

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Anita Dergez, Lucija Ivanjko, Paula Kašner

Razvoj i primjena metalnih monolitnih struktura za smanjenje
emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu

Zagreb, 2017.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu pod vodstvom prof. dr. sc. Vesne Tomašić i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2016./2017.

SIMBOLI I KRATICE

Popis simbola:

a_V – geometrijska površina, $m^2 m^{-3}$

c_{A0} – početna koncentracija tvari A, $mol m^{-3}$

c_A – koncentracija tvari A, $mol dm^{-3}$

c_{As} – koncentracija u čvrstoj fazi, $mol m^{-3}$

c_A^s – koncentracija tvari A na površini katalizatora, $mol dm^{-3}$

d – srednji promjer pore, m

D_e – koeficijent prosječne difuzije, $m^2 s^{-1}$

D_f – koeficijent molekularne difuzije, $m^2 s^{-1}$

k – konstanta brzine reakcije, dimenzija ovisi o stehiometriji reakcije

k_g – koeficijent prijenosa tvari, $m s^{-1}$

K_A, K_B – konstanta adsorpcije za tvar A, B, dimenzija ovisi o stehiometriji reakcije

p_A, p_B – parcijalni tlak tvari A, B, Pa

r – radijalna koordinata, m

r_A – brzina reakcije s obzirom na tvar A, $mol m^{-3} s^{-1}$

r_s – brzina reakcije u čvrstoj fazi, $mol m^{-2} s^{-1}$

r_A^s – brzina reakcije na površini katalizatora, $mol m^{-2} s^{-1}$

R – polumjer reaktora ili čestice, m

S_{BET} – specifična površina katalizatora, $m^2 g^{-1}$

\overline{SD} – normalizirano srednje kvadratno odstupanje, bezdimenzijska veličina

Sh – Sherwoodov broj

T – temperatura, °C

u – linearna brzina u plinskoj fazi, $m s^{-1}$

v_0 – protok reakcijske smjese, $mL min^{-1}$

v_{uk} – ukupni protok reakcijske smjese, $mL min^{-1}$

V_{PORA} – volumen pora, $cm^3 g^{-1}$

V_r – volumen reaktora, m^3

w – maseni udio, ppm

X_A – konverzija, %

y_{A0} – početna koncentracija tvari A, bezdimenzijska veličina

y_A – koncentracija tvari A, bezdimenzijska veličina

y_A^s – molarni udio toluena na površini katalizatora

z – aksijalna koordinata, m

θ_A, θ_B – udio površine katalizatora zauzet adsorbiranom tvari A, B

ρ – gustoća, kg m^{-3}

ρ_b – nasipna gustoća katalizatora, kg m^{-3}

τ – prostorno vrijeme, V/v_0 , s

τ^* – prostorno vrijeme, bezdimenzijska veličina

τ_{\max}^* – maksimalno prostorno vrijeme, bezdimenzijska veličina

Popis kratica:

BET – Brunauer-Emmet-Tellerov model

EDX – Energetska disperzija rentgenskih zraka

EPA – Agencija za zaštitu okoliša (engl. *Environmental Protection Agency*)

FID – Plameno ionizacijski detektor

FTIR – Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala

GC – Plinski kromatograf (engl. *Gas chromatography*)

GVE – Granična vrijednost emisija

HC – Ugljikovodici (engl. *Hydrocarbons*)

MFC – Uređaj za mjerenje masenog protoka (engl. *Mass flow controller*)

SCR – Selektivna katalitička redukcija (engl. *Selective catalytic reduction*)

SEM – Pretražna elektronska mikroskopija (engl. *Scanning electron microscope*)

SOF – Topljiva organska frakcija (engl. *Soluble organic fraction*)

TC – Sustav za mjerenje i vođenje temperature (engl. *Temperature controller*)

VOC – Hlapljivi organski spojevi (engl. *Volatile organic compounds*)

WHO – Svjetska zdravstvena organizacija (engl. *World health organization*)

SADRŽAJ RADA

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	4
2.1. Hlapljivi organski spojevi (VOC).....	4
2.1.1. Uobičajene definicije hlapljivih organskih spojeva i pregled zakonodavstva.....	5
2.1.2. Izvori i posljedice emisija VOC-a u atmosferu.....	6
2.1.3. Toluen.....	8
2.1.4. Postupci za smanjenje emisija VOC-a u atmosferu.....	10
2.2. Katalitička oksidacija.....	12
2.2.1. Katalizatori za katalitičku oksidaciju.....	14
2.2.2. Mehanizam katalitičke oksidacije toluena.....	17
2.3. Monolitni reaktori.....	18
2.3.1. Osnovne značajke, prednosti i nedostaci.....	18
2.3.2. Podjela monolita s obzirom na kemijski sastav.....	20
2.3.3. Priprema monolita.....	22
2.3.4. Primjena katalitičkih monolitnih reaktora.....	23
2.3.5. Modeliranje monolitnih reaktora.....	26
3. EKSPERIMENTALNI DIO	29
3.1. Korištene kemikalije i ostali materijali.....	29
3.2. Priprema katalizatora.....	30
3.2.1. Priprema i karakterizacija miješanih metalnih oksida u praškastom obliku.....	30
3.2.2. Priprema monolitne izvedbe katalizatora.....	32
3.3. Opis aparature i provedba mjerenja.....	33
3.4. Analiza produkata reakcije.....	36
4. REZULTATI	38
5. RASPRAVA	49
5.1. Priprema i karakterizacija praškastog katalizatora.....	51
5.2. Priprema i ispitivanje aktivnosti monolitne izvedbe katalizatora.....	52
5.2.1. Priprema metalnih monolitnih katalizatora s tankim slojem miješanog oksida Mn- Cu.....	52
5.2.2. Testiranje aktivnosti pripremljenih katalizatora pri različitim uvjetima rada.....	52
5.3. Predlaganje matematičkog modela.....	58
5.3.1. Modeliranje metalnog monolitnog reaktora.....	58
5.3.2. Kinetički model.....	59

5.4. Valjanost modela i numeričko rješenje.....	60
5.5. Utvrđivanje utjecaja uvjeta anodizacije metalnog supstrata na stabilnost i aktivnost katalitičkog sloja.....	69
6. ZAKLJUČCI.....	73
7. LITERATURA.....	75

Sažetak

Summary

Zahvale

Životopis

1. UVOD

Prekomjerno onečišćenje okoliša rezultat je ubrzanog industrijskog razvoja i brojnih ljudskih aktivnosti. Nedovoljno razvijena svijest o potrebi zaštite voda, zraka i tla tijekom intenzivnog industrijskog razvoja dovela je do neželjenih posljedica s negativnim učinkom na biljni i životinjski svijet, kao i na zdravlje ljudi. Zbog navedenih činjenica, javnost i zakonodavstvo sve su više okupirani ovim problemom. Putem određenih mjera i zakonskih propisa nastoje se smanjiti negativni učinci industrijskih i prometnih djelatnosti na okoliš i zdravlje ljudi.

Onečišćenje zraka predstavlja promjenu u sastavu zraka koja može negativno utjecati na zdravlje ljudi i kvalitetu života, kao i na opstanak biljnih i životinjskih organizama. Emisije sumporovih i dušikovih oksida, ugljikovog monoksida, ugljikovog dioksida i raznih hlapljivih organskih spojeva primarni su uzroci onečišćenja zraka. Ovaj rad odnosi se na onečišćenje zraka nastalo uslijed prekomjernih emisija hlapljivih organskih spojeva (VOC) u atmosferu iz raznih pokretnih i nepokretnih izvora. Zbog niske temperature vrelišta, ovi spojevi hlape već pri sobnoj temperaturi, što predstavlja velik problem posebice ako do toga dolazi u zatvorenim prostorima, što je čest slučaj. Hlapljivi organski spojevi mogu biti emitirani iz površinskih ili točkastih izvora kako u industrijskim postrojenjima i na radnim mjestima, tako i u kućanstvima. Kemijska i farmaceutska postrojenja, rafinerije nafte te postrojenja za premazivanje i emaljiranje proizvoda najčešći su industrijski izvori emisija hlapljivih organskih spojeva, dok su u kućanstvima najčešći izvori njihovih emisija razne boje, lakovi, otapala, kozmetika i proizvodi za čišćenje. Hlapljivi organski spojevi prisutni su i u ispušnim plinovima iz motornih vozila, gdje se pojavljuju kao produkti izgaranja goriva. Izlaganje emisijama hlapljivih organskih spojeva može negativno utjecati na ljudsko zdravlje, ovisno o vremenu izlaganja njihovom djelovanju. Hlapljivi organski spojevi sudjeluju i u brojnim fotokemijskim reakcijama koje se provode u uvjetima Sunčevog zračenja, te na taj način posredno utječu na pojavu fotokemijskog smoga i nastajanje prizemnog (troposferskog) ozona. Pod pritiskom sve strožijih zakonskih propisa, strategija i mjera razvijaju se nove tehnologije i postupci za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu.

Katalitička oksidacija pokazala se kao vrlo učinkovita metoda u zaštiti okoliša, a primarno u zaštiti zraka. Uporabom odgovarajućih katalizatora pri spaljivanju hlapljivih organskih spojeva prisutnih u ispušnim plinovima ostvaruje se niz prednosti u odnosu na tradicionalne postupke spaljivanja otpadnih plinova koji se provode pri izrazito visokim temperaturama bez prisutnosti katalizatora. Uloga katalizatora sastoji se u snižavanju energije

aktivacije potrebne za uspješnu provedbu reakcije te se na taj način proces provodi pri znatno nižim temperaturama, čime se ostvaruju značajne uštede energije i potrebe za pomoćnim gorivima. Istovremeno, smanjuju se dimenzije uređaja za oksidaciju i sprječava se nastajanje tzv. „termičkih“ dušikovih oksida (NO_x), koji nastaju složenim mehanizmima pri vrlo visokim temperaturama ($1000\text{ }^\circ\text{C}$). Izbor prikladnog katalizatora ključan je za uspješno provođenje katalitičke oksidacije, kao i za ekonomičnost procesa. Plemeniti metali, kao što su platina i paladij, pokazuju veliku aktivnost i stabilnost u reakcijama oksidacije. Međutim, skupi su i osjetljivi na trovanje kloriranim spojevima često prisutnim u ispušnim plinovima. Zbog toga se nastoje zamijeniti alternativnim materijalima, najčešće oksidima prijelaznih metala, koji dolaze kao jednokomponentni ili višekomponentni heterogeni katalizatori.

Katalizatori dolaze u različitim izvedbama. Jedna od najjednostavnijih izvedbi s kojom obično započinju eksperimentalna laboratorijska istraživanja uključuje praškasti materijal malih dimenzija zrna. Najprikladnija izvedba katalizatora koja omogućava njegovu primjenu u realnim sustavima odnosi se na monolitnu izvedbu, koja uglavnom uključuje nanošenje katalitički aktivne komponente na površinu najčešće inertnog monolitnog supstrata (metalnog ili keramičkog), čija je glavna uloga osiguravanje dovoljno velike specifične površine katalizatora. Monolitni katalizatori, odnosno reaktori jedinstveni su po tome što se značajno razlikuju u odnosu na uobičajene katalitičke sustave s nepokretnim slojem katalizatora. Razlika se očituje u tome što u monolitnim reaktorima nema uobičajenih razlika s obzirom na način odigravanja procesa na mikro-, mezo- i makro razini, uglavnom zbog neznatnog otpora prijenosu tvari i topline unutarfaznom difuzijom, dok su u tradicionalnim izvedbama reaktora takve razlike neizbježne. Važna značajka monolitnih reaktora je neznatan pad tlaka unutar reaktora te znatno veća specifična površina katalizatora u odnosu na ostale izvedbe.

Svrha ovog rada je proučavanje kinetike i mehanizma katalitičke oksidacije toluena i razvoj katalizatora s potencijalnom primjenom u realnim uvjetima rada. U provedenim istraživanjima poseban naglasak dan je na monolitnu izvedbu katalizatora ($\text{Mn-CuO}_x/\text{Al-Al}_2\text{O}_3$). Toluen je jedan od najproblematičnijih predstavnika hlapljivih organskih spojeva, te je tema brojnih istraživanja. U literaturi se nalazi vrlo malo informacija o pripremi metalnih monolita. U ovom radu za pripremu monolitnog katalizatora korištena je metoda nabiranja, nakon čega je, metodom impregnacije, na inertni monolitni supstrat nanosena katalitički aktivna komponenta. Kao katalitički aktivna komponenta korišten je miješani oksid mangana i bakra u molarnom omjeru 1:1. Navedenim postupkom pripremljeno je nekoliko monolitnih katalizatora/reaktora različitih duljina. U drugom dijelu istraživanja detaljno je ispitan utjecaj reakcijskih varijabli (temperatura, vrijeme zadržavanja) na ukupnu brzinu oksidacije toluena.

Po završetku eksperimentalnog istraživanja predloženi su kinetički model i odgovarajući matematički model reaktora. U završnom dijelu istraživanja procijenjeni su parametri modela te je ocijenjena prihvatljivost predloženih modela. Također su provedena dodatna istraživanja s ciljem utvrđivanja utjecaja uvjeta anodizacije metalnog supstrata na stabilnost i aktivnost katalitičkog sloja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Hlapljivi organski spojevi

Hlapljivi organski spojevi (engl. *Volatile organic compounds*, VOC) su organski spojevi koji pri standardnim uvjetima imaju visoki tlak para. Visoki tlak para posljedica je niske točke vrelišta, što rezultira brzim isparavanjem ili sublimacijom već pri vrlo blagim uvjetima rada. Postoje brojni i vrlo raznoliki izvori emisija VOC-a u okoliš, što opravdava velik interes znanstvene i stručne zajednice za ovu problematiku. Iako postoje brojni prirodni izvori emisija VOC-a koji značajno pridonose onečišćenju atmosfere, znatno veći problem predstavljaju antropogeni izvori. Prema definiciji Svjetske zdravstvene organizacije (WHO) hlapljivi organski spojevi mogu se podijeliti u tri grupe s obzirom na temperaturu vrelišta: vrlo hlapljivi organski spojevi, hlapljivi organski spojevi i slabo hlapljivi organski spojevi (tablica 2.1.) [1]. Karakteristični primjeri hlapljivih organskih spojeva s kojima se susrećemo u praksi su: acetaldehid, aceton, benzen, ugljikov tetraklorid, etilacetat, etilenglikol, formaldehid, heptan, heksan, izopropil-alkohol, metil-etil-keton, metilklorid, monometileter, naftalen, stiren, toluen te ksilen [2].

Nalazimo ih svuda oko nas: u kućanstvu, čistionicama, rafinerijama nafte, termo-energetskim i kemijskim postrojenjima, trgovinama, prometu, a problemi vezani uz njihove emisije prisutni su i na postrojenjima za obradu otpadnih voda. Isparavanjem dospijevaju u okolnu atmosferu i uzrokuju njezino onečišćenje, ali isto tako uzrokuju onečišćenja voda i tla. S obzirom na vrlo štetna i nepoželjna djelovanja ovih spojeva na ljude i ekosustav u cjelini, zakonskim propisima određene su dozvoljene emisije VOC-a u okoliš.

Tablica 2.1. Podjela hlapljivih organskih spojeva s obzirom na temperaturu vrelišta [1]

Skupina VOC-a	Temperatura vrelišta/ °C	Karakteristični predstavnici
vrlo 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)

2.1.1. Uobičajene definicije hlapljivih organskih spojeva i pregled zakonodavstva

U literaturi postoje različite definicije hlapljivih organskih spojeva, a u nastavku teksta bit će spomenute definicije koje se najčešće spominju. 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* [3].

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 zasićeni tlak para veći od 100 kPa pri temperaturi od 25 °C* [4]. 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* [5].

Postoje i druge definicije, primjerice prema Direktivi o nacionalnim gornjim granicama emisije za određene onečišćujuće tvari (Direktiva 2001/81/EZ) 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 koje se provode uz djelovanje sunčeve svjetlosti* [6].

U današnje vrijeme svjedoci smo sve većeg opterećenja okoliša s brojnim onečišćujućim tvarima, uključujući i VOC, što nameće potrebu za donošenjem sve strožijih zakonskih propisa, uredbi i drugih dokumenata kojima se propisuju granične vrijednosti emisija (GVE), tj. najveće dopušteno ispuštanje onečišćujuće tvari sadržane u otpadnom plinu iz odgovarajućeg ispusta nepokretnog izvora koja ne smije biti prekoračena tijekom uobičajenog rada. Iako se onečišćenje zraka u Europi tijekom posljednjih desetljeća značajno smanjilo, dugoročni cilj EU-a „*ostvarivanje razina kvalitete zraka koje nemaju znatan negativan utjecaj na ljudsko zdravlje i okoliš*” još uvijek je upitan. Između ostalog, to se tumači činjenicom da su prekoračenja GVE vrlo česta, posebice u urbanim gradskim područjima u kojima živi većina Europljana. EU ima tri pravna mehanizma postupanja vezano uz onečišćenje zraka: a) utvrđivanje općih standarda kvalitete zraka koji se odnose na koncentraciju onečišćujućih tvari u atmosferskom zraku; b) određivanje (nacionalnih) ograničenja za ukupnu emisiju onečišćujućih tvari u okoliš; te c) zakonodavstvo koje se odnosi na pojedine izvore onečišćenja. Europsko zakonodavstvo kontinuirano se nadopunjuje

strategijama i mjerama za promicanje zaštite okoliša i njezine integracije u prometni i energetske sektor [7]. Trenutno u Europi postoje dvije direktive koje se odnose na hlapljive organske spojeve:

- Direktiva o emisiji otapala (SED) 1999/13/EC koja je u punoj primjeni od 2007. godine;
- 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 (kao što su boje) koje sadrže hlapljive organske spojeve.

U Republici Hrvatskoj se od 2009. godine provodi *Program postupnog smanjivanja emisija* za određene onečišćujuće tvari u Republici Hrvatskoj za razdoblje do kraja 2010. godine s projekcijama emisija za razdoblje od 2010. do 2020. godine. Program obuhvaća različite onečišćujuće tvari među kojima su i hlapljivi organski spojevi. 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 bila treće i druge kategorije prema ranijim zakonima. Spomenuti predstavnici onečišćujućih tvari primarno su odgovorni za pojavu kiselih kiša, zakiseljavanje, eutrofikaciju i nastajanje prizemnog (troposferskog) ozona [8].

2.1.2. Izvori i posljedice emisija VOC-a u atmosferu

Hlapljivi organski spojevi mogu dospjeti u okoliš iz prirodnih izvora (biogeni izvori), te kao rezultat brojnih ljudskih djelatnosti, odnosno iz antropogenih izvora [9]. Prirodni izvori emisija hlapljivih organskih spojeva rezultat su aktivnosti biljaka i morskih organizama. Gotovo 99 % hlapljivih organskih spojeva biogenog podrijetla emitira se iz kopnenih izvora, uključujući šume, travnjake, grmlja i nasade. Biogeni hlapljivi organski spojevi uključuju: izoprene, monoterpe, alkane, alkene, alkohole, kiseline, estere, etere i aromatske ugljikovodike. Najzastupljeniji su izopreni koje emitira listopadno drveće. Emisija iz vegetacije ovisi o različitim čimbenicima: temperaturi okoline, koncentraciji CO₂, Sunčevoj svjetlosti, stupnju razvoja lišća te ostalim uvjetima u okolišu [10].

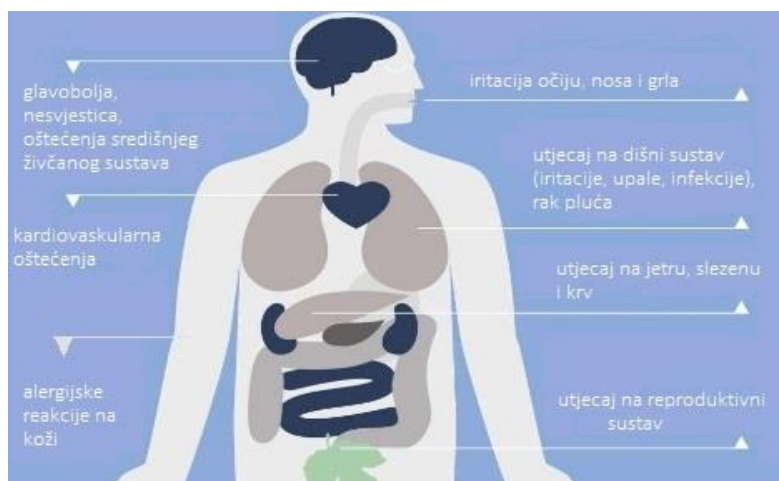
Približno 235 milijuna tona hlapljivih organskih spojeva godišnje oslobađa se iz antropogenih izvora, najviše zbog toga što se u svakodnevnom životu proizvodi i koristi tisuće različitih hlapljivih organskih spojeva. Oko 40 % emisije hlapljivih organskih spojeva dopijeva iz prometa, dok 60 % dolazi iz različitih nepokretnih izvora [3]. Neke od djelatnosti koje proizvode emisije hlapljivih organskih spojeva su: kemijska postrojenja, rafinerije,

farmaceutska postrojenja, automobilska industrija, prehrambena i tekstilna industrija, postrojenja za proizvodnju elektroničkih komponenata, tiskare te postrojenja za premazivanje [11]. U navedenim proizvodnim procesima organski spojevi prisutni su u obliku naftnih derivata, kemikalija, otapala, pigmentata, premaza, boja ili adheziva. S obzirom da su organski spojevi prisutni svuda oko nas, bitno je znati da se nalaze i u zatvorenim prostorima, odnosno u unutrašnjim atmosferama, gdje često izazivaju brojne zdravstvene probleme (tzv. sindrom bolesti zgrada). U kućanstvima ih nalazimo u bojama, kozmetici, lakovima, proizvodima za čišćenje i dezinfekciju, sredstvima za zaštitu od kukaca, fotokopirnim uređajima, namještaju, osvježivačima zraka i slično [3].

Emisije hlapljivih organskih spojeva imaju niz izravnih i neizravnih učinaka na ljude i okoliš. Najveću zabrinutost izazivaju sljedeće posljedice njihovog djelovanja:

- štetno djelovanje na ljudsko zdravlje i prirodne ekosustave zbog toksičnosti, kancerogenosti i drugih štetnih fizioloških učinaka;
- oštećenje građevina, materijalnih i kulturnih dobara;
- nastajanje prizemnog (troposferskog) ozona;
- razgradnja stratosferskog ozona;
- globalno zatopljenje;
- neželjeni mirisi koji negativno utječu na kvalitetu života [12].

Razni hlapljivi organski spojevi imaju štetni učinak na ljudsko zdravlje, a izraženost simptoma ovisi o vremenu izlaganja ljudi njihovom djelovanju. Često izazivaju iritaciju kože i sluznice, alergijske reakcije, glavobolju i nesvjesticu, a dugoročno izlaganje njihovom djelovanju može dovesti do ozbiljnog oštećenja reproduktivnog, živčanog i imunološkog sustava (slika 2.1.). Neki od njih, kao što su metan, etan i etilen, izrazito su zagušljajući.



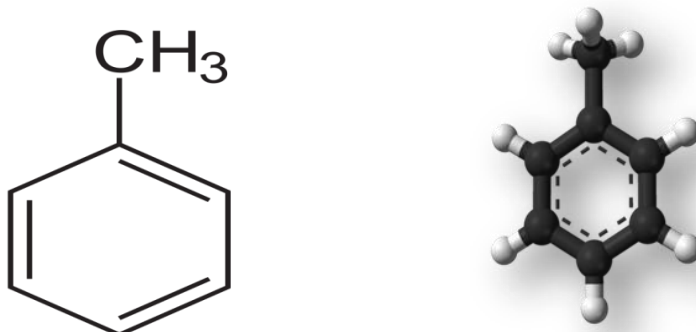
Slika 2.1. Mogući simptomi izloženosti emisijama VOC-a

Neizravno utječu na ljudsko zdravlje putem sudjelovanja u reakcijama nastajanja ozona u nižim slojevima atmosfere, tj. u troposferi [13]. Ozon je agresivan i vrlo reaktivan spoj čija pojava u troposferi uzrokuje niz štetnih i neželjenih pojava. Čak i vrlo male koncentracije ozona mogu uzrokovati promjene u radu dišnog sustava te iritaciju očiju, nosa i grla. Hlapljivi organski spojevi doprinose oštećenju materijalnih, kulturnih i povijesnih dobara putem nastajanja troposferskog ozona. Ozon je vrlo reaktivno oksidirajuće sredstvo, te može dovesti do razgradnje prirodnih i sintetskih guma, tekstila i smola (npr. smole koje se koriste kod prevlačenja površina). Oštećenje zaštitnih prevlaka može dovesti do ubrzanog propadanja zgrada, korozije metalnih konstrukcija i drugih oštećenja na materijalima [12].

Fotokemijski oksidansi, poput ozona, peroksida i reaktivnih hidroksilnih radikala, sekundarna su onečišćivala, a produkti su reakcija između hlapljivih organskih spojeva i dušikovih oksida (NO_x) potpomognutih djelovanjem Sunčeve svjetlosti. Gotovo svi hlapljivi organski spojevi pridonose globalnom zatopljenju apsorpcijom dijela infracrvenog zračenja emitiranog s površine Zemlje. Općenito, što je složeniji organski spoj, veća je njegova sposobnost apsorpiranja infracrvenog zračenja. Povoljna je okolnost da većina VOC-a ima vrlo kratak vijek trajanja i zadržavanja u atmosferi, a i razgrađuju se putem složenih reakcija u atmosferi [11].

2.1.3. Toluen

Toluen je aromatski ugljikovodik kemijske formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$. Njegova molekulska masa iznosi $92,15 \text{ g mol}^{-1}$, točka vrelišta $111 \text{ }^\circ\text{C}$, a tlak para pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ iznosi $3786,35 \text{ Pa}$. Na slici 2.2. prikazana je strukturna i molekularna formula toluena.



Slika 2.2. Strukturna i molekularna formula toluena

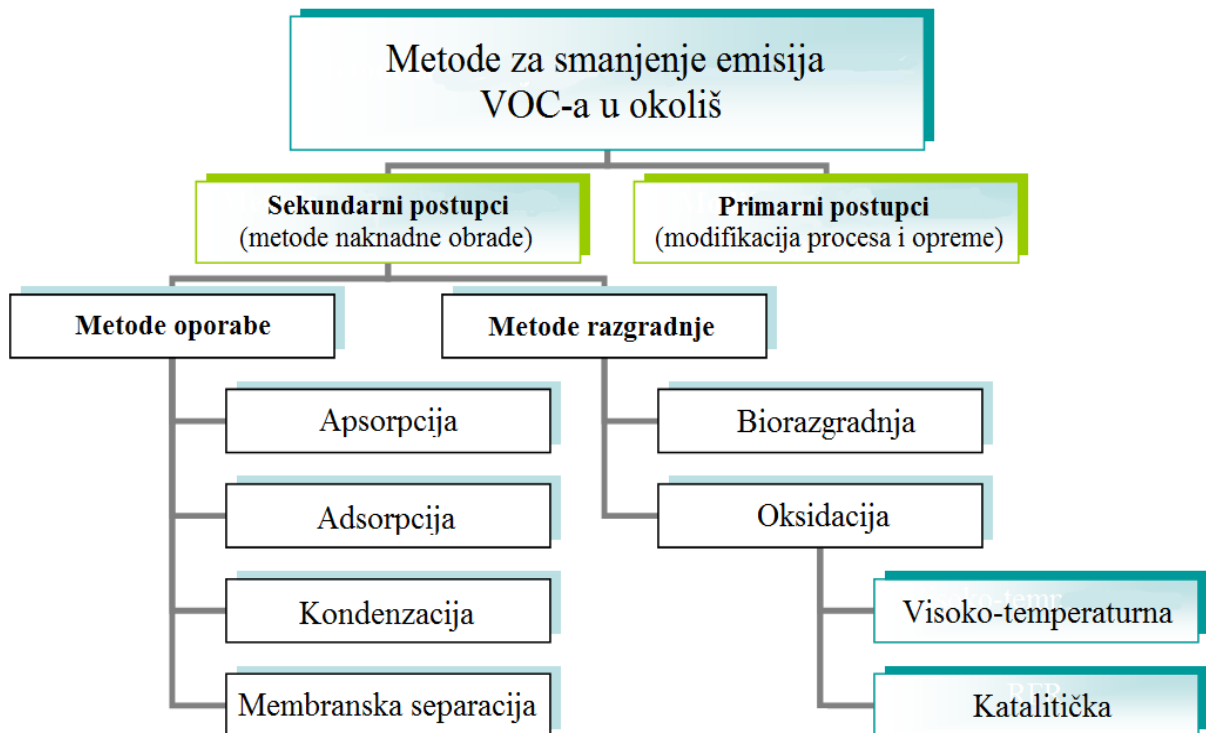
Toluen je bezbojna, zapaljiva tekućina karakterističnog mirisa. Dobro je otapalo, a u prirodi se nalazi u sirovoj nafti. Dobiva se kao sporedni produkt u procesima dobivanja benzina i drugih goriva iz sirove nafte te u procesu dobivanja koksa iz ugljena. Često se koristi u proizvodnji boja, razrjeđivača boja, odstranjivača lakova za nokte, lakova, ljepila, gume i kože. Također se primjenjuje pri proizvodnji benzena, najlona, plastike, poliuretana te prilikom sinteze trinitrotoluena (TNT), benzojeve kiseline i benzoil klorida. Uz benzen i ksilen, dodaje se u benzin zbog poboljšanja oktanskog broja.

Toluen može biti raspršen u zraku, vodi i tlu na mjestima gdje se proizvodi i koristi. Najveća koncentracija toluena u zraku povezuje se s blizinom prometnica. Zrak u zatvorenom prostoru također može biti onečišćen većim koncentracijama toluena, posebice u uvjetima intenzivne primjene boja, razrjeđivača, otapala ili duhanskih proizvoda. Može dospjeti u površinske i podzemne vode iz određenih otapala i prilikom izlivanja naftnih derivata.

U ljudsko tijelo toluen može dospjeti iz zraka, vode i tla. U vodi za piće prisutnost toluena nije uobičajena, ali iznimno može doći do pojave onečišćenja toluenom. Iz tla brzo isparava, stoga je vrlo mala vjerojatnost izloženosti njegovim emisijama iz tla. Najviše smo izloženi emisijama toluena iz zraka kojeg udišemo. Udisanjem, toluen iz pluća izravno odlazi u krvotok. Također, u krvotok može dospjeti dodirivanjem proizvoda koji ga sadrže. Prilikom konzumiranja hrane ili pića onečišćenog toluenom, toluen odlazi u probavni trakt odakle se apsorbira u krvotok [14]. Ozbiljan zdravstveni problem predstavlja utjecaj toluena na rad živčanog sustava (mozak i živci). Utjecaj na živčani sustav može biti privremen, a uobičajeni simptomi koji se pritom javljaju su glavobolja, vrtoglavica i nesvjestica. Međutim, nekoordiniranost, kognitivna oštećenja te oštećenja vida i sluha mogu postati trajna posljedica u uvjetima učestalog izlaganja njegovom djelovanju. Svakodnevna izlaganja toluenu na radnom mjestu mogu izazvati umor, zbunjenost, mučninu i gubitak apetita, ali ti simptomi obično nestanu kada prestane izloženost njegovom djelovanju. Izloženost velikim koncentracijama toluena može dovesti do oštetećenja bubrega, jetre te reproduktivnog sustava. Način na koji će toluen utjecati na čovjeka ovisi, između ostalog, o vremenu izloženosti njegovom djelovanju, genetičkoj podložnosti te životnoj dobi [15].

2.1.4. Postupci za smanjenje emisija VOC-a u atmosferu

Postoje različiti postupci koji se mogu koristiti za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš, a općenito se mogu podijeliti u dvije skupine: a) primarne ili preventivne metode koje se temelje na modifikaciji postojeće procesne opreme i tehnoloških procesa te b) sekundarne metode koje se zasnivaju na naknadnoj obradi otpadnih i/ili ispušnih plinova (engl. *end-of-pipe tehnologije*). Pregled metoda za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu dan je na slici 2.3.



Slika 2.3. Podjela metoda za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš [2]

Cilj primarnih ili preventivnih postupaka je smanjenje ili izbjegavanje nastajanja otpadnih tokova neposredno na samom izvoru. Ova grupa metoda podrazumijeva korištenje alternativnih sirovina s ciljem smanjenja koncentracije hlapljivih organskih spojeva na samom ulazu u proces, optimiranje procesnih uvjeta te modifikaciju procesne opreme koja će u najvećoj mogućoj mjeri onemogućiti ispuštanje hlapljivih organskih spojeva u okoliš, ali i omogućiti ponovnu uporabu korisnih spojeva iz ispusta. Također, redovite kontrole i popravci procesne opreme pridonose smanjenju emisija nastalih zbog istjecanja iz ventila, pumpi i cijevi. Iako su primarne metode najučinkovitije, jer se njima izravno želi spriječiti emisija

hlapljivih organskih spojeva, njihova primjena je ograničena, jer nije uvijek moguće modificirati proces i/ili procesnu opremu, a i sama primjena može zahtijevati velika ulaganja.

Druga skupina postupaka - sekundarni postupci, odnosi se na naknadnu obradu otpadnih tokova koji sadržavaju hlapljive organske spojeve. Razlikujemo dvije skupine ovih postupaka:

1) *Postupci uporabe* koji se zasnivaju na primjeni odgovarajućih separacijskih postupaka kojima se uklanjanju pojedini sastojci iz otpadnih plinova i recikliraju u izvorni proces ili se ponovno primjenjuju u drugim procesima u obliku polaznih sirovina ili kao izvor energije. Separacijski postupci koji se primjenjuju za navedenu svrhu uključuju: apsorpciju, adsorpciju, kondenzaciju i membransku separaciju. Karakteristični primjeri sastojaka otpadnih plinova za koje postoji mogućnost ponovne uporabe su: acetilen koji nastaje u procesima krekiranja ugljikovodika vodenom parom, akrilonitril koji nastaje prilikom amoksidacije propena, maleinski anhidrid koji nastaje pri oksidaciji butana te kiseli plinovi NO_x i SO_3 koji se mogu koristiti za proizvodnju HNO_3 i H_2SO_4 .

2) *Postupci razgradnje* ili klasični postupci pročišćavanja plinova koji se koriste za potpunu razgradnju hlapljivih organskih spojeva iz otpadnih tokova, ukoliko oni nemaju veću vrijednost ili su njihove koncentracije premalene da bi njihovo uklanjanje bilo ekonomski opravdano. Procesi razgradnje uključuju kemijske procese razgradnje (visoko-temperaturna i katalitička oksidacija ili spaljivanje otpadnih plinova) i biološke postupke razgradnje ili biooksidacije [2].

Odabir najpogodnije metode za smanjenje emisija VOC-a ovisiti će o sljedećim kriterijima: željenom stupnju smanjenja emisije i učinkovitosti koja se želi postići odnosno koja je zakonski propisana, svojstvima onečišćujućih tvari (npr. hlapljivost, molekulska masa, pH, topljivost u vodi ili u drugim otapalima), svojstvima struje onečišćenog zraka ili otpadnog plina (koncentracija, protok, tlak pare, temperatura, sadržaj topline, sadržaj vlage), sigurnosnim pitanjima (zapaljivost, eksplozivnost) te uporabnoj vrijednosti sastojaka koji se žele ukloniti s ciljem ponovne uporabe [3].

U tablici 2.2. dana je usporedba različitih tehničkih postupaka s obzirom na ukupnu koncentraciju hlapljivih organskih spojeva prisutnih u toku onečišćenog zraka i s obzirom na protok onečišćenog plina [16].

Tablica 2.2. Usporedba tehničkih postupaka za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva [16]

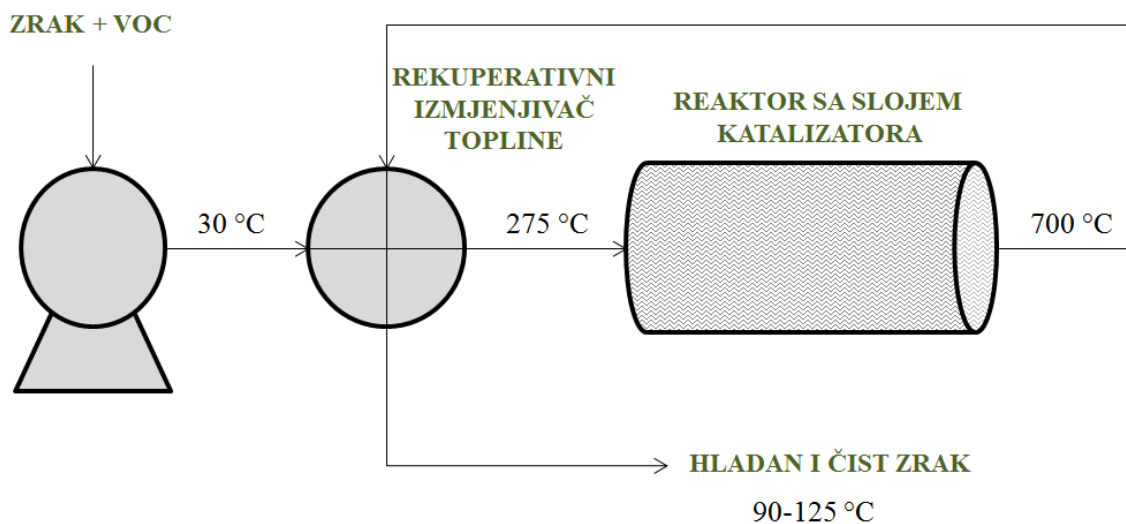
Tehnike	Niže koncentracije u struji zraka		Više koncentracije u struji zraka		Primjena
	Učinkovitost	Troškovi	Učinkovitost	Troškovi	
Toplinsko spaljivanje	Visoka	Visoki	Visoka	Srednji	Uglavnom za protoke s visokom koncentracijom
Katalitičko spaljivanje	Visoka	Srednji	Srednja	Srednji	Uglavnom za protoke s nižom koncentracijom
Adsorpcija (filtri s aktivnim ugljenom)	Visoka	Visoki	Srednja	Srednji	Uglavnom za protoke s visokom koncentracijom
Apsorpcija (pranje otpadnih plinova)	-	-	Visoka	Srednji	Uglavnom za protoke s visokom koncentracijom
Kondenzacija	-	-	Srednja	Niski	Samo u posebnim slučajevima za protoke s visokom koncentracijom
Biofiltracija	Srednja do visoka	Niski	Niska	Niski	Uglavnom za protoke s niskom koncentracijom, uključujući i nadzor mirisa

2.2. Katalitička oksidacija

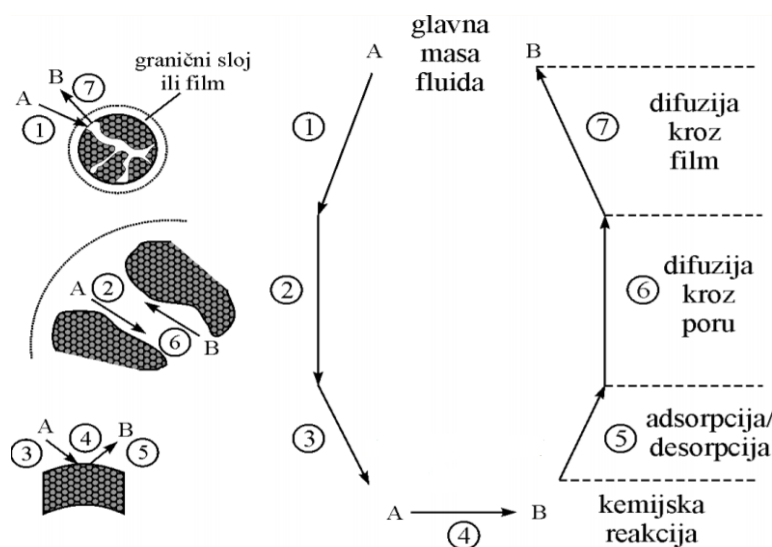
Katalitička oksidacija je metoda koja se sve češće koristi za razgradnju hlapljivih organskih spojeva prisutnih u otpadnim plinovima, jer omogućava potpunu razgradnju spojeva pri znatno nižim radnim temperaturama i uz manja ulaganja u odnosu na ostale metode razgradnje (320 do 540 °C niža temperatura u odnosu na temperaturu potrebnu za reakciju u konvencionalnom reaktoru pri spaljivanju bez prisutnosti katalizatora). Zbog niže temperature u katalitičkom reaktoru, niže su i emisije tzv. termičkih dušikovih oksida (NO_x), koji nastaju pri visokim temperaturama (1000 °C), a uslijed intenzivne i brze reakcije u poroznom katalizatoru, proces također rezultira nižim emisijama CO i ugljikovodika te su potrebne i manje ukupne dimenzije uređaja za oksidaciju [17]. Također, velika prednost ove metode je u mogućnosti primjene za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva iz pokretnih izvora [3].

Na slici 2.4. prikazan je primjer rekuperativnog katalitičkog sustava. Princip rada tog sustava zasniva se na ulasku onečišćenog plina u komoru, gdje se prethodno zagrijava. Otpadni plin obično prolazi kroz rekuperativni izmjenjivač topline, gdje se pregrijava

toplinom dimnih plinova nastalih oksidacijom/izgaranjem. Zagrijani plin potom prolazi kroz sloj katalizatora, a mehanizam heterogeno-katalitičke reakcije oksidacije prikazan je na slici 2.5. Kisik i hlapljivi organski spojevi iz struje plina dolaze do površine katalizatora procesom difuzije i adsorbiraju se na aktivne centre katalizatora, pri čemu dolazi do oksidacije. Produkti oksidacije se potom desorbiraju s aktivnih centara i procesom difuzije odvođe se u struju plina [18]. Prema tome, ukupna brzina reakcije oksidacije može ovisiti o otporu prijenosu tvari međufaznom difuzijom (difuzija kroz granični sloj), unutarfaznom difuzijom (difuzija kroz poru) te o otporu samoj kemijskoj reakciji [19].



Slika 2.4. Shematski prikaz procesa katalitičke oksidacije [2]



Slika 2.5. Mehanizam reakcije na heterogenom katalizatoru [19]

Na izvedbu katalitičkog reaktora utječe nekoliko čimbenika: prostorna brzina, sastav i koncentracija hlapljivih organskih spojeva, svojstva katalizatora i prisutnost otrova/inhibitora u struji otpadnih plinova [17]. Katalitička oksidacija obično se primjenjuje u zaštiti okoliša u slučajevima kad su koncentracije VOC-a relativno niske, tj. od nekoliko stotina do nekoliko tisuća ppm-a [3]. Glavno graničenje procesa katalitičke oksidacije uobičajeno je za katalitičke sustave, a odnosi se na ograničeno trajanje katalizatora i troškove nabavke katalizatora. U praksi dolazi i do deaktivacije katalizatora, a uzročnici deaktivacije mogu biti različiti: trovanje, prljanje, toplinska deaktivacija (sinteriranje), a moguća je i kombinacija različitih mehanizama deaktivacije [19].

2.2.1. Katalizatori za katalitičku oksidaciju

Ključan parametar za uspješno provođenje katalitičke oksidacije je odabir katalizatora koji mora posjedovati zadovoljavajuće fizičko-kemijske, mehaničke i katalitičke značajke (aktivnost, selektivnost, stabilnost). Uvjeti koje katalizator mora ispuniti uključuju: zadovoljavajuću *aktivnost* - kako bi se mogli ukloniti različiti hlapljivi organski spojevi koji dolaze u različitim kombinacijama i koncentracijama, *selektivnost* - kako bi se uklonili neželjeni sastojci, *otpornost na trovanje i prisutna onečišćenja*, *mogućnost regeneracije*, *stabilnost strukture*, *odgovarajuće toplinske i mehaničke značajke*, *reproducibilnost ponašanja*, *mogućnost reaktivacije i niska cijena* [19]. Za katalitičku oksidaciju primjenjuju se dvije skupine katalizatora:

- a) plemeniti metali koji dolaze pojedinačno ili na odgovarajućem nosaču, te
- b) oksidi prijelaznih metala i različite kombinacije oksida te ostalih komponenata i aditiva [3].

Plemeniti metali

Plemeniti metali poznati su kao katalizatori s izuzetno visokom aktivnošću za uklanjanje hlapljivih organskih spojeva, CO i raznih ugljikovodika. Osim velike aktivnosti pri relativno niskim temperaturama, njihova velika prednost očituje se u tome što nisu podložni trovanju sumpornim spojevima te su vrlo stabilni. Najčešće korišteni plemeniti metali u procesu katalitičke oksidacije su Pt i Pd, a često se legiraju s metalima poput Ru, Rh, Os i Ir. Uspoređujući Pt i Pd, utvrđeno je da je Pd aktivniji od Pt pri oksidaciji metana te pokazuje manju toplinsku osjetljivost, tj. otporniji je na sinteriranje u oksidirajućoj atmosferi, a i cijena mu je nešto manja u odnosu na Pt. Međutim, pri oksidaciji drugih spojeva prednost ima Pt, zbog manje osjetljivosti na katalitičke otrove u odnosu na Pd [20].

Nosač je komponenta katalizatora koja služi kao podloga ili vezivo za katalitički aktivnu komponentu, a kao nosači katalitičke aktivne komponente primjenjuju se materijali koji imaju veliku toplinsku stabilnost, otpornost na vlagu, veliku specifičnu površinu i sposobnost da stabiliziraju metalne čestice u poroznoj strukturi. Plemeniti metali se uglavnom nalaze na nosačima, oksidima prijelaznih metala poput: Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , CeO_2 , MnO_x , itd. Nosač je neophodan i za primjenu zlata kao katalitički aktivne komponente. Donedavno se zlato, zbog kemijske inertnosti i problema vezanih uz postizanje visokog stupnja disperzije na odgovarajućem nosaču, smatralo najmanje prihvatljivim katalitički aktivnim metalom. Međutim, nanočestice zlata mogu biti izuzetno aktivne pri oksidaciji hlapljivih organskih spojeva ukoliko su nanese na određenim metalnim oksidima poput Fe_2O_3 , Co_3O_4 i Mn_2O_3 [3].

Usprkos prihvatljivim katalitičkim značajkama, plemeniti metalni katalizatori nisu ekonomični za industrijsku primjenu, zbog visoke cijene, ograničene dostupnosti, osjetljivosti na trovanje s različitim otrovima (npr. Cl_2 i HCl), te zbog mogućeg nastajanja toksičnih polikloriranih spojeva pri oksidaciji kloriranih hlapljivih organskih spojeva. Zbog toga su najnovija istraživanja u području katalitičke oksidacije VOC-a usmjerena prema pronalasku novih, alternativnih katalizatora koji mogu poslužiti kao zamjena za katalizatore koji u svom sastavu sadrže plemenite metale [20].

Metalni oksidi

Kao alternativa plemenitim metalima najčešće se upotrebljavaju oksidi prijelaznih metala i različite kombinacije oksida, i to uglavnom oksidi Ag, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni i Cu. Oksidi prijelaznih metala su jeftiniji i, općenito gledano, otporniji na trovanje. Obično posjeduju veliki udio metala te istovremeno mogu osigurati veliku aktivnu površinu. Dodatna prednost prijelaznih metala je u neograničenim mogućnostima modificiranja i odgovarajućih izmjena, što omogućava pripremu različitih vrsta katalizatora za oksidaciju. Metalni oksidi mogu biti jednostavni, složeni ili kombinirani [20].

Kao uspješni katalizatori visoke aktivnosti pokazali su se jednostavni oksidi mangana (MnO_x). Dobra katalitička aktivnost MnO_x katalizatora pripisuje se sposobnosti mangana da tvori okside različitih oksidacijskih stanja (+ II, + III, + IV), pri čemu je utvrđen sljedeći red aktivnosti takvih oksida: $\text{MnO}_2 < \text{Mn}_2\text{O}_3 < \text{Mn}_3\text{O}_4$. Manganove okside, MnO_x , karakterizira velika aktivnost, stabilnost, relativno niska toksičnost, dobra redoks svojstva te manja tendencija reagiranja s Al_2O_3 , što smanjuje mogućnost nastajanja odgovarajućih aluminata

spinelnog tipa, $MnAl_2O_4$, koji uglavnom pokazuju vrlo malu aktivnost. Iako manganovi oksidi pokazuju dobra svojstva, njihova redoks svojstva mogu se znatno poboljšati kombinacijom s drugim elementima [21]. Neke kombinacije oksida pokazale su veću aktivnost u odnosu na okside pojedinačnih metala te usporedivu aktivnost s aktivnošću plemenitih metala, a takve kombinacije katalizatora uključuju: Cu-Mn, Cu-Cr, Cu-V, Mn-Ni, Ag-Mn, Ag-Co, Cr-Co, Co-Zn i Cu-Al. Značajno veća aktivnost kombiniranih metalnih oksida u odnosu na aktivnost pojedinačnih oksida ukazuje na sinergistički utjecaj dviju aktivnih faza. Primjer takvih istraživanja je oksidacija toluena provedena na miješanom katalizatoru 10CuO-60MnO (pri čemu se navedeni brojevi odnose na masene udjele pojedinih oksida) i oksidima pojedinačnih metala Cu i Mn, pri čemu je ustanovljeno da je aktivnost miješanog katalizatora 3-4 puta veća od aktivnosti pojedinačnih oksida (CuO i MnO). Neka istraživanja pokazala su da aktivnost oksida prijelaznih metala i njihovih binarnih smjesa pri potpunoj oksidaciji VOC-a ovisi o prirodi i morfologiji nosača te o tipu VOC-a čija se oksidacija istražuje. Ta ovisnost može se objasniti uzevši u obzir da su različita aktivna mjesta uključena u oksidaciju različitih VOC molekula, te da reakcija jako zavisi o elektronskim i geometrijskim učincima različitih komponenti katalizatora.

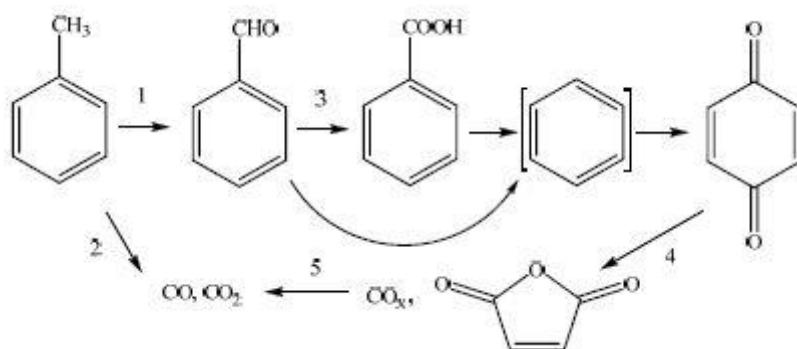
Metalni oksidi koji su također pokazali veliku katalitičku aktivnost su: bakrov oksid (CuO), kobaltov oksid (SnO_2), srebrov oksid u kombinaciji s manganovim oksidom (Ag-Mn(4:1)/ Al_2O_3) ili kobaltovim oksidom (Ag-Co(4:1)/ Al_2O_3), uranijev oksid i niobijev oksid te oksidi perovskitne strukture [3]. Nedostaci koje pokazuju metalni oksidi su manja aktivnost što uvjetuje njihovu primjenu pri nižim prostornim brzinama i višim temperaturama u cilju postizanja zadovoljavajućih katalitičkih značajki. Iz tog razloga postoji potreba za daljnjim poboljšanjem sustava za katalitičku oksidaciju što se, između ostalog, može postići poboljšanjem postojećih i pronalaženjem novih tipova katalizatora.

U eksperimentalnom djelu ovog rada korišten je miješani katalizator koji se prema svom kemijskom sastavu sastoji od miješanog oksida mangana i bakra. Katalizatori koji sadrže bakar često se koriste u industrijski važnim reakcijama, kao što su: oksidacija CO i VOC, reformiranje pare i druge važne reakcije hidrogenacije i oksidacije. Smatra se da su miješani Mn-Cu katalizatori jako učinkoviti zahvaljujući visokoj toplinskoj stabilnosti, kemijskoj otpornosti i niskoj cijeni. Kod potpune oksidacije, miješani oksidni katalizatori pokazuju bolju katalitičku aktivnost, za razliku od pojedinačnih oksidnih katalizatora, što se tumači tzv. sinergijskim djelovanjem [22].

2.2.2. Mehanizam katalitičke oksidacije toluena

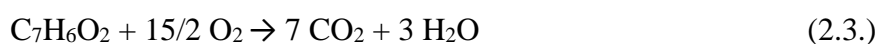
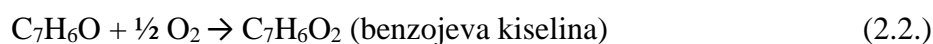
Toluen se često koristi kao modelna komponenta za proučavanje katalitičke oksidacije spojeva koji sadrže odgovarajuće supstituente na aromatskom prstenu. Mehanizam oksidacije toluena je složen, a oksidacija može biti potpuna ili nepotpuna (djelomična). Potpunom oksidacijom toluena nastaju CO i CO₂, dok kod nepotpune nastaje benzaldehid (intermedijer) koji se kasnije oksidira do CO₂ kao produkta potpune oksidacije, uz mogućnost nastajanja nekih sporednih produkata. Kada oksidacijom dolazi do nastajanja točno određenog željenog produkta reakcije u mogućem reakcijskom nizu, tada se radi o selektivnoj katalitičkoj oksidaciji.

Na slici 2.6. prikazan je mehanizam oksidacije toluena, gdje se može vidjeti da uslijed djelomične oksidacije prvo dolazi do oksidacije toluena u benzaldehid (reakcija 2.1.), koji se zatim oksidira u benzojevu kiselinu (reakcija 2.2.). Dekarboksilacijom kiseline nastaje benzen, čijom se oksidacijom stvara benzokinon, koji zatim dovodi do nastajanja maleinskog anhidrida te CO i CO₂ (reakcije 2.4. i 2.5.).



Slika 2.6. Pojednostavljeni prikaz mehanizma reakcije oksidacije toluena

Glavne reakcije do kojih dolazi tijekom selektivne katalitičke oksidacije toluena u plinskoj fazi navedene su izrazima 2.1.-2.5.:





U reakcijama mogu sudjelovati različiti oblici kisikovih komponenata, kao što su strukturni nukleofilni kisik (O^{2-}), koji je odgovoran za djelomičnu oksidaciju ugljikovodika, zatim jako reaktivni anionski elektrofilni kisikovi radikali (O^\cdot , $\text{O}^{2\cdot}$) koji sudjeluju u potpunoj (dubokoj) oksidaciji te dovode do nastajanja CO_2 kao konačnog produkta reakcije [23,24].

2.3. Monolitni reaktori

2.3.1. Osnovne značajke, prednosti i nedostaci

Monolitni supstrati primjenjuju se u brojnim katalitičkim reakcijama. Pojam monolit odnosi se na metalni ili nemetalni supstrat sastavljen od velikog broja ravnih (ili ponekad tzv. cik-cak) najčešće uskih kanala točno određenog oblika, pri čemu je njihov poprečni presjek jednak po čitavoj duljini monolitne strukture. Kako bi se osigurala dovoljna poroznost i povećala katalitički aktivna površina, na unutarnje stijenke monolitnih kanala obično se nanosi tanak sloj odgovarajućeg materijala koji djeluje kao nosač katalitički aktivne komponente [25]. Monolitna izvedba katalizatora dolazi u različitim oblicima. U prvom slučaju, monolitni katalizator sastoji se isključivo od katalitički aktivne komponente, pri čemu govorimo o tzv. *integriranoj izvedbi* monolitnog katalizatora. Nadalje, monolitni katalizator može sadržavati i nekoliko različitih komponenata, pri čemu govorimo o tzv. *višekomponentnoj izvedbi* monolitnog katalizatora. U tom slučaju, na inertnu monolitnu strukturu određenim postupcima nanosi se katalitički aktivna komponenta te, prema potrebi, odgovarajući sekundarni nosač koji osigurava bolju adheziju katalitičkog sloja na, najčešće, inertnu monolitnu strukturu. Obje izvedbe omogućuju veliku aktivnu površinu neophodnu za dobar kontakt reagirajućih sudionika reakcije te odgovarajući protok plina i/ili kapljevine kroz takvu strukturu [26]. Primjena monolitnih struktura u katalitičkim reakcijama ima određene prednosti, ali i nedostatke, u odnosu na reaktore s nepokretnim slojem katalizatora. Pregled prednosti i nedostataka monolitnih katalizatora dan je u tablici 2.3.

Monolitni katalizatori svoju primjenu pronalaze uglavnom u području zaštite okoliša, gdje se često koriste za pročišćavanje ispušnih plinova iz motornih vozila, pri razgradnji VOC-a, prilikom katalitičkog izgaranja goriva u plinskim turbinama te pri selektivnoj katalitičkoj redukciji NO_x . Ponekad se primjenjuju i u kemijskoj industriji, primjerice, pri proizvodnji H_2O_2 katalitičkim hidriranjem antrakinona do odgovarajućeg hidrokinona na

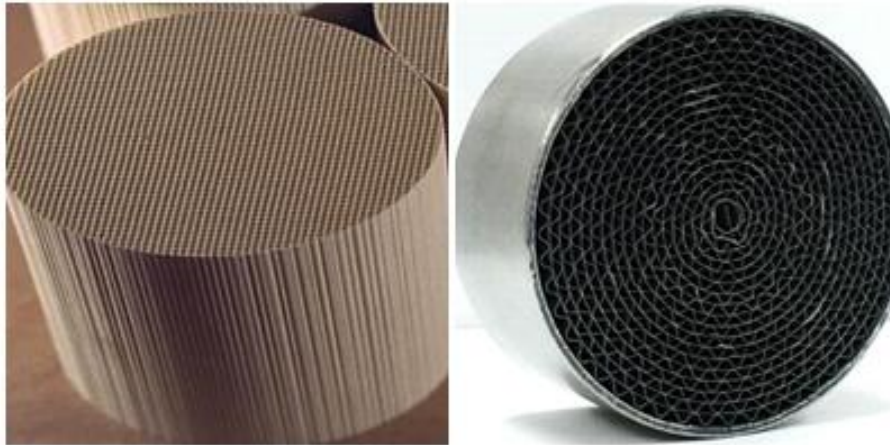
Pd(SiO₂) [27]. Primjeri njihove primjene u višefaznim kemijskim procesima još uvijek su malobrojni i uglavnom su u fazi laboratorijskih istraživanja [28].

Tablica 2.3. Pregled prednosti i nedostataka monolitnih katalizatora [25,26]

PREDNOSTI	mali pad tlaka (za jedan ili dva reda veličine manji nego kod reaktora s nepokretnim slojem katalizatora)
	neznatan otpor prijenosu tvari međufaznom difuzijom
	velika specifična površina u odnosu na ukupni volumen katalizatora
	velika selektivnost (mala aksijalna disperzija i povratno miješanje (engl. <i>back mixing</i>))
	smanjena mogućnost prljanja (engl. <i>fouling</i>) i začepljenja što produljuje životni vijek katalizatora
	nije potrebno odvajanje katalizatora od produkata reakcije
	lako prenošenje na veće mjerilo (engl. <i>scale up</i>)
NEDOSTACI	problemi vezani uz radijalni prijenos topline što otežava regulaciju temperature u katalizatoru
	mogućnost pojave nejednolike raspodjele fluida što rezultira nižom djelotvornošću
	veći troškovi instalacije u postrojenjima većeg mjerila
	nedostatak iskustva potrebnog za uvećanje procesa

2.3.2. Podjela monolita s obzirom na kemijski sastav

Trenutno se najviše koriste keramičke i metalne monolitne strukture čije su osnovne izvedbe prikazane na slici 2.7. Keramičke monolitne strukture uglavnom se pripremaju metodom ekstruzije, dok se metalni monoliti dobivaju postupcima nabiranja [26].

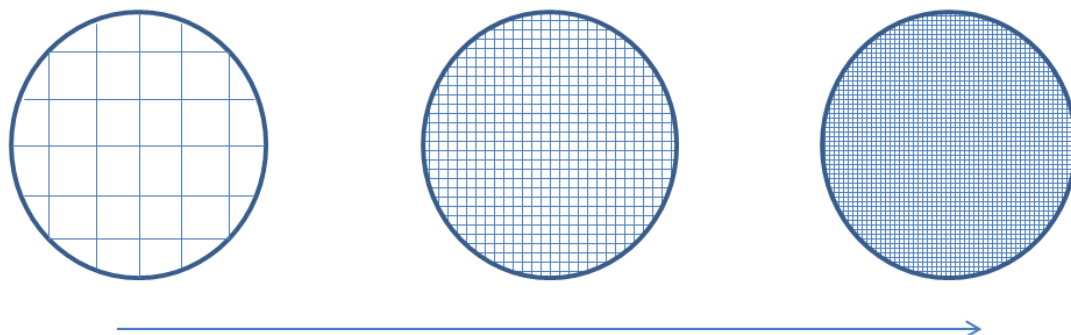


Slika 2.7. Keramička i metalna monolitna struktura [29,30]

Keramički monolitni supstrati često se primjenjuju u katalitičkim sustavima vezanim uz zaštitu zraka, jer osiguravaju neznatan pad tlaka, čak i pri velikim brzinama strujanja otpadnih plinova. S obzirom na kemijski sastav uglavnom su izrađeni od kordijeritne keramike ili silicijevog karbida. Unatoč njihovoj raširenoj primjeni, neke njihove fizičke značajke, poput lomljivosti i slabe toplinske vodljivosti, čine ih nepovoljnim u odnosu na metalne supstrate. Iako su metalni supstrati skuplji od keramičkih, oni posjeduju znatno veću geometrijsku površinu u odnosu na volumen, jer su njihove stijenke izuzetno tanke. Tanke stijenke omogućuju i veću poroznost monolitne strukture, što u konačnici osigurava manji pad tlaka za jednaku debljinu katalitičkog sloja. Također, metali posjeduju veću toplinsku vodljivost i bolja mehanička svojstva. Metalne izvedbe monolitnih struktura obično imaju manju ukupnu masu i volumen, a zbog lakšeg oblikovanja metalnih struktura moguće je postići znatno bolju turbulenciju, kao i bolji prijenos tvari i topline [31,32,33].

Monoliti mogu biti proizvedeni u različitim veličinama i oblicima. Oblik kanala monolitne strukture može biti kružni, kvadratni, trokutni, heksagonski, itd. Geometrija samih kanala može utjecati na prijenos tvari i topline, a samim time i na katalitičku aktivnost monolitnog katalizatora [26]. Gustoća kanala monolita (engl. *cell density*) određena je dimenzijama kanala i može utjecati na katalitičku aktivnost monolitnog katalizatora. Na slici 2.8. prikazane su monolitne strukture različitih gustoća kanala (broj kanala po cm^2). Bitan

parametar koji utječe na katalitičku aktivnost monolita je i njegova specifična površina. Veća specifična površina monolitne strukture dovodi do veće konverzije, ali to sa sobom povlači i veći pad tlaka u monolitnim strukturama s većom gustoćom kanala, odnosno s većim brojem kanala po jedinici površine [34].



Slika 2.8. Monoliti različitih gustoća kanala (engl. *cell density*)

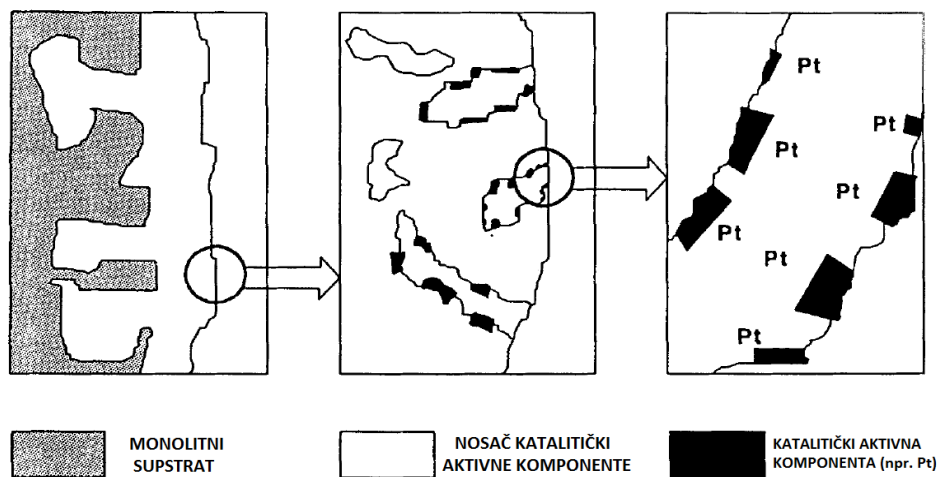
U tablici 2.4. prikazana je usporedba parametara keramičkih i metalnih supstrata. Vidljivo je kako je uobičajena debljina stijenke metalnog monolita znatno manja nego kod keramičkog monolita, a iznosi oko 0,005 cm. Tanje stijenke metalnog supstrata omogućuju i veću gustoću kanala monolita, odnosno veći broj kanala po jedinici površine, što rezultira povećanjem omjera površina/volumen, a samim time povećava se i učinkovitost takvog katalizatora [31].

Tablica 2.4. Usporedba parametara keramičkih i metalnih supstrata [31]

Parametri	KERAMIČKI MONOLIT gustoća kanala, broj kanala/cm ²		METALNI MONOLIT gustoća kanala, broj kanala/cm ²		
	31	46,5	62	77,5	93
površina kanala, cm ²	0,023	0,0143	32,3	35,8	39,4
omjer površine i volumena po cm	18,9	22,05	32,3	35,8	39,4
debljina stijenke, cm	0,028	0,030	0,005	0,005	0,005

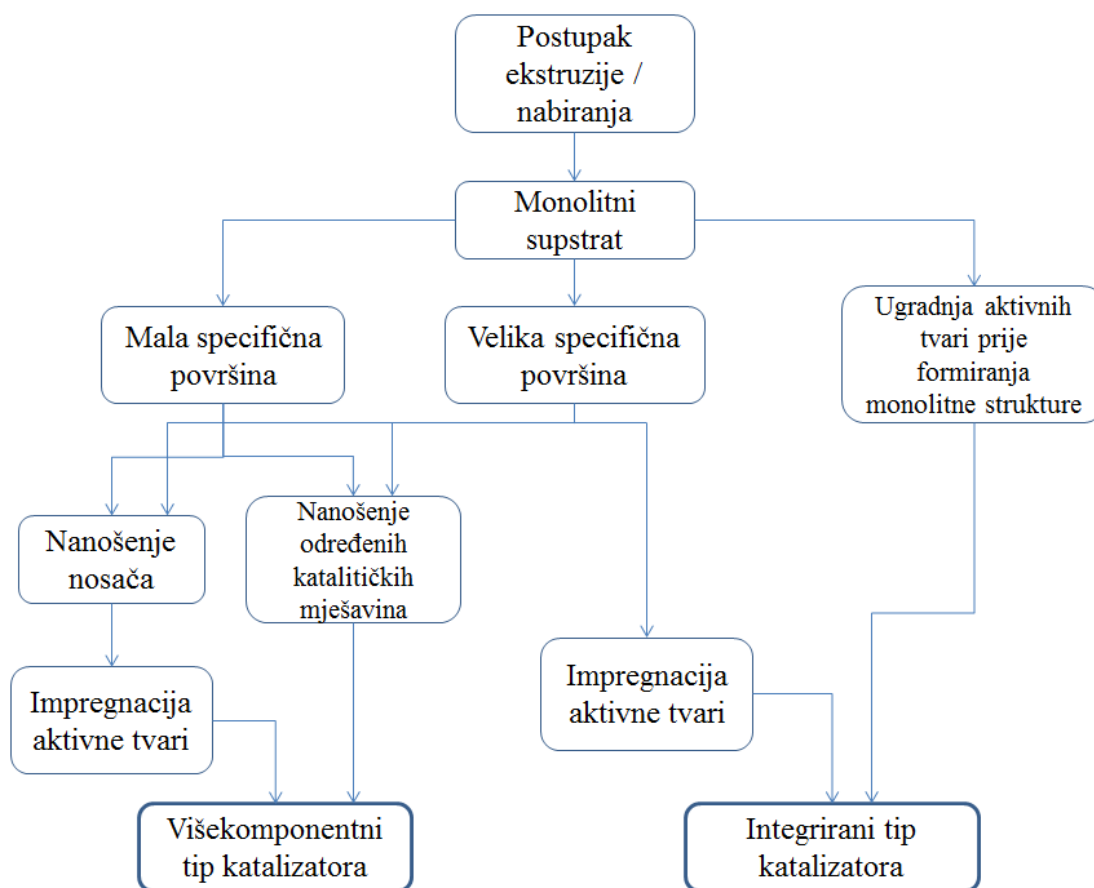
2.3.3. Priprema monolita

Priprema monolitnog katalizatora započinje oblikovanjem keramičkog ili metalnog monolitnog supstrata postupcima ekstruzije ili nabiranja (savijanja). Ekstruzija je proces pripreme keramičkih monolita koji se sastoji od pet osnovnih koraka. Prvi korak uključuje pripremu i sušenje odgovarajućih materijala odnosno pasta, nakon čega im se dodaju odgovarajući plastifikatori ili drugi organski/anorganski aditivi koji omogućavaju njihovo potiskivanje kroz uređaj za ekstruziju ili ekstruder. Ekstruderi osiguravaju dobivanje željenog oblika, nakon čega slijedi sušenje s ciljem zadržavanja jednolike strukture i postizanja prihvatljivih mehaničkih značajki uz smanjenu mogućnost pucanja takve strukture. Na kraju procesa, dobivena struktura se toplinski obrađuje ili kalcinira [34]. Priprema metalnih monolita metodom nabiranja uključuje dodatak anorganskih oksida ili soli početnoj mješavini materijala, nakon čega se dodaju određeni aditivi, plastifikatori i ojačavala. Struktura se potom valja i nabire, a zatim kalcinira na odgovarajućoj temperaturi [35]. Daljnja priprema uglavnom uključuje nanošenje sekundarnog nosača katalitički aktivne komponente na monolitni supstrat, čija je uloga povećanje specifične površine i dobra adhezija katalitički aktivnog sloja. Na tako pripremljeni monolitni supstrat, nanosi se odgovarajuća katalitički aktivna komponenta (slika 2.9.).



Slika 2.9. Katalizator dobiven nanošenjem nosača i katalitički aktivne komponente na površinu monolita (engl. *wash-coating*) [35]

Ukoliko se monolitna struktura sastoji od materijala velike specifične površine, aktivna tvar ugrađuje se u samu monolitnu strukturu [34]. Na slici 2.10. prikazana je shema prethodno opisanih postupaka pripreme monolitnih katalizatora.



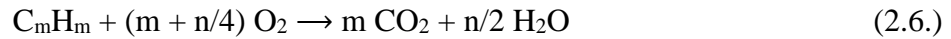
Slika 2.10. Shema pripreme monolitnog katalizatora [35]

2.3.4. Primjena katalitičkih monolitnih reaktora

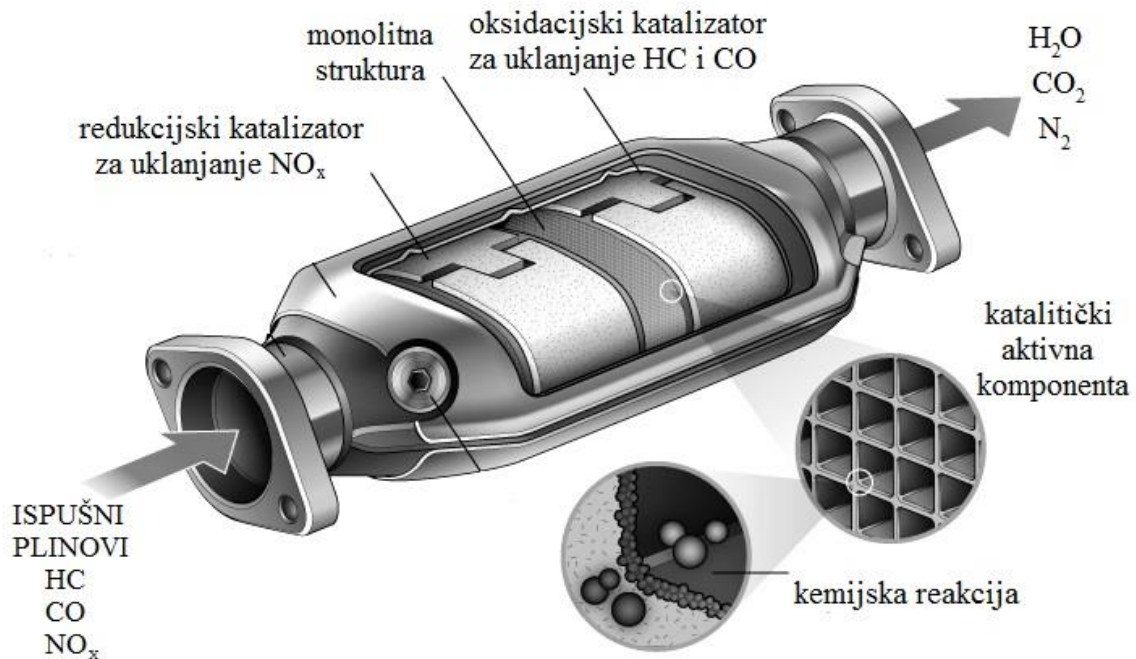
Kao što je ranije navedeno, monolitni reaktori uglavnom se primjenjuju pri obradi ispušnih i ostalih otpadnih plinova iz pokretnih i nepokretnih izvora emisija [35].

Smanjenje emisija iz pokretnih izvora

Monoliti se uspješno primjenjuju u motorima s unutarnjim izgaranjem, a osnovna uloga im je smanjiti sadržaj ugljikovog monoksida (CO), ugljikovodika (HC) i dušikovih oksida (NO_x) u ispušnim plinovima. Takvi uređaji nazivaju se katalitički konverteri ili pretvornici (engl. *three way catalyst*) [36]. Katalitički konverter nema pokretnih dijelova. Katalitički aktivne tvari, poput platine, paladija i rodija, nanose se na unutarnju površinu monolitne strukture metodom impregnacije. Ugljikovodici, CO i NO_x glavna su onečišćivala prisutna u ispušnim plinovima iz transportnih i ostalih motornih vozila. Nakon kontakta s katalizatorom, ovi spojevi prelaze u CO₂, H₂O i N₂ prema reakcijama (2.6.) – (2.8.) [35].



Pojednostavljen prikaz katalitičkog pretvornika dan je na slici 2.11.



Slika 2.11. Pojednostavljen prikaz katalitičkog pretvornika [39]

Dizel motori danas su vrlo popularni, najviše zbog velike učinkovitosti, dostupnosti i relativno niske cijene goriva. Međutim, izgaranjem goriva nastaju toksični spojevi, primjerice NO, koji uzrokuju onečišćenje okoliša i razne zdravstvene probleme [37]. Spojevi koji nastaju izgaranjem goriva u dizel motorima pojavljuju se u sva tri agregatna stanja:

1. čvrsto: suhi ugljik i čađa,
2. tekuće: nesagorjelo gorivo, mazivo ulje (SOF, engl. *soluble organic fraction*) i tekući sulfati (sulfatna kiselina),
3. plinovito: ugljikov monoksid (CO), ugljikovodici (HC), dušikovi i sumporni oksidi.

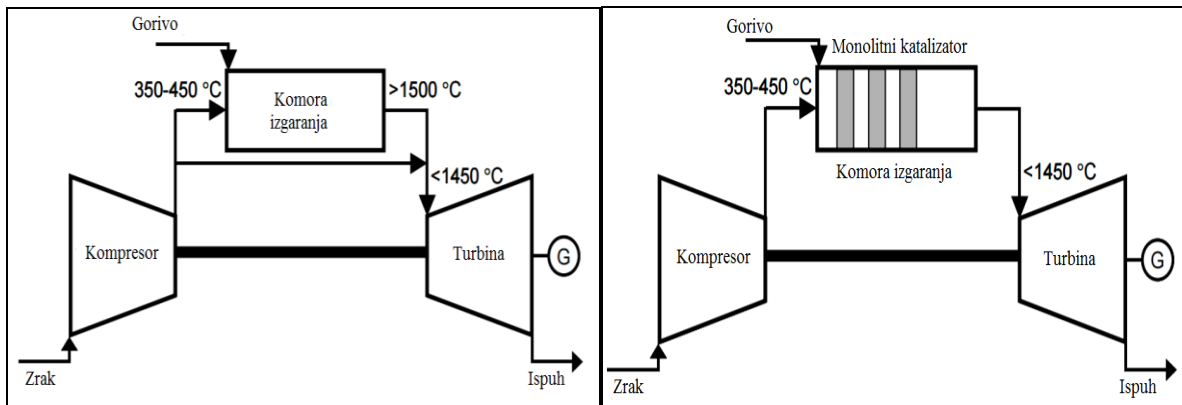
Uloga katalizatora je smanjiti emisije SOF, CO i HC uz izbjegavanje oksidacije SO_2 u SO_3 (H_2SO_4). Za pročišćavanje ispušnih plinova nastalih izgaranjem goriva u dizel motorima rabe se i keramički filtri. U takvoj izvedbi, polovica od ukupnog broja kanala prisutnih u strukturi zatvorena je s jedne strane, a druga polovica kanala zatvorena je na drugoj strani monolitne strukture. Na taj način omogućeno je nakupljanje čvrstih čestica unutar kanala, a zaostali

plinovi prenose se difuzijom kroz stijenku kanala u susjedne kanale [36]. Nakon postizanja određenog stupnja zasićenja filtra čvrstim česticama, provodi se postupak regeneracije. Regeneracija se može postići oksidacijom nastale čađe pri povišenim temperaturama. Kako bi se spriječilo prekomjerno oslobađanje topline, regeneracija se ponekad provodi uz primjenu homogenog katalizatora (Cu, Ni, Fe, Mo i dr.) [38].

Smanjenje emisija iz nepokretnih izvora

Za smanjenje emisija dušikovih oksida (NO_x) iz nepokretnih izvora, primjerice raznih industrijskih postrojenja (npr. proizvodnja mineralnih gnojiva, termo-energetska postrojenja i sl.), često se primjenjuje selektivna katalitička redukcija (SCR) NO_x . Katalitička redukcija NO_x provodi se uz prisutnost odgovarajućeg reducensa, npr. amonijaka (NH_3), a kao produkti reakcije nastaju dušik (N_2) i voda (H_2O). Sustav za provedbu SCR NO_x sastoji se od reaktorske komore sa slojem monolitnog katalizatora te sustava za rukovanje i injektiranje amonijaka. Prilikom provođenja reakcije, amonijak se injektira u dimne plinove. U nekim komercijalnim procesima, SCR sustavi osiguravaju konverziju od 90 % [40]. Katalizatori koji se koriste za SCR reakcije najčešće su monolitne i modularne strukture. Kao katalitički aktivne komponente koriste se plemeniti metali, metalni oksidi ili prijelazni metali na odgovarajućim nosačima [41].

Monolitne strukture rabe se i u nekim preventivnim postupcima za smanjenje štetnih emisija u okoliš, primjerice prilikom katalitičkog izgaranja goriva u plinskim turbinama [38]. Konvencionalni sustav bez katalizatora sastoji se od aksijalnog kompresora, komore izgaranja i ekspanzijske, tj. plinske turbine. U aksijalnom kompresoru zrak se komprimira do maksimalnog tlaka. Izgaranjem tekućeg ili plinovitog goriva u komori izgaranja nastaju plinovi izgaranja koji zagrijavaju komprimirani zrak. U plinskoj turbini odvija se ekspanzija smjese zraka i plinova izgaranja do okolnog tlaka [42]. Zbog izgaranja smjese goriva i zraka, temperatura na izlazu iz komore izgaranja može iznositi čak 2000 °C. Uz primjenu odgovarajućeg katalizatora snižava se energija aktivacije potrebna za provedbu reakcije sagorijevanja, što sa sobom donosi niz prednosti. Uporabom katalitičkog sustava izgaranja sprečava se nastajanje tzv. termičkih dušikovih oksida (NO_x), koji uobičajeno nastaju pri temperaturama višim od 1400 °C. Zatim, izbjegava se potreba za snižavanjem temperature plinske smjese na izlazu iz komore izgaranja te se smanjuju ograničenja vezana za toplinsku stabilnost konstrukcijskih materijala [38]. Na slici 2.12. dana je pojednostavljena shema usporedbe nekatalitičkog i katalitičkog sustava izgaranja goriva u plinskim turbinama.



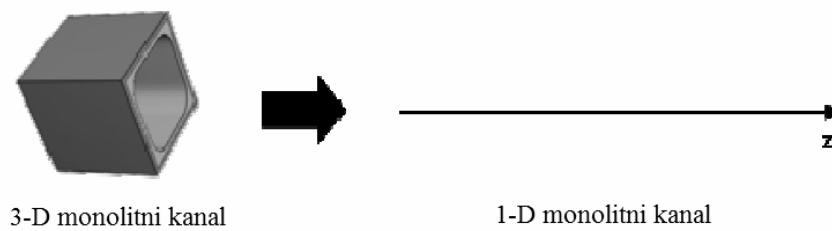
Slika 2.12. Katalitički i nekatalitički sustav sagorijevanja goriva u plinskim turbinama [43]

2.3.5. Modeliranje monolitnih reaktora

Matematički modeli sastavan su i neizostavni dio dimenzioniranja, projektiranja i optimizacije većine industrijskih procesa [44]. Velik interes za primjenom monolitnih reaktora doveo je do razvoja odgovarajućih matematičkih modela, pomoću kojih se može opisati njihov rad u različitim radnim uvjetima. Modeli koji se primjenjuju radi dimenzioniranja i projektiranja monolitnih reaktora mogu biti različitog stupnja složenosti, ovisno o pretpostavkama koje se uzimaju u obzir pri njihovom izvođenju te ovisno o njihovoj namjeni [38]. Uobičajeni pristupi matematičkom modeliranju katalitičkih monolitnih reaktora uključuju: a) metodu jednog kanala, b) metodu reprezentativnog kanala i c) metodu modeliranja cjelokupnog monolitnog reaktora [44]. Metoda jednog kanala zasniva se na istovrsnosti svih kanala prisutnih u monolitnom reaktoru, stoga je dovoljno samo jedan kanal matematički opisati i provesti uvećanje, tj. opisati cjelokupni reaktor uz pretpostavku da ne postoje nikakve interakcije između susjednih kanala monolita s obzirom na prijenos tvari i/ili topline [45]. Metoda reprezentativnog kanala predstavlja svojevrsno proširenje prvog pristupa, a podrazumijeva odabir nekoliko reprezentativnih kanala koji se potom modeliraju (matematički opisuju). Dobiveni rezultati interpoliraju se s ciljem predviđanja ponašanja cjelokupnog reaktora [44]. Metoda modeliranja cjelokupnog monolitnog reaktora može se provesti na dva načina. Prvi pristup temelji se na klasičnom modeliranju reaktora s nepokretnim slojem katalizatora, primjenom tzv. *homogeniziranog monolitnog modela*. Drugi pristup temelji se na metodi kanala, a naziva se i *metoda više kanala* (engl. *multi-channel approach*). Hidrodinamika te prijenos tvari i topline u monolitnom reaktoru mogu biti

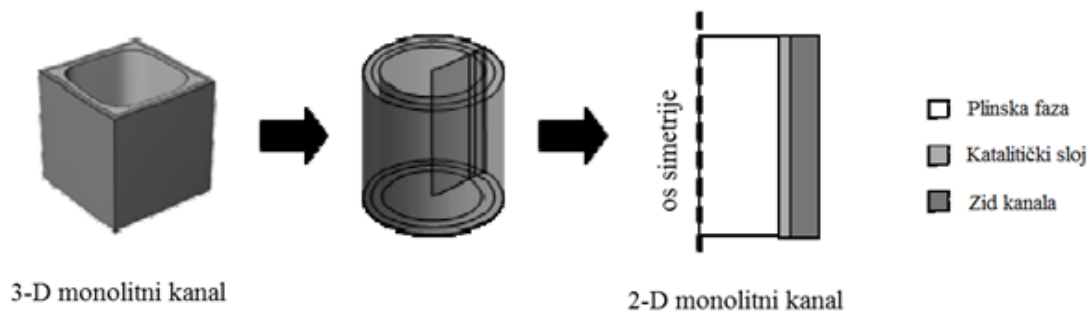
simulirani prema jednodimenzijskoj, dvodimenzijskoj i trodimenzijskoj geometriji monolitne strukture, ovisno o zahtjevima i ciljevima modeliranja.

Jednodimenzijski modeli (1-D) matematički su jednostavniji te sadržavaju manji broj parametara. U stacionarnom radu reaktora, zavisne varijable, poput temperature i koncentracije, funkcije su isključivo dužine reaktora (slika 2.13.). Difuzijski procesi u radijalnom smjeru zanemarivi su u odnosu na konvektivni prijenos u aksijalnom smjeru [44, 45].



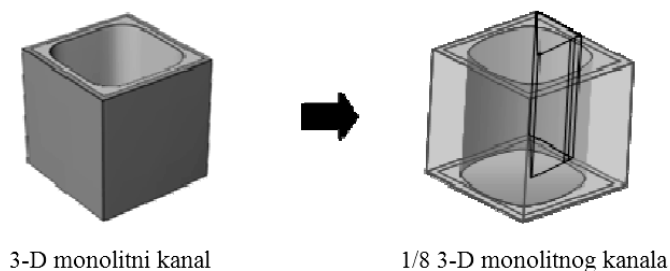
Slika 2.13. 1-D model monolitnog kanala [45]

Dvodimenzijski modeli (2-D) uzimaju u obzir promjene veličina stanja u osnom (aksijalnom) i poprečnom (radijalnom) smjeru (slika 2.14.). Primjenom dvije dimenzije moguće je analizirati brzinu, koncentraciju i temperaturne radijalne profile, što omogućava veću razinu točnosti, nego što to dopušta jednodimenzijski model. S druge strane, proračun dvodimenzijskog modela znatno je složeniji, što predstavlja svojevrsni nedostatak.



Slika 2.14. 2-D model monolitnog kanala [45]

Trodimenzijski modeli (3-D) osiguravaju veliku točnost ukoliko su utemeljeni na detaljnom razumijevanju međudjelovanja fizičkih i kemijskih procesa. Prilikom analize kanala kvadratnog oblika, modelira se samo jedna osmina kanala kao što je prikazano na slici 2.15.



Slika 2.15. 3-D model monolitnog kanala [45]

U tablici 2.5. dana je usporedba osnovnih značajki prethodno opisanih modela i navedena su područja njihove primjene.

Složenost matematičkog modela ovisi o opisu realnog strujanja reakcijske smjese, opisu prijenosa topline kroz reaktor i stijenke kanala, kinetičkom modelu reakcije te o prisutnosti jedne ili više reagirajućih faza. Modeli s više parametara obično su točniji, ali isto tako zahtijevaju i opsežnija kinetička istraživanja, što dovodi do složenosti proračuna i nemogućnosti analitičkog rješenja bilanci tvari i topline. Prema tome, složeniji model neće biti bolje rješenje ukoliko su potrebni parametri modela nepoznati ili nisu izračunati s dovoljnom preciznošću.

Tablica 2.5. Usporedba osnovnih značajki i svrha primjene 1-D, 2-D i 3-D modela monolitnih reaktora [44,45,46]

Dimenzija	Značajke	Svrha primjene
1D	<ul style="list-style-type: none"> • Najjednostavniji oblik modela • Zanemaruje neujednačenost po poprečnom presjeku kanala • Rezultati često specifični za sustav • Brz proračun i prihvatljiva točnost 	<ul style="list-style-type: none"> • Vođenje procesa • Preliminarni proračun • Kinetička ispitivanja
2D	<ul style="list-style-type: none"> • Zasnivaju se na aproksimacijama s obzirom na x-os te na raznim pretpostavkama 	<ul style="list-style-type: none"> • Dimenzioniranje i optimiranje reaktora • Prostorni profili varijabli
3D	<ul style="list-style-type: none"> • Ukoliko se zasnivaju na detaljnom razumijevanju fizičkih i kemijskih procesa osiguravaju veliku točnost uz manje pretpostavki • Podrazumijevaju detaljne proračune 	<ul style="list-style-type: none"> • Dimenzioniranje i optimiranje reaktora • Prostorni profili varijabli

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu opisan je postupak priprave i karakterizacije katalizatora (Mn-CuO_x/Al₂O₃-Al) te popis kemikalija koje su pritom korištene. Također je opisana izvedba katalitičkih mjerenja, dan je opis aparature te je opisan postupak analize produkata reakcije.

3.1. Korištene kemikalije i ostali materijali

Popis kemikalija korištenih u radu nalazi se u tablici 3.1.

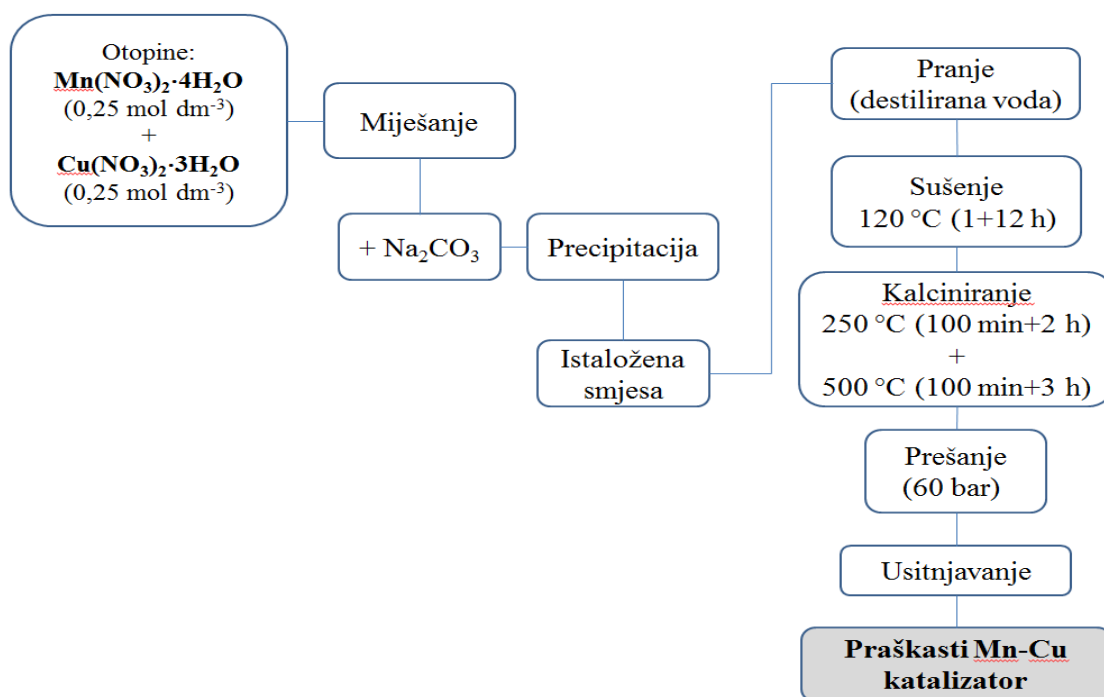
Tablica 3.1. Popis kemikalija i materijala korištenih tijekom rada

Kemikalije/materijali
<i>Deionizirana voda</i>
<i>Mangan(II)-nitrat-tetrahidrat, Mn(NO₃)₂ · 4H₂O (Acros Organics)</i>
<i>Bakar(II)-nitrat-trihidrat, Cu(NO₃)₂ · 3H₂O (Acros Organics)</i>
<i>Limunska kiselina, C₆H₈O₇ · H₂O (Gram-Mol)</i>
<i>Natrijev karbonat, Na₂CO₃ (Carlo Erba)</i>
<i>Mješavina toluen/dušik, (ca. 242 ppm toluena) SOL Group, Monza (Italia)</i>
<i>Sintetski zrak (20,5 vol.% O₂ u N₂) (Messer)</i>
<i>Dušik (N₂), čistoće 5.0 (Messer)</i>
<i>Vodik (H₂), čistoće 5.0 (Messer)</i>
<i>Nitratna kiselina, HNO₃ (65 %) (Lach-Ner)</i>
<i>Al/Al₂O₃ metalne pločice, obostrano anodizirane u oksalnoj kiselini pri 20 °C (CINKARNA Celje, Slovenija)</i>
<i>Al/Al₂O₃ metalne pločice, obostrano anodizirane u sumpornoj kiselini pri 20 °C (CINKARNA Celje, Slovenija)</i>
<i>Al/Al₂O₃ metalne pločice, obostrano anodizirane u sumpornoj kiselini pri 5 °C (CINKARNA Celje, Slovenija)</i>

3.2. Priprema katalizatora

3.2.1. Priprema i karakterizacija miješanih metalnih oksida u praškastom obliku

Na slici 3.1 dan je shematski prikaz postupka pripreme praškastog miješanog Mn-Cu katalizatora metodom koprecipitacije. Iako su katalitička mjerenja provedena na monolitnom katalizatoru ($\text{Mn-CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$), neke od metoda karakterizacije katalizatora izvedene su na praškastom Mn-Cu katalizatoru zbog otežane analize fizičko-kemijskih značajki monolitne izvedbe katalizatora. Zbog navedenog, dan je uvid u pripremu praškastih katalizatora metodom koprecipitacije.



Slika 3.1. Shematski prikaz pripreme praškastog Mn-Cu katalizatora

Metoda koprecipitacije uključuje taloženje željenih komponenti iz koncentrirane otopine odgovarajuće soli. Priprema katalizatora započinje pripremom otopina soli. Pripremljena je otopina manganovog (II) nitrata tetrahidrata ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) koncentracije $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$, te otopina bakrovog (II) nitrata trihidrata ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) iste koncentracije. Zatim su pomiješani isti volumeni pripremljenih otopina. Pri intenzivnom miješanju, postupno je dodavana otopina natrijeva karbonata (Na_2CO_3), najprije koncentracije 1 mol dm^{-3} , a potom koncentracije $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$, sve do postizanja vrijednosti od 8,4. Pripremljena suspenzija ostavljena je da stoji 48 h, nakon čega je profiltrirana i isprana destiliranom

vodom. Zatim je uslijedilo sušenje na 120 °C (1 h+12 h) i kalciniranje na 250 °C (100 min+2 h) i 500 °C (100 min+3 h). Pripremljeni praškasti katalizator prešan je pri tlaku od 60 bara, a zatim je usitnjen te je izdvojena odgovarajuća frakcija.

Metode karakterizacije

Karakterizacija katalizatora provedena je primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM), adsorpcijsko-desorpcijske analize, spektroskopske metode energetske disperzije rentgenskih zraka (EDX), infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) te temperaturno programirane desorpcije CO₂ (TPD CO₂). Pregled navedenih metoda dan je u tablici 3.2.

Tablica 3.2. Pregled metoda karakterizacije i korištenih uređaja

METODA	UREĐAJ	REZULTATI METODE
Adsorpcijsko-desorpcijska analiza	<i>Micromeritics ASAP 2000</i>	ukupni volumen pora prosječni promjer pora specifična površina katalizatora
FTIR	<i>Perkin Elmer Spectrum One</i>	kemijski sastav, konformacije i struktura tvari
EDX/SEM	<i>Vega 3 Tescan</i>	morfologija površine
TPD CO₂*	<i>Micromeritics AutoChem 290</i>	kiselinsko bazne značajke katalizatora

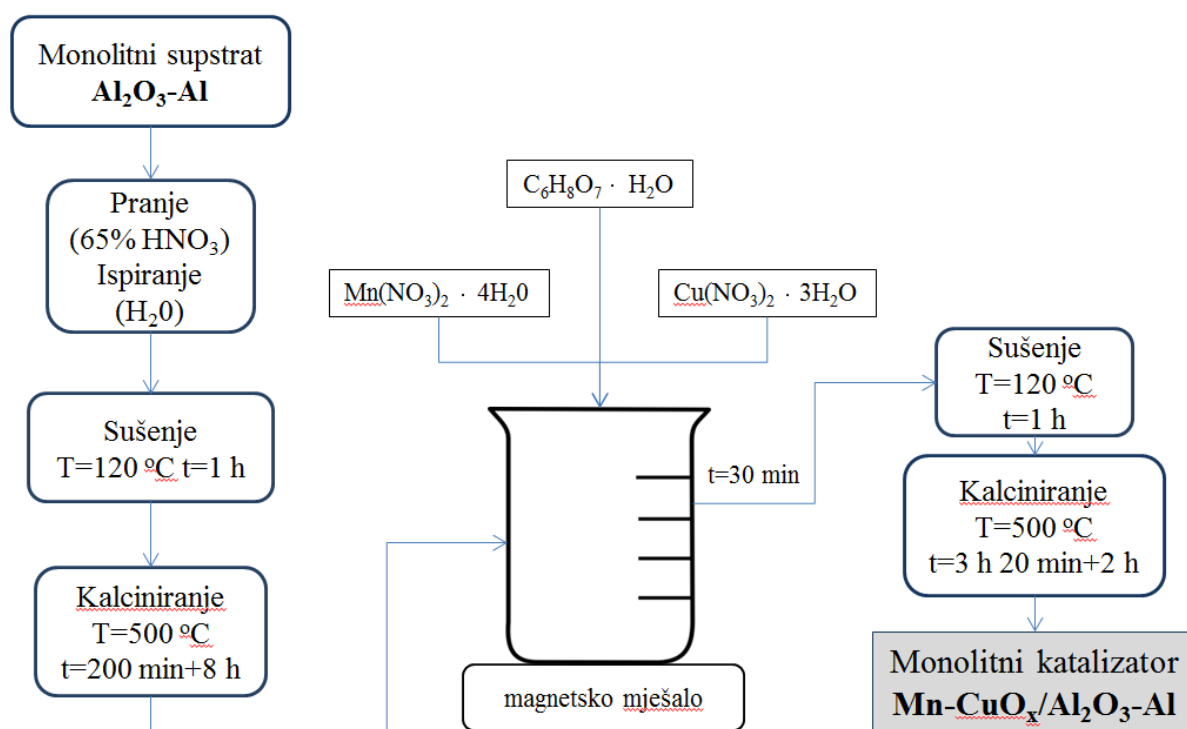
*analiza je provedena u inozemnoj instituciji (University of Turku, Finska)

Ukupni volumen pora, prosječni promjer pora i specifična površina katalizatora određeni su na uređaju za plinsku adsorpcijsko-desorpcijsku analizu (*Micromeritics ASAP 2000*) pomoću Brunauer-Emmet-Tellerovog modela (BET). Svježi katalizator i katalizator nakon provedbe reakcije analizirani su spektroskopskom metodom (FTIR), kojom je moguće odrediti kemijski sastav, konformacije i strukturu tvari, na uređaju *Perkin Elmer Spectrum One*. Morfologija površine i EDX analiza provedena je na uređaju *Vega 3 Tescan* za pretražnu elektronsku mikroskopiju (SEM). U cilju dobivanja prihvatljivih i pouzdanih rezultata uzorak je neposredno prije analize prekriven tankim slojem zlata. Temperaturno programirana desorpcija CO₂ (TPD CO₂) provedena je u cilju dobivanja informacija o kiselinsko baznim značajkama katalizatora te informacija o temperaturnim područjima u kojima je

najintenzivnija desorpcija CO₂. Analiza je provedena sušenjem uzoraka katalizatora u struji He na povišenoj temperaturi u trajanju od jednog sata. Nakon toga uvodio se CO₂ i provedena je njegova adsorpcija. Nakon provedene adsorpcije uzorak je ispran u struji He da bi se uklonio fizički adsorbiran CO₂. Nakon postizanja konstantnog TCD signala na instrumentu uzorak je postepeno zagrijavan brzinom zagrijavanja od 10 °C/min do maksimalne temperature od ca. 927 °C (900 °C). Istovremeno je praćen TCD signal pri protoku He od 50 cm³/min.

3.2.2. Priprema monolitne izvedbe katalizatora

Na slici 3.2 dan je shematski prikaz postupka pripreme monolitnih katalizatora metodom impregnacije. Monolitni supstrat (alumijska pločica, obostrano anodizirana) oblikovan je metodom nabiranja.



Slika 3.2. Shematski prikaz postupka pripreme metalnog monolitnog katalizatora

Metalne pločice Al/Al₂O₃ (anodizirane Al pločice) izrezane su i oblikovane u monolitnu strukturu. Pločice su potom umočene u 60 %-tnu dušičnu kiselinu, nakon čega su isprane destiliranom vodom. Potom je uslijedilo sušenje na 120 °C (1 h) i kalciniranje na 500 °C (200 min+8 h). Zatim su pripravljene odgovarajuće otopine:

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

Navedeni volumeni pripremljenih otopina međusobno su pomiješani uz intenzivno miješanje primjenom magnetskog mješala. U tako pripremljenu otopinu uronjeni su prethodno pripremljeni monolitni supstrati te su tamo zadržani trideset minuta. Zatim je ponovno uslijedilo sušenje na 120 °C (1+1 h) i kalciniranje na 500 °C (3 h 20 min + 2 h).

3.3. Opis aparature i provedba mjerenja

U tablici 3.3. dan je pregled radnih uvjeta pri kojima je provedena reakcija. Katalitička oksidacija toluena provedena je u metalnoj monolitnoj izvedbi reaktora s tankim slojem Mn-Cu katalizatora. S ciljem proučavanja utjecaja anodizacije metalnog supstrata na aktivnost katalizatora, provedena su dodatna mjerenja pri radnim uvjetima prikazanim u tablici 3.4.

Tablica 3.3. Pregled radnih uvjeta pri kojima je provedena reakcija

RADNI UVJETI	Monolitni katalizator (Mn-CuO _x /Al ₂ O ₃ -Al), Anodizacija (oksalna kiselina, 20 °C)			
	2	4	6	8
duljina pločice, l/cm				
temperatura, T/°C	100 - 300	100 - 300	100 - 300	100 - 230
tlak, p/Pa	101325	101325	101325	101325
koncentracija toluena, φ/ppm	210,43	210,43	210,43	210,43
ukupni protok reakcijske smjese, v _o /cm ³ min ⁻¹	23 - 115	23 - 207	34,5 - 207	34,5 - 230
masa katalizatora, m/g	0,0024	0,0038	0,0042	0,0042

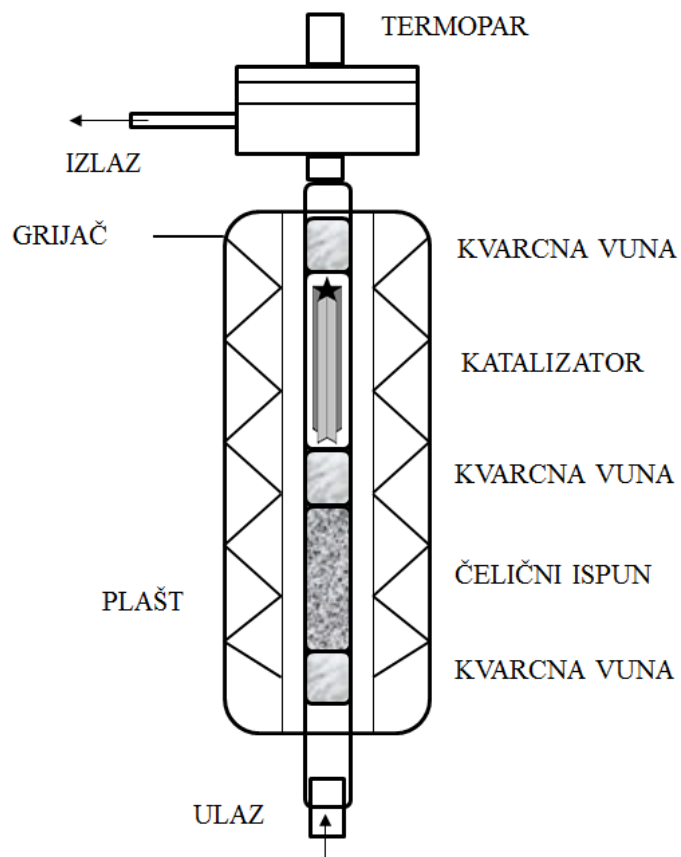
Tablica 3.4. Pregled radnih uvjeta pri kojima je provedena reakcija

	Monolitni katalizator (Mn-CuO_x/Al₂O₃-Al)	
Uvjeti anodizacije	sumporna kiselina, 20 °C	sumporna kiselina, 5 °C
RADNI UVJETI		
duljina pločice, l/cm	4	4
temperatura, T/°C	100 - 230	100 - 275
tlak, p/Pa	101325	101325
koncentracija toluena, φ/ppm	210,43	210,43
ukupni protok reakcijske smjese, v₀/cm³ min⁻¹	23 - 138	23 - 138
masa katalizatora, m/g	0,0006	0,0031

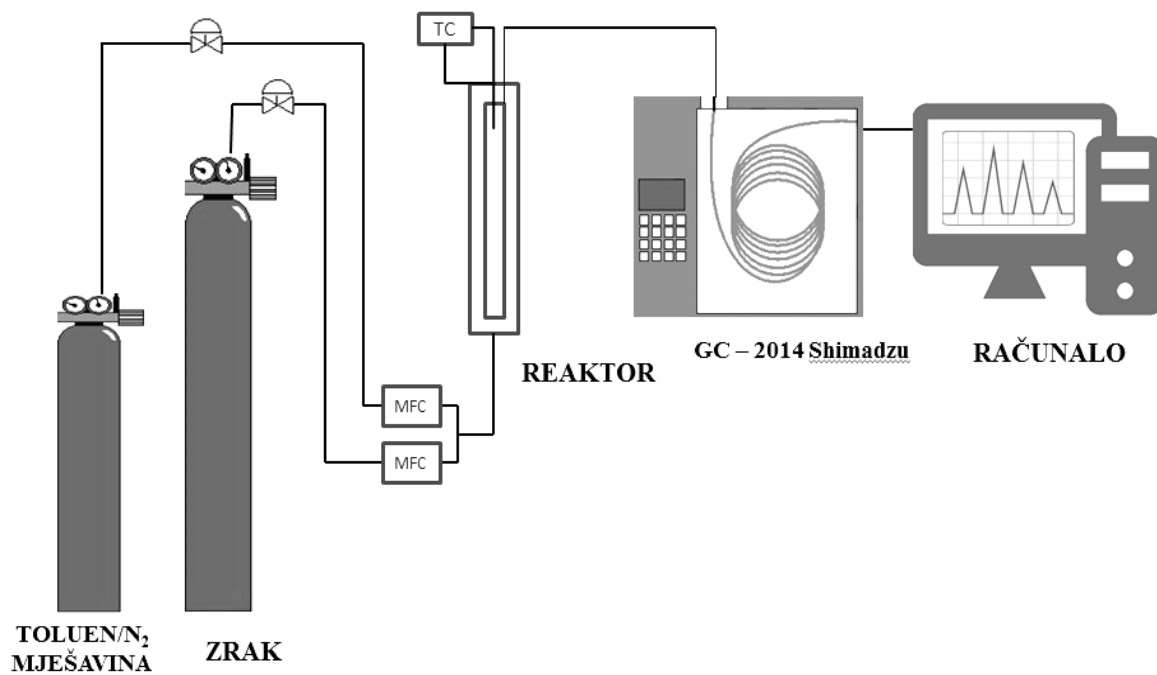
Aparatura na kojoj su provedeni eksperimenti sastojala se od:

- laboratorijskog reaktora,
- dva masena mjerila protoka (MFC, 2x4800 Series i 1xSLA 5850)
- sustava za mjerenje i vođenje temperature (TC208 Series),
- plinskog kromatografa za analizu produkta reakcije (GC – 2014, Shimadzu),
- odgovarajuće programske podrške *Shimadzu GC Solution* (program za analizu i obradu kromatografskih podataka).

Na slikama 3.3., 3.4. i 3.5. prikazani su: shema reaktora s monolitnim katalizatorom, shema cjelokupnog eksperimentalnog sustava s pripadajućim dijelovima te fotografija eksperimentalnog sustava.



Slika 3.3. Shema reaktora s monolitnim katalizatorom



Slika 3.4. Shema eksperimentalne aparature



Slika 3.5. Fotografija eksperimentalne aparature

Reakcija katalitičke oksidacije toluena provedena je u metalnoj monolitnoj izvedbi reaktora s tankim slojem Mn-Cu katalizatora, a pritom su korišteni monolitni reaktori, različitih duljina (2 cm, 4 cm, 6 cm i 8 cm). Reakcija je provedena pri atmosferskom tlaku i izoternim uvjetima rada, pri različitim prostornim vremenima i temperaturama, uz konstantnu masu katalizatora te uz konstantan volumni omjer mješavine toluena u dušiku (210,43 ppm toluena u N_2) i sintetskog zraka (koji je korišten kao oksidans) (20:3). Reakcijska smjesa (smjesa N_2 /toluen i zraka) prolazila je od dna prema vrhu reaktora. Katalitički sloj smješten je između dva sloja kvarcne vune. Temperatura u reaktoru prati se pomoću termopara (K-tip) smještenog u centralnom dijelu reaktora iznad katalitičkog sloja, povezanog sa sustavom za mjerenje i regulaciju temperature.

3.4. Analiza produkata reakcije

Analiza neizreagiranog reaktanta (toluen) na izlazu iz reaktora provodi se primjenom plinskog kromatografa s plameno ionizacijskim detektorom (*Shimadzu model GC-2014*). U okviru programske podrške *Shimadzu GC Solution*® nalazi se program za mjerenje i obradu kromatografskih podataka pomoću kojeg je analizirana plinska smjesa.

Reakcija je praćena mjerenjem ukupne konverzije toluena na temelju promjene velićine karakteristićnih pikova na kromatogramima. U tablici 3.5. navedeni su uvjeti kromatografske analize.

Tablica 3.5. Uvjeti plinsko-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

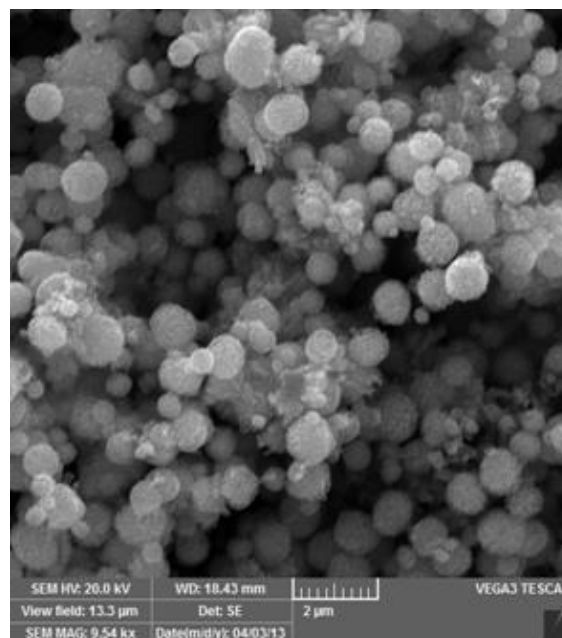
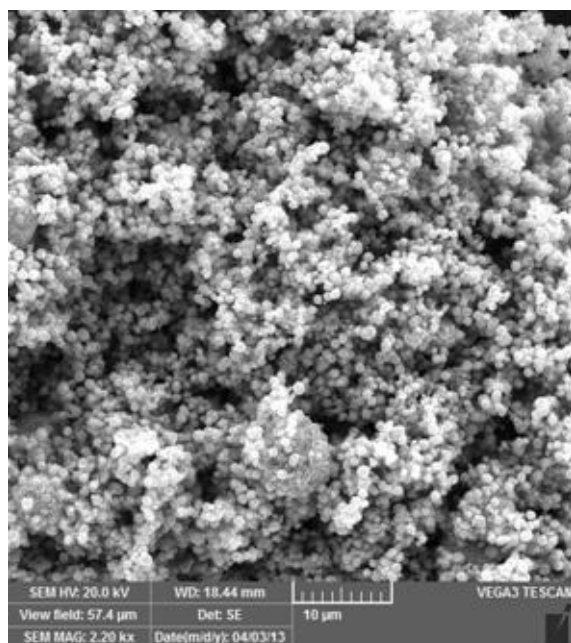
4. REZULTATI

U nastavku rada prikazani su rezultati karakterizacija, a rezultati ispitivanja katalitičke aktivnosti pripremljenih katalizatora prikazani su tablično.

Rezultati karakterizacija

Tablica 4.1. Određivanje fizičko-kemijskih značajki Mn-Cu katalizatora metodom adsorpcije/desorpcije dušika

S_{BET} , $m^2 g^{-1}$	V_{PORA} , $cm^3 g^{-1}$	d , nm
23,65	0,0973	16,46



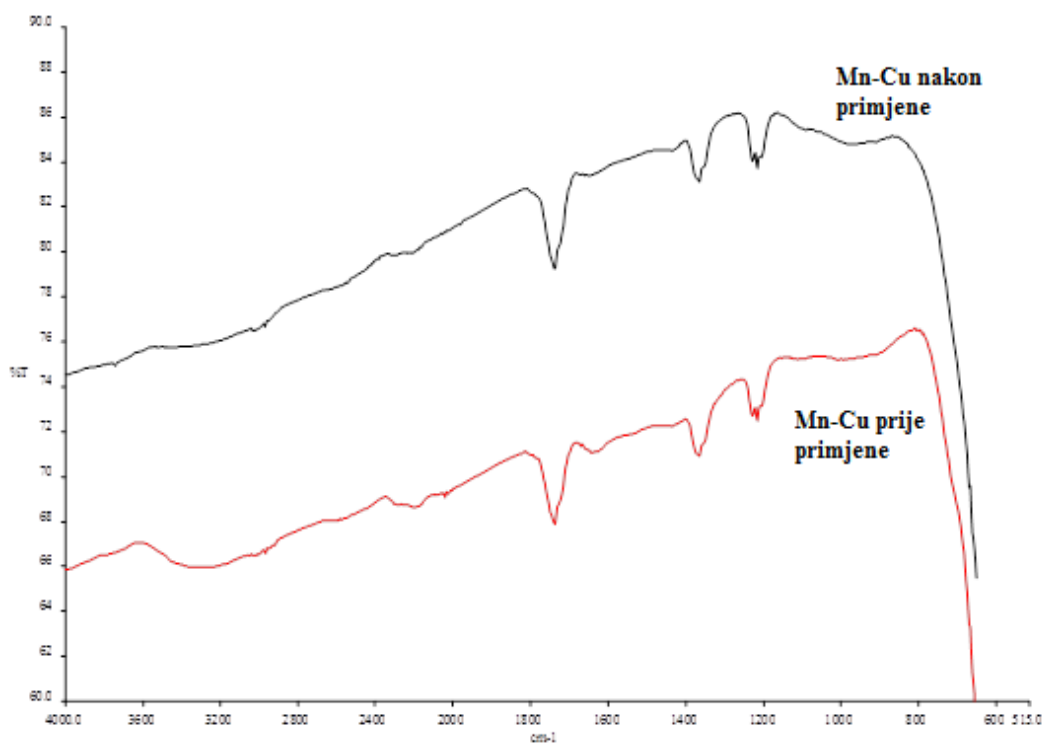
Slika 4.1. Rezultati analize katalizatora dobiveni primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM) pri različitim uvećanjima

Tablica 4.2. Rezultati spektrometrijske analize (WD=15,00 mm, HV=20 kV)

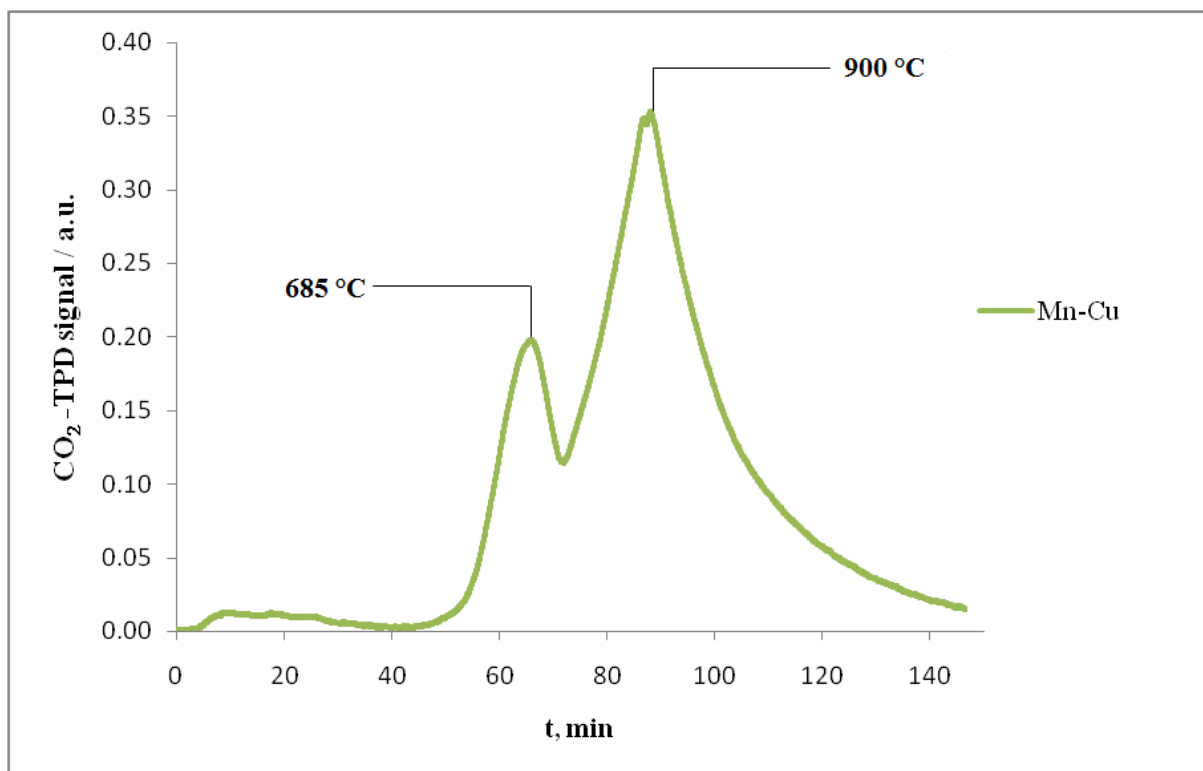
<i>Element, wt/%</i>		
<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>O</i>
46,93	31,43	21,64



Slika 4.2. Rezultati EDX analize Mn-Cu katalizatora



Slika 4.3. Rezultati FTIR analize uzorka katalizatora Mn-Cu prije i nakon provedenih eksperimenata



Slika 4.4. Intenzitet TPD CO₂ signala u odnosu na vrijeme desorpcije, t, za miješani oksid Mn-Cu

Tablica 4.3. Proračun podataka prikazanih na slici 4.4.

<i>Iz prikaza TCD CO₂ (ml) vs t</i>					
Katalizator	Površina pika	47-227 °C	227-477 °C	477-900 °C	Ukupno
<i>Mn/Cu</i>	ml CO ₂ /g	0,76	0,90	66,94	68,6
	mol CO ₂ /g	$3,3900 \cdot 10^{-5}$	$4,0179 \cdot 10^{-5}$	$2,9884 \cdot 10^{-3}$	$3,0630 \cdot 10^{-3}$

Tablica 4.4. Utjecaj temperature i vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru s monolitnim katalizatorom Mn-Cu (duljina pločice: **2 cm**) na konverziju toluena uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (210,43 ppm), te stalan omjer volumnog protoka smjese toluena i dušika te volumnog protoka zraka (20:3).

Monolitni katalizator MnCu, l=2 cm, m=0,0024 g						
$V_0(\text{toluen})/$ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	$V_0(\text{zrak})/$ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	$V_0(\text{ukupni})/$ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	$\tau^*/\tau_{\text{max}}^*$	φ (toluen) /ppm	$T_{(\text{reaktor})}/$ °C	$X_A/$ %
100	15	115	0,20	210,43	100	0,00
					150	0,00
					175	0,00
					185	5,60
					200	14,40
					230	47,70
					250	70,60
80	12	92	0,25	210,43	100	0,00
					150	1,10
					175	1,40
					185	4,60
					200	14,60
					230	49,80
					250	77,70
60	9	69	0,33	210,43	100	0,00
					150	0,00
					175	0,80
					185	7,20
					200	18,20
					230	62,50
					250	86,70
50	7,5	57,5	0,40	210,43	100	0,00
					150	0,50
					175	1,30
					185	10,00
					200	23,50
					230	68,30
					250	91,80
40	6	46	0,50	210,43	100	0,00
					150	0,00
					175	1,20
					185	14,00

					200	27,40
					230	75,40
					250	96,00
					300	99,80
30	4,5	34,5	0,67	210,43	100	0,00
					150	0,00
					175	0,60
					185	16,90
					200	32,40
					230	85,60
					250	98,70
20	3	23	1,00	210,43	100	0,00
					150	0,00
					175	4,70
					185	24,90
					200	69,00
					230	97,70
					250	99,70

Tablica 4.5. Utjecaj temperature i vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru s monolitnim katalizatorom Mn-Cu (duljina pločice: **4 cm**) na konverziju toluena uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (210,43 ppm), te stalan omjer volumnog protoka smjese toluena i dušika te volumnog protoka zraka (20:3).

Monolitni katalizator MnCu, l=4 cm, m=0,0038 g						
v_0 (toluen)/ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	v_0 (zrak)/ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	v_0 (ukupni)/ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	τ/τ_{\max}	φ (toluen) /ppm	$T_{(\text{reaktor})}/\text{ }^\circ\text{C}$	$X_A/\%$
180	27	207	0,11	210,43	100	0,00
					150	0,00
					160	4,90
					175	11,20
					185	19,00
					200	23,00
					215	46,60
					230	67,40
					250	86,70
					300	97,30

120	18	138	0,17	210,43	100 150 160 175 185 200 215 230 250 300	0,00 0,00 7,10 13,70 25,60 34,70 63,40 84,10 95,60 99,40
100	15	115	0,20	210,43	100 150 160 175 185 200 215 230 250 300	0,00 0,00 11,30 17,80 28,70 42,70 70,10 89,40 97,80 99,80
80	12	92	0,25	210,43	100 150 160 175 185 200 215 230 250	0,00 0,00 14,20 25,70 35,00 52,10 81,90 95,10 99,10
60	9	69	0,33	210,43	100 150 160 175 185 200 215 230	0,00 0,00 17,40 31,10 43,70 64,60 89,80 98,40
40	6	46	0,50	210,43	100 150 160 175 185 200 215 230	0,00 3,50 22,40 40,60 55,90 81,70 97,90 99,70
30	4,5	34,5	0,67	210,43	100 150 160 175 185	0,00 1,30 30,50 46,10 64,20

					200	89,90
					215	99,50
20	3	23	1,00	210,43	100	0,00
					150	6,00
					160	40,00
					175	58,52
					185	78,50
					200	97,90
					215	99,60

Tablica 4.6. Utjecaj temperature i vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru s monolitnim katalizatorom Mn-Cu (duljina pločice: **6 cm**) na konverziju toluena uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (210,43 ppm), te stalan omjer volumnog protoka smjese toluena i dušika te volumnog protoka zraka (20:3).

Monolitni katalizator MnCu, l=6 cm, m=0,0042 g						
v_0 (toluen)/ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	v_0 (zrak)/ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	v_0 (ukupni)/ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	$\tau^*/\tau_{\text{max}}^*$	φ (toluen) /ppm	$T_{\text{(reaktor)}}$ / °C	X_A / %
180	27	207	0,11	210,43	100	0,00
					150	0,00
					175	4,80
					200	31,30
					215	55,60
					230	73,70
					250	92,40
					300	99,00
150	22,5	172,5	0,13	210,43	100	0,00
					150	1,20
					175	8,70
					200	36,20
					215	57,20
					230	80,30
					250	95,40
					300	99,60
90	13,5	103,5	0,22	210,43	100	0,00
					150	2,20
					175	19,20
					200	53,80
					215	77,70
					230	94,20
					250	99,70

60	9	69	0,33	210,43	100	0,00
					150	0,00
					160	0,40
					175	25,60
					185	44,70
					200	69,40
					215	91,00
					230	99,00
30	4,5	34,5	0,67	210,43	100	0,00
					150	1,80
					160	7,60
					175	43,70
					185	71,30
					200	93,50
					215	99,60
					230	99,80

Tablica 4.7. Utjecaj temperature i vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru s monolitnim katalizatorom Mn-Cu (duljina pločice: **8 cm**) na konverziju toluena uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (210,43 ppm), te stalan omjer volumnog protoka smjese toluena i dušika te volumnog protoka zraka (20:3).

Monolitni katalizator MnCu, l=8 cm, m=0,0042 g						
V_0 (toluen)/ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	V_0 (zrak)/ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	V_0 (ukupni)/ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	$\tau^*/\tau_{\text{max}}^*$	φ (toluen) /ppm	$T_{(\text{reaktor})}/\text{ }^\circ\text{C}$	$X_A/\%$
200	30	230	0,10	210,43	100	0,00
					130	0,00
					140	0,00
					150	7,20
					160	15,4
					175	44,6
					185	73,5
					200	94,0
230	99,8					

160	24	184	0,13	210,43	100 130 140 150 160 175 185 200 230	0,00 0,00 0,80 10,7 23,6 62,9 85,2 97,1 100,0
120	18	138	0,17	210,43	100 130 140 150 160 175 185 200	0,00 0,00 3,80 17,9 36,6 77,1 94,9 99,7
80	12	92	0,25	210,43	100 130 140 150 160 175 185	0,00 2,70 9,20 32,0 59,5 93,1 99,7
60	9	69	0,33	210,43	100 130 140 150 160 175	0,00 4,90 11,4 43,3 73,3 98,2
40	6	46	0,50	210,43	100 130 140 150 160 175	0,00 4,50 23,1 64,0 90,8 99,8
30	4,5	34,5	0,67	210,43	100 130 140 150 160	0,00 9,30 33,2 79,2 97,6

Tablica 4.8. Utjecaj temperature i vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru s monolitnim katalizatorom Mn-Cu duljine 4 cm (**anodiziran u sumpornoj kiselini pri 20 °C**) na konverziju toluena uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (210,43 ppm), te stalan omjer volumnog protoka smjese toluena i dušika te volumnog protoka zraka (20:3).

Monolitni katalizator Mn-Cu, l=4 cm, m=0,0006 g (anodiziran u sumpornoj kiselini, 20 °C)						
V_0 (Toluen)/ $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	V_0 (zrak)/ $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	V_0 (ukupni)/ $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	τ/τ_{\max}	φ (toluen) /ppm	$T_{(\text{reaktor})}/^\circ\text{C}$	$X_A/\%$
120	18	138	0,17	210,43	100	0,00
					130	0,00
					140	0,21
					150	5,41
					160	9,44
					175	32,91
					185	52,16
					200	78,53
80	12	92	0,25	210,43	100	0,00
					130	0,05
					140	1,90
					150	7,73
					160	15,21
					175	47,70
					185	67,82
					200	91,38
40	6	46	0,50	210,43	100	0,00
					130	2,19
					140	3,33
					150	15,2
					160	29,6
					175	69,00
					185	87,07
					200	99,16
20	3	23	1,00	210,43	100	0,00
					130	4,05
					140	6,79
					150	29,96
					160	50,54
					175	90,59
					185	98,66

Tablica 4.9. Utjecaj temperature i vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru s monolitnim katalizatorom Mn-Cu duljine 4 cm (**anodiziran u sumpornoj kiselini pri 5 °C**) na konverziju toluena uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (210,43 ppm), te stalan omjer volumnog protoka smjese toluena i dušika te volumnog protoka zraka (20:3).

Monolitni katalizator Mn-Cu, l=4 cm, m=0,0006 g (anodiziran u sumpornoj kiselini, 5 °C)											
V_0 (Toluen)/ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	V_0 (zrak)/ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	V_0 (ukupni)/ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	τ^*/τ_{\max}^*	φ (toluen) /ppm	$T_{(\text{reaktor})}/^\circ\text{C}$	$X_A/\%$					
120	18	138	0,17	210,43	100	0,00					
					150	3,93					
					175	6,15					
					200	25,47					
					215	37,64					
					230	60,39					
					250	95,20					
					275	99,77					
80	12	92	0,25	210,43	100	0,00					
					150	1,19					
					175	7,26					
					200	30,21					
					215	50,08					
					230	77,95					
					250	99,55					
					40	6	46	0,50	210,43	100	0,00
150	0,00										
175	10,12										
200	49,26										
215	77,60										
230	98,12										
20	3	23	1,00	210,43						100	0,00
										150	1,59
					175	22,55					
					200	74,81					
					215	97,80					
					230	99,56					

5. RASPRAVA

Emisija hlapljivih organskih spojeva (VOC) u atmosferu predstavlja izuzetno velik problem današnjice. To su uglavnom organski ugljikovi spojevi koji dolaze u plinovitom stanju već pri ambijentalnim uvjetima, a kao najveći izvori emisija izdvajaju se industrijska postrojenja, energetska i termoenergetska postrojenja, promet te proizvodnja i uporaba otapala, boja, lakova i sl. Zbog velike toksičnosti, hlapljivi organski spojevi značajno pridonose onečišćenju zraka, vode i tla te mogu znatno utjecati na zdravlje ljudi i životinja [3]. Prema procjenama, danas u svijetu umire oko 3 milijuna ljudi godišnje od posljedica onečišćanja zraka, što predstavlja 5 % od ukupne godišnje smrtnosti [47]. Iz tog razloga pridaje se sve veća važnost smanjenju emisija hlapljivih organskih spojeva te se nalažu sve stroži zakonski kriteriji o dozvoljenim koncentracijama VOC-a u okolišu.

Zbog svega navedenog postoji kontinuirana potreba za razvojem novih i poboljšanjem postojećih tehnologija, kojima će se smanjiti emisije VOC-a u okoliš. Uobičajene metode za uklanjanje hlapljivih organskih spojeva uključuju procese koji su ili energetski zahtjevni (npr. termička oksidacija) ili ne uklanjaju onečišćujuće tvari već ih samo prenose iz jedne u drugu fazu (npr. adsorpcijske, apsorpcijske i filtracijske metode), pa je u tim slučajevima potrebno koristiti dodatne postupke za njihovo popuno uklanjanje ili razgradnju. Katalitička oksidacija ubraja se u napredne tehnologije za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš. Katalitički postupci postaju sve popularniji zbog velikog područja potencijalne primjene, zbog mogućnosti ispunjenja strogih ekoloških kriterija te zbog ekonomske isplativosti u odnosu na ostale tehnologije. Nedostatke ove metode predstavljaju visoke cijene katalizatora i mogućnost njihove deaktivacija (trovanja) halogenim i sumpornim spojevima te teškim metalima [18]. Iz tog razloga interes brojnih istraživača usmjeren je na razvoj novih i poboljšanje postojećih katalizatora kako bi se u što većoj mjeri poboljšala učinkovitost katalitičkog sustava te smanjili troškovi instaliranja i troškovi održavanja sustava.

Plemeniti metali (Pt, Pd) često se koriste kao katalizatori zbog svoje stabilnosti i velike aktivnosti, posebice pri niskim temperaturama, no glavni nedostatak vezan uz uporabu takvih katalizatora je osjetljivost na trovanje raznim katalitičkim otrovima te ograničena dostupnost i izuzetno visoka cijena koštanja. Zbog toga se sve veća pažnja pridaje prijelaznim metalima i njihovi oksidima, koji dolaze zasebno ili u različitim kombinacijama. Oksidi prijelaznih metala su jeftiniji i, općenito gledano, otporniji na trovanje. Obično posjeduju veliki udio metala te istovremeno mogu osigurati veliku aktivnu površinu. Dodatna prednost prijelaznih metala je u neograničenim mogućnostima

modificiranja i odgovarajućih izmjena, što omogućava pripravu različitih vrsta katalizatora za oksidaciju [20]. Aktivne komponente se u realnim sustavima uglavnom nanose na odgovarajuće nosače (npr. Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 i dr.) čija je primarna uloga povećavanje površine aktivne faze i omogućavanje zadovoljavajućeg kontakta između reagirajućih faza i/ili procesnih struja [19].

Monolitni katalizatori i/ili reaktori predstavnici su sustava u kojima nestaju uobičajene razlike između katalizatora i reaktora na mikro- i mezo-razini. U našem radu koristili smo tzv. višekomponentnu izvedbu katalizatora. U tom slučaju, na inertnu monolitnu strukturu nanosi se katalitički aktivna komponenta te, prema potrebi, odgovarajući sekundarni nosač koji osigurava bolju adheziju katalitičkog sloja na monolitnu strukturu [26]. Izbor metalne monolitne strukture rezultat je njezinih specifičnih značajki, kao što su: mali pad tlaka, velika vanjska specifična površina, ravnomjerna raspodjela toka fluida unutar monolitne matrice, dobra mehanička svojstva te mala masa i volumen što olakšava oblikovanje metalnih struktura u cilju postizanja što bolje turbulencije i zadovoljavajućeg prijenosa tvari i topline [33].

Cilj ovog rada bio je razvoj metalnog monolitnog reaktora s potencijalnom primjenom za katalitičku oksidaciju toluena. Toluen je izabran kao uobičajeni predstavnik aromatskih organskih hlapljivih spojeva, koji uglavnom predstavljaju najveći problem pri razvoju katalitičkih procesa u cilju zaštite okoliša. Kao katalitički aktivna komponenta korišten je miješani metalni oksid mangana i bakra (Mn-Cu oksid), a kao nosač metalni monolitni katalizator koji se sastojao od obostrano anodiziranih Al/ Al_2O_3 metalnih pločica. Pločice su prethodno oblikovane u monolitnu strukturu, pri čemu je miješani metalni oksid mangana i bakra nanesen u obliku vrlo tankog sloja na njihovu površinu. U katalitičkim eksperimentima ispitivane su katalitičke značajke miješanog metalnog oksida mangana i bakra u ovisnosti o duljini monolitnog reaktora. Uspoređena je učinkovitost sustava ovisno o postupku anodizacije metalnog supstrata te je analiziran rad reaktora. Također predložen je odgovarajući model za opis reaktora. U završnom dijelu ovog rada provedena je ocjena prihvatljivosti predloženih modela na temelju usporedbe rezultata dobivenih primjenom modela s eksperimentalnim rezultatima.

5.1. Priprema i karakterizacija praškastog katalizatora

Metode karakterizacije katalizatora izvedene su na praškastom obliku miješanog Mn-Cu katalizatora zbog otežane analize fizičko-kemijskih značajki monolitne izvedbe katalizatora. Praškasti katalizator dobiven je metodom koprecipitacije. Kao metode karakterizacije katalizatora korištene su: pretražna elektronska mikroskopija (SEM), adsorpcijsko-desorpcijska analiza, spektroskopska metoda energetske disperzije rendgenskih zraka (EDX), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) te temperaturno programirana desorpcija CO₂ (TPD CO₂).

Adsorpcijsko-desorpcijskom analizom određen je ukupni volumen pora (0,0973 cm³/g), prosječni promjer pora (16,46 nm) i specifična površina katalizatora (23,65 m²/g) primjenom Brunauer-Emmet-Tellerovog modela (BET). Katalizatori s porama čije su dimenzije između 2 nm i 50 nm ubrajaju se u mezoporozne materijale. Prosječni promjer pora korištenog katalizatora iznosio je 16,46 nm, zbog čega je zaključeno da se radi o katalizatoru mezoporozne strukture.

Kemijski sastav Mn-Cu miješanog oksidnog katalizatora određen je EDX analizom (tablica 4.2.). Nađeno je da maseni udio mangana u katalizatoru iznosi 46,93 %, bakra 31,43 %, a kisika 21,64 %. SEM analizom određena je morfologija katalizatora. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se katalizator sastoji od kuglastih nakupina veličine od oko 1 μm (slika 4.1.). Temperaturno programirana desorpcija CO₂ provedena je prema postupku opisanom u eksperimentalnom dijelu. Prema temperaturno programiranoj desorpciji CO₂ centri na površini katalizatora uobičajeno se dijele na: slabo bazične (47-227 °C), srednje (227-477 °C) i jako bazične centre (iznad 477 °C). Utvrđeno je da u katalizatoru dominiraju jako bazični centri (tablica 4.4.). Rezultati TPD-CO₂ analize ukazuju na bimodalnu krivulju s temperaturnim maksimumima pri 685 i 900 °C pri kojima je postignuta najintenzivnija desorpcija CO₂. Kod ove analize potrebno je uzeti u obzir mogućnost strukturnih promjena na katalizatoru pri višim temperaturama te se zbog toga pikovi ne mogu isključivo pripisati desorpciji CO₂, nego i eventualnim strukturnim promjenama, primjerice otpuštanju kisika. Zbog navedenog, poželjno je rezultate TPD-CO₂ analize kombinirati s rezultatima termičke analize (TGA ili TG-DSC). Na slici 4.3. prikazani su rezultati FTIR analize za miješani oksidni katalizator Mn-Cu prije i nakon provedene reakcije oksidacije toluena. Nađeno je da nakon provedene analize ne dolazi do pojave novih pikova koji bi ukazivali da se na katalizator adsorbirala neka organska komponenta. Prema tome, može se zaključiti da tijekom reakcije ne dolazi do značajnih promjena u strukturi katalizatora.

5.2. Priprema i ispitivanje aktivnosti monolitne izvedbe katalizatora

5.2.1. Priprema metalnih monolitnih katalizatora s tankim slojem miješanog oksida Mn-Cu

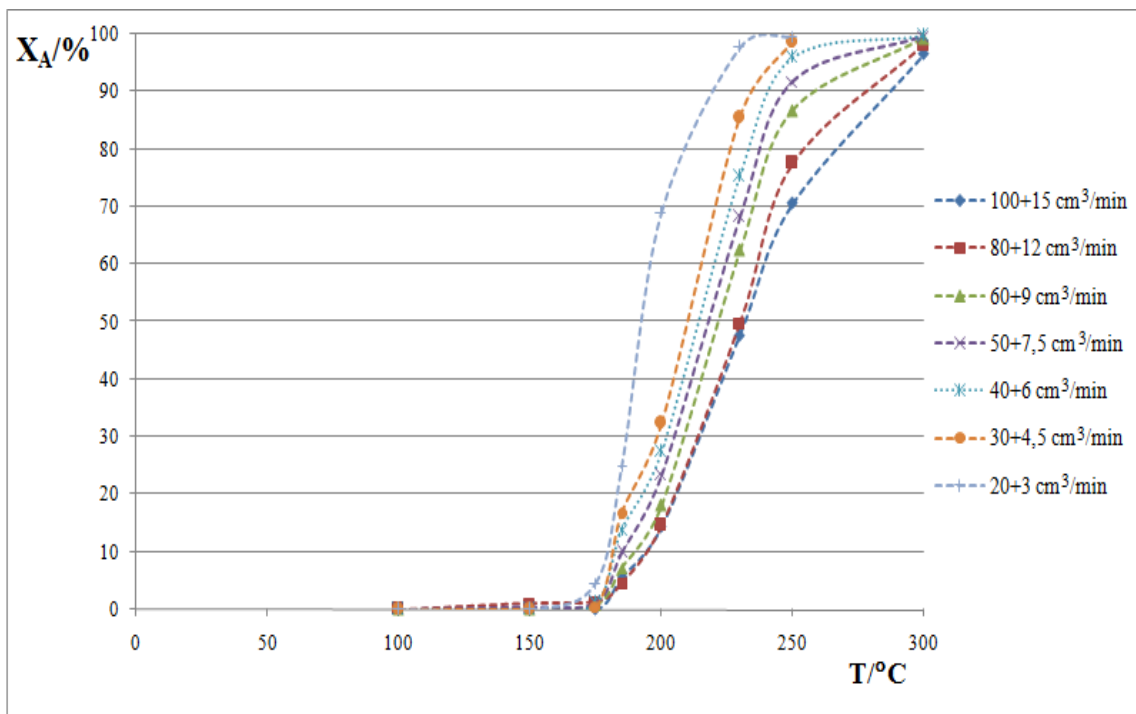
Jedan od ciljeva istraživanja bila je priprema metalnih monolitnih katalizatora s tankim slojem miješanog oksida Mn-Cu kao katalitički aktivnom komponentom za provođenje katalitičke oksidacije toluena pri različitim radnim uvjetima. Pripremljeni su istovrsni monolitni katalizatori različitih duljina (2 cm, 4 cm, 6 cm i 8 cm). Kao monolitni supstrat korištene su aluminijske metalne pločice obostrano anodizirane u oksalnoj kiselini pri 20 °C. Anodizacija aluminijske pločice omogućuje povećanje hrapavosti površine i nastajanje tankog sloja Al₂O₃ na površini pločice. Na taj način povećana je površina dostupna za impregnaciju katalitički aktivne tvari te je postignuta zadovoljavajuća adhezija katalitičkog sloja. Monolitni katalizator dobiven je uranjanjem monolitnog supstrata u odgovarajuću suspenziju koja je sadržavala polazne komponente potrebne za pripremu miješanog oksida mangana i bakra. Tako pripremljeni monolitni katalizatori pokazali su vrlo dobru mehaničku stabilnost.

5.2.2. Testiranje aktivnosti pripremljenih katalizatora pri različitim uvjetima rada

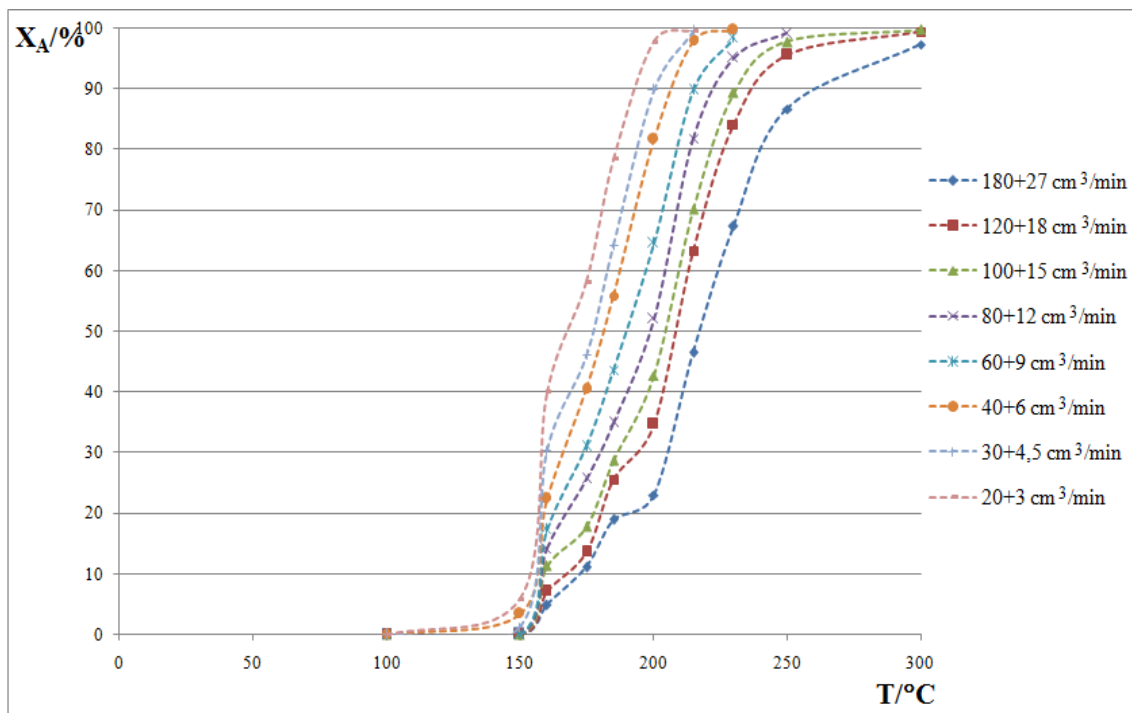
U nastavku istraživanja, ispitane su katalitičke značajke miješanog metalnog oksida mangana i bakra u ovisnosti o duljini monolitnog reaktora pri različitim radnim uvjetima. Ispitivanje svakog pripremljenog katalizatora provedeno je uz konstantnu masu monolitnog katalizatora te uz konstantnu početnu koncentraciju toluena na ulazu u reaktor (242 ppm toluena u dušiku). Oksidacija toluena u monolitnom reaktoru provedena je pri različitim prostornim vremenima mijenjanjem ukupnog protoka smjese dušika i toluena, te sintetskog zraka korištenog kao oksidansa, uz održavanje konstantnog volumnog omjera. Također, ispitivan je utjecaj temperature na ukupnu konverziju toluena. Detaljan uvid u radne uvjete pri kojima je vođena reakcija dan je u tablici 3.3. Sva mjerenja provedena su u stacionarnom stanju, a preliminarnim ispitivanjima utvrđena je dobra ponovljivost eksperimentalnih rezultata, kao preduvjet za uspješno provođenje kinetičke analize. Ustanovljeno je da tijekom rada ne dolazi do pada aktivnosti katalizatora.

Nađeno je da s porastom temperature raste konverzija toluena pri odgovarajućem volumnom protoku reakcijske smjese kroz reaktor, odnosno odgovarajućem prostornom vremenu. Pri manjim protocima reakcijske smjese postignuto je dulje vrijeme zadržavanja odnosno prostorno vrijeme, pa su postignute i veće konverzije. Prilikom ispitivanja utjecaja

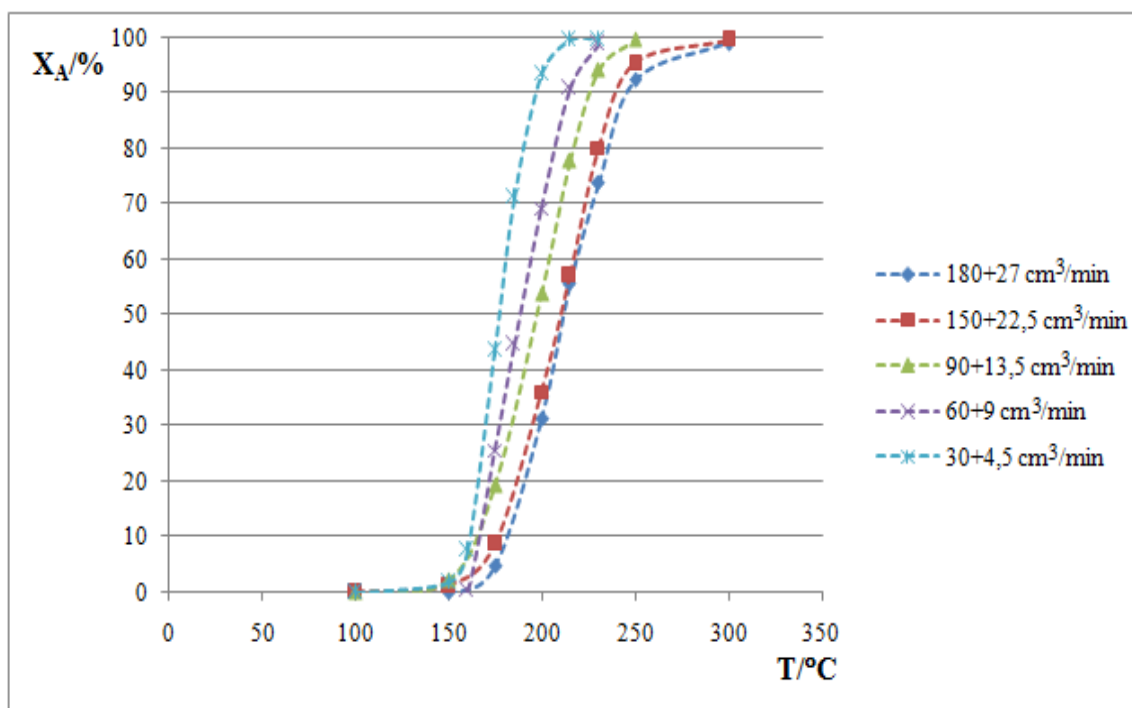
temperature na konverziju toluena dobiven je karakterističan oblik S-krivulje koja se ponekad naziva krivulja samozagrijavanja ili krivulja samozapaljenja (engl. *light off curve*). Takve krivulje karakteristične su za egzotermne reakcije pri kojima dolazi do brzog oslobađanja topline i prijelaza iz jednog u drugo reakcijsko područje. U literaturi su navedeni slični rezultati u različitim sustavima koji se odnose na katalitičku oksidaciju CO i različitih ugljikovodika, kao što su toluen, aceton i 2-propanol [48]. Utjecaj temperature na konverziju toluena u monolitnim reaktorima različitih duljina prikazan je na slikama 5.1, 5.2, 5.3 i 5.4.



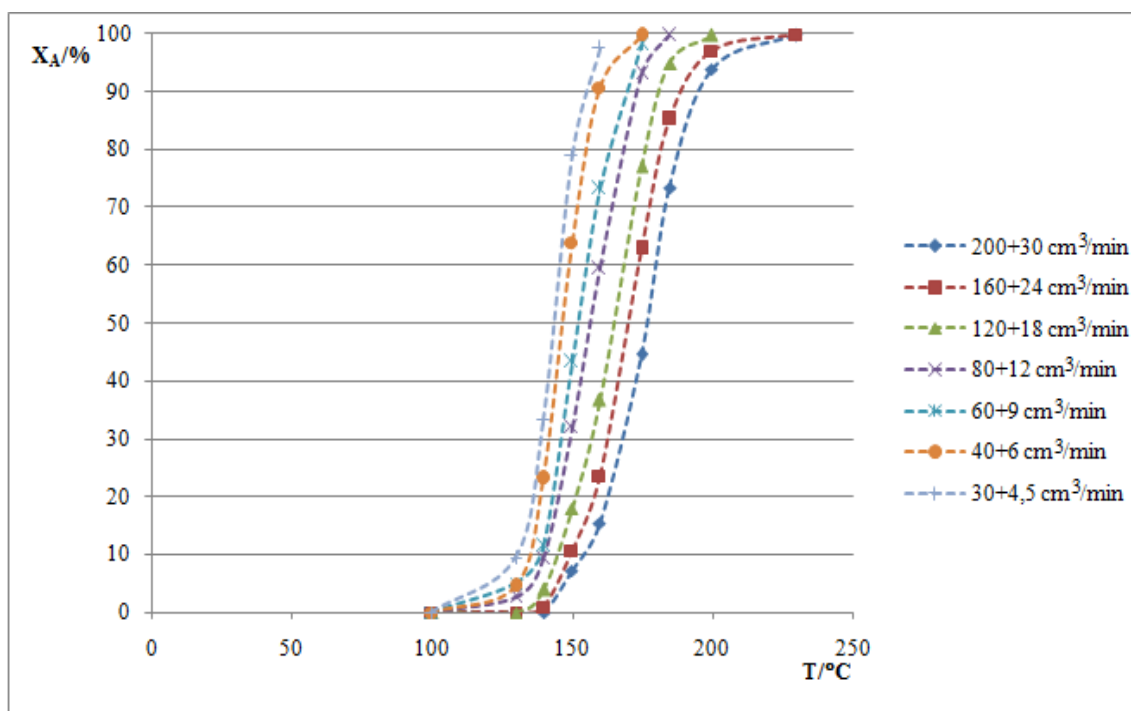
Slika 5.1. Utjecaj temperature na konverziju toluena na monolitnom Mn-Cu katalizatoru duljine 2 cm (korišteni podaci iz tablice 4.4.)



Slika 5.2. Utjecaj temperature na konverziju toluena na monolitnom Mn-Cu katalizatoru duljine 4 cm (korišteni podaci iz tablice 4.5.)



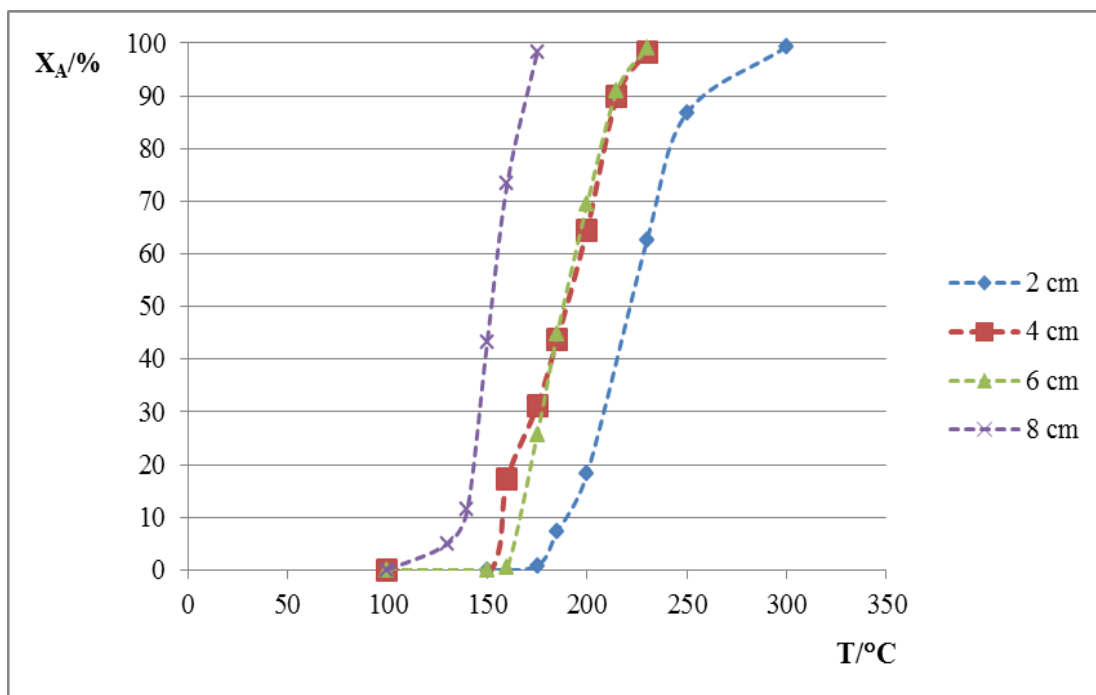
Slika 5.3. Utjecaj temperature na konverziju toluena na monolitnom Mn-Cu katalizatoru duljine 6 cm (korišteni podaci iz tablice 4.6.)



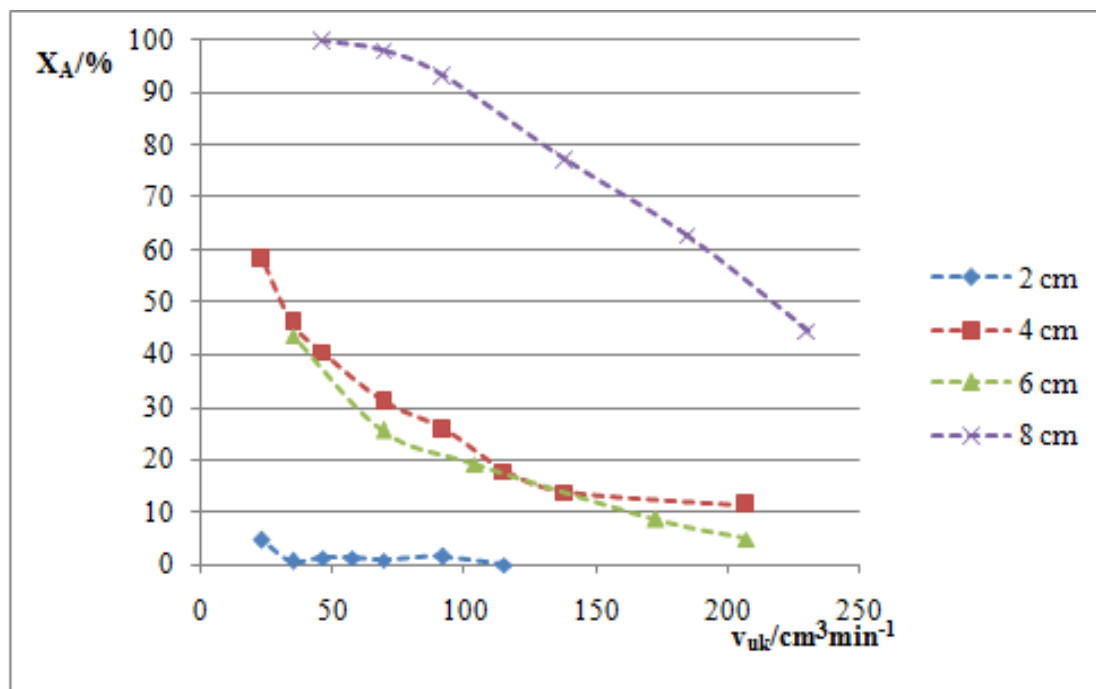
Slika 5.4. Utjecaj temperature na konverziju toluena na monolitnom Mn-Cu katalizatoru duljine 8 cm (korišteni podaci iz tablice 4.7.)

Usporedba katalitičkih aktivnosti monolitnih katalizatora različite dužine

U skladu s očekivanjima, s porastom dužine monolitnog katalizatora raste i konverzija toluena, što se može pripisati porastu koncentracije katalitički aktivnih centara na površini monolitnog supstrata. Potpuna konverzija toluena postignuta je pri relativno niskim radnim temperaturama (< 230 °C), ovisno o vremenu zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru. Sa smanjenjem dužine monolitnog katalizatora, primjerice 2 cm, raste temperatura potrebna za potpunu konverziju toluena (< 300 °C). Na slici 5.5. prikazan je utjecaj temperature na konverziju toluena pri konstantnom ukupnom protoku (69 cm³/min) za sve duljine monolitnog reaktora. Slika 5.6. prikazuje ovisnost konverzije toluena o ukupnom protoku reakcijske smjese pri konstantnoj temperaturi od 175 °C. Kao što se može vidjeti, s porastom prostornog vremena (tj. s porastom dužine monolita) smanjuje se temperatura potrebna za postizanje odgovarajuće konverzije.



Slika 5.5. Utjecaj temperature na konverziju toluena pri konstantnom protoku ($69 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) na monolitnim katalizatorima različitih dužina (korišteni podaci iz tablica 4.5., 4.6., 4.7., 4.8.)



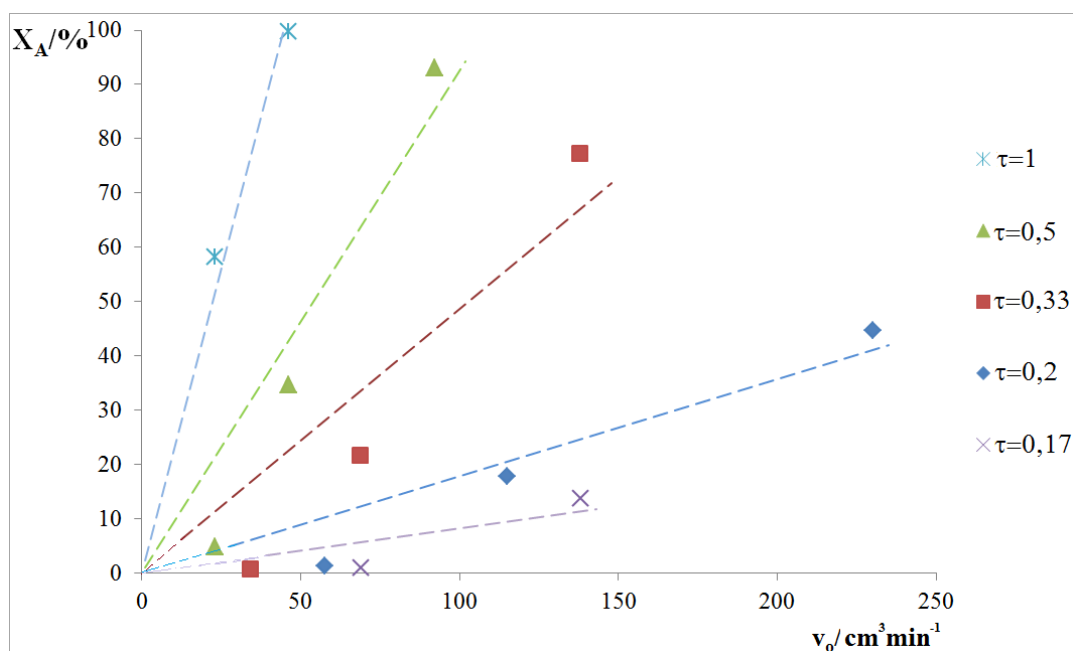
Slika 5.6. Utjecaj ukupnog protoka na konverziju toluena pri konstantnoj temperaturi ($175 \text{ }^\circ\text{C}$) na monolitnim katalizatorima različitih duljina (korišteni podaci iz tablica 4.5., 4.6., 4.7., 4.8.)

Eksperimentalno utvrđivanje utjecaja međufazne difuzije na konverziju u monolitnom reaktoru

Prijenos tvari iz mase fluida do površine monolitne stijenke procesom molekularne difuzije određuje tijek reakcije u određenim uvjetima rada te pri određenim izvedbama monolitnog reaktora. Brzina međufaznog prijenosa tvari mijenja se s promjenom dužine/debljine difuzijskog puta, odnosno s promjenom hidrodinamike u graničnom sloju. Utjecaj međufazne difuzije u heterogenim katalitičkim sustavima eksperimentalno se ispituje promjenom relativne brzine strujanja fluida oko čestice katalizatora, odnosno s porastom protoka reakcijske smjese. Općenito, brzina reakcije može se predočiti izrazom:

$$r_{Au} = C_{A0} \frac{dX_A}{d\left(\frac{V}{v_0}\right)}$$

Ukoliko je omjer $\frac{dX_A}{d\left(\frac{V}{v_0}\right)}$ stalan, i brzina reakcije će biti stalna. U slučaju da međufazna difuzija ne utječe na ukupnu brzinu procesa, dobivat će se iste konverzije. Ispod kritičnog protoka, konverzija će početi opadati što ukazuje da međufazna difuzija počinje utjecati na ukupnu brzinu [49]. Kao što se može vidjeti na slici 5.7. konverzija raste proporcionalno s porastom protoka reakcijske smjese, v_0 uz konstantan τ što ukazuje da je ukupna brzina određena brzinom međufazne difuzije u uvjetima rada korištenim u navedenom sustavu.



Slika 5.7. Ispitivanje utjecaja međufazne difuzije na ukupnu brzinu reakcije uz konstantno prostorno vrijeme, τ

5.3. Predlaganje matematičkog modela

U nastavku istraživanja provedena je usporedba eksperimentalnih rezultata dobivenih u metalnom monolitnom reaktoru s rezultatima dobivenim prema pretpostavljenim modelu. Iako postoji veliki interes brojnih istraživača za izučavanje katalitičke oksidacije toluena, u literaturi je objavljen tek neznatan broj radova koji se odnose na kinetiku reakcije i model reaktora u kojem se provodi oksidacija. U tekstu koji slijedi dane su temeljne značajke matematičkog modeliranja i njegova primjena na izvedbe reaktora koje su korištene u ovom istraživanju, ističući pritom osnovna načela pri razvoju matematičkih modela.

5.3.1. Modeliranje metalnog monolitnog reaktora

Zbog činjenice da se kemijska reakcija(e) i fizikalni procesi prijenosa tvari i topline mogu pojaviti u različitim vremenskim i prostornim skalama unutar reaktora, modeliranje monolitnog reaktora predstavlja velik izazov.

Jednodimenzijски (1-D) heterogeni model monolitnog reaktora

S obzirom da je eksperimentalno utvrđen dominantan utjecaj međufazne difuzije na ukupnu brzinu reakcije, razvijen je jednodimenzijски (1-D) heterogeni model za opis eksperimentalnog reaktora i predložen je odgovarajući algoritam za rješavanje jednadžbi modela i procjenu parametara modela. Pretpostavke uzete u obzir prilikom razvoja modela prikazane su u tablici 5.1.

Tablica 5.1. Pretpostavke uzete u obzir prilikom razvoja modela monolitnog reaktora

Pretpostavke modela	stacionarno stanje (postiže se nakon ca. 15 minuta)
	izotermni uvjeti
	zanemariv pad tlaka po dužini monolita
	idealno strujanje fluidne faze
	odsutnost deaktivacije katalizatora
	zanemariv utjecaj unutarfazne difuzije

Iako su reakcije oksidacije egzotermne, pretpostavka o izotermnim uvjetima realna je zbog rada s vrlo malim ulaznim koncentracijama toluena i malim masama katalizatora. Dobra ponovljivost rezultata pri izvođenju preliminarnih mjerenja ukazuje na odsutnost deaktivacije

katalizatora. Unutarfazna difuzija je zanemarena zbog vrlo tankog sloja Mn-Cu miješanog oksidnog katalizatora nanesenog na površinu metalnog monolitnog nosača.

Jednodimenzijski model podrazumijeva promjene koncentracije samo po jednoj dimenziji reaktora, odnosno dužini reaktora, a pretpostavka o heterogenosti modela podrazumijeva prisutnost dviju faza (fluidnu i čvrstu). Prema tome, razlika između koncentracije toluena u fluidnoj fazi i na površini katalizatora ugrađena je u 1-D heterogeni model, u kojem su sadržane odvojene bilančne jednačbe za fluidnu i čvrstu fazu. Na temelju navedenih pretpostavki matematički model predstavljen je sljedećim bilancama tvari:

a) bilanca tvari za toluen u plinovitoj fazi:

$$-u \frac{dc_A}{dz} = k_g a_v (c_A - c_A^s) \quad (5.1.)$$

b) bilanca tvari za krutu fazu (površina katalizatora)

$$r_s \rho_b = k_g a_v (c_A^s - c_A) \quad (5.2.)$$

Početni uvjeti neophodni za rješavanje navedenih bilančnih jednačbi su:

$$z = 0, c_A = c_{A0}, c_A^s = c_{A0} \quad (5.3.)$$

Kao što se može vidjeti, bilanca za fluidnu fazu povezana je s bilancom za krutu fazu (katalitički sloj) preko člana kojim se opisuje međufazni prijenos tvari. Odgovarajući koeficijent prijenosa tvari, k_g izračunat je na temelju izraza koji ga povezuje sa Sherwoodovom značajkom:

$$k_g = \frac{Sh D_f}{d} \quad (5.4.)$$

Sherwoodova značajka izračunata je pomoću korelacije koju je predložio Hawthorn, a koeficijent molekularne difuzije, D_f je preuzet iz literature.

5.3.2. Kinetički model

Katalitičko izgaranje toluena promatra se analizirajući promjene koncentracije toluena na ulazu i izlazu iz reaktora. Pritom je korišten jednostavan kinetički model prvog reda za opisivanje brzine reakcije:

$$r_s \rho_b = f(c_A^s) = k c_A^s \quad (5.5.)$$

Navedeni kinetički model uvršten je u prethodno opisan model monolitnog reaktora (jednačba 5.2.).

5.4. Valjanost modela i numeričko rješenje

Ocjena prihvatljivosti (validacija) predloženog modela dana je usporedbom eksperimentalnih podataka s teorijskim predviđanjima dobivenih primjenom predloženog modela.

U prvom koraku jednadžbe modela dane izrazima 5.1. do 5.5. prevedene su u bezdimenzijski oblik uvođenjem novih varijabli:

$$\begin{aligned}y_A &= c_A / c_{A0} \\ \tau &= \tau^* / \tau_{\max}^*\end{aligned}\quad (5.6.)$$

Pritom su dobiveni su sljedeći izrazi:

- bilanca tvari za toluen u fluidnoj fazi

$$-\frac{dy_A}{d\tau} = k_g a_V \tau_{\max}^* (y_A - y_A^s) \quad (5.7.)$$

- bilanca tvari za toluen na površini katalizatora:

$$r_s \rho_b = k_g a_V (y_A - y_A^s) \quad (5.8.)$$

uključujući rubne uvjete na ulazu u reaktor:

$$\tau = 0, y_{A0} = 1, y_A^s = 1 \quad (5.9.)$$

te odgovarajući kinetički model:

$$r_s \rho_b = k y_A^s \quad (5.10.)$$

Jedini procijenjeni parametar u modelu reaktora je konstanta brzine reakcije, k . Procjena parametra modela provedena je primjenom modificirane diferencijalne metode analize rezultata te Nelder-Meadove metode nelinearnog optimiranja. Kao kriterij korelacije korišten je srednji kvadratni korijen odstupanja između eksperimentalno izmjerenih koncentracija toluena i vrijednosti predviđenih modelom.

U svakom optimizacijsko-iteracijskom ciklusu jednadžbe (5.7.), (5.8.) i (5.10.) rješavaju se istovremeno primjenom trenutne vrijednosti konstante brzine reakcije, k za dobivanje teorijskih vrijednosti molarnog udjela toluena koji se uspoređuje s vrijednostima dobivenim eksperimentalno. Jednadžba (5.7.) 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 postupka pomoću analitičkog rješenja jednadžbe (5.8.):

$$y_{A(i)}^s = \frac{k_g a_V y_{A(i-1)}}{k + k_g a_V} \quad (5.11.)$$

U svakoj iteraciji izračunata je nova vrijednost k_g , s obzirom da se ona mijenja s prostornim vremenom u reaktoru (tj. s promjenom brzine protoka reakcijske smjese). Ove vrijednosti su interpolirane iz kalibracijske krivulje (k_g je izračunat za svaki eksperimentalni protok), jednačba (5.12.):

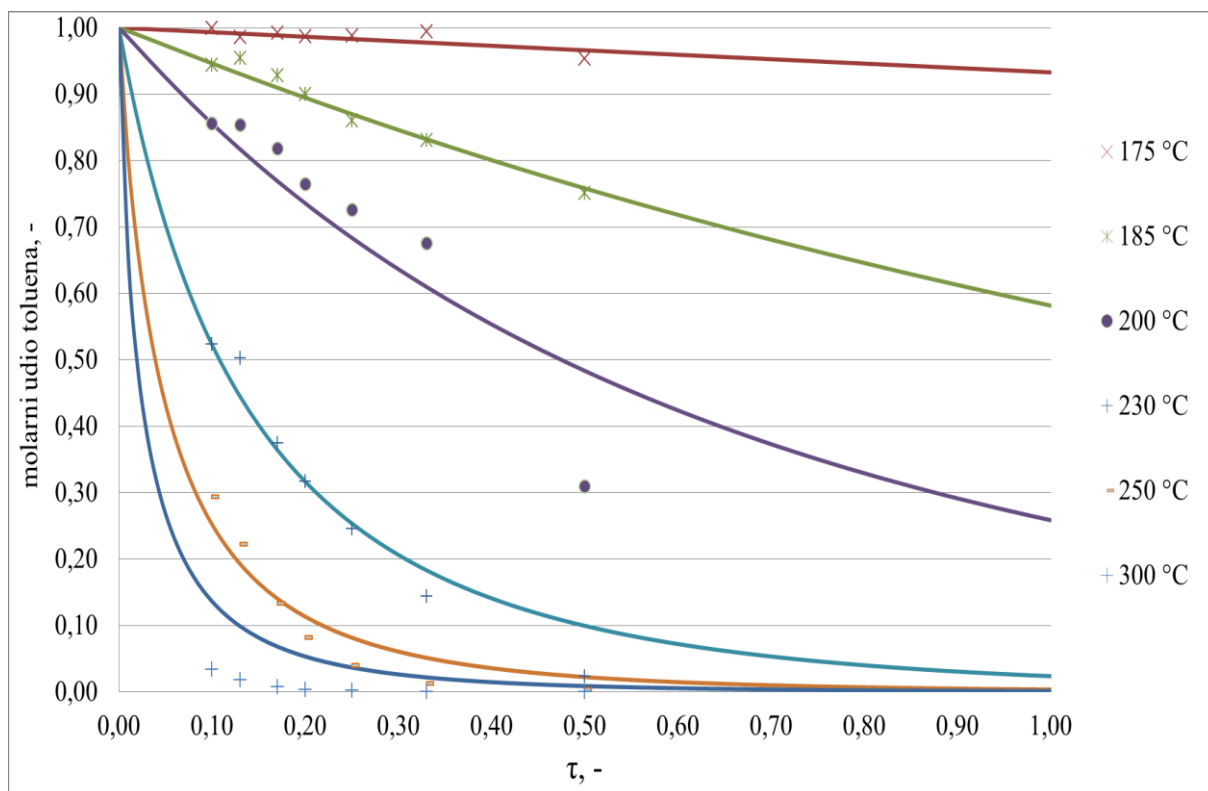
$$k_g = 8,2609(\tau + \Delta\tau)^{-0,559} \quad (5.12.)$$

Za izračunavanje koeficijenta prijenosa tvari, k_g , kao što je već ranije spomenuto primijenjena je Hawthornova korelacija.

Na slikama (5.8.-5.11.) prikazana je usporedba eksperimentalnih vrijednosti, dobivenih u monolitnom reaktoru, s vrijednostima dobivenim prema modelu s međufaznom difuzijom pri različitim temperaturama. U tablicama (5.2.-5.5.) navedeni su procijenjeni kinetički parametri te vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja definiran izrazom:

$$SD = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_1^N (y_e - y_t)^2} \quad (5.13.)$$

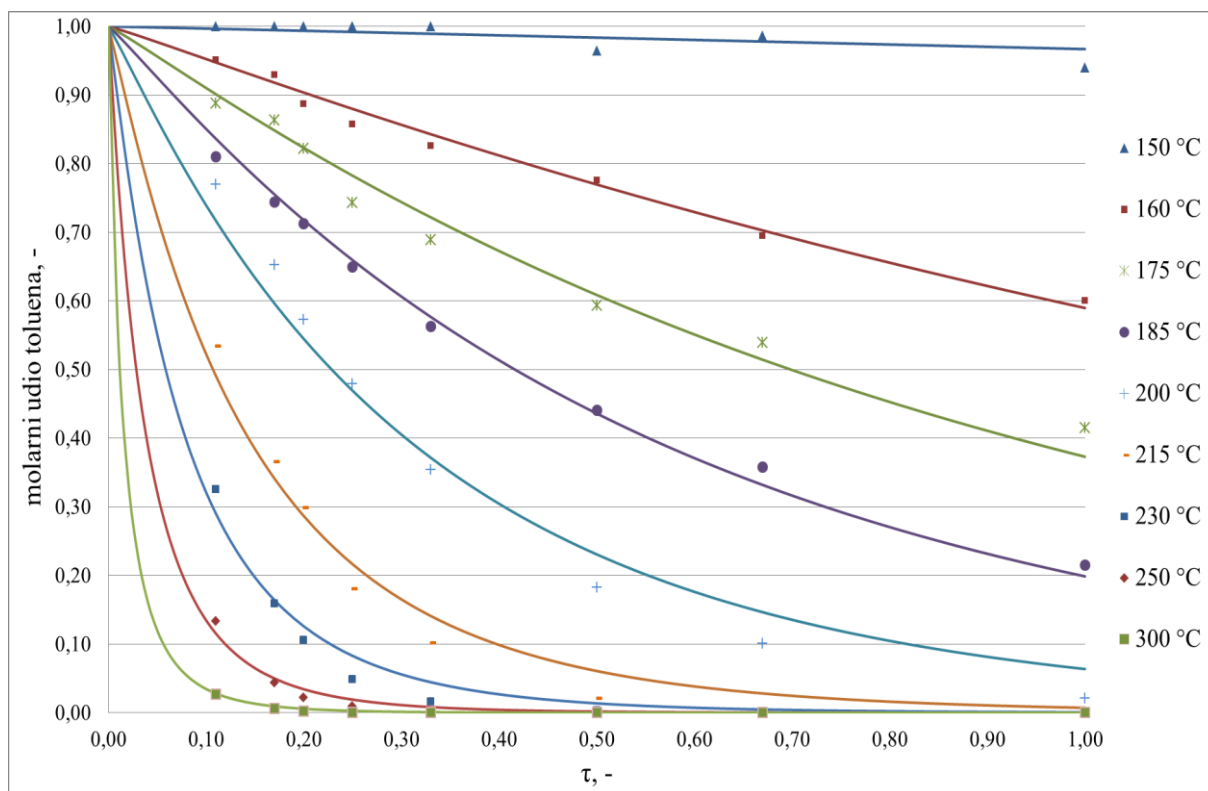
gdje su y_e i y_t eksperimentalne i teorijski izračunate vrijednosti određene zavisne varijable y , a N je broj eksperimentalnih točaka. Iz tablica je vidljivo da konstanta brzine reakcije k raste s porastom temperature, što je u skladu sa očekivanjima, tj. ukazuje na uobičajenu eksperimentalnu ovisnost brzine reakcije o temperaturi. Na slikama 5.8.-5.11. može se vidjeti da molarni udio toluena na izlazu iz reaktora pada s povećanjem bezdimenzijskog/normaliziranog prostornog vremena (vremena zadržavanja). Najveći pad molarnog udjela (ili najveća aktivnost) javlja se kod najveće temperature (300 °C). Na temelju rezultata prikazanih na slikama i vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja navedenih u tablicama može se zaključiti da je najbolje slaganje eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema modelu dobiveno za monolitni reaktor veličine 6 cm ($\overline{SD} = 4,95 \cdot 10^{-3}$), dok najveće odstupanje eksperimentalnih rezultata od vrijednosti dobivenih prema modelu pokazuje monolitni reaktor veličine 2 cm ($\overline{SD} = 11,83 \cdot 10^{-3}$).



Slika 5.8. Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke), dobivenih u monolitnom reaktoru veličine 2 cm, s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu s međufaznom difuzijom (linije) pri različitim temperaturama

Tablica 5.2. Procijenjeni parametar modela (k) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja (SD) za model s međufaznom difuzijom za monolit veličine 2 cm

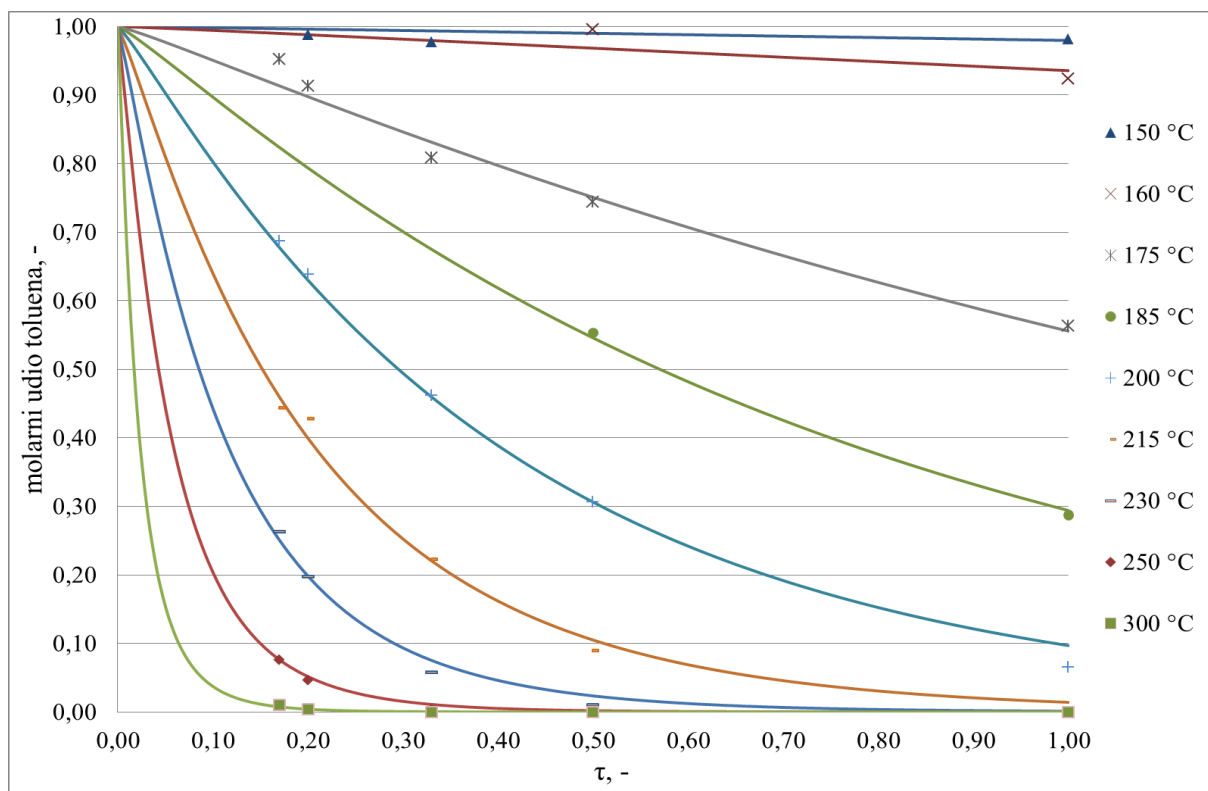
Temperatura, °C	k , min ⁻¹	$SD \cdot 10^3$
175	2,40	3,42
185	20,69	4,00
200	62,45	25,62
230	375,37	13,43
250	1905,52	10,74
300	2,77E+18	20,03
		$\overline{SD} = 11,83 \cdot 10^{-3}$



Slika 5.9. Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke), dobivenih u monolitnom reaktoru veličine 4 cm, s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu s međufaznom difuzijom (linije) pri različitim temperaturama

Tablica 5.3. Procijenjeni parametar modela (k) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja (SD) za model s međufaznom difuzijom za monolit veličine 4 cm

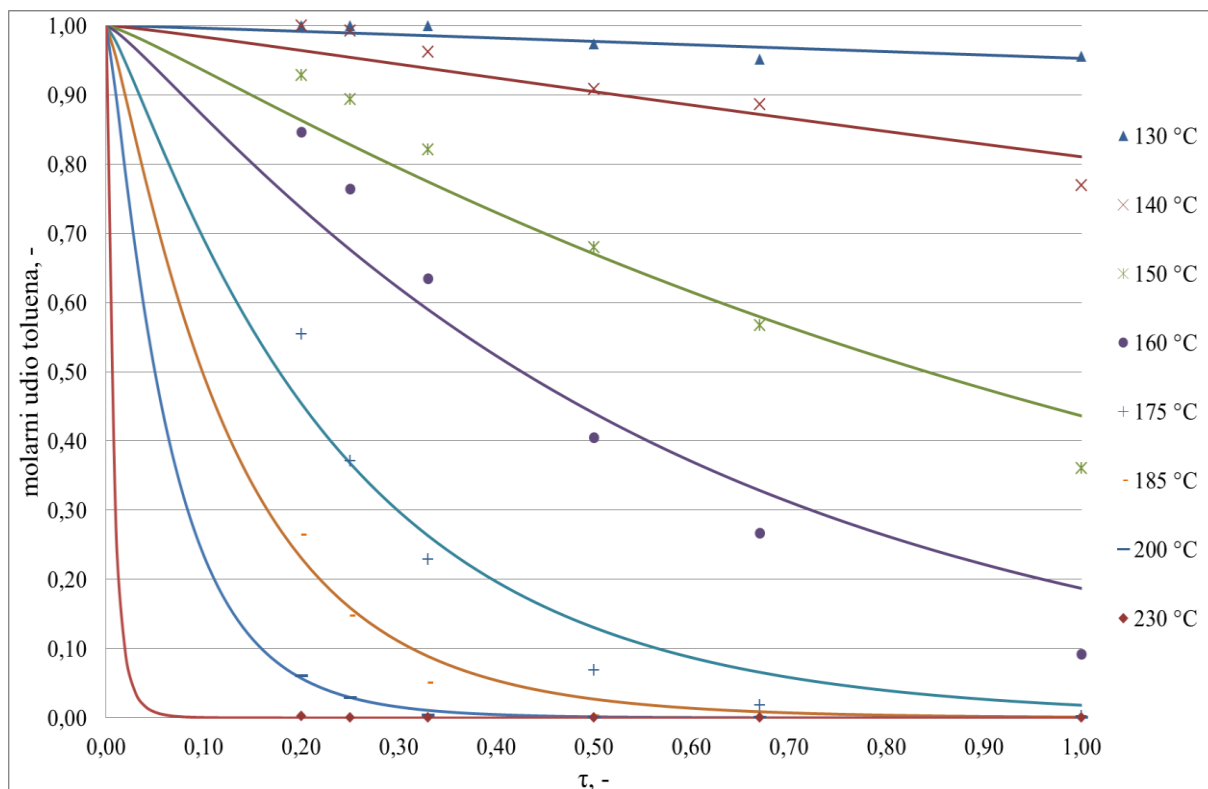
Temperatura, °C	k, min^{-1}	$SD \cdot 10^3$
150	0,59	7,79
160	9,81E+00	3,72
175	19,26	8,23
185	33,88	5,69
200	66,26	12,96
215	160,74	9,70
230	340,54	6,83
250	921,96	2,90
300	5525,49	0,78
		$\overline{SD} = 6,51 \cdot 10^{-3}$



Slika 5.10. Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke), dobivenih u monolitnom reaktoru veličine 6 cm, s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu s međufaznom difuzijom (linije) pri različitim temperaturama

Tablica 5.4. Procijenjeni parametar modela (k) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja (SD) za model s međufaznom difuzijom za monolit veličine 6 cm

Temperatura, °C	k, min^{-1}	$SD \cdot 10^3$
150	0,25	3,04
160	8,07E-01	11,74
175	7,40	7,59
185	16,15	1,95
200	33,49	6,73
215	71,64	6,96
230	142,74	3,76
250	3,42E+02	2,00
300	1,29E+03	0,81
		$\overline{SD} = 4,95 \cdot 10^{-3}$

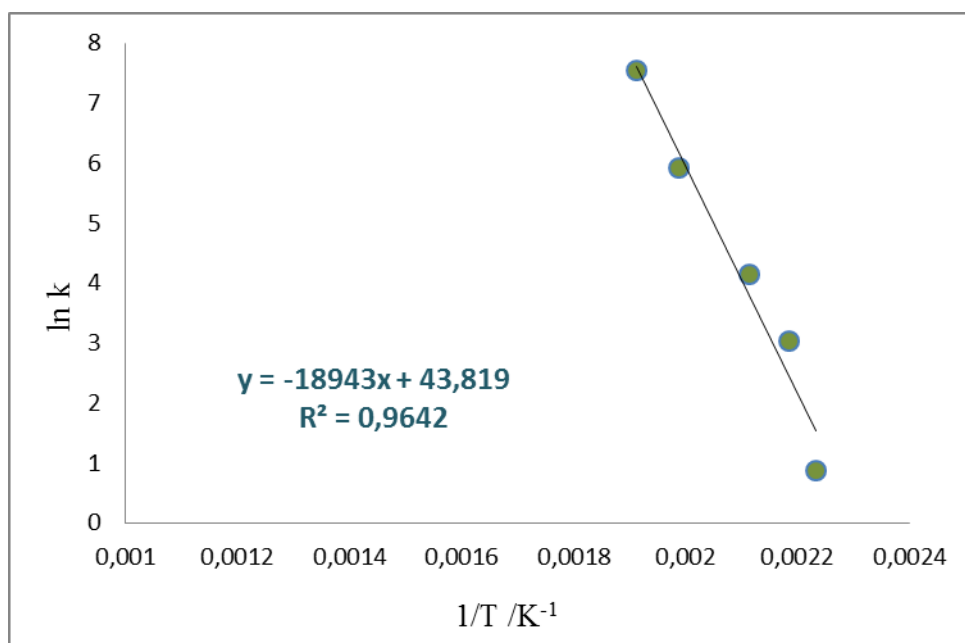


Slika 5.11. Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke), dobivenih u monolitnom reaktoru veličine 8 cm, s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu s međufaznom difuzijom (linije) pri različitim temperaturama

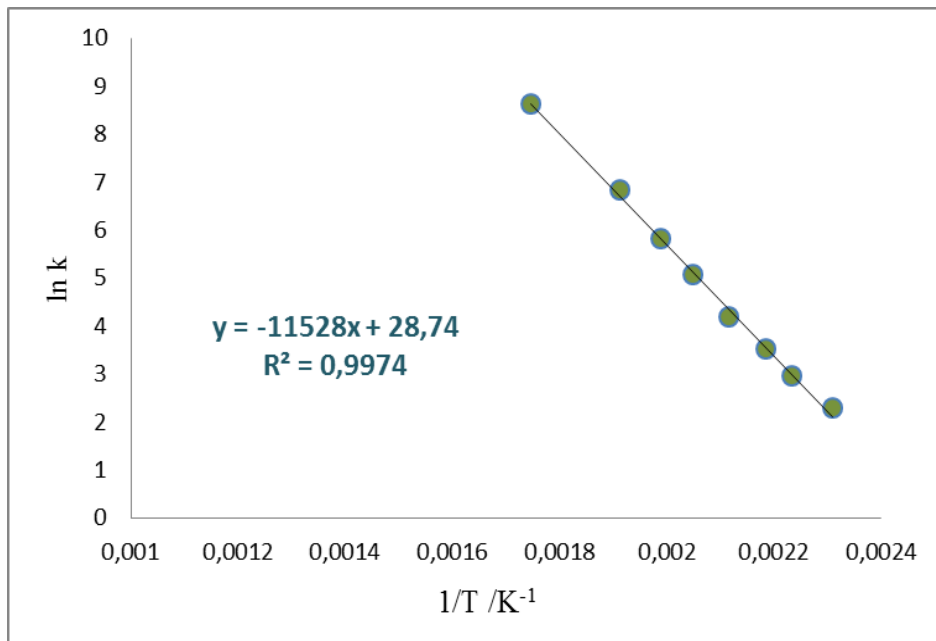
Tablica 5.5. Procijenjeni parametar modela (k) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja (SD) za model s međufaznom difuzijom za monolit veličine 8 cm

Temperatura, °C	k , min ⁻¹	$SD \cdot 10^3$
130	0,46	4,18
140	1,99E+00	10,15
150	8,10	18,30
160	17,16	26,85
175	46,91	18,28
185	95,08	8,97
200	226,43	1,63
230	1,476E+19	0,001922
		$\overline{SD} = 11,04 \cdot 10^{-3}$

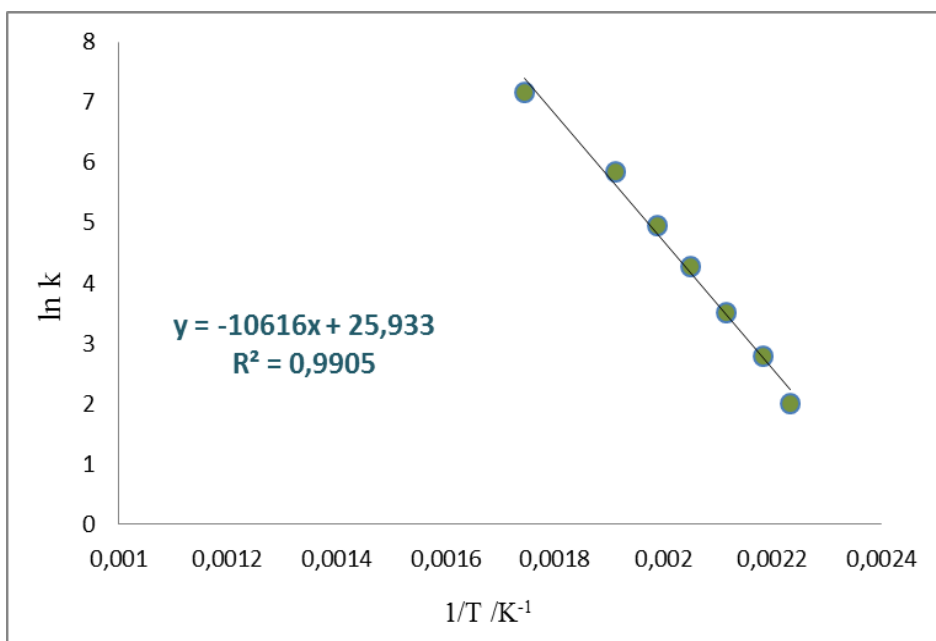
Energije aktivacije i Arrheniusove značajke određene su iz grafičkog prikaza ovisnosti $\ln k$ o $1/T$, tj. iz grafičkog testa Arrheniusovog izraza, kao što je prikazano na slikama 5.12.-5.15., a dobivene vrijednosti su dane u tablici 5.6. Različite vrijednosti energije aktivacije dobivene u izučavanim monolitnim izvedbama reaktora mogu se pripisati malim razlikama u strukturi katalitičkog sloja (koje mogu biti rezultat metode nanošenja katalitičkog sloja na površinu inertnog monolitnog nosača) te karakterističnim odnosima brzine kemijske reakcije i brzine međufazne difuzije zavisno o ukupnom protoku reakcijske smjese kroz reaktor.



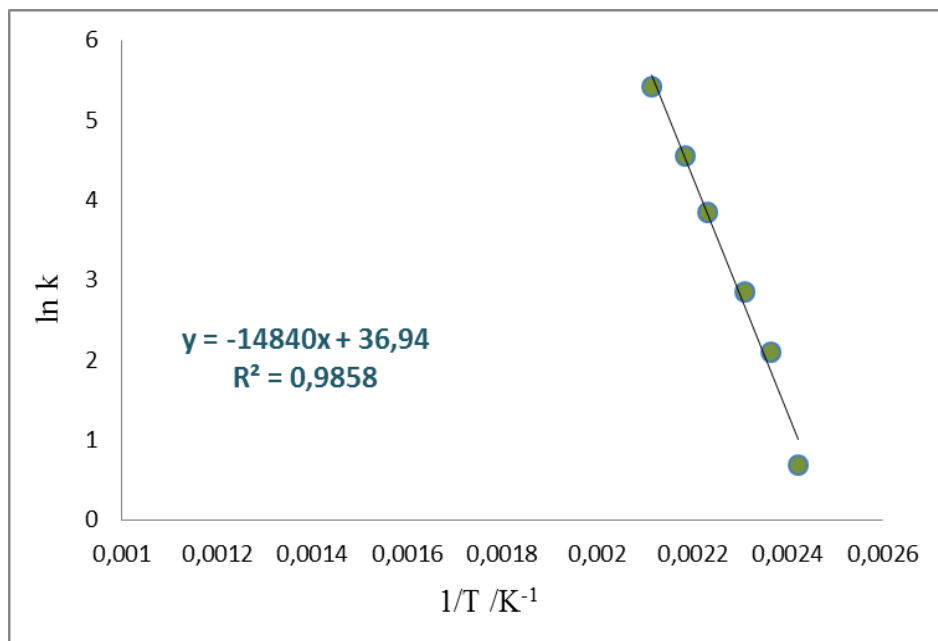
Slika 5.12. Grafički test Arrheniusovog izraza za model s međufaznom difuzijom za monolitni reaktor duljine 2cm



Slika 5.13. Grafički test Arrheniusovog izraza za model s međufaznom difuzijom za monolitni reaktor duljine 4 cm



Slika 5.14. Grafički test Arrheniusovog izraza za model s međufaznom difuzijom za monolitni reaktor duljine 6 cm



Slika 5.15. Grafički test Arrheniusovog izraza za model s međufaznom difuzijom za monolitni reaktor duljine 8 cm

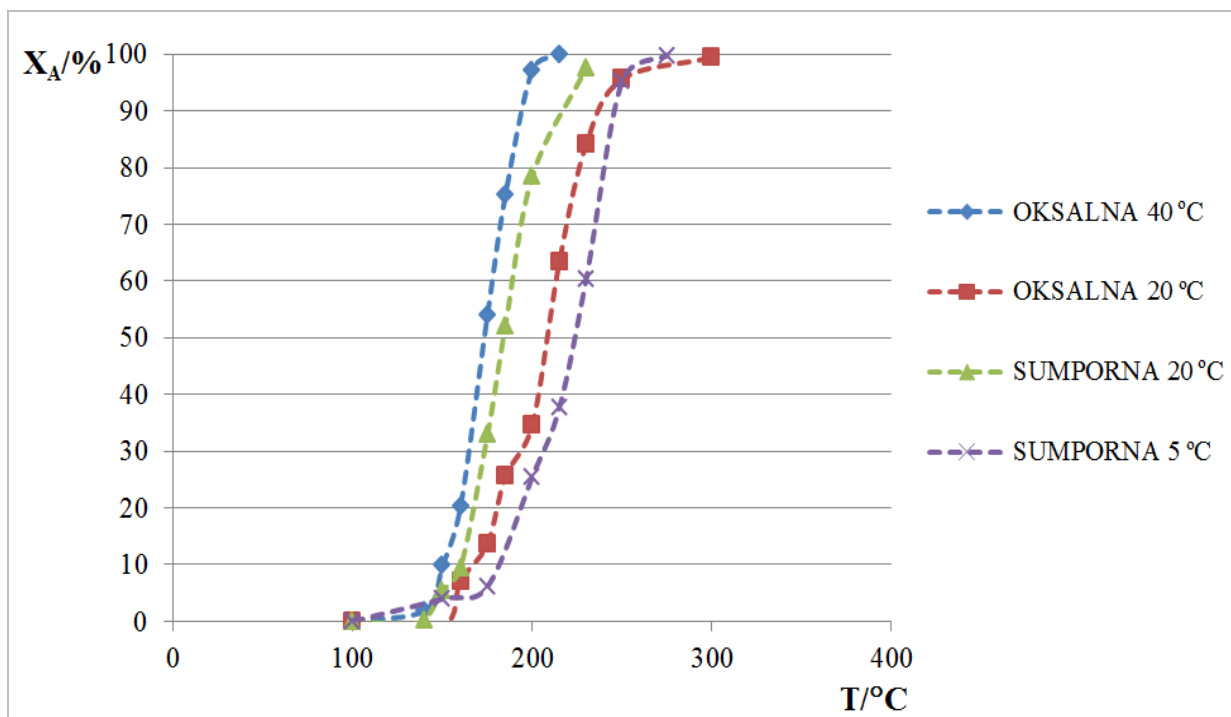
Tablica 5.6. Usporedba vrijednosti energija aktivacije, E_A , i Arrheniusovih značajki, A_r , za model s međufaznom difuzijom za monolitne reaktore duljine 2 cm, 4 cm, 6 cm i 8 cm

Monolitni reaktor duljine 2 cm		Monolitni reaktor duljine 4 cm		Monolitni reaktor duljine 6 cm		Monolitni reaktor duljine 8 cm	
E_A , kJ mol ⁻¹	A_r , min ⁻¹	E_A , kJ mol ⁻¹	A_r , min ⁻¹	E_A , kJ mol ⁻¹	A_r , min ⁻¹	E_A , kJ mol ⁻¹	A_r , min ⁻¹
157,492	1,07238E+19	95,844	3,03126E+12	88,261	1,83045E+11	123,380	1,10367E+16

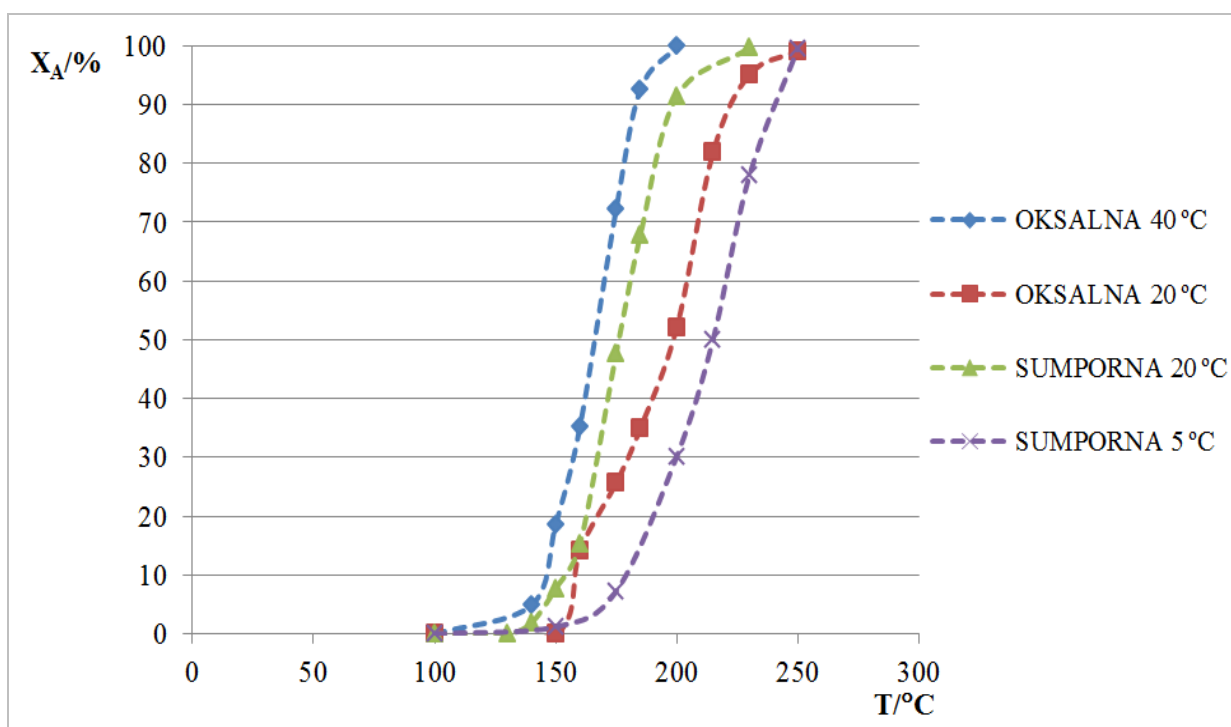
5.5. Utvrđivanje utjecaja uvjeta anodizacije metalnog supstrata na stabilnost i aktivnost katalitičkog sloja

U nastavku istraživanja, ispitan je utjecaj uvjeta anodizacije metalnog monolitnog supstrata na aktivnost i stabilnost nanesenog katalitičkog sloja. Općenito, metalni monolitni supstrati ne osiguravaju dobro prijanjanje katalitički aktivne komponente na površinu supstrata, što predstavlja njihov glavni nedostatak. Bolja adhezija postiže se primjenom metala ili legura na kojima u određenim uvjetima nastaje stabilan oksidni sloj, koji omogućuje dobro prijanjanje katalitički aktivne tvari na površinu metalnog supstrata. Na taj način povećava se specifična površina, a samim time i aktivnost monolitnog katalizatora [50]. Za pripremu monolitnih supstrata često se koristi aluminij zbog dobrih mehaničkih svojstava i termičke stabilnosti. Postupkom anodizacije, na površini aluminijske stvara se oksidni sloj (Al_2O_3) odgovarajuće hrapave teksture, koji osigurava dobro prijanjanje katalitički aktivne komponente [51].

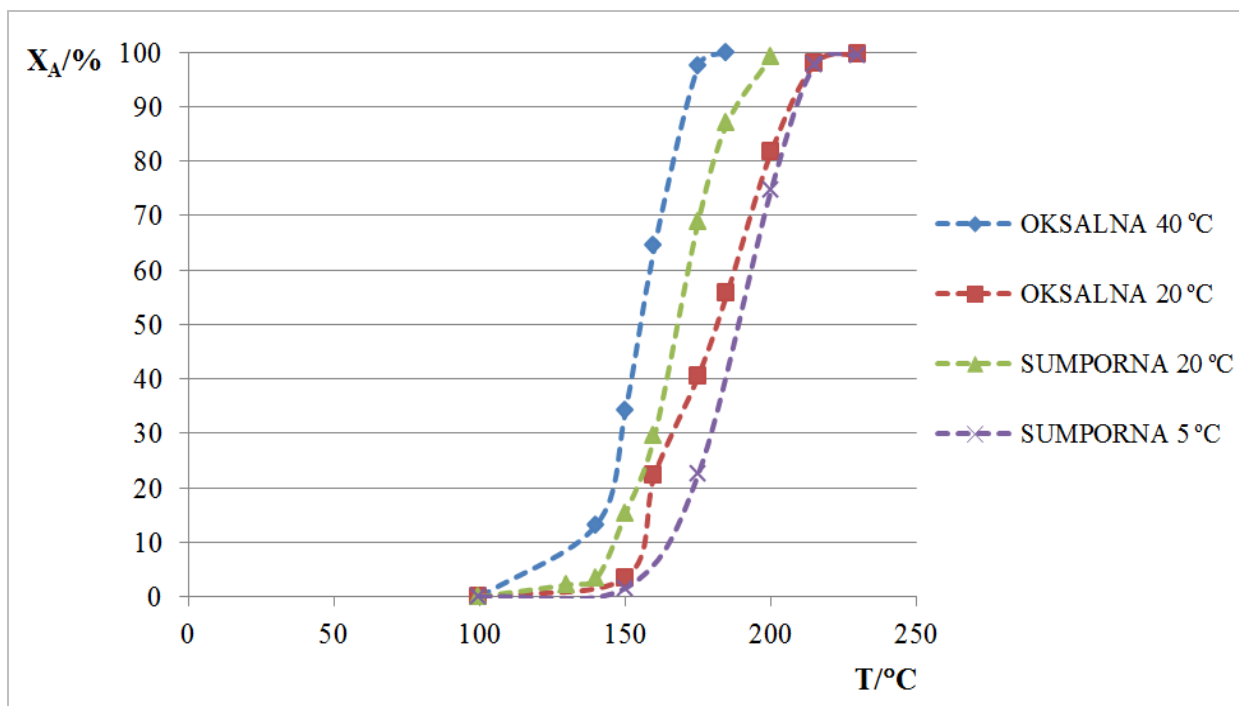
Za potrebe ispitivanja utjecaja uvjeta anodizacije na katalitičku aktivnost monolitnog Mn-Cu katalizatora, korištene su četiri vrste monolitnih supstrata: Al/ Al_2O_3 pločice obostrano anodizirane u oksalnoj kiselini pri 20 °C i 40 °C te Al/ Al_2O_3 pločice obostrano anodizirane u sumpornoj kiselini pri 5 °C i 20 °C. Pločice su oblikovane metodom nabiranja u odgovarajući zvjezdasti oblik, a duljina monolitne strukture iznosila je 4 cm. Monolitni Mn-Cu katalizatori dobiveni su uranjanjem pločica u odgovarajuću suspenziju za pripremu miješanog oksida mangana i bakra u molarnom omjeru 1:1. Tako pripremljeni katalizatori korišteni su za provedbu katalitičke oksidacije toluena pri različitim radnim uvjetima definiranim u tablicama 3.3. i 3.4. Rezultati vezani uz katalitičku aktivnost i stabilnost monolitnog Mn-Cu katalizatora, čiji je monolitni supstrat anodiziran u oksalnoj kiselini pri 40 °C, preuzeti su iz prethodnih istraživanja [52]. Na slikama 5.16., 5.17., 5.18. i 5.19. dana je usporedba utjecaja temperature na konverziju pri konstantnom ukupnom protoku za svaki od pripremljenih monolitnih katalizatora.



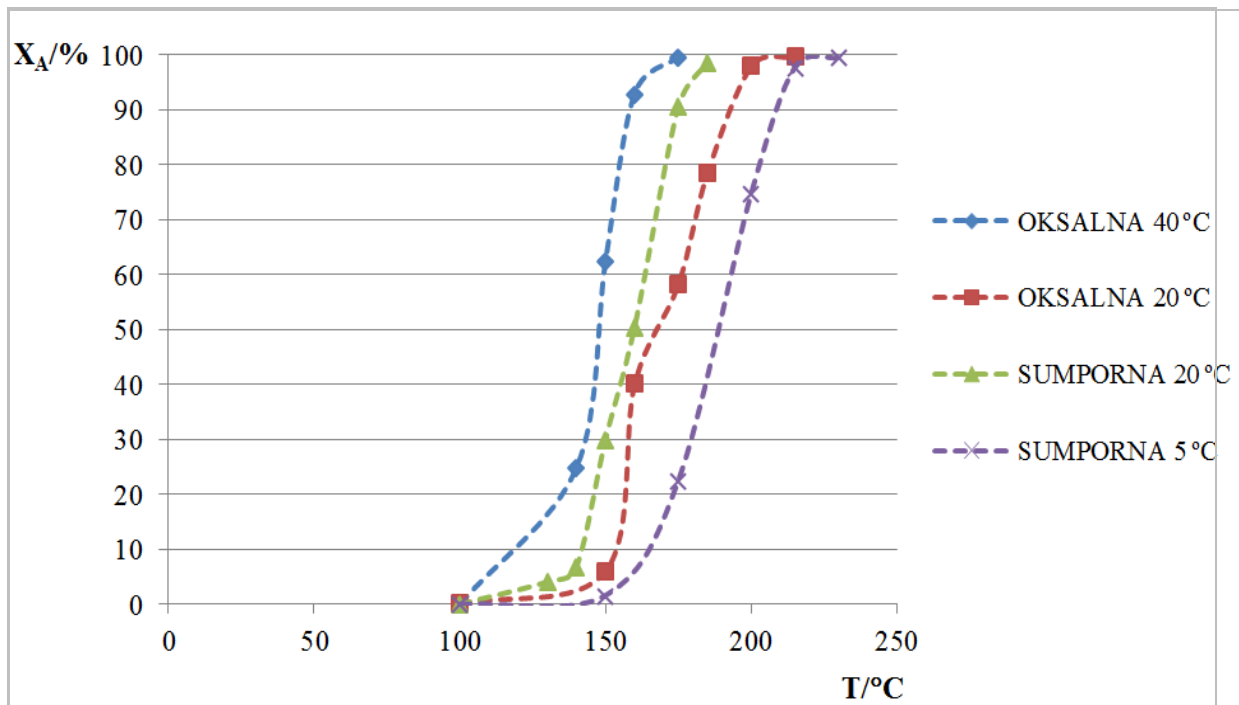
Slika 5.16. Utjecaj temperature na konverziju toluena pri konstantnom ukupnom protoku ($138 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), (korišteni podaci iz tablica 4.5., 4.8., 4.9.)



Slika 5.17. Utjecaj temperature na konverziju toluena pri konstantnom ukupnom protoku ($92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), (korišteni podaci iz tablica 4.5., 4.8., 4.9.)



Slika 5.18. Utjecaj temperature na konverziju toluena pri konstantnom ukupnom protoku ($46 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), (korišteni podaci iz tablica 4.5., 4.8., 4.9.)



Slika 5.19. Utjecaj temperature na konverziju toluena pri konstantnom ukupnom protoku ($23 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), (korišteni podaci iz tablica 4.5., 4.8., 4.9.)

Prilikom provedbe katalitičke oksidacije toluena, sva četiri pripremljena katalizatora pokazala su zadovoljavajuću aktivnost i stabilnost. Također su uočeni slični trendovi pri izučavanju utjecaja temperature i prostornih vremena na dobivene konverzije. Uočeno je da s porastom temperature raste i konverzija toluena. Smanjenjem ukupnog protoka povećava se vrijeme zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru, a time i ukupna konverzija toluena.

S ciljem usporedbe aktivnosti pripremljenih katalizatora, u tablici 5.7. dan je pregled ostvarenih konverzija pri korištenim protocima i konstantnoj temperaturi (175 °C).

Tablica 5.7. Utjecaj ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena pri konstantnoj temperaturi (175 °C)

Uvjeti anodizacije		1. Oksalna kiselina, 40 °C	2. Oksalna kiselina, 20 °C	3. Sumporna kiselina, 20 °C	4. Sumporna kiselina, 5 °C
Ukupni protok/ cm ³ min ⁻¹	Temperatura	X _A /%			
138	175 °C	54,07	13,70	32,91	6,16
92		72,25	25,70	47,71	7,26
46		97,53	40,60	69,00	10,12
23		99,67	58,20	90,59	22,55

Kao što je vidljivo u tablici 5.7., najveću aktivnost pri danim radnim uvjetima pokazao je monolitni katalizator čiji je monolitni supstrat anodiziran u oksalnoj kiselini pri 40 °C. Također, S-krivulje (krivulje zagrijavanja ili samozapaljenja) prikazane na slikama 5.16., 5.17., 5.18. i 5.19. koje se odnose na taj katalizator, pomaknute su prema području nižih temperatura, u usporedbi s ostalim korištenim katalizatorima. Aktivnost ostalih monolitnih katalizatora raste u nizu: katalizator čiji je monolitni supstrat obostrano anodiziran u sumpornoj kiselini pri 5 °C, katalizator čiji je monolitni supstrat obostrano anodiziran u oksalnoj kiselini pri 20 °C te katalizator čiji je monolitni supstrat anodiziran u sumpornoj kiselini pri 20 °C.

5. ZAKLJUČCI

U radu je ispitivana katalitička oksidacija toluena u pripremljenim metalnim monolitnim reaktorima. Toluen je primijenjen kao modelna komponenta, a kao katalitički aktivna komponenta korišten je miješani metalni oksid mangana i bakra (Mn-Cu oksid). Kao nosač korišten je metalni monolitni katalizator koji se sastojao od obostrano anodiziranih Al/Al₂O₃ metalnih pločica prethodno oblikovanih u monolitnu strukturu. Cilj rada bio je ispitivanje katalitičkih značajki miješanog metalnog oksida mangana i bakra u ovisnosti o duljini monolitnog reaktora, usporediti učinkovitost sustava ovisno o postupku anodizacije metalnog supstrata te analizirati rad monolitnog reaktora i predložiti odgovarajuće modele za opis takvog reaktora.

Na temelju dobivenih rezultata i provedene rasprave može se zaključiti sljedeće:

- Uspješno su pripremljeni monolitni katalizatori (Mn-CuO_x/Al₂O₃-Al) koji su pokazivali veliku aktivnost i stabilnost pri katalitičkoj oksidaciji toluena.
- Utvrđeno je da s porastom temperature i prostornog vremena (vremena zadržavanja) reakcijske smjese u reaktoru dolazi do porasta konverzije toluena.
- Eksperimentalno je utvrđeno da je ukupna brzina reakcije uvjetovana brzinom međufazne difuzije.
- S porastom dužine monolitnog reaktora (i koncentracije katalitički aktivnih centara) raste konverzija toluena, a potpuna konverzija toluena postignuta je pri relativno malim radnim temperaturama (< 230 °C), ovisno o vremenu zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru.
- Sa smanjenjem dužine monolitnog reaktora (npr. 2 cm) raste temperatura neophodna za postizanje potpune konverzije toluena (300 °C).
- Provedeno je testiranje eksperimentalnih rezultata na pretpostavljeni 1D heterogeni model, uzimajući u obzir međufaznu difuziju u fluidu i oksidaciju toluena koja se odigrava na površini katalizatora i može se opisati kinetikom prvog reda.
- Procijenjene su vrijednosti parametara modela, tj. vrijednosti konstanti brzine reakcije (k), energija aktivacije, E_a i značajki frekvencije (Arrheniusovih značajki), Ar za različite izvedbe monolita.
- Različite vrijednosti energije aktivacije dobivene u izučavanim monolitnim izvedbama reaktora mogu se pripisati malim razlikama u strukturi katalitičkog sloja (koje mogu biti rezultat metode nanošenja katalitičkog sloja na površinu inertnog monolitnog

nosača) te karakterističnim odnosima brzine kemijske reakcije i brzine međufazne difuzije zavisno o ukupnom protoku reakcijske smjese kroz reaktor.

- S obzirom na postignuto dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu može se zaključiti da se predloženi model reaktora može uspješno primijeniti za opisivanje rada eksperimentalnih monolitnih reaktora korištenih u ovom radu.
- Prilikom ispitivanja utjecaja uvjeta anodizacije metalnog monolitnog supstrata na aktivnost i stabilnost katalitičkog sloja, u istom eksperimentalnom sustavu ispitana su četiri monolitna Mn-Cu katalizatora, čiji su monolitni supstrati anodizirani pri različitim uvjetima (Al/Al₂O₃ pločice obostrano anodizirane u oksalnoj kiselini pri 20 °C i 40 °C te Al/Al₂O₃ pločice obostrano anodizirane u sumpornoj kiselini pri 5 °C i 20 °C).
- Kao najaktivniji pokazao se monolitni katalizator čiji je metalni supstrat anodiziran u oksalnoj kiselini pri 40 °C. Najmanju aktivnost pokazao je katalizator čiji je monolitni supstrat anodiziran u sumpornoj kiselini pri 5 °C. Temperatura pri kojoj se ostvaruje 50 %-tna konverzija pomaknuta je za 50 °C u područje viših temperatura, u odnosu na katalizator koji se pokazao najaktivnijim, što bi se u realnim sustavima moglo negativno odraziti na ukupnu ekonomičnost procesa.

6. LITERATURA

1. <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds> (pristup 15.2.2017)
2. I. K. Faisal, A. Ghosal, Removal of volatile organic compounds from polluted air, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **13** (2000) 527-545.
3. A. O. Rusu, E. Dumitriu, Destruction of Volatile Organic Compounds by Catalytic Oxidation, *Environmental Engineering and Management Journal* **2**(3) (2003) 273 – 302.
4. <http://www.eurofins.com/consumer-product-testing/services/testing/voc-testing/what-means-voc/>, (pristup 15.2.2017.)
5. http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_69_1366.html, (pristup 15.2.2017.)
6. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32001L0081&from=HR>, (pristup 20.2.2017.)
7. http://www.europarl.europa.eu/ftu/pdf/hr/FTU_5.4.5.pdf, (pristup 20.2.2017.)
8. http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009_12_152_3712.html, (pristup 2.3.2017.)
9. R. Koppmann, Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, *Blackwell Publishing* (2007)
10. A. Guenther, C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor, P. Zimmerman, A Global Model of Natural Organic Compound Emissions, *Journal of Geophysical Research*, **100** (1995) 8873-8892.
11. H. Huang, J. Xu, Q. Feng, D. Y. C. Leung, Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review, *Catal. Sci. Technol.* **5** (2015) 2649-2669.
12. Marlowe, Bone, Byfield, Emmott, Frost, Gibson, Hagan, Harman, Hayman, Jenkin, Lindsell, Rose, Rudd, Stacey, The Categorisation of Volatile Organic Compounds, AEA Technology, DoE/HMIP/RR/95/009
13. W. C. Teng, Removal of volatile organic compound (VOC) from air using zeolite based adsorption - catalytic combustion system, M.S Thesis, Universiti Sains Malaysia (2007)

14. <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp56-c1-b.pdf> (pristup 4.3.2017.)
15. R. Von Burg, Toxicology update: toluene, *Journal of applied toxicology* **13** (1993) 441-446.
16. http://narodne-novine.nn.hr/clanci/medunarodni/2007_11_10_140.html (pristup 4.3.2017.)
17. S. Ihm Ki, Design of environmental Catalysts for VOC Removal, in: Environmental Engineering Research, *Korean Society of Environmental Engineers* **5** (2000) 213-222.
18. E. Moretti, Reduce VOC and HAP emissions, *CEP magazine* **6** (2002) 30-40.
19. S. Zrnčević, Kataliza i katalizatori, Hinus, Zagreb (2005).
20. M. Ferrandon, Mixed Metal oxide – Noble Metal Catalysts for Total Oxidation of Volatile Organic Compounds and Carbon Monoxide, PhD, Royal Institute of Technology, Stockholm (2001)
21. M. R. Morales, B. P. Barbero, L.E. Cadus, Combustion of volatile organic compounds on manganese iron or nickel mixed oxide catalysts, *Applied Catalysts B.: Environmental* **74** (2007) 1-10.
22. K. I. Ivanov, E. N. Kolentsova, D. Y. Dimitrov, G. V. Avdeev, T. T. Tabakova, Alumina Supported Copper-Manganese Catalysts for Combustion of Exhaust Gases: Catalyst Characterization, *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering* **9**(6) (2015) 719-724.
23. T. Zhang, L. Mao, W. Liu, Gas Phase Selective Catalytic Oxidation of Toluene to Benzaldehyde on V₂O₅-Ag₂O/ η -Al₂O₃ Catalyst, *Journal of Natural Gas Chemistry* **13** (2004) 238-243.
24. V. D. Sokolovskii, Principles of Oxidative Cataysis on Solid States, *Catalysis Review – Science and Engineering* **32**(1&2) (1990) 1-49.
25. A. I. Stankiewicz; J. A. Moulijn, Process Intensification Transforming Chemical Engineering, *Chemical Engineering Progress* **96** (2000) 22-34.
26. M. M. Manfe, K. S. Kulkarni, A. D. Kulkarni, Industrial Application of Monolith Catalysts/Reactors, *International Journal of Advanced Engineering Research and Studies* **1** (2011) 1-3.

27. J. L. Williams, Monolith structures, materials, properties and uses, *Catalysis Today* **69** (2001) 3-9.
28. T. A. Nijhuis, M. T. Kreutzer, A. C. J. Romijn, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Monolithic catalysts as efficient three-phase reactors, *Chemical Engineering Science* **56** (2001) 823-829.
29. <http://www.car-engineer.com/cordierite-for-catalytic-converters/> (pristup 21.12.2016.)
30. <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12718> (pristup 21.12.2016.)
31. A. S. Pratt, J. A. Cairns, Noble Metal Catalysts on Metallic Substrates, *Platinum Metals Rev.* **21**(3) (1977) 74-83.
32. William M. Carty, Peter W. Lednor, Monolithic ceramics and heterogeneous catalysts: honeycombs and foams, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **1** (1996) 88-95.
33. B. P. Barbero, L. Costa-Almeida, O. Sanz, M. R. Morales, L. E. 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.
34. S. Govender, H. B. Friedrich, Monoliths: A Review of the Basics, Preparation Methods and Their Relevance to Oxidation, *Catalysts* **7**(2) (2017) 1-29.
35. A. Cybulski, J. A. Moulijn, Monoliths in heterogeneous catalysis, *Catal. Rev.* **36** (1994) 179–270.
36. R. M. Heck, R. J. Farruto, Automobile exhaust catalysts, *Applied Catalysis A: General* **221** (2001) 443-457.
37. A. Z. Abdullah, H. Abdullah, S. Bhatia, Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide in Diesel Engine Exhaust over Monolithic Catalysts Washcoated with Bimetallic Cu-Zn/ZSM-5, *Environment Asia* **1** (2009) 10-16.
38. V. Tomašić, Monolitni katalizatori i reaktori, *Kemija u industriji* **53**(12) (2004) 567-578.
39. <http://www.automobileglobe.com/how-the-catalytic-converter/> (pristup 15.12.2016.)
40. P. A. DeBarber, H. Mizutani, A Novel Instrument for Simultaneous In Situ NO_x and O₂ Measurement Applied to Coal-fired Power Plant Applications, *Readout* **38** (2011) 50-58.

41. M. Jablonska, L. Chmielarz, Nitrogen oxides removal by SCR process – State of the art, *Nauki Scisle* **7** (2013) 7-23.
42. R. Budin, A. Mihelić-Bogdanić, Osnove tehničke termodinamike, Školska knjiga, Zagreb (2002)
43. K. Persson, Bimetallic Palladium Catalysts for Catalytic Combustion of Methane, M.S Thesis, University of Stockholm (2004)
44. N. Nair, A Computationally Efficient Model for the Simulation of Catalytic Monolith Reactors with Detailed Chemistry, M.S Thesis, The Ohio State University (2013)
45. M. Galiano Tavares Casaca Braga, Hydrogen production by autothermal reforming of ethanol over monolith reactors: multi-channel approach, M.S Thesis, University of Lisbon (2010)
46. S. Z. Musavi, Design of Reactor for Modeling of Heat Transfer and Kinetics In Biomass Tar Reforming, M.S Thesis, University of Stockholm (2013)
47. http://www.zzjzbpz.hr/images/stories/oneciscenje_zraka.pdf (pristup 9.4.2017.)
48. N. Burgos, M. Paulis, M.M. Antxustegi, M. Montes, Deep oxidation of VOC mixtures with platinum supported on Al₂O₃/Al monoliths, *Applied Catalysis B: Environmental* **38** (2002) 251-258.
49. Z. Gomzi, *Kemijski reaktori*, Hinus, Zagreb (2005)
50. O. Sanz, F. J. Echave, J. A. Odriozola, M. Montes, Aluminium Anodization in Oxalic Acid: Controlling the Texture of Al₂O₃/Al Monoliths for Catalytic Applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **50** (2011) 2117-2125.
51. F. N. Aguero, B. P. Barbero, O. Sanz, F. J. Echave Lozano, M. Montes, L. E. Cadus, Influence of the Support on MnO_x Metallic Monoliths for the Combustion of Volatile Organic Compounds, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **49** (2010), 1663-1668.
52. A. Pavlić, Modeliranje metalnih monolitnih reaktora – ispitivanje otpora prijenosu tvari tijekom katalitičke oksidacije toluena, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2016)

Sažetak

Razvoj i primjena metalnih monolitnih struktura za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu

Emisija hlapljivih organskih spojeva (VOC) u atmosferu predstavlja izuzetno velik problem današnjice. Zbog velike toksičnosti, hlapljivi organski spojevi značajno pridonose onečišćenju zraka, vode i tla te mogu znatno utjecati na zdravlje ljudi i životinja. Iz tog razloga pridaje se sve veća važnost smanjenju njihovih emisija te se nalažu sve stroži zakonski kriteriji o dozvoljenim koncentracijama VOC-a u okolišu. Metoda katalitičke oksidacije pokazala se jednom od najboljih metoda za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva, a katalitički postupci postaju sve popularniji zbog velikog područja potencijalne primjene, zbog mogućnosti ispunjenja strogih ekoloških kriterija kao i zbog ekonomske isplativosti u odnosu na ostale tehnologije.

Cilj ovog rada je razvoj metalnog monolitnog katalizatora za katalitičku oksidaciju toluena, što uključuje razvoj metode nanošenja katalitički aktivne komponente na metalni monolitni nosač, karakterizaciju pripremljenih katalizatora te ispitivanje njihovih katalitičkih značajki. U ovom radu je kao modelna komponenta izabran toluen, s obzirom da je taj spoj uobičajeni predstavnik aromatskih hlapljivih organskih spojeva čije su emisije često prisutne u različitim segmentima kemijske procesne industrije.

U cilju sagledavanja kinetike i mehanizma reakcije u radu je detaljno ispitan utjecaj različitih reakcijskih varijabli na ukupnu brzinu reakcije. Istraživanje je provedeno s ciljem povezivanja fizičko-kemijskih značajki katalizatora koje nastaju kao rezultat primjene odgovarajuće metode pripreme i katalitičkih značajki (aktivnost, selektivnost, stabilnost) o kojima zavisi učinkovitost katalitičkog procesa. U završnom dijelu istraživanja predloženi su kinetički model reakcije te odgovarajući matematički model reaktora primjenom temeljne metodologije kemijskog inženjerstva. Također je provedena procjena parametara modela i ocjena prihvatljivosti predloženih modela.

Ključne riječi: hlapljivi organski spojevi, katalitička oksidacija, toluen, monolitni Mn-Cu katalizator

Summary

Development and application of metal monolithic structures for reducing the emissions of volatile organic compounds in the atmosphere

The emission of volatile organic compounds (VOCs) into the atmosphere is an extremely big problem nowadays. Due to high toxicity, volatile organic compounds significantly contribute to the pollution of air, water and soil and can have a significant impact on human and animal health. For this reason, the importance of reducing their emission is emphasized and the legal criteria for allowed concentrations of VOCs in the environment are more stringent. Catalytic oxidation proved to be one of the best methods for reducing the emissions of volatile organic compounds. Catalytic reactions became very popular because of their large potential application area. Compared to other methods, they can satisfy high environmental standards and ensure economic viability.

The aim of this study is to develop a metal monolithic catalyst for catalytic oxidation of toluene, which includes the development of a method of applying a catalytically active component to a metal monolithic carrier, characterizing prepared catalysts, and testing their catalytic properties. Toluene was selected as a model component, as is the usual representative of aromatic organic compounds which causes air pollution.

In this study, in order to analyse kinetics and mechanism of a given reaction, the influence of different reaction variables on the total reaction rate was investigated in detail. A research has been conducted in order to analyse physico-chemical characteristics of the catalysts resulting from the application of the appropriate preparation method and catalytic properties (activity, selectivity, stability) on which the efficiency of catalytic process depends. In the final part of the research, the kinetic model of reaction and the appropriate mathematical model of the reactor were suggested using the basic methodology of chemical engineering. An estimation of model parameters and assessment of the acceptability of the proposed models was also carried out.

Keywords: volatile organic compounds, catalytic oxidation, toluene, monolithic Mn-Cu catalyst

Zahvale

Zahvaljujemo se našoj mentorici, prof. dr. sc. Vesni Tomašić, na stručnom vodstvu, razumijevanju, savjetima i stečenom znanju prilikom izrade ovog rada.

Također, veliko hvala dipl. ing. Marini Duplančić na stručnom vodstvu, savjetima i ugodnoj atmosferi prilikom provedbe eksperimentalnih istraživanja.

Životopis

Osobni podaci:

Ime i prezime: Anita Dergez
Datum rođenja: 14.02.1995.
Mjesto rođenja: Koprivnica
Adresa: Vinogradska 56, Đurđevac
Br. mobitela: 091/ 602 4798
e-mail: nitadergez@gmail.com

Obrazovanje:

2016. - upisala Diplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb;
smjer: Kemijske tehnologije i proizvodi

2013. – 2016. - Preddiplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Zagreb; smjer: Kemijsko inženjerstvo

2009. – 2013. - Gimnazija dr. Ivana Kranjčeva, Đurđevac

2001. – 2009. - Osnovna škola Grgura Karlovčana, Đurđevac

Osobni podaci:

Ime i prezime: Lucija Ivanjko
Datum rođenja: 07.01.1995.
Mjesto rođenja: Zagreb
Adresa: Karasmani 9, Zagreb
Br. mobitela: 095/ 556 8208
e-mail: lucija.ivanjko882@gmail.com

Obrazovanje:

2016. - upisala Diplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb;
smjer: Kemijske tehnologije i proizvodi

2013. – 2016. - Preddiplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Zagreb; smjer: Kemijsko inženjerstvo

2009. – 2013. - Gornjogradska gimnazija, Zagreb

2001. – 2009. - Osnovna škola Gornje Vrapče, Zagreb

Osobni podaci:

Ime i prezime: Paula Kašner
Datum rođenja: 14.10.1994.
Mjesto rođenja: Zagreb
Adresa: Pasačeva 1a, Zagreb
Br. mobitela: 091/ 885 5704
e-mail: kasnerpaula14@gmail.com

Obrazovanje:

2016. - upisala Diplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb;
smjer: Kemijske tehnologije i proizvodi

2013. – 2016. - Preddiplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Zagreb; smjer: Kemijsko inženjerstvo

2009. – 2013. - Gimnazija Tituša Brezovačkog, Zagreb

2001. – 2009. - Osnovna škola Otona Ivekovića, Zagreb