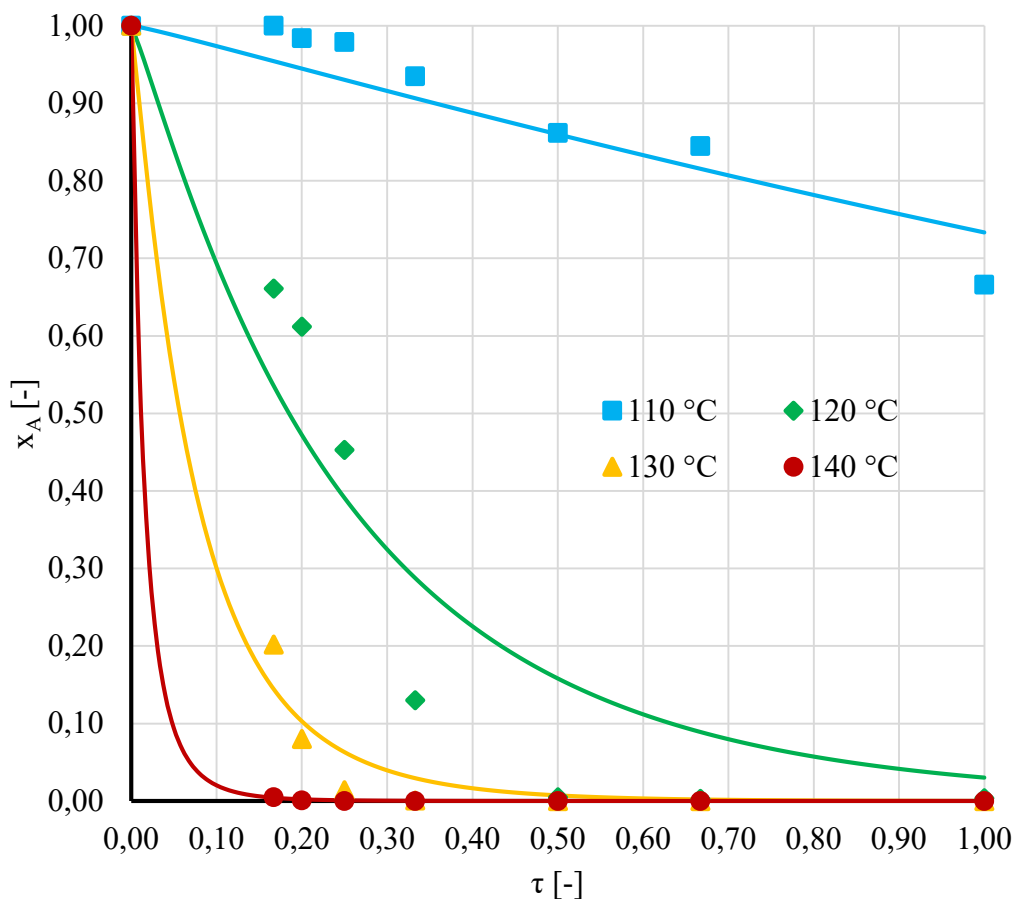
Pritom je za izračunavanje koeficijenta prijenosa tvari, k_g primijenjena Hawthornova korelacija kao što je ranije navedeno.

Na slici 27 prikazan je primjer testiranja eksperimentalnih podataka s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom 1D heterogenom modelu monolitnog reaktora (Mn-CuO_x/kordijerit) pri različitim temperaturama i prostornim vremenima, dok je na slici 28 prikazan primjer testiranja za komercijalni monolitni reaktor (PURELYST PH-304).

Procijenjeni parametri modela dobiveni pri različitim temperaturama i vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja navedeni su u tablici 13 za oba monolitna katalizatora. Na temelju rezultata prikazanih na slikama 27 i 28 može se zaključiti da je postignuto vrlo dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s vrijednostima predviđenih prema modelu što ukazuje na prihvatljivost predloženog 1D heterogenog modela za opisivanje promatranog eksperimentalnog sustava. Na slici 30 može se vidjeti da konstanta brzine reakcije, k raste s porastom temperature, što je u skladu s očekivanjima, tj. ukazuje na uobičajenu ovisnost brzine reakcije o temperaturi. Isto tako, ustanovljeno je s porastom bezdimenzijskog/normaliziranog prostornog vremena dolazi do smanjenja molarnog udjela toluena na izlazu iz reaktora, što je također sukladno očekivanjima.



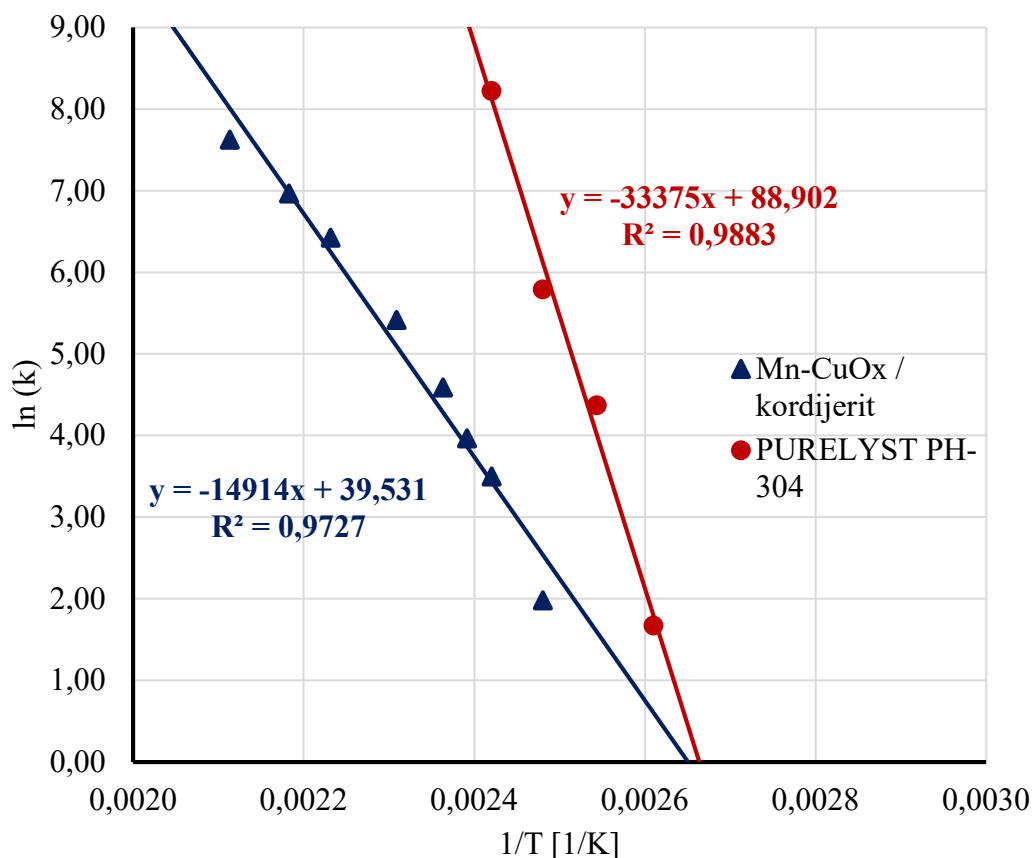
Slika 26. Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke) s vrijednostima dobivenim prema modelu monolitnog reaktora (linije) pri različitim temperaturama za pripremljeni katalizator



Slika 27. Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke) s vrijednostima dobivenim prema modelu monolitnog reaktora (linije) pri različitim temperaturama za komercijalni katalizator

Na temelju Arrheniusovog prikaza zavisnosti konstante brzine o temperaturi (slika 29) određene su vrijednosti energije aktivacije, E_a i Arrheniusove značajke, Ar za oba monolitna katalizatora, a dobivene vrijednosti navedene su u ranije spomenutoj tablici 13. Nađeno je da za komercijalni katalizator pripadajuće vrijednost energije aktivacije i Arrheniusove značajke iznose 277,495 kJ/mol odnosno $4,071 \cdot 10^{38}$, dok su za monolitni katalizator izučavan u ovom radu pripadajuće vrijednosti iznosile 124,002 kJ/mol odnosno $1,473 \cdot 10^{17}$. Dobivene vrijednosti sukladne su rezultatima koji se uobičajeno navode u literaturi za slične eksperimentalne sustave i tipove katalizatora. Visoki iznosi za energije aktivacije, posebice kod komercijalnog monolitnog katalizatora, ukazuju da je katalitička oksidacija toluena temperaturno osjetljiva reakcija, odnosno da će mala promjena temperature uzrokovati veliku promjenu brzine reakcije. Razlike u vrijednostima energije aktivacije za komercijalni monolitni katalizator (PURELYST PH-304) i monolitni katalizator razvijen u ovom radu proizlaze iz različitog kemijskog sastava i strukture katalitičkog sloja, a mogu ukazivati i na tzv. maskiranje kinetike reakcije zbog prisutnosti otpora prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom u monolitnom katalizatoru

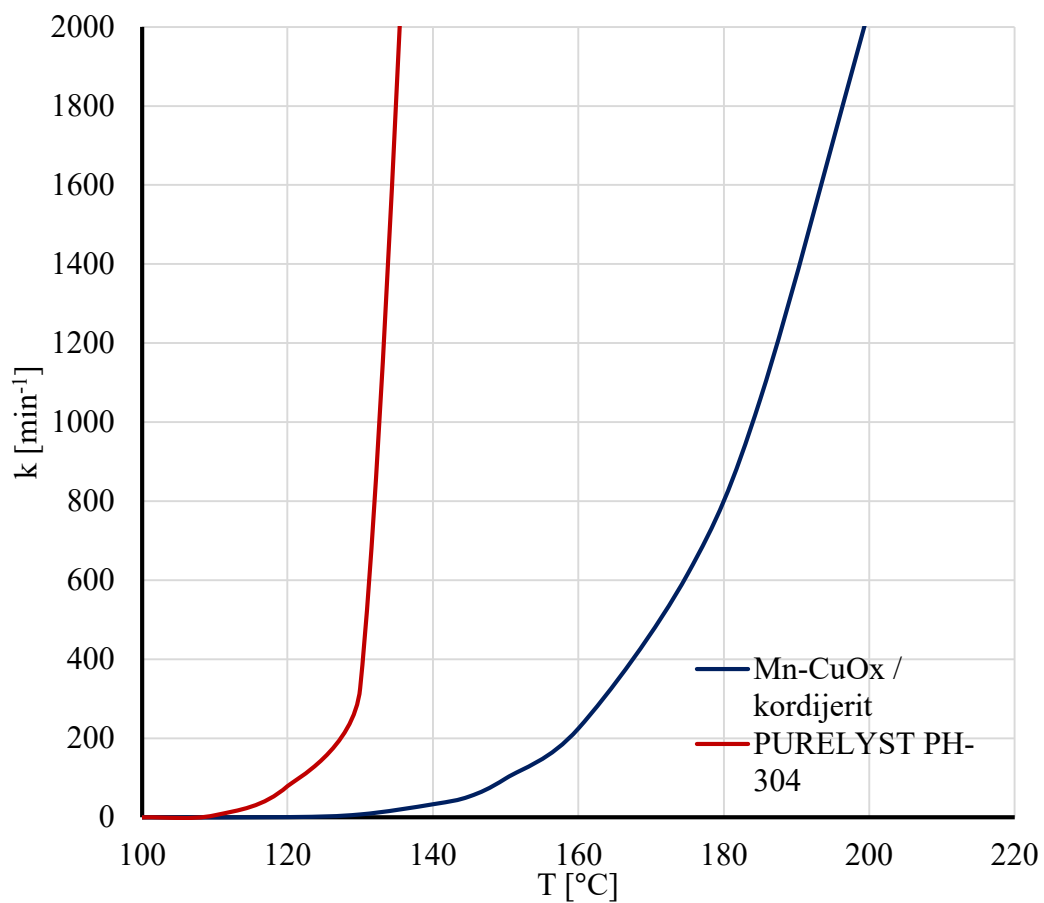
izučavanom u ovom radu. Zbog toga će se u budućim istraživanjima uzeti u obzir i promjene koncentracije toluena u radijalnom smjeru unutar katalitičkog sloja što će rezultirati promjenom odgovarajuće bilance tvari u krutoj fazi, a samim time i do promjene jednadžbi modela.



Slika 28. Određivanje energije aktivacije i Arrheniusove značajke za pripremljeni monolitni katalizator te za komercijalni katalizator

Tablica 13. Procijenjeni parametri modela (k) i vrijednosti srednjeg kvadratnog odstupanja (SD) za za pripremljeni monolitni katalizator te za komercijalni katalizator

Mn-CuO _x /kordijerit			PURELYST PH-304		
T [°C]	k [min ⁻¹]	SD · 10 ³	T [°C]	k [min ⁻¹]	SD · 10 ³
100	0,000	0,000	100	0,000	0,000
120	0,453	3,727	110	5,308	13,847
130	7,229	19,380	120	78,990	38,621
140	33,011	31,233	130	326,487	10,562
145	52,748	30,757	140	3721,722	0,209
150	98,337	21,491			
160	224,990	9,314			
175	615,205	1,048			
185	1058,244	0,431			
200	2047,450	0,316			
E_a [kJ/mol]	124,002		E_a [kJ/mol]	277,495	
Ar	1,473E+17		Ar	4,071E+38	



Slika 29. Usporedba ovisnosti konstanti brzina kemijske reakcije o temperaturi za pripremljeni monolitni katalizator te za komercijalni katalizator

6. ZAKLJUČAK

U radu su prikazani rezultati izučavanja katalitičke oksidacije toluena u metalnom monolitnom reaktoru koji je kao katalitički aktivni sloj sadržavao miješani oksid mangana i bakra (Mn-CuO_x). Također je provedena usporedba s komercijalnim monolitnim katalizatorom koji je sadržavao plemenite metale kao katalitički aktivne komponente. Posebna pozornost tijekom ispitivanja bila je usmjerena na analizu rada i modeliranje keramičkog monolitnog reaktora. Na temelju provedenih eksperimentalnih istraživanja i rezultata numeričke analize može se zaključiti sljedeće:

- Uspješno je pripremljen monolitni katalizator koji je sadržavao miješani oksid mangana i bakra, pri čemu je utvrđeno da katalitički sloj pokazuje veliku mehaničku stabilnost.
- Nađeno je da konverzija toluena raste s porastom temperature i smanjenjem ukupnog protoka reakcijske smjese odnosno sa povećanjem prostornog vremena.
- Potpuna konverzija toluena na Mn-CuO_x/kordijeritu postignuta je već pri temperaturama višim od 140°C (zavisno o prostornim vremenima), odnosno pri temperaturama koje su tek nešto više od temperatura pri kojima se postiže maksimalna konverzija na komercijalnom katalizatoru (između 110 i 140°C) koji sadrži plemenite metale kao katalitički aktivne komponente.
- U cilju matematičkog opisivanja monolitnih reaktora izučavanih u ovom radu razvijen je jednodimenzijski (1D) heterogeni model koji je uključivao kinetički model za reakciju prvog reda. Provedena je procjena parametara modela, tj. konstanti brzine (*k*) primjenom modificirane diferencijalne analize i Nelder-Meadove metode nelinearnog optimiranja. Dobiveno je dobro slaganje između rezultata predviđenih modelom i eksperimentalnih rezultata, što ukazuje na prihvatljivost predloženog modela.
- Nađeno je energija aktivacije komercijalnog monolitnog katalizatora iznosi 277,495 kJ/mol, dok je za monolitni katalizator pripremljen u ovom radu dobivena energija aktivacije iznosila 124,002 kJ/mol. . Razlike u dobivenim vrijednostima energije aktivacije proizlaze iz različitog kemijskog sastava i strukture katalitičkog sloja, a mogu ukazivati i na prisutnost otpora prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom.
- Rezultati istraživanja ukazuju da se keramički monolitni katalizatori pripremljeni u okviru izrade ovog rada mogu razmatrati kao alternative komercijalnim monolitnim katalizatorima koji u svom sastavu sadrže skupe plemenite metale.

- U budućim istraživanjima potrebno je uzeti u obzir promjene koncentracije toluena i u radijalnom smjeru (unutar katalitičkog sloja), što će rezultirati razvojem složenijih dvodimenzijskih (2D) heterogenih modela monolitnog reaktora i još boljim uvidom u ponašanje sličnih katalitičkih sustava.

7. ZAHVALE

Veliko hvala našoj mentorici, prof. dr. sc. Vesni Tomašić, na pruženoj prilici, razumijevanju te savjetima i svojoj pomoći koju nam je pružila tijekom izrade ovog rada.

Također se zahvaljujemo asistentici dipl. ing. Marini Duplančić, na savjetima i pruženoj pomoći pri eksperimentalnom dijelu rada.

8. LITERATURA

- [1] A. O. Rusu, E. Dumitriu, Destruction of Volatile Organic Compounds by Catalytic Oxidation, *Environmental Engineering and Management Journal*, **3** (2) (2003) 273 – 302,
- [2] L. Meng, T. Tsuru, Microporous membrane reactors for hydrogen production, *Current Opinion in Chemical Engineering*, **8** (2015) 83–88
- [3] A. Cybulski, J. A. Moulijn, *Multiphase Catalytic Reactors: Theory, Design, Manufacturing, and Applications*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2016., str. 174, 177-178, 213.
- [4] A. Šalić, B. Zelić, Mikroreaktori - prenosiva postrojenja za proizvodnju biodizelskoga goriva, *Goriva i maziva*, **50** (2) (2011) 89
- [5] A. Berenjian, N. Chan, H. J. Malmiri, Volatile Organic Compounds Removal Methods: A Review, *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, **4** (8) (2012) 220
- [6] http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_69_1366.html (pristup ožujak, 2018.)
- [7] <http://data.consilium.europa.eu/doc/document/ST-18167-2013-INIT/hr/pdf> (pristup ožujak 2018.)
- [8] D. Ašperger, S. Babić, T. Bolanča, R. M. Darbra, S. Ferina, A. Ginebreda, A. J. M. Horvat, M. K. Macan, G. Klobučar, J. Macan, D. M. Pavlović, M. Petrović, R. S. Klobučar, A. Štambuk, V. Tomašić, Š. Ukić, *Analitika okoliša, Hinus, Zagreb*, 2013., str. 93.
- [9] <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds> (pristup ožujak 2018.)
- [10] R. Atkinson, J. Arey, Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds, *Chem. Rev.*, **103** (2003) 4605-4638
- [11] K. Zemankova, J. Brechler, Estimation of biogenic VOC emissions from ecosystems in the Czech Republic, *Hrvatski meteorološki časopis*, **43** (2008) 448-452
- [12] R. Koppmann, *Volatile organic compounds in the Atmosphere*, Blackwell Publishing, Oxford, 2007, str. 3.
- [13] <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality> (pristup ožujak 2018.)

- [14] X. Zhang, B. Gao, A. E. Creamer, C. Cao i Y. Li, Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review, *Journal of Hazardous Materials*, **338** (1) (2017) 102-123
- [15] S. C. Kim, W. G. Shim, Catalytic combustion of vocs over a series of manganese oxide catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.*, **98** (2010) 180-185
- [16] M. Mabrook, P. Hawkins, Benzene sensing using thin films of titanium dioxide operating at room temperature, *Sensors*, **2** (2002) 374
- [17] S. C. Kim, S. W. Nahm, W. G. Shim, J. W. Lee, H. Moon, Influence of physicochemical treatments on spent palladium based catalyst for catalytic oxidation of vocs, *J. Hazard. Mater.*, **141** (2007) 305-314
- [18] R. Atkinson, *Atmos. Environ.*, **34** (2000) 2063
- [19] <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/toluene.pdf> (pristup ožujak 2018.)
- [20] <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp56-c1-b.pdf> (pristup ožujak 2018.)
- [21] http://haop.dev.perpetuum.hr/sites/default/files/uploads/dokumenti/011_zrak/Izvjescia/Izvjescie_o_pracenju_kvalitete_zraka_na_podrucju_RH_za_2016.pdf (pristup ožujak 2018.)
- [22] <http://www.hempel.co.uk/~media/Sites/hempel-co-uk/files/protective/brochures/hempel-voc-gb.pdf> (pristup ožujak 2018.)
- [23] https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2017_08_87_2073.html (pristup ožujak 2018.)
- [24] https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_69_1366.html (pristup ožujak 2018.)
- [25] https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2016_05_44_1140.html (pristup ožujak 2018.)
- [26] https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009_12_152_3712.html (pristup ožujak 2018.)
- [27] T. Giner, G. Santonja, H. Yükseler, S. Roudier, L. Delgado Sancho, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector, European IPPC Bureau, Joint Research Centre, Seville, 2016.

- [28] Z. Janović, Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011., str. 102.
- [29] S. Zrnčević, Kataliza i katalizatori, Hinus, Zagreb, 2005., str. 73, 87, 91, 98.
- [30] J. R. H. Ross, Heterogeneous Catalysis Fundamentals and Applications, Elsevier, Amsterdam, 2012, str. 203, 206-208.
- [31] M. Ferrandon, Mixed Metal Oxide - Noble Metal Catalysts for Total Oxidation of Volatile Organic Compounds and Carbon Monoxide, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2001., doktorski rad
- [32] T. Zhang, L. Mao, W. Liu, Gas Phase Selective Catalytic Oxidation of Toluene to Benzaldehyde on V_2O_5 - Ag_2O/η - Al_2O_3 Catalyst, Journal of Natural Gas Chemistry, **13** (2004) 238
- [33] P. Nowakowski, A. Kopia, S. Villain, J. R. Gavarri, Nanostructured ruthenium dioxide interacting with air-CO flows, Ruthenium: Properties, Production and Applications, 2010., str. 8
- [34] A. T. Nijhuis, E. W. Beers A., T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn i J. A. Moulijn, Preparation of monolithic catalysts, Catalysis Reviews: Science and Engineering, **43** (4) (2001) 347
- [35] A. Cybulski, J. A. Moulijn, Structured Catalysts and Reactors, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2006., str. 176-177.
- [36] A. Casanovas, M. Dominguez, C. Ledesma, E. Lopez i J. Llorca, Catalytic walls and micro-devices for generating hydrogen by low temperature steam reforming of ethanol, Catalysis Today, **1** (143) (2008) 32–37
- [37] https://www.corning.com/media/worldwide/global/images/3A_CET_Ceramic_Substrates_A.jpg (pristup travanj 2018.)
- [38] <https://www.metalsubstrate.com/wp-content/uploads/2013/09/Round.png> (pristup travanj 2018.)
- [39] R. M. Heck, R. J. Farrauto i S. T. Gulati, Catalytic Air Pollution Control Commercial Technology, John Wiley & Sons, Hoboken, 2009., str. 25-27, 30-33, 34-36.
- [40] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/129627666> (pristup travanj 2018.)

- [41] A. Hervier, J. Blanchard, G. Costentin, J. Regalbuto, C. Louisab, S. Boujday, *Chemical Communications*, The genesis of a heterogeneous catalyst in situ observation of a transition metal complex adsorbing onto an oxide surface in solution, **19** (50) (2014) 2409-2410
- [42] B. P. Barbero, L. Costa-Almeida, O. Sanz, M. R. Morales, L. Cadus, M. Montes, Washcoating of metallic monoliths with a MnCu catalyst for catalytic combustion of volatile organic compounds, *Chemical Engineering Journal*, **139** (2008) 430–435
- [43] https://www.elma-ultrasonic.com/fileadmin/_processed_/csm_Elmasonic_S30H_Basket1_9bfe32f090.jpg (pristup travanj 2018.)
- [44] M. Duplančić, V. Tomašić, Z. Gomzi, S. Kurajica, I. Minga, K. Maduna Valkaj, *Environ. Tech., Chem. Eng. Trans.*, **57** (2017) 889-894
- [45] <https://www.osti.gov/pages/servlets/purl/1356945> (pristup travanj 2018.)

9. SAŽETAK

Autori: Linda Kuzmanovski, Kristijan Mrkalj

Naslov rada: Razvoj naprednih keramičkih monolitnih katalizatora za katalitičku oksidaciju toluena

Onečišćenje zraka uslijed emisija hlapljivih organskih spojeva (engl. *volatile organic compounds*, VOC) predstavlja velik ekološki i sociološki problem današnjice, jer dovodi do mnogobrojnih štetnih utjecaja na ljudsko zdravlje i standard života, narušava stanje ekosustava i uzrokuje globalne klimatske promjene.

Cilj ovog rada je razvoj keramičkih monolitnih katalizatora (Mn-CuOx/kordijerit) za katalitičku oksidaciju toluena primjenom ekonomski prihvatljivih prijelaznih metala (mangan i bakar) kao katalitički aktivnih komponenata. Toluena je izabran kao predstavnik aromatskih hlapljivih organskih spojeva. Razvoj katalizatora uključivao je pripremu katalitički aktivnih komponenata i njihovo nanošenje na inertni keramički monolitni nosač. Testiranje katalitičkih značajki tako pripremljenog monolitnog katalizatora provedeno je pri različitim temperaturama i prostornim vremenima, uz konstantnu početnu koncentraciju toluena. Ispitana je i aktivnost komercijalno dostupnog katalizatora i provedena usporedba s aktivnošću monolitnog katalizatora pripremljenog u ovom radu.

Rezultati istraživanja su pokazali visoku mehaničku stabilnost katalitičkog sloja, što ukazuje na dobru metodu pripreme. Razvijeni monolitni katalizator pokazuje aktivnost usporedivu komercijalnom katalizatoru koji kao katalitički aktivne komponente sadrži skupocjene plemenite metale. U zadnjem dijelu rada riješen je i predloženi matematički model katalitičkog reaktora te su izračunate konstante brzina kemijskih reakcija, energije aktivacije i Arrheniusove značajke.

Za temperaturni raspon do 200 °C, vrijednosti konstanti brzina kemijske reakcije iznosile su do 2047,450 min⁻¹ kod pripremljenog katalizatora, a za raspon do 140 °C iznosile su do 3721,722 min⁻¹ kod komercijalnog katalizatora. Energija aktivacije iznosila je 124,002 kJ/mol, a Arrheniusova značajka $1,473 \cdot 10^{17}$ za pripremljeni, dok je za komercijalni katalizator energija aktivacije iznosila 277,495 kJ/mol, a Arrheniusova značajka $4,071 \cdot 10^{38}$. Dobrim preklapanjem eksperimentalnih i teoretskih podataka utvrđena je prihvatljivost odabranog modela.

Ključne riječi: hlapljivi organski spojevi, katalitička oksidacija, monolitni keramički Mn-Cu katalizator, komercijalni katalizator, plemeniti metali

10. SUMMARY

Authors: Linda Kuzmanovski, Kristijan Mrkalj

Title: Development of advanced ceramic monolithic catalysts for catalytic oxidation of toluene
Air pollution due to volatile organic compounds (VOCs) is nowadays a major ecological and sociological problem as it has many adverse impacts on human health and living standards because it damages the state of ecosystems and causes global climate change. VOCs mainly occur as incomplete fuel combustion products, which includes incineration of biomass, but they are also present in exhaust gases of various industries, manufacturing and technical facilities. Taking into account the interdependence between energy, economy and environment, development and application of technologies for the reduction of unwanted emissions into the environment is indispensable.

The aim of this thesis is to develop ceramic monolithic catalysts (Mn-CuOx / cordierite) for catalytic oxidation of toluene by using economically acceptable transition metals (manganese and copper) as catalytically active components. Toluene was chosen as a representative of aromatic volatile organic compounds. Development of the catalyst involved the preparation of catalytically active components and their application to the inert ceramic monolithic carrier. Testing the catalytic properties of prepared monolithic catalyst was carried out at various temperatures and retention times, with a constant initial toluene concentration. The activity of the commercially available catalyst was tested and compared with activity of the prepared monolithic catalyst.

For a temperature range up to 200 ° C, the reaction rate constant values ranged up to 2047,450 min⁻¹ for the prepared catalyst and for a temperature range up to 140 ° C, the reaction rate constant values ranged up to 3721,722 min⁻¹ for the commercial catalyst. Activation energy valued 124,002 kJ / mol and Arrhenius constant valued $1,473 \cdot 10^{17}$ for the prepared catalyst, while for commercial catalyst, activation energy valued 277,495 kJ / mol and Arrhenius constant valued $4,071 \cdot 10^{38}$. Good overlapping of experimental and theoretical data determined the acceptability of the selected model.

Keywords: volatile organic compounds, catalytic oxidation, monolithic ceramic Mn-Cu catalyst, commercial catalyst, noble metals

ŽIVOTOPISI

Linda Kuzmanovski rođena je 10. rujna 1992. u Zagrebu. Osnovnu školu i VIII. gimnaziju Tituš Brezovački završila je u Zagrebu. 2016. godine završila je preddiplomski studij Ekoinženjerstvo s obranom završnog rada na temu „Fizikalna svojstva i primjena eutektičkih smjesa“ na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, na kojemu iste godine upisuje diplomski studij Ekoinženjerstvo. Tijekom studija obavljala je demonstrature iz laboratorijskih vježbi na *Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo* te *Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu*. Sudjelovala je u izradi posterskog izlaganja „Priprema i testiranje keramičkih monolitnih katalizatora za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva“ za *XII. susret mladih kemijskih inženjera* održanog 2018. godine u Zagrebu, kojemu je dodijeljena nagrada za najbolje postersko priopćenje.

Kristijan Mrkalj rođen je 25. ožujka 1992. godine u Slavonskom Brodu. Osnovnu školu i X. gimnaziju Ivan Supek (prirodoslovno-matematički smjer) završio je u Zagrebu. Preddiplomski studij Ekoinženjerstvo završio je 2016. godine s obranom završnog rada na temu „Kombinirani procesi s integriranim rasplinjavanjem krutog goriva“ na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, na kojemu 2017. godine upisuje diplomski studij Kemijsko inženjerstvo, modul Kemijsko-procesno inženjerstvo. Tijekom studija obavljao je demonstrature iz laboratorijskih vježbi na *Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu* i *Zavodu za mjerenja i automatsko vođenje procesa*. Sudjelovao je u izradi posterskog izlaganja „Priprema i testiranje keramičkih monolitnih katalizatora za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva“ za *XII. susret mladih kemijskih inženjera* održanog 2018. godine u Zagrebu, kojemu je dodijeljena nagrada za najbolje postersko priopćenje.