Kinetika katalitičke oksidacije toluena u plinskoj fazi na miješanim oksidima mangana

Smolković, Josipa

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:690892

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Josipa Smolković

DIPLOMSKI RAD

Zagreb,rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Josipa Smolković

KINETIKA KATALITIČKE OKSIDACIJE TOLUENA U PLINSKOJ FAZI NA MIJEŠANIM OKSIDIMA MANGANA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Prof. dr.sc. Vesna Tomašić

Članovi ispitnog povjerenstva: Prof. dr. sc. Vesna Tomašić
Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko
Dr.sc. Karolina Maduna Valkaj, znanstveni suradnik

Zagreb, rujan 2016.

Ovaj rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za reakcijsko inženjerstvo i katalizu, akademske godine 2015./2016.

Zahvale

Najljepše zahvaljujem mentorici, prof. dr. sc. Vesni Tomašić, na pruženoj pomoći, strpljenju i savjetima prilikom izrade ovog rada. Također zahvaljujem Marini Duplančić, dipl. ing., na svakom odgovorenom pitanju prilikom izrade rada i neizmjernoj pomoći pri radu u laboratoriju.

Veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima na podršci i strpljenju.

SAŽETAK

KINETIKA KATALITIČKE OKSIDACIJE TOLUENA U PLINSKOJ FAZI NA MIJEŠANIM OKSIDIMA MANGANA

Hlapljivi organski spojevi (*eng. volatile organic compounds*, VOC) velika su grupa organskih spojeva koji zbog svoje strukture lako isparavaju pri normalnim atmosferskim uvjetima temperature i tlaka, a najvećim dijelom emisija hlapljivih organskih spojeva poput toluena je rezultat proizvodnje i uporabe organskih kemijskih proizvoda i distribucije fosilnih goriva te izgaranja goriva u motornim vozilima. Progresivni porast emisija VOC u okoliš i njihov štetni učinak rezultirao potrebom za istraživanjem tehnologija koje su ekonomski isplative i dovode do učinkovite razgradnje onečišćujućih tvari kao što je toluen. U tom kontekstu katalitička oksidacija pokazala se obećavajućom tehnologijom, a kao katalizatori visoke aktivnosti pokazali su se jednostavni oksidi mangana budući da su jeftini i otporniji na trovanje.

U ovome radu pripremljen je miješani metalni oksid mangana i željeza u praškastom i monolitnom obliku i zatim je provedena katalitička oksidacija toluena kao modelne komponete u dvije izvedbe reaktora: a) u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora pri konstantnoj koncentraciji toluena (210,43 ppm), uz konstantnu masu katalizatora (0,05 g), pri različitim temperaturama (100–230°C) i ukupnim protocima reakcijske smjese (23–138 mL/min), b) u monolitnom reaktoru također pri različitim uvjetima provedbe procesa, tj. pri konstantnoj koncentraciji toluena (210,43 ppm), uz konstantnu masu katalizatora (0,0037 g), pri različitim temperaturama (100–300°C) te pri različitim ukupnim protocima reakcijske smjese (23–138 mL/min). Zatim je provedena karakterizacija i ispitivanje katalitičkih značajki pripremljenih katalizatora. Analiziran je rad reaktora primijenjenih u eksperimentu i pritom su korišteni jednodimenzijski pseudohomogeni model i model s unutarfaznom difuzijom za modeliranje cijevnog reaktora s nepokretnim slojem, dok je za modeliranje metalnog monolitnog reaktora primijenjen model koji je također uključivao međufazu difuziju. U završnom dijelu ovog rada provedena je ocjena prihvatljivosti predloženih modela na temelju usporedbe rezultata dobivenih primjenom modela s eksperimentalnim rezultatima uz procjenu parametara modela.

Ključne riječi: VOC, katalitička oksidacija, toluen, manganovi oksidi, Mn-Fe katalizator, monolitni reaktor

SUMMARY

KINETICS OF THE GAS PHASE CATALYTIC OXIDATION OF TOLUENE OVER MIXED MANGANESE OXIDES

Volatile Organic Compounds (VOCs) are a large group of organic compounds that because of its structure easily evaporate at normal atmospheric conditions of temperature and pressure, and most of the emission of volatile organic compounds such as toluene is a result of the production and use of organic chemical products and distribution fossil fuels and fuel combustion in motor vehicles. The progressive increase in VOC emissions to the environment and their adverse effect resulted in the need for research technologies that are economically feasible and lead to effective degradation of pollutants such as toluene. In this context, catalytic oxidation has proved to be a promising technology, and as high activity catalysts have proved to be a simple oxide of manganese as they are cheap and more resistant to poisoning.

In this paper mixed metal oxide of manganese and iron was prepared in powder and monolithic form and then catalytic oxidation of toluene as a model components is carried out out in two types of reactors: a) a tubular reactor in a fixed bed reactor at a constant concentration of toluene (210,43 ppm) and a constant weight (0,05 g), at different temperatures (100–275°C) and the total flow of the reaction mixture (23–138 mL/min), b) in the monolithic reactor also in various conditions of the process, i.e. at a constant concentration of toluene (210,43 ppm), with a constant weight of the catalyst (0,0024 g), at different temperatures (100–215°C) and at different total flow rates of the reaction mixture (23-138 mL/min).

Then is performed characterization and testing of catalytic characteristics of prepared catalyst. For the purpose of further analysis of the reactor used in the work applied as one-dimensional model pseudo-homogeneous model for modeling tubular reactor with a fixed bed, while the modeling of the metal monolithic reactor model was applied which is also included interphase diffusion. In the final part of this work was conducted to assess the acceptability of applied models by comparing experimental results with theoretical results obtained with the proposed model and the estimated parameters of the model.

Key words: VOC, catalytic oxidation, toluene, manganese oxides, Mn-Fe catalyst, monolithic reactor

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. OPĆI DIO 3
   2.1. Katalitičke reakcije 6
      2.1.1. Uporaba katalitičkih reakcija u industriji 7
      2.1.2. Uporaba katalitičkih reakcija u očuvanju okoliša 8
   2.2. Heterogene katalitičke reakcije 9
      2.2.1. Ukupna brzina heterogeno-katalitičkih reakcija 10
      2.2.2. Mehanizam i kinetika heterogeno-katalitičkih reakcija 12
   2.3. Kemijska oksidacija hlapljivih organskih spojeva 13
   2.4. Reakcije katalitičke oksidacije 14
      2.4.1. Primjena katalitičke oksidacije 15
         2.4.1.1. Katalitička oksidacija ugljikovodika 16
         2.4.1.2. Primjena katalitičke oksidacije u zaštiti okoliša 17
   2.5. Podjela katalizatora za katalitičku oksidaciju 17
      2.5.1. Mangan i manganovi oksidi kao katalizatori 19
      2.5.2. Monolitni katalizatori i reaktori 21
   2.6. Mehanizam i kinetika katalitičke oksidacije toluena 23
      2.6.1. Toluen 23
      2.6.2. Mehanizam katalitičke oksidacije toluena 24
      2.6.3. Kinetika katalitičke oksidacije toluena 26
3. EKSPERIMENTALNI DIO 28
   3.1. Značajke kemikalija 28
   3.2. Priprava i karakterizacija katalizatora 28
      3.2.1. Priprava praškastih katalizatora 28
      3.2.2. Priprava monolitnih katalizatora 30
   3.3. Izvedba mjerenja i opis aparature 31
   3.4. Analiza produkata reakcije 33
4. REZULTATI 34
5. RASPRAVA 40
   5.1. Priprema i karakterizacija praškastog katalizatora 42
   5.2. Priprema metalnog monolitnog katalizatora 42
   5.3. Testiranje aktivnosti katalizatora pri različitim uvjetima rada 43
      5.3.1. Reaktor s nepokretnim slojem katalizatora 43
      5.3.2. Monolitni reaktor 46
      5.3.3. Usporedba reaktora s nepokretnim slojem katalizatora i monolitnog reaktora 48

5.4. Razvoj matematičkog modela 48
5.4.1. Matematičko modeliranje reaktora s nepokretnim slojem katalizatora 49
5.4.1.1. Jednodimenzijski pseudohomogeni model cijevnog reaktora 49
5.4.1.2. Model s unutarfaznom difuzijom 49
5.4.2. Modeliranje metalnog monolitnog reaktora 50
5.4.2. 1. Model s međufaznom difuzijom 51
5.5. Kinetički model 52
5.6. Numeričko rješavanje jednadžbi modela i ocjena prihvatljivosti predloženih modela 52
5.6.1. Pseudohomogeni model i model s međufaznom difuzijom 52
5.6.2. Model s unutarfaznom difuzijom 53
5.7. Usporedba eksperimentalnih rezultata i rezultata dobivenih na temelju predloženih modela 54
6. ZAKLJUČAK 60
7. SIMBOLI I KRATICE 62
8. LITERATURA 65
9. ŽIVOTOPIS 67

1. UVOD

Ekologija i očuvanje ljudskog okoliša postali su posljednjih godina jedan od najvažnijih segmenata u znanstvenom istraživanju, u kojem posebno mjesto zauzima istraživanje onečišćenja zraka, ozbiljnog problema i za zdravlje ljudi i za ukupni ekosustav. Tome najviše doprinosi emisija hlapljivih organski spojevi (*VOCs; od engl. Volatile Organic Compounds*), koja predstavlja najčešću vrstu emisije u atmosferu, odmah nakon emisije suspendiranih čestica. Emisija VOC-a rezultat je svakodnevnih aktivnosti u kućanstvima, cestovnog prometa zbog izgaranja fosilnih goriva te rada raznih industrijskih postrojenja, a najvećim je dijelom rezultat proizvodnje i uporabe organskih kemikalija, otapala, bojila i sličnih proizvoda s izuzetno štetnim utjecajem na ljudsko zdravlje. Na ozbiljnost ovog problema ukazuje činjenica da je europsko zakonodavstvo u području zaštite okoliša postavilo za cilj sniženje emisije kancerogenih, mutagenih i zdravlju štetnih hlapljivih organskih spojeva u okolinu te njihovo zamjenjivanje manje štetnim spojevima. Stoga se posljednih godina strogo prate i reguliraju emisije hlapljivih organskih spojeva u atmosferu.

Hlapljivi organski spojevi mješavina su ugljikovodika, pretežno metana, propana i butana te nekoliko drugih plinova koji nastaju isparivanjem sirove nafte i njezinih produkata. Često se dijele na ne-metanske (NMVOC), koji sadrže aromatsku jezgru (benzenski prsten) i metanske (CH_4).[1] Toluen (po IUPAC-nomenklaturi metilbenzen, metilbenzol, toluol, fenilmetan) je aromatski ugljikovodik (sadrži aromatsku jezgru) (C_7H_8, C_6H_5-CH_3) po svojstvima sličan benzenu, a čest je reagens u proizvodnji različitih spojeva poput benzaldehida, benzojeve kiseline i benzilnih alkohola. Osim u zraku, u znatnim se količinama nalazi i u industrijskim otpadnim vodama.[2]

Danas postoje brojne metode uklanjanja hlapljivih organskih spojeva iz onečišćenog zraka. Porast zanimanja za ovu problematiku doveo je do razvoja metoda za pročišćavanje zraka s ciljem uklanjanja štetnih spojeva ili razgradnje do manje štetnih produkata baziranih na sorpciji (adsorpcija i apsorpcija), filtraciji, sagorijevanju i fotokatalitičkoj oksidaciji.[3] Posljednjih je godina središte zanimanja zauzela heterogena kataliza (najčešće u svrhu obrade otpadnih voda ili onečišćenog zraka), a posebno se prikladnom i visokoučinkovitom metodom pokazala katalitička oksidacija, jer se primjenom relativno niskih temperatura štedi energija.

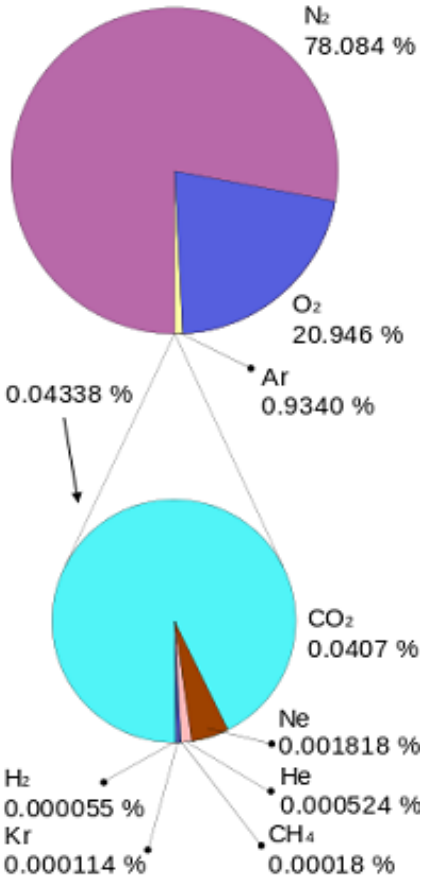
Razvoj metoda za pročišćavanje zraka te interes za heterogenu katalizu prati i razvoj različitih katalizatora. Tako se, na primjer, u zaštiti okoliša sve češće primjenjuju katalizatori u

procesima koji omogućuju smanjenje emisije onečišćujućih tvari u atmosferu, ponajviše ispušnih i dimnih plinova iz automobila i industrija obrade plinova. Najčešće korišteni katalizatori u procesu oksidacije ovih spojeva su plemeniti metali poput paladija i platine, ostali metali, od kojih treba posebno istaknuti mangan i željezo te njihove okside. Često se kao katalizatori u procesu izgaranja (oksidacije) koriste željezni oksidi, a zbog njihove velike zastupljenosti u mineralnim rudama, koje su izvor ovog oksida, čemu imaju nisku cijenu koštanja. Oksidi se često vežu na nosače, poput Al_2O_3, ZrO_2, SiO_2, TiO_2 zbog nastojanja za dodatnim povećanjem njihove aktivnosti i stabilnosti.[4]

U ovom je radu promatran utjecaj različitih procesnih parametara i varijabli (volumni protok, temperatura) na kinetiku katalitičke oksidacije toluena u plinovitoj fazi primjenom praškaste i monolitne izvedbe miješanih metalnih oksida mangana i željeza koji su korišteni kao katalizatori. Cilj rada je doprinos razumijevanju katalitičke oksidacije hlapljivih organskih spojeva, primjenom toluena kao predstavnika navedene skupine onečišćivala.

2. OPĆI DIO

Zrak je smjesa plinova koja tvori omotač oko Zemlje i sastavni je dio atmosfere. Suhi zrak volumno najviše sadrži dušika, zatim kisika, argona te u manjim koncentracijama ostale plinove poput stakleničkih plinova, od kojih su najznačajniji predstavnici ugljikov dioksid, metan, dušikovi oksidi i ozon.[5] (slika 2.1.) Atmosfera (*grč. atmos* = para i *sfaira* = kugla) štiti površinu Zemlje od prekomjernog zagrijavanja i hlađenja te od opasnog Sunčevog kratkovalnog zračenja te od opasnih kozmičkih zraka. To je složen i dinamički sustav u kojem se neprestano odigravaju fizičke i kemijske reakcije. Mnogi procesi u atmosferi nalaze se u stanju dinamičke ravnoteže. Tako je, na primjer, razina kisika u atmosferi rezultat prirodnog ciklusa ugljika koji uključuje procese fotosinteze u kojima se kisik oslobađa i procese respiracije kojima se kisik troši. Bitno su obilježje Zemljine atmosfere promjene temperature i tlaka s visinom. Ovisno o udaljenosti od površine Zemlje i promjeni temperature, razlikuju se sljedeći slojevi atmosfere: troposfera, stratosfera, mezosfera, termosfera i egzosfera.[5]



Slika 2.1. Sastav zraka

Onečišćenje je pojam koji se odnosi na pojavu neke tvari u okolišu, na određenom mjestu, u određenom vremenu i koncentraciji. Pritom onečišćenje nije posljedica trajnog stanja i ne uzrokuje značajnu štetu u okolišu.Nasuprot tome, *zagađenje* predstavlja unošenje zagađivala (onečišćujuće tvari ili onečišćivaća) u okoliš, ljudskom djelatnošću, sa trajnim štetnim djelovanjem na živa bića i ljudsko zdravlje. Pojam *emisija* odnosi se na proces ispuštanja onečišćujućih tvari, zagađivala, mirisa (ili mirisnih tvari), buke, topline ili radijacije u okoliš. *Izvori onečišćenja/zagađenja* mogu biti različiti i dijele se na više načina. Prema izvoru, mogu se podijeliti na prirodne ili biogene i antropogene, a prema položaju i mobilnosti na pokretne i nepokretne izvore. U tablici 2.1. prikazani su uobičajeni izvori zagađenja glavnim zagađivačima zraka.

Tablica 2.1. Najčešći izvori onečišćenja/zagađenja i onečišćivala/zagađivala zraka

Izvor onečišćenja/zagađenja	**Onečišćivalo/Zagađivalo**
Energetski i termoenergetski objekti	SO_2, NO_x, CO_2, Pb, Cd, Hg
Uporaba goriva u kućanstvima, ustanovama i maloj privredi	CO, SO_2, NO_x, CO_2, Pb
Kotlovnice i procesi izgaranja u industriji	SO_2, NO_x, CO_2, Pb, Cd, Hg
Proizvodni procesi (ne-energetski procesi)	CO, NO_x, NMVOC, N_2O, NH_3
Pridobivanje i distribucija fosilnih goriva	NMVOC, CH_4, Hg
Uporaba otapala	NMVOC
Cestovni promet	CO, CO_2, NO_x, SO_2, NMVOC
Ostali mobilni izvori i strojevi	CO, NO_x, CO_2, SO_2, Pb
Obrada i odlaganje otpada	CH_4
Poljoprivreda	CH_4, N_2O, NH_3
Prirodni izvori	CH_4, NH_3 , N_2O, NMVOC

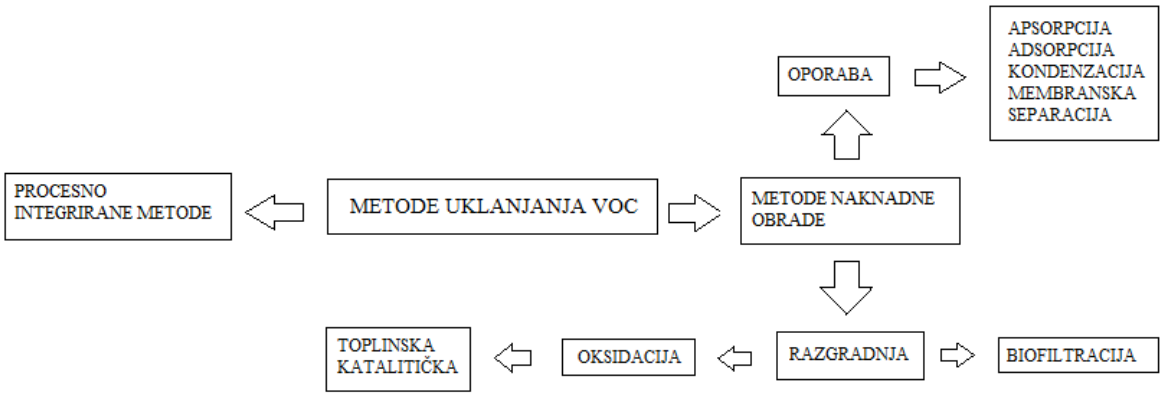
U novije je vrijeme sve veća pažnja znanstvene i stručne javnosti usmjerena na prisutnost stakleničkih plinova u atmosferi (kao što su: ugljikov dioksid (CO_2), metan (CH_4), didušikov oksid (N_2O) i klorofluorougljici (CFC)), a posebice na kontinuiran porast njihove koncentracije. Ovi plinovi uzrokuju zagrijavanje površine zemlje i nižih slojeva atmosfere i dovode do pojave poznate pod nazivom *učinak staklenika* ili *globalno zagrijavanje*.

Najznačajniji predstavnici organskih spojeva koji predstavljaju sve veći problem u zaštiti zraka su hlapljivi organski spojevi (VOC); skupina ugljikovodika koja, osim atoma ugljika i vodika, može sadržavati i druge atome ili skupine poput metilne skupine, a zbog svoje male

molekularne mase lako hlape na sobnoj temperaturi te je zbog toga od velike važnosti uklanjanje ili smanjenje razine ovih spojeva u zraku. U tu su svrhu razvijene brojne metode; od metoda sorpcije (adsorpcija i apsorpcija), pa do ostalih metoda, uključujući i reakcije oksidacije.

Postoje različite metode uklanjanja hlapljivih organskih spojeva, a klasificiraju se u dvije velike skupine: 1) procesno integrirane metode i 2) metode naknadne obrade. Osnovna je značajka procesno integriranih metoda za smanjenje emisijaVOC-a temelji na modifikaciji procesne opreme, sirovina i drugim promjenama u samom procesu (tzv. primarni ili preventivni postupci). Nasuprot tome, specifičnost druge skupine metoda je naknadna obrada otpadnih procesnih tokova nakon njihovog nastanka (tzv. sekundarni ili naknadni postupci). Postupci naknadne obrade mogu se s obzirom na način rada podijeliti u dvije skupine: postupci razgradnje i postupci oporabe.[6]

Detaljna podjela metoda za smanjenje emisija VOC-a shematski je prikazana na slici 2.2., a odabir najpogodnije metode ovisit će o željenom stupnju smanjenja emisije, njezinoj učinkovitosti, o svojstvima onečišćujuće tvari /zagađivala (hlapljivost, molekulska masa, pH, topljivost u vodi ili u drugim otapalima), svojstvima struje zraka (koncentracija, protok, tlak pare, temperatura, sadržaj topline, sadržaj vlage), o sigurnosnim pitanjima (zapaljivost, eksplozivnost), vrijednosti obnovljenog materijala, itd.



Slika 2. 2. Podjela metoda uklanjanja VOC

U slučajevima kada otpadne plinske smjese, koje je potrebno obraditi, sadrže hlapljive organske spojeve s velikom uporabnom vrijednošću poželjno je i ekološki prihvatljivo

primijeniti odgovarajuću metodu oporabe, a na raspolaganju su različite separacijske metode, kao što su adsorpcija, apsorpcija, membranska separacija i kondenzacija.

Drugu skupinu metoda čine metode razgradnje, koje uglavnom uključuju metode kemijske oksidacije (visoko-temperaturna i katalitička oksidacija) te metode biološke obrade (npr. biofiltracija). Ove metode koriste se ukoliko VOC nemaju zadovoljavajuću uporabnu vrijednost ili ukoliko metode oporabe nisu ekonomski prihvatljive. Kemijska oksidacija može biti katalitička (ukoliko se provodi pri nižim temperaturama) ili toplinska (ukoliko se provodi pri visokim temperaturama), a u nekim slučajevima može se provoditi primjenom UV zračenja, primjenom dodatnih kemikalija ili pomoću mikroorganizama.[7]

2.1. Katalitičke reakcije

Kataliza je skup pojava koji uključuje pokretanje kemijskih reakcija, mijenjanje njihovih brzina i njihovo usmjeravanje na određeni put djelovanjem tvari nazvanih *katalizatorima*, a reakcije koje se provode u prisustvu katalizatora nazivaju se *katalitičkim reakcijama*. Katalitičko djelovanje objašnjava se stvaranjem nestabilnih međuprodukata (aktiviranih kompleksa) između katalizatora i reaktanata, koji dalje reagiraju oslobađajući katalizator i dajući konačne produkte reakcije. Do danas poznati katalizatori mogu se klasificirati prema različitim kriterijima, tj. prema strukturi, kemijskom sastavu, području primjene ili prema agregatnom stanju u kojem djeluju. Katalitičke reakcije koje se klasificiraju prema odnosu agregatnog stanja reaktanta i katalizatora dijele se na homogene i heterogene katalitičke reakcije, odnosno govorimo o homogenoj i heterogenoj katalizi. Dok homogena kataliza podrazumijeva da su svi sudionici kemijske reakcije, uključujući i katalizator, u istoj fazi (plinskoj ili kapljevitoj), u heterogenoj katalizi oni se nalaze u različitim fazama.

Heterogena kataliza ima puno veći industrijski značaj i važna je, primjerice, u procesu pretvorbe sirove nafte u više temeljnih proizvoda koji su osnovne sirovine za proizvodnju kemikalija, dok se homogena kataliza danas sve više primjenjuje u farmaceutskoj i prehramenoj industriji za dobivanje „finih“ kemikalija, intermedijera i sl. Katalizator je potreban za više od 90% industrijskih sinteza (primjerice za sinteze brojnih organskih intermedijera za proizvodnju plastičnih masa, sintetskih vlakana, farmaceutskih preparata, bojila, sredstava za zaštitu usjeva, itd.) i za gotovo sve biološke reakcije (biokatalizator). Prema primjeni, katalizatori se najčešće mogu podijeliti na: a) katalizatore za zaštitu okoliša, b) katalizatore za kemijsku industriju i c) katalizatore za petrokemijsku industriju (za preradu nafte). Danas se na svjetskom tržištu katalizatora na katalizatore za zaštitu okoliša odnosi 40 %, na katalizatore koji se rabe u

kemijskoj industriji 27 %, dok se na katalizatore za preradu nafte odnosi 33 % od ukupne primjene katalizatora.

2.1.1. Uporaba katalitičkih reakcija u industriji

Uloga i važnost katalitičkih procesa u kemijskoj industriji sve je veća, a njihova primjena sve više dolazi do izražaja i u drugim područjima primjene, kao što su energetika, ekologija, razvoj novih materijala i medicina. Neki heterogeni katalitički postupci, razvijeni za industrijsku primjenu još u prvim desetljećima dvadesetog stoljeća, kao što su sinteza amonijaka, katalitička oksidacija sumpor(IV)-oksida u sumpor(VI)-oksid u procesu proizvodnje sumporne kiseline, oksidacija amonijaka u Ostwaldovom postupku proizvodnje nitratne kiseline, sinteza metanola i drugih ugljikovodika iz sintetskog plina, oksidacija etena u etilenov oksid i danas predstavljaju glavne načine za sintezu navedenih proizvoda. S druge strane, porast učinkovitosti u industrijskim procesima i razvoj novih postupaka koji podrazumijevaju uporabu obnovljivih sirovina, netoksičnih reagensa, novih visokoselektivnih višekomponentnih oksidnih i metalnih katalizatora, zeolita i uvođenje kompleksa prijelaznih metala u kemijsku industriju i smanjenje količine otpada, usko su povezani sa sintezom i primjenom novih katalizatora.

Velika kemijska industrija, kako anorganska tako i organska kao i dio biokemijske, koristi krute katalizatore za ubrzanje reakcija (kao što su, primjerice, sinteza amonijaka, hidriranja različitih frakcija nafte, okso sinteze, sinteza metanola, Fischer - Tropsch sinteza, hidriranje ulja, biokemijski procesi (enzimski katalizatori) i velik broj drugih najrazličitijih organskih sinteza važnih u industriji).

Većina procesa u naftnoj i petrokemijskoj industriji, kao što su procesi pročišćavanja, rafiniranja (oplemenjivanja) te različiti kemijski procesi temelji se na uporabi katalizatora. Brojni organski intermedijeri potrebni za proizvodnju plastičnih masa, sintetičkih vlakana, farmaceutskih proizvoda, boja i pigmenata mogu se proizvesti isključivo katalitičkim procesima. Gotovo 85 % svih kemijskih produkata prolazi kroz barem jedan katalitički stupanj tijekom proizvodnje. Bez katalizatora mnoge reakcije koje se koriste u kemijskoj industriji ne bi bile moguće, a mnogi drugi procesi bili bi nedovoljno ekonomični. Katalizatori ubrzavaju reakcije za jedan red veličine što omogućava da se reakcije odigravaju u najprihvatljivijim termodinamičkim uvjetima te pri puno nižim temperaturama i tlakovima. Na taj način djelotvoran katalizator, u kombinaciji s optimalnom izvedbom reaktora i optimiranjem rada

cijelog postrojenja, postaje ključni čimbenik za smanjenje troškova investicije i proizvodnih troškova cjelokupnog kemijskog procesa.

2.1.2. Uporaba katalitičkih reakcija u očuvanju okoliša

U najvažnije reakcije koje se koriste u zaštiti okoliša za sprječavanje emisija štetnih tvari ubrajaju se upravo katalitičke reakcije. Prema mišljenju brojnih znanstvenika kataliza je osnova zelene kemije, jer vremenski i prostorno ubrzava procese, smanjuje utrošak energije i količinu otpadnih sporednih produkata, a istovremeno razvoj novih katalizatora omogućava zamjenu opasnih polaznih sirovina s ekološki povoljnijima.

Pod katalizatorima za zaštitu okoliša podrazumijevaju se katalizatori koji se rabe za pročišćavanje otpadnih ili ispušnih tokova iz energetskih i industrijskih postrojenja, a prema nekim tumačenjima katalizatori se mogu podijeliti na automobilske i industrijske katalizatore. Općenito se pojam *kataliza u zaštiti okoliša* (engl. *environmental catalysis*) odnosi na sve kemijske procese u kojima se rabe katalizatori, a koji omogućavaju: a) smanjenje emisija onečišćujućih tvari u atmosferu, posebice iz ispušnih i dimnih plinova (kao što je npr. toluen) iz automobila i ostalih izvora, b) konverziju krutog i tekućeg otpada u ekološki prihvatljive produkte, c) proizvodnju alternativnih, manje štetnih produkata koji mogu zamijeniti ekološki opasne spojeve kao što su primjerice klorofluorougljici (CFCs), d) zamjenu ekološki neprihvatljivih katalizatora u postojećim procesima (npr. zamjena sulfatne i fluoridne kiseline koje se rabe u procesima alkilacije sa čvrstim superkiselinama) i e) nove kemijske procese za proizvodnju željenih produkata uz minimalno nastajanje sporednih produkata.

Uporabom katalitičkih tehnologija štiti se ozonski omotač, sprječava se ili ublažuje nastajanje učinka staklenika, rješavaju se ekološki problemi vezani uz transport i proizvodnju energije, omogućava se pretvorba obnovljivih sirovina (primjerice biomase) u korisne kemikalije, uklanjaju se za okoliš štetne emisije iz kemijskih, petrokemijskih i drugih industrija, te se omogućava razvoj održivih tehnologija. Katalizatori koji se koriste u zaštiti okoliša obično se dijele na katalizatore za obradu ispušnih plinova iz automobila i ostalih motornih vozila te na katalizatore koji se primjenjuju u industriji, tj. u spalionicama, energanama i drugim industrijskim postrojenjima. S ekološkog gledišta u dimnim plinovima iz velikih nepokretnih postrojenja (kao što su energane i različita kemijska postrojenja) najveći su problem emisije SO_2 i NO_x (x=1 ili 2), a za njihovo uklanjanje iz otpadnih i/ili ispušnih plinova često se koriste tzv. monolitni katalizatori. SO_2 se uklanja iz dimnog plina oksidacijom u SO_3 na V_2O_5 katalizatoru, a zatim se hidratizira do H_2SO_4, a NO_x se može ukloniti uz dodatak odgovarajućeg

reducensa (npr. amonijaka ili uree, CO, H_2 ili odgovarajućeg ugljikovodika) procesom katalitičke redukcije, tj. procesom koji je , u nekim situacijama, pogodan za pročišćavanje ispušnih plinova iz pokretnih izvora (primjerice za smanjenje emisija iz dizelskih motora kamiona, lokomotiva ili brodova). Za smanjenje emisije štetnih sagorjevnih plinova iz motora s unutrašnjim sagorijevanjem koriste se tzv. katalizatori s trostrukim djelovanjem (engl. *three-way catalysts*, TWC), koji istovremeno katalitički oksidiraju dva onečišćivala, CO i C_xH_y te reduciraju NO_x i prevode ih u neškodljive, odnosno manje štetne plinove, kao što su CO_2, N_2 i voda.

U cilju rješavanja problema vezanih uz zaštitu okoliša brojni istraživači i znanstvenici nastoje istražiti nove i poboljšati postojeće katalitičke postupke, poput katalitičke oksidacije, koji sve više postaju ključne tehnologije za smanjenje emisije štetnih tvari u okoliš (NOx, VOC, CO, krute čestice koje nastaju sagorijevanjem dizel goriva i sl.), a ujedno predstavljaju temelj za razvoj održivih procesa kojima se štedi energija i pronalaze alternativne sirovine s neznatnim utjecajem na okoliš. Katalitička oksidacija smatra se jako prikladnom metodom visoke učinkovitosti koja se primjenjuje u zaštiti zraka, npr. za razgradnju aromatskih hlapljivih organskih spojeva, čiji uobičajeni predstavnik je toluen. Prednost ove metode, u odnosu na ostale poznate metode koje se primjenjuju za istu svrhu, sastoji se u tome što se može primijeniti pri relativno niskih temperatura, pri čemu se štedi energija, a zasniva se na uporabi mehanički, kemijski i toplinski stabilnih katalizatora.

2.2.Heterogene katalitičke reakcije

Kod heterogene katalize katalizator je obično krutina (čvrsta tvar), a ponekad kapljevina (npr. živa, taljevine soli i sl.), dok su ostali sudionici reakcije plinoviti i/ili kapljeviti. Da bi čvrsti katalizator mogao utjecati na reakciju između plinova ili kapljevina nužno je da dođe u uži kontakt s plinovitim ili kapljevitim reaktantima, a to se ostvaruje na graničnoj površini čvrste tvari i supstrata, tj. adsorpcijom plinovitih ili kapljevitih reaktanata na površini čvrste faze. Dizajniranje industrijskih reaktora za heterogeno-katalitičke procese je vrlo složen zadatak, jer uključuje kontaktiranje barem dviju faza. Iz tog razloga potrebno je voditi računa o fizičkim procesima prijenosa tvari, tj. o otporu prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom, kao i o otporu prijenosu tvari međufaznom difuzijom. Da bi se smanjio utjecaj tih otpora i omogućilo odgovarajuće strujanje reakcijske smjese unutar reaktora potrebno je pri izvedbi samog katalizatora voditi računa o zavisnosti ukupne brzine reakcije koja se u odgovarajućim uvjetima

provodi u reaktoru o fizičkim procesima prijenosa tvari i energije. Zbog toga razvoj novog kemijskog procesa uključuje paralelni razvoj katalitički aktivnih komponenata i odgovarajuću izvedbu industrijskih katalizatora. Drugim riječima to podrazumijeva integralni pristup razvoju katalizatora i reaktora.

Heterogena kataliza, naročito heterogena kataliza plinskih reakcija, neusporedivo je važnija za kemijsku industriju od homogene katalize. Procjenjuje se da je udio homogenih katalizatora na tržištu svega 10-15%, dok se približno 80% svih katalitičkih procesa odnosi na heterogeno-katalitičke procese. Velika zastupljenost krutih heterogenih katalizatora u industrijskoj praksi rezultat je mogućnosti njihove uporabe u širokom području radnih uvjeta, a njihova je prednost u odnosu na homogene katalizatore u tome što su ekološki prihvatljivi te što nisu potrebna dodatna otapala. Samim time nema potrebe za uklanjanjem produkata od katalizatora, što značajno pospješuje ekonomičnost procesa. Kruti katalizator praktički se ne mijenja za vrijeme reakcije, njegova veličina i oblik ostaju stalnim, što olakšava interpretaciju kinetike i rješavanje reaktorskih modela.

2.2.1. Ukupna brzina heterogeno-katalitičkih reakcija

U heterogenoj katalizi molekula reaktanta stvara kemijsku vezu s katalizatorom i pri tome ne nastaje slobodna molekula, ion ili radikal, već nastala jedinica ostaje vezana uz površinu katalizatora. Površina čvrstog katalizatora uglavnom nije glatka, već sadrži mnoštvo kapilara (pora) izrazito malih dimenzija na kojima se adsorbiraju molekule reaktanata. Prema tome, reakcija se odigrava na čvrstoj površini katalizatora, tj. na granici dviju reagirajućih faza (odnosno između adsorbata- reaktanta i adsorbensa-(katalizatora).

Prijenos tvari (plinovitog ili kapljevitog reaktanta) do granične površine faza (kapljevine ili krutine) naziva se *međufaznom difuzijom*. Kemijska reakcija i prijenos tvari međufaznom difuzijom su slijedni ili uzastopni procesi, tj. kemijska reakcija uvijek slijedi nakon međufaznog prijenosa. Prijenos kapljevitog ili plinovitog reaktanta kroz poroznu krutinu, koja može biti ili reaktant ili katalizator, naziva se *unutarfaznom difuzijom*. Unutarfazna difuzija može postojati i kao prijenos otopljenog plina u kapljevini i odigrava se istovremeno sa kemijskom reakcijom (paralelni ili usporedni procesi). Najjednostavniji slučaj katalitičke plinske reakcije na poroznom katalizatoru prikazan je na slici 2.3. uz sljedeće elementarne stupnjeve:

1. prijenos (difuzija) sudionika u reakciji (reaktanta) kroz granični sloj do površine katalizatora (difuzija kroz plin ili međufazna difuzija),
2. prijenos (difuzija) polaznog materijala u pore (difuzija kroz poru ili unutarfazna difuzija),

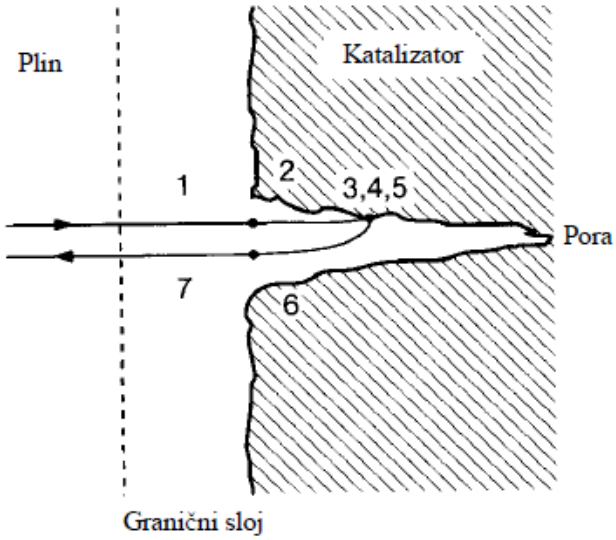
3. adsorpcija reaktanata na katalitički aktivne centre,

4. kemijska površinska reakcija na aktivnom centru,

5. desorpcija produkata s katalitički aktivnog centra,

6. prijenos (difuzija) produkata iz pora (unutarfazna difuzija),

7. prijenos (difuzija) produkata s vanjske površine katalizatora kroz granični sloj u masu plinske faze (međufazna difuzija).



Slika 2.3. Pojednostavljeni prikaz heterogeno-katalitičke reakcije plinovitog reaktanta na krutom katalizatoru

Najvažniji procesi u heterogenoj katalizi su kemisorpcija reaktanata i desorpcija produkata na površini katalizatora. Jednako važna je i sama kemijska reakcija na površini katalizatora (stupanj 4). Stoga se kemijska reakcija (stupanj 4) uvijek mora razmatrati zajedno sa stupnjevima 3 i 5, a ovi stupnjevi predstavljaju *mikrokinetiku* reakcije. U slučajevima kada se, osim mikrokinetike razmatraju i procesi prijenosa tvari (međufazna i unutarfazna difuzija) unutar reaktora uobičajeno se koristi termin *makrokinetika*.

Ukupna brzina reakcije u heterogenom sustavu rezultanta je brzine kemijske reakcije na graničnoj (reakcijskoj) površini faza i brzina fizičkih procesa prijenosa tvari do reakcijske površine među- i unutarfaznom difuzijom, a ovisi i o fizičkim i ostalim značajkama katalizatora.

Brzina heterogene katalitičke reakcije, koja se uglavnom izražava kao opažena brzina, je brzina reakcije s obzirom na masu katalizatora i nju određuje najsporiji stupanj u ukupnom mehanizmu reakcije (tj. najsporiji stupanj prikazan naslici 2.3.). Najsporiji stupanj također

određuje red reakcije. Na opaženu brzinu reakcije utječe niz parametara, kao što su: priroda granice faza, gustoća katalizatora, struktura pora i mehanizam prijenosa tvari u graničnom sloju.

Ako unutarfazna. difuzija, kao najsporija faza, određuje ukupnu brzinu heterogeno-katalitičke reakcije, tada kapacitet katalizatora nije u potpunosti iskorišten. Utjecaj međufazne difuzije u graničnom sloju (stupanj 1) na brzinu reakcije, odnosno usporenje reakcije međufaznom difuzijom može se ublažiti povećanjem brzine strujanja plinovitog reaktanta unutar reaktora. Ako odlučujući utjecaj na ukupnu brzinu reakcije ima difuzija u pore (stupanj 2), što se događa kada je omjer vanjske površine katalizatora i unutrašnje površine pora jako mali, tada se smanjivanjem veličine čestica katalizatora smanjuje difuzijski (granični) sloj dok brzina reakcije raste.

Na opaženu brzinu reakcije može se utjecati i promjenom strukture/veličine površine katalizatora, tj. pripremom katalizatora s dovoljno velikim porama. Omjer brzine kemijske reakcije u odnosu na brzinu prijenosa tvari mijenja se i s promjenom temperature. U kinetičkom području brzina kemijske reakcije brzo raste s porastom temperature, što se može opisati Arrheniusovim zakonom. U području unutarfazne difuzije brzina reakcije također raste s porastom temperature prema Arrheniusovom zakonu, ali su zbog „zadrške“ reaktanta u porama, pore zasićene s reaktantom, pa je aktivan samo manji dio katalizatora. Stoga, s porastom temperature brzina reakcije sporije raste nego u kinetičkom području. To se očituje u tzv. maskiranju energije aktiviranja, tj. energija aktiviranja postiže vrijednost koja je približno jednaka polovici iznosa vrijednosti energije aktiviranja u kinetičkom području. Ukoliko je međufazna difuzija najsporiji proces opažena reakcija sporije raste s porastom temperature nego u kinetičkom području.

2.2.2. Mehanizam i kinetika heterogeno-katalitičkih reakcija

Za opisivanje heterogeno-katalitičkih reakcija mogu se pretpostaviti različiti mehanizmi na temelju kojih se izvode odgovarajući mehanistički kinetički modeli.

U praksi se najčešće koriste mehanizmi koji se odnose na bimolekulske reakcije (molekule dvaju reaktanata adsorbiraju se na susjednim aktivnim centrima na površini katalizatora – Langmuir-Hinshelwoodov mehanizam ili mehanizam na dva centra ili se adsorbira samo jedan reaktant, a reakcija se odigrava između tog adsorbiranog reaktanta i molekula drugog reaktanta koji dolazi iz plinske faze ili van der Waalsovog sloja – Eley Ridealov mehamizam ili mehanizam na jednom centru)te jednostavniji mehanizmi za opisivanje monomolekulskih reakcija (ukoliko u reakciji sudjeluje samo jedan reaktant).

Prema tome, konačni oblik odgovarajućeg mehanističkog kinetičkog izraza zavisit će broju reagirajućih sudionika te o načinu njihove adsorpcije na površini katalizatora (asocijativno ili disocijativno) odnosno o ukupnom broju i tipu aktivnih centara (svi aktivni centri mogu biti jednaki ili mogu postojati različiti tipovi aktivnih centara). Treba napomenuti i činjenicu da će konačni oblik također zavisiti o slijedu elementarnih reakcija koje čine pretpostavljeni reakcijski mehanizam, kao i o najsporijem stupnju u okviru mikrokinetike (stupnjevi 3-5 na slici 2.3.).

2.3. Kemijska oksidacija hlapljivih organskih spojeva

Jedna od najuspješnijih tehnologija razgradnje hlapljivih organskih spojeva poput toluena uključuje proces kemijske oksidacije, a provodi se ukoliko hlapljivi organski spojevi nemaju ponovnu uporabnu vrijednost. Kemijska oksidacija može se provoditi plamenom, UV zračenjem, djelovanjem katalizatora ili pomoću mikroorganizama (biorazgradnja). Najčešće razlikujemo dvije metode kemijske oksidacije, toplinsku i katalitičku oksidaciju.[6]

Najviše primjenjivana metoda je oksidacija plamenom odnosno toplinska oksidacija čiji je postotak učinkovitosti razgradnje veći od 99,99 %. Oksidacija plamenom ili toplinska oksidacija definira se kao proces oksidacije i razgradnje materijala pri povišenim temperaturama odnosno povećanjem temperature do područja u kojem započinje samozapaljenje u prisutnosti kisika, pri čemu se temperatura zadržava na toj vrijednosti do potpune razgradnje onečišćenja/zagađenja do konačnih produkata oksidacije/razgradnje; ugljikovog dioksida i vode. Da bi se omogućila razgradnja molekula hlapljivih organskih spojeva potrebno je dovesti određenu količinu energije kako bi se postigla odgovarajuća energija aktivacije, a pritom je potrebno osigurati određenu temperaturu struje zraka koji sadrži hlapljivi organski spoj (ca. 760°C). Toplinska oksidacija je egzoterman proces, a nastala energija može se iskoristiti za zagrijavanje drugih procesnih struja, kao i za predgrijavanje ulaznih plinova, jer je u tom slučaju potrebno dovesti manje energije i troškovi pogonskih goriva su manji. Međutim, problem je što su zbog visokih temperatura visoki radni troškovi, a ukoliko oksidacija nije potpuna, može doći i do nastajanja opasnih sporednih produkata, poput CO, NO_x i dioksina.[7]

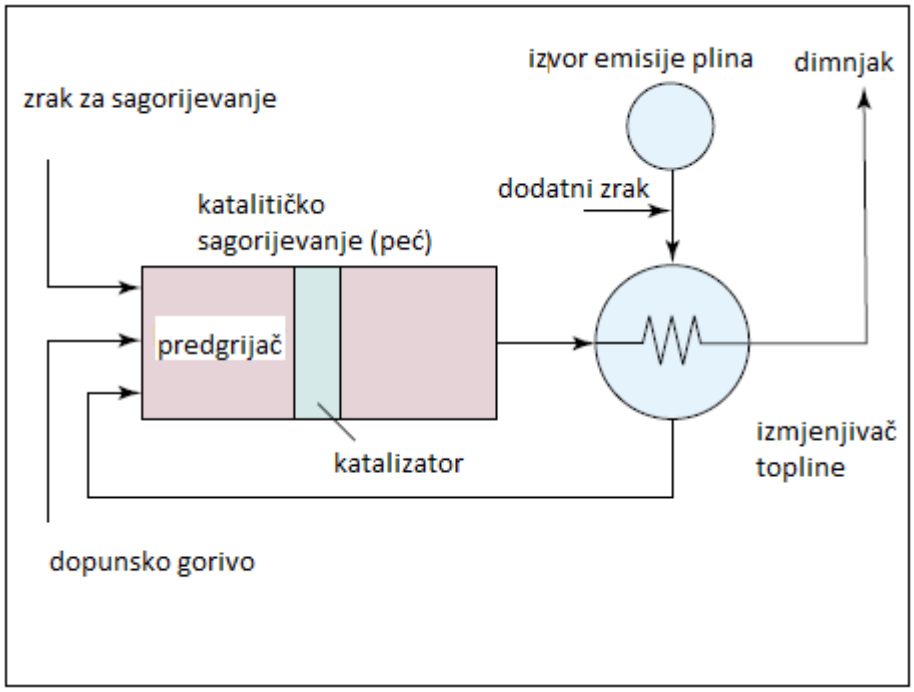
Osim katalitičke i toplinske oksidacije, u postupke razgradnje hlapljih organskih spojeva ubrajaju se oksidacija potpomognuta s UV zračenjem te biorazgradnja.[8] Biorazgradnja je još uvijek relativno slabo upotrebljavana metoda za uklanjanje VOC, no unatoč tome, ta metoda

nudi brojne prednosti u odnosu na tradicionalne procese, uglavnom zbog manjih operativnih i kapitalnih troškova, s obzirom da mikroorganizmi razgrađuju organske spojeve već na sobnoj temperaturi, pa proces ne ovisi o toplini ili zračenju. Neki od biorazgradivih hlapljivih organskih spojeva su različiti esteri, benzen, fenol i toluen.

2.4.Reakcije katalitičke oksidacije

Katalitička oksidacija je izuzetno prikladna i učinkovita metoda za pročišćavanje plinova onečišćenih hlapljivim organskim spojevima poput toluena zbog toga što se provodi pri relativno niskih temperatura pri čemu se štedi energija. To se postiže primjenom mehanički, kemijski i toplinski stabilnih katalizatora.

Velika prednost katalitičke u odnosu na toplinsku oksidaciju jeste u tome što plin, nakon prolaska kroz područje plamena, prolazi kroz sloj punila, odnosno sloj katalizatora koji povećava brzinu reakcije , pa se reakcija može provoditi i pri nižim temperaturama u odnosu na toplinsku oksidaciju.[9] U nastavku teksta detaljnije je opisan proces katalitičke oksidacije koji se pojednostavljeno prikazan na slici 2.4.



Slika 2. 4. Prikaz procesa katalitičke oksidacije

Ulazni otpadni plin zagrijava se pomoću dodatnih plamenika do temperature od 320°C do 430°C prije dolaska na katalizator. Maksimalna radna temperatura s obzirom na katalizator

je približno između 540°C i 675°C. Katalizatori koji se koriste za razgradnju hlapljivih organskih spojeva su prema svom kemijskom sastavu uglavnom metalni oksidi i plemeniti metali poput platine, paladija i nikla. Prednost ovih katalizatora u odnosu na jeftinije katalizatore, poput manganovog dioksida je dugi vijek trajanja i otpornost prema trovanju..

Tijekom katalitičke oksidacije plin se provodi kroz rekuperativni izmjenjivač topline gdje se predgrijava toplinom dimnih plinova nastalih procesom izgaranja. Nakon toga zagrijani se plin dovodi na sloj katalizatora. Kisik i hlapljivi organski spojevi dolaze na površinu katalizatora procesom difuzije iz struje otpadnog plina gdje se adsorbiraju na katalitički aktivne centre pri čemu počinje reakcija oksidacije. Produkti oksidacije se zatim desorbiraju sa katalitički aktivnih centara i odlaze u izlaznu struju plina. Tijekom dugotrajnog rada može doći do zasićenja katalizatora odnosno do njegove deaktivacije. U literaturi još uvijek nema dovoljno pouzdanih informacija o koncentraciji i veličini čestica koje mogu dovesti do deaktivacije katalizatora što je rezultat činjenice da se u praksi koriste različiti tipovi katalizatora, zavisno o značajkama onečišćenih plinova koje je potrebno obraditi.[9]

2.4.1. Primjena katalitičke oksidacije

Oko 1/4 svih kemijskih proizvoda proizvodi se heterogeno-katalitičkim reakcijama oksidacije, što ujedno uključuje oko 18 % od ukupne tržišne vrijednosti katalizatora. Najvažniji procesi oksidacije koji se primjenjuju u praksi su: procesi selektivne alkilne oksidacije, epoksidacija, oksidacija alkana i aromata, te katalitička oksidacija sumporovog(IV) oksida koja se provodi tijekom sinteze sumporne kiseline. Langmuir-Hinshelwoodov mehanizam potvrđen je u mnogim katalitičkim reakcijama koje se izvode u industrijskom mjerilu, kao što su: oksidacija CO na Pt katalizatoru, sinteza metanola na ZnO katalizatoru, oksidacija etilena u acetaldehid na Pt katalizatoru, itd. Primjeri reakcija koje slijede Eley-Ridealov mehanizam su: oksidacija etilena u etilen oksid, redukcija CO_2 i oksidacija amonijaka na Pt katalizatoru. Za industriju su posebno značajne reakcije kao što su: selektivna oksidacija alkena do aldehida, oksidacija amonijaka u Ostwaldovom postupku proizvodnje dušične kiseline, oksidacija etena u etilen-oksid, oksidacija propena u akrolein, itd.

U zaštiti okoliša najčešće se govori o procesima kao što su: katalitička oksidacija hlapljivih organskih spojeva, redukcija NO_x, niskotemperaturna oksidacija CO, mokra oksidacija fenola, oksidacija krutih čestica, hidroobrada štetnih plinova, itd. Oksidacija

ugljikovog monoksida (CO) pri niskim temperaturama ima cijeli niz važnih primjena poput smanjenja emisije CO iz automobila pri hladnom startu i praznom hodu motora do selektivne detekcije CO u plinskim senzorima.

Katalitička oksidacija može se koristiti za smanjenje emisije hlapljivih organskih spojeva, poput toluena, emitiranih iz industrijskih postrojenja ili VOC-a koji nastaju isparavanjem otapala. Iako su najveće prednosti katalitičke oksidacije vezane uz rad pri nižim temperaturama, što podrazumijeva manji utrošak goriva i manje dimenzije uređaja za provedbu procesa spaljivanja/oksidacije, potrebno je naglasiti i nedostatak navedenog procesa katalitičke oksidacije koji se očituje u velikoj osjetljivosti katalizatora na radne uvjete kao što su ulazna koncentracija onečišćivala i ukupni protoci plinskih smjesa (odnosno vrijeme zadržavanja u zoni izgaranja) koji mogu dovesti do deaktivacije katalizatora, što može utjecati na ekonomičnost ovih procesa u industrijskim uvjetima.[9]

2.4.1.1. Katalitička oksidacija ugljikovodika

Oksidacija ugljikovodika ubraja se u najstarije procese u povijesti industrijske organske sinteze i predstavlja jedno od prvih područja primjene katalizatora za provedbu reakcija u plinskoj fazi. Katalitičke reakcije oksidacije primjenjuju se pri proizvodnji kemijskih spojeva koji su polazne sirovine pri proizvodnji brojnih korisnih produkata. Selektivna katalitička oksidacija ugljikovodika (koji su ponekad relativno inertni) sa zrakom ili kisikom jedna je od najznačajnijih metoda uvođenja reaktivne grupe u molekulu ugljikovodika i samim time pretvorbe ugljikovodika u temeljne spojeve koji se primjenjuju u različitim kemijskih sintezama. Od posebne važnosti u industrijskoj praksi su reakcije oksidacije u plinskoj fazi i reakcije amoksidacije olefina. Razvoj sličnih procesa za pretvorbu relativno dostupnog (i jeftinog) toluena u korisne aromatske aldehide ili kiseline posebno je bio potaknut potrebom za aromatskih spojevima kao polaznim sirovinama pri proizvodnji vlakana i plastičnih materijala.

Osim za ciljanu proizvodnju kemijskih spojeva koji imaju veliku uporabnu vrijednost reakcije katalitičke oksidacije imaju veliku ulogu u zaštiti okoliša i primjenjuju se za oksidaciju otpadnih i onečišćenih plinskih smjesa, koje sadrže CO i VOC, za obradu ispušnih/dimnih plinova iz motornih vozila u tzv. katalitičkim pretvornicima, gdje istovremeno dolazi do redukcije NO_x te do oksidacije CO i nesagorjelih ugljikovodika nastalih pri izgaranju goriva. Katalitička oksidacija smatra se i naprednom tehnologijom za proizvodnju energije (npr. katalitičko spaljivanje metana u plinskim turbinama na metalnim monolitnim strukturama).

2.4.1.2. Primjena katalitičke oksidacije u zaštiti okoliša

Katalitička oksidacija obično se primjenjuje u zaštiti okoliša kad su koncentracije VOC-a relativno niske, tj. od nekoliko stotina do nekoliko tisućina ppm, a uglavnom se primjenjuje za uklanjanje relativno niskih koncentracija VOC-a. U slučaju da otpadni plinovi sadrže visoke koncentracije VOC-a, kao prethodni stupanj za katalitičku oksidaciju može se koristiti toplinska oksidacija. Velika prednost katalitičke oksidacije je i u mogućnosti njezine primjene za smanjenje emisija VOC-a iz pokretnih izvora. Poznato je da uslijed nepotpunog izgaranja goriva u motorima automobila dolazi do ispuštanja štetnih spojeva u atmosferu, poput već spomenutih ugljikovodika, CO i NO_x. Razvojem katalitičkog pretvornika (TWC), smanjuju se emisije CO, NO_x i VOC-a kemijskom pretvorbom tih spojeva do CO_2, H_2O i N_2, te su danas svi noviji automobili opremljeni sa spomenutim pretvornicima. Kao i toplinska, katalitička oksidacija također ima određena ograničenja, kao što je već ranije spomenuto. Međutim, ekonomski čimbenici koji katalitičku oksidaciju čine atraktivnom metodom dominantni su u odnosu na negativne čimbenike, poput cijene koštanja i stabilnosti, odnosno životnog vijeka katalizatora.

2.5. Podjela katalizatora za katalitičku oksidaciju

Poznavanje fizičkih, mehaničkih i kemijskih značajki te strukture katalizatora neophodno je za definiranje ovisnosti između strukture katalizatora i njegove aktivnosti, selektivnosti i trajnosti. Ispitivanja fizičkih svojstava: veličine i raspodjele veličine pora, volumena pora, ukupne specifične površine katalizatora i djelotvornog koeficijenta difuzije u zrno katalizatora danas su rutinske metode u proizvodnji i uporabi industrijskih katalizatora. Ispitivanje mehaničkih značajki, poput čvrstoće i otpornosti na abraziju, također predstavljaju rutinske metode u katalitičkim istraživanjima.

Za razvoj novih ili unapređenje postojećih katalizatora kojima se mogu riješiti problemi vezani uz zaštitu okoliša važno je razumijevanje međuzavisnosti strukturnih i kemijskih značajki katalizatora te njegovih katalitičkih značajki, tj. aktivnosti, selektivnosti i stabilnosti. Uz navedene katalitičke značajke, dodatni zahtjevi koji se postavljaju za dobre industrijske katalizatore su odgovarajuće mehaničke i toplinske značajke, otpornost na trovanje i prljanje, mogućnost regeneracije, prihvatljive značajke s obzirom na protok radnih fluida, stabilnost strukture, reproducibilnost ponašanja, mogućnost reaktivacije i niska cijena koštanja.

Katalizatori koji se primjenjuju za katalitičku oksidaciju mogu se općenito podijeliti u dvije skupine: a) plemeniti metali sa ili bez nosača i b) prijelazni metali te oksidi prijelaznih metala.[7]

Unatoč visokoj cijeni, *plemeniti aktivni metali* prepoznati su po visokoj specifičnoj aktivnosti, velikoj otpornosti prema deaktivaciji i mogućnosti regeneracije. Platina (Pt), paladij (Pd), zlato (Au) i srebro (Ag) najviše su ispitivani plemeniti metali, uz primjenu oksida prijelaznih metala kao nosača kao što su: Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, CeO_2 i Co_3O_4 i njihovih smjesa koji omogućavaju povećanje disperzije plemenitih metala i adsorpciju reaktanata. Prethodno spomenuti plemeniti metali često su legirani s drugim metalima poput Ru, Rh, Os. Katalizatori na odgovarajućem nosaču najveća su skupina heterogenih katalizatora, a za to postoji više razloga. U prvom redu to je rezultat ekonomičnosti, tj. cijene katalizatora. Aktivne komponente su često jako skupi metali, pa jako dispergirani na odgovarajućem nosaču čine tek manji udio u ukupnoj masi katalizatora, što rezultira manjom cijenom katalizatora.

Katalitička izvedba plemenitih metala ovisi o svojstvima metala, veličini i morfologiji čestica, načinu pripreme, prekursorima, nosačima, itd. Ovi katalizatori veliku primjenu nalaze u oksidaciji plinova koji sadrže ugljikovodike i oksigenirane komponente, a za oksidaciju ugljikovodika intenzivno su proučavani i uspješno primjenjivani Pt, Pd i Rh na Al_2O_3, SiO_2 ili zeolitu kao nosaču. Ustanovljeno je da je Pt najaktivniji metal za oksidaciju ugljikovodika. Međutim, plemeniti metali nisu dobar izbor za oksidaciju kloriranih ugljikovodika, zbog njihove cijene i osjetljivosti na trovanje s Cl_2 i HCl.[13] Također, prije 20-ak godina istraživači su utvrdili visoku aktivnost nanočestica zlata, nanesenih na odgovarajuće metalne okside poput Fe_2O_3, Co_3O_4 i Mn_2O_3 za oksidaciju VOC. [11]

U usporedbi sa skupim i rijetkim plemenitim metalima *oksidi prijelaznih metala* su mnogo jeftiniji, a kao najbolji su se pokazali oksidi Ag, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni i Cu. Oksidi prijelaznih metala obično posjeduju veliki udio metala te istovremeno mogu imati veliku aktivnu površinu, a mogu biti jednostavni, složeni ili kombinirani koji su ujedno otporniji na trovanje. Posljednjih godina ulažu se veliki napori u razvoj katalizatora na bazi oksida prijelaznih metala za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva u cilju zamjene katalizatora na bazi plemenitih metala i smanjenja radne temperature**.** Neke kombinacije oksida pokazale su veću aktivnost u odnosu na okside pojedinačnih metala, što ukazuje na sinergistički utjecaj dviju aktivnih faza. Takve kombinacije katalizatora uključuju: Cu-Mn, Cu-Cr, Cu-V, Mn-Ni, Ag-Mn, itd. Istraživanja su pokazala 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. Otpornost na otrove, toplinska stabilnost i niža cijena koštanja metalnih

oksida te visoka specifična aktivnost plemenitih metala dobre su značajke ovih dviju skupina katalizatora za oksidaciju VOC-a. [11]

2.5.1. Mangan i manganovi oksidi kao katalizatori

S porastom interesa za zaštitu okoliša i uklanjanje hlapljivih organskih spojeva napori istraživača posljednjih su godina posebno bili usmjereni na mješovite prijelazne metalne okside, poput oksida mangana, kao potencijalne katalizatore koji mogu poslužiti kao zamjena za plemenite metale.

Manganovi oksidi dugo su poznati kao katalitički materijali, a još je 1820. godine Döbereiner prepoznao katalitičku aktivnost MnO_2 za razgradnju vodene otopine kalijevog perklorata. Mangan kao i manganovi oksidi primjenjuju se u mnogim katalitičkim reakcijama i procesima. Upotrebljavaju se pri razgradnji vodikovog peroksida, a manganovi oksidi u izvornom obliku ili na odgovarajućem nosaču koriste se za oksidaciju CO, razgradnju ozona, oksidaciju metanola, etilena i amonijaka te za uklanjanje teških spojeva u samočistećim pećnicama, za redukciju NO sa NH_3, za spaljivanje metana i hlapljivih organskih spojeva i sl.[12]

Manganovi oksidi, kao što su Mn_3O_4, Mn_2O_3 i MnO_2 poznati su po tome što su vrlo aktivni pri katalitičkom sagorijevanju ugljikovodika i VOC-a. MnO_2 i Mn_2O_3 posebno su se pokazali kao katalitički aktivni materijali. Njihova katalitička primjena rezultat je velike učinkovitosti u ciklusima redukcije/oksidacije. Njihova redoks svojstva pojačavaju se kad dolaze u kombinaciji s drugim elementima. Istraživanje je pokazalo da pojedini miješani oksidi, npr. Ni, Co, Fe i Mn imaju veliku aktivnost za razgradnju ozona. Poznato je da su miješani oksidi 3d-prijelaznih metala aktivniji od pojedinačnih oksida, a posebice veliku aktivnost pokazali su u reakcijama potpune katalitičke oksidacije ugljikovodika.[13] Mn-Fe miješani oksidi pokazuju veću aktivnost od plemenitih metala kao katalizatora prilikom oksidacije organskih spojeva. U usporedbi s drugim metalnim oksidima (npr. CuO), Mn oksidi manje su reaktivni u kombinaciji s Al_2O_3, jer eventualno može doći do nastajanja odgovarajućeg slabo reaktivnog aluminatnog spinela, $MnAl_2O_4$.

Od različitim oksidima prijelaznih metala, najopsežnije je istraživan MnO_x zbog visoke aktivnosti, stabilnosti, male toksičnosti i jedinstvenih kemijskih i fizikalnih svojstava. Katalitička svojstva MnO_x kao katalizatora pripisuju se sposobnosti mangana da tvori okside različitih stupnjeva oksidacije i posjeduje veliki kapacitet za pohranjivanje kisika. U literaturi je proučavana razgradanja HCHO na ugljikov dioksid i vodu pri sobnoj temperaturi na nekoliko različitih metalnih oksida, od kojih su Ag_2O, PdO, TiO_2, CeO_2, MnO_2 i Mn_3O_4 pokazali

relativno visoku učinkovitost za razgradnju i uklanjanje HCHO (preko 50%), a MnO_2 je pokazao najveću učinkovitost od ca. 91%.[13]

Općenito, manganovi oksidi dolaze u različitim kristalnim fazama, od β-MnO_2, γ-MnO_2, α-Mn_2O_3, γ-Mn_2O_3, α-Mn_3O_4 do Mn_5O_8, a prisutni su u 1-D obliku (kao tzv. „tuneli“), 2-D obliku („slojevi“) i kao 3-D spinelne strukture. Također, atomi mangana imaju i različita oksidacijska stanja (+2, +3, +4), te je za njih karakterističan olakšan prelazak između različitih oksidacijskih stanja.[13]

U literaturi su izneseni rezultati istraživanja u kojima je proučavana katalitička oksidacija benzena i toluena na manganovim oksidima kao katalizatorima Mn_2O_3, Mn_3O_4, MnO_2 i Mn_3O_4 sa kalijem, kalcijem i magnezijem kao promotorima. Utvrđen je sljedeći slijed porasta katalitičke aktivnosti: Mn_3O_4 > Mn_2O_3 > MnO_2, što je povezano sa mobilnošću kisika u katalizatoru. Utvrđeno je da dodatak kalija, kalcija i magnezija u osnovnu strukturu Mn_3O_4 pojačava njegovu katalitičku aktivnost. Također je proučavana uloga kristalne rešetke i položaja kisika u katalitičkoj aktivnosti manganovih oksida kod oksidacije etanola i toluena. Od testiranih manganovih oksida za KMn_8O_{16} (kriptomelan) utvrđena je velika aktivnost pri oksidaciji VOC spojeva, koja ovisi o prisutnosti Mn_2O_3 i Mn_3O_4, budući da Mn_3O_4 dovodi do poboljšanja katalitičke učinkovitosti zbog povećane reaktivnosti i pokretljivosti kristalne rešetke kisika, dok Mn_2O_3 ima suprotan učinak. Pretpostavlja se da postoji povezanost između redoks svojstava i katalitičke aktivnosti manganovih oksida. Osim toga, pri katalitičkoj oksidaciji hlapljivih organskih spojeva prisutnost organskih spojeva može dovesti do redukcije i smanjenja aktivnosti katalizatora te do smanjenja ugradnje kisika iz plinske faze.

Aktivnost manganovih oksida povezana je s mobilnošću kisika i površinom katalizatora, a dodatak kalija i magnezija povećava njihovu aktivnost. Izvedba manganovih oksida može se poboljšati i dodatkom drugih metala i metalnih oksida, poput željeza. Istraživanja pokazuju da u čvrstim oblicima Fe_2O_3-Mn_2O_3 dolazi do promjena u kubičnoj strukturi Mn_2O_3, pri čemu se razmjerno veći Mn^{3+} zamijenjuje s manjim ionom Fe^{3+}, a defekti u strukturi omogućavaju vezanje kisika koji poboljšava katalitičku aktivnost metala pri izgaranju toluena.[14]

Manganovi su oksidi, nakon kobaltovih oksida, najpoželjniji su metalni oksidi za potpunu oksidaciju kratkolančanih ugljikovodika. Istraživanje je pokazalo da α-Mn_2O_3 i Mn_3O_4 pokazuju veliku aktivnost, veću od aktivnosti α-Fe_2O_3 za oksidaciju propana i propena, a također je nađeno da je spinelni tip spoja Mn_3O_4 aktivniji od Mn_2O_3 i smjese Mn_2O_3-Fe_2O_3.[14]

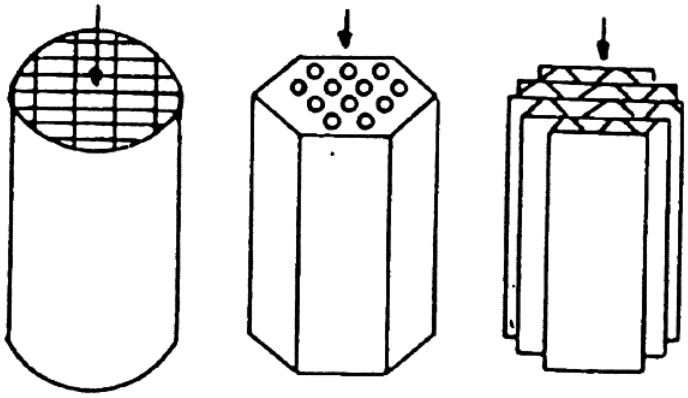
U ranijim istraživanjima proučavan je i utjecaj morfologije metala na uklanjanje toluena, točnije proučavani su oblici nanometarskih dimenzija, štapići i cjevasti oblici MnO_2 te sferični oblici Mn_2O_3 pripravljeni hidrotermalnom metodom. Utvrđeno je da najbolju

katalitičku aktivnost pokazuje MnO_2 cjevastog oblika. Isto tako, utvrđeno je da manganovi oksidi dobro definirane morfologije postaju obećavajući materijali za katalitičku oksidaciju VOC-a, osobito pri niskim temperaturama.[13]

2.5.2. Monolitni katalizatori i reaktori

Monolitni reaktori su katalitički reaktori i sustavi koji su najčešće primjenjivani u zaštiti okoliša .[18] Riječ monolit potječe od grčkih riječi koje u prijevodu znače mono - jedan i lithos – kamen. Kao sinonim za monolitnu strukturu ponekad se rabi pojam "*honeycomb*“ struktura (engl. *honeycomb* — saće meda), zbog saćastog izgleda prvih monolitnih struktura.[15] U tehničkoj literaturi pojam monolit odnosi se na tvorevine pravilne i nepromjenljive geometrije, koje uglavnom služe kao nosači katalitički aktivne komponente. Monoliti koji se koriste za pripremu katalizatora sastoje se od velikog broja ravnih i najčešće paralelnih kanala integriranih u tijelo saćastog oblika. Kanali saća imaju pravilan poprečni presjek, a oblik kanala može biti okrugao, heksagonalan, kvadratan ili trokutast, ovisno o osnovnoj izvedbi, kako je prikazano na slici 2. 5. Kanali su orijentirani u smjeru protjecanja (ispušnog) plina, da ne uzrokuju odviše velik pad tlaka. Takve strukture uglavnom se dobivaju postupcima ekstruzije u ekstruderima.

S obzirom na osnovni konstrukcijski materijal monoliti se dijele na keramičke i metalne monolite. Prema tome, monoliti se izrađuju od keramičkih materijala, odnosno od nehrđajućeg čelika ili od odgovarajućih slitina metala (Fe,Cr, Al i dr.). Keramički monoliti se s obzirom na poroznost stijenki dijele na porozne i neporozne, dok su metalni monoliti uglavnom neporozni. Monolitni katalizator uglavnom se dobiva tako da se na (ili unutar) stijenke osnovne inertne monolitne strukture nanese sloj katalitički aktivne komponente odnosno odgovarajući nosač (npr. (Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2, C, zeoliti i dr.), koji sadrži jednu ili više katalitički aktivnih komponenti (Pt, Pd, Rh, zeoliti i sl.). Monolitna struktura katalizatora ima brojne prednosti u odnosu na tradicionalne izvedbe katalizatora, kao što su velika specifična površina, malen pad tlaka, dobar prijenos tvari između različitih faza, u većini slučajeva neznatan otpor prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom kroz vrlo tanak katalitički sloj, dobre toplinske i mehaničke značajke, te jednostavno prenošenje na veće mjerilo (engl. *scale up*).[16]



Slika 2. 5. Shematski prikaz uobičajenih monolitnih struktura

Da bi bili učinkoviti, monolitni katalizatori moraju imati mali toplinski kapacitet, veliku toplinsku i mehaničku stabilnost te kemijsku inertnost, veliku otpornost na djelovanje visokih temperatura i vibracija, kao i otpornost na različite nečistoće prisutne u ispušnim plinovima.

Metalni monoliti počeli su se razvijati 60-tih godina prošlog stoljeća, uglavnom za potrebe kemijske industrije, a 80-tih godina počela se razmatrati mogućnost njihove primjene za pročišćavanje ispušnih plinova iz automobila. Metalni monoliti dobivaju se najčešće postupcima nabiranja (savijanja) ravnih i valovitih metalnih ploča i/ili traka, izrađenih od slitina željeza koje obično sadrže male količine aluminija. Oksidacijom aluminija dolazi do nastajanja sloja aluminijevog oksida važnog za dobru adheziju drugog sloja oksida koji se nanosi u kasnijim stupnjevima pripreme, a služi kao nosač katalitički aktivne komponente. Za izradu metalnih monolita najčešće se upotrebljava nehrđajući čelik te materijal pod komercijalnim imenom Fecralloy® (73 % Fe, 15-20 % Cr, 5 % Al, tragovi metala rijetkih zemalja).

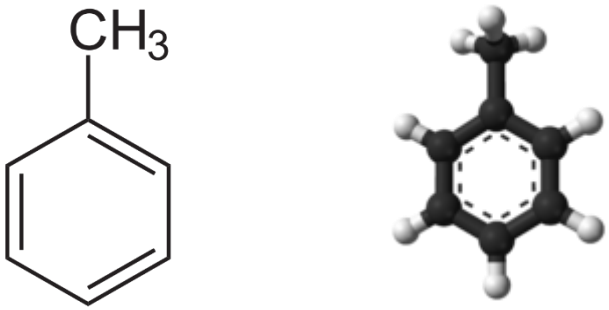
Monolitni katalizatori i reaktori najčešće se primjenjuju u procesima za smanjenje emisija onečišćenja iz pokretnih izvora, kao što su obrada ispušnih plinova iz automobila i drugih motornih vozila u katalitičkim pretvornicima, razgradnja ozona u zrakoplovima te u procesima za smanjenje emisija onečišćenja iz nepokretnih izvora. Prvi monolitni katalizatori koji su se počeli primjenjivati za obradu ispušnih plinova iz automobila sastojali su se od keramičke monolitne strukture (uglavnom kordijerita), sloja Al_2O_3 kao nosača katalitički aktivne komponente te od smjese plemenitih metala (Pt-Pd-Rh).[16]

2.6. Mehanizam i kinetika katalitičke oksidacije toluena

Aromatski ugljikovodici, poput toluena, vrlo su rašireni spojevi koji se upotrebljavaju u skoro svim industrijama i često se nalaze u našoj okolini te smo s njima u svakodnevnom dodiru. Stoga je danas gotovo nemoguće izbjeći njihovom negativnom utjecaju, bilo zbog suvremenog načina života, bilo zbog života u većim gradovima s puno industrije, ispušnih plinova motornih vozila i ostalih negativnih utjecaja.

2.6.1. Toluen

Toluen (po IUPAC-nomenklaturi metilbenzen, metilbenzol, toluol, fenilmetan) kemijski je spoj formule ($C_6H_5CH_3$) (slika 2.6.). Uz benzen i ksilen, ubraja se u aromatske ugljikovodike, tj. hlapljive organske spojeve koji su pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku bezbojne kapljevine karakterističnog mirisa[17] (temperatura vrelišta toluena iznosi 111°C). Ime je dobio po gradu Tolu u Kolumbiji + [benz]en,[18] a za njegovo otkriće zaslužan je poljski kemičar Filip Walter. Zastupljenost i upotreba toluena je višestruka, pa se koristi za proizvodnju pogonskih goriva, kao što je benzin, u farmaceutskoj industriji, u prehrambenoj industriji, a upotrebljava se za proizvodnju boja, lakova, plastičnih masa, za dobivanje trinitrotoluena, benzena, toluidina, benzojeve kiseline, fenola te služi kao otapalo umjesto otrovnijeg benzena.[18] Nastaje prilikom katalitičke konverzije benzina i aromatizacije ugljikovodika i kao produkt tijekom izgaranja koksa u pećima. Veći dio toluena nastaje u kombinaciji benzen-toluen-ksilen prilikom povećanja oktanskih vrijednosti u benzinu.[17]



Slika 2.6. Strukturna formula toluena

Toluen je vrlo čest ugljikovodik u atmosferi. U atmosferi zraka reagira sa hidroksilnim radikalima (OH^-); atmosferskim kisikom (O_2), ozonom (O_3) i peroksidnim radikalima (RO_2), gdje R predstavlja akrilnu ili arilnu grupu. Njegova disperzija u atmosferi ovisi o meteorološkim

uvjetima i o atmosferskoj reaktivnosti. Procjenjuje se da se 86% proizvedenog toluena ispušta u biosferu (primarno u troposferu).

Životni vijek toluena u troposferi iznosi od 4 dana (na visokim temperaturama tijekom ljeta) do nekoliko mjeseci (na niskim temperaturama tijekom zime).[19] Najčešće dospijeva u okoliš tijekom transporta, proizvodnje, a može biti prisutan u tlu, zraku, hrani i vodama općenito, kao i u pitkoj vodi. U ljudski organizam apsorbira se putem dišnog i probavnog sustava, a samo djelomično putem kože. Koncentracija toluena u krvi najbolji je pokazatelj izloženosti toluenu. Toluen je blage akutne toksičnosti za vodene organizme (vrijednosti toksičnosti kreću se od 1 mg/l do 100 mg/l), a dozvoljena neopasna koncentracija toluena za živi svijet iznosi između 5,3-5,9 g/kg, što ukazuje da toluen nije pretjerano opasan za kopnene životinje, ukoliko nije prisutan u izuzetno visokim koncentracijama.[19] U istraživanjima u kojima su bile proučavane životinje kronično izložene toluenu opažene su neurološke promjene, poremećaji reproduktivnosti, oštećenje jetre, pogoršanje u radu srca i ostali štetni učinci.[20]

Niske do umjerene razine toluena kod ljudi mogu izazvati umor, zbunjenost, slabost, gubitak pamćenja, mučninu, gubitak apetita, sluha i vida. Ovi simptomi obično prestaju kratko nakon prestanka izloženosti utjecaju toluena. Izloženost kože tekućem toluenu izaziva sušenje, crvenilo i dermatitis. Udisanje para u kojoj je visoka koncentracija toluena u kratkom vremenu može uzrokovati mučninu, pospanost ili dovesti do nesvjestice, pa čak i do smrti (1 % slučajeva). Kod udisanja para toluena glavno je njegovo djelovanje na središnji živčani sustav, a simptomi ovise o koncentraciji para. Osim toga, kod trudnica može oštetiti fetus.[17] Štetnost toluena povećava benzen koji je uvijek prisutan u toluenu tehničke čistoće. Pročišćeni toluen sadrži 0,01% benzena, dok industrijski obrađen sadrži i do 0,25% benzena

Na radnom mjestu prema OSHA (*eng. Occupational Safety and Health Administration*) gornja granica koncetracije toluena je 200 ppm za radno vrijeme u trajanju od osam sati, dok neke druge organizacije poput NIOSH (*eng. National Institute for Occupational Safety and Health*) navode da koncentracija toluena ne bi trebala iznositi više od 100 ppm. Kad je u pitanju voda za piće, maksimalna koncentracija toluena prema EPA standardu iznosi 1 ppm.[19]

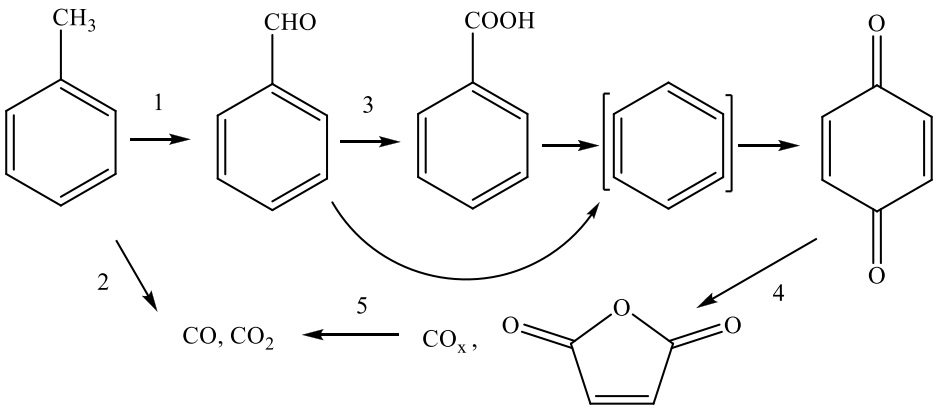
2.6.2. Mehanizam katalitičke oksidacije toluena

Zbog karakterističnih fizičkih i kemijskih značajki aromatski ugljikovodici imaju široku uporabu i rasprostranjeni su u okolišu, u kući te na radnim mjestima, stoga se ponekad nastoje pronaći alternativni spojeva koji bi bili ekološki prihvatljiviji od nekih poznatih aromatskih ugljikovodika. Pritom ih se kad god je moguće nastoji zamijeniti s manje toksičnim spojevima

ili ih se nastoji potpuno ili djelomično ukloniti metodama razgradnje ili separacije. Jedna od najučinkovitijih metoda za uklanjanje toluena je i katalitička oksidacija. U ovom radu katalitička oksidacija provedena je primjenom toluenu kao modelne komponente, s obzirom da je toluen uobičajeni predstavnik aromatskih spojeva vrlo jednostavne strukture, jer posjeduje jednu metilnu skupinu na aromatskom prstenu.

Glavne reakcije do kojih može doći pri oksidaciji toluena su nastajanje odgovarajućeg aldehida (tj. benzaldehida), potpuna oksidacija (nastajanje CO i CO_2) te dealkilacija.[21] Dealkilacija je obično beznačajna pri oksidaciji toluena. Oksidacija toluena može biti potpuna, pri čemu uglavnom nastaju CO i CO_2 te nepotpuna ili djelomična, pri čemu nastaje većinom benzaldehid uz druge produkte (benzojeva kiselina, maleinski anhidrid).[11]

Na slici 2.7. prikazane su paralelno-uzastopne reakcije, kojima kao sporedni produkt nastaje benzaldehid, koji se u slučaju potpune oksidacije prevodi do CO_x.



Slika 2. 7. Pojednostavljeni prikaz mehanizma oksidacije toluena[21]

Tijekom djelomične oksidacije najprije dolazi do oksidacije toluena u benzaldehid (reakcija 1), koji se zatim oksidira u benzojevu kiselinu (reakcija 3). Zatim, dekarboksilacijom kiseline nastaje benzen (postoji i mogućnost da benzen nastane iz benzaldehida bez nastajanja benzojeve kiseline), čijom se oksidacijom stvara benzokinon, koji zatim dovodi do nastajanja maleinskog anhidrida te CO i CO_2 (reakcije 4 i 5). Pritom su benzen i benzokinon intermedijeri, a ne konačni produkti reakcije.

Redoks mehanizam, kojim se često opisuje selektivna katalitička oksidacija prema Mars-VanKrevelenovom modelu, sastoji se od 2 stupnja. U prvom stupnju ugljikovodik se adsorbira na površinu katalizatora, a zatim reagira s atomom kisika na površini katalizatora pri čemu nastaje produkt reakcije, a istovremeno se katalizator reducira. U drugom stupnju

katalizator se vraća u početno oksidacijsko stanje uz prevođenje molekulskog kisika, O_2, u elektrofilne anionske kisikove radikale O^- i O^{2-}.

2.6.3. Kinetika katalitičke oksidacije toluena

Za opisivanje kinetike oksidacije toluena u osnovi se mogu primijeniti tri osnovna tipa kinetičkih modela[11]:

1. jednostavni *empirijski modeli,* npr.

$$r_A = k p_{CH}{}^m p_{O2}{}^n \qquad [\text{mol/g·s}] \qquad (2.1.)$$

gdje CH označava molekulu ugljikovodika, a *m* i *n* predstavljaju red reakcije s obzirom na ugljikovodik (CH) odnosno kisik (O_2).

2. *mehanistički Langmuir-Hinshelwoodovi (LH) ili Eley-Ridealovi (ER) modeli,* koji se zasnivaju na adsorpcijskoj ravnoteži između koncentracije reaktanta u plinskoj fazi i na površini katalizatora, te

3. *redoks modeli* (modeli izmjene kisika), koji se još nazivaju i *Mars-VanKrevelenovi* (MVK) *modeli* čiji je naziv izveden prema istraživačima koji su ih prvi predložili (1954); ovi modeli temelje se na pretpostavci da se ugljikovodik reducira na površini katalizatora, koja se zatim reoksidira pomoću kisika iz plinske faze.

Empirijski modeli su, kao što je i uobičajeno, primjenjivi u nekim slučajevima, ali u ograničenom području procesnih uvjeta. Stoga nisu osobito zanimljivi s fundamentalnog gledišta. LH, ER i MVK modeli zasnivaju se na pretpostavci stacionarnog stanja na površini katalizatora koje ovisi o lokalnim uvjetima (temperatura, koncentracije u plinskoj fazi). Razlika je u tome što je u prvom slučaju stacionarno stanje rezultat adsorpcijsko-desorpcijske ravnoteže, dok je u zadnjem slučaju rezultat dviju ireverzibilnih reakcija. Kod jednostavnog LH modela, uz pretpostavku površinske reakcije kao limitirajućeg stupnja, brzina reakcije može se opisati sljedećim izrazom:

$$r_A = \frac{kK_{CH}K_{O2}p_{CH}{p_{O2}}^n}{1+K_{CH}p_{CH}+K_{O2}{p_{O2}}^n} \quad (2.2.)$$

Ako ugljikovodik nije adsorbiran na površini katalizatora, nego reagira izravno iz plinske faze s adsorbiranim kisikom (Eley-Ridealov model), gornji izraz može se reducirati na sljedeći način:

$$r_A = \frac{kp_{CH}K_{O2}{p_{O2}}^n}{1+K_{O2}{p_{O2}}^n} \quad (2.3.)$$

Prema Mars-VanKrevelenovom redoks modelu pretpostavlja se da je brzina oksidacije reaktanta proporcionalna udjelu aktivnih centara (1 - θ) i parcijalnom tlaku ugljikovodika (P_{CH}), dok je brzina reoksidacije katalizatora proporcionalna udjelu (slobodnih) centara na katalizatoru u reduciranom stanju (θ) i parcijalnom tlaku kisika (P_{O2}^n). Prema tome, slijedi izraz:

$$r_A = kp_{CH}(1-\theta) = (k^*/\beta){p_{O2}}^n\theta \quad (2.4.)$$

gdje je:

P_{CH} – parcijalni tlak ugljikovodika

k – konstanta brzine oksidacije ugljikovodika

k^* - konstanta brzine površinske reoksidacije

β - molovi O_2 potrošeni po molu reagirajućeg ugljikovodika

θ - udjel aktivnih centara u reducirajućem stanju.

Izraz 2.4. može se preurediti eliminacijom θ, pri čemu se dobiva:

$$r_A = \frac{1}{\frac{\beta}{k^*{p_{O2}}^n}+\frac{1}{kp_{CH}}} \quad (2.5.)$$

Prema tome, u prvom stupnju Mars-VanKrevelenovog mehanizma oksidirana površina metala (MeO) oksidira reaktant-molekulu ugljikovodika (R), dok se u drugom stupnju površina metala reoksidira, npr. s molekulom kisika iz plinske faze:

$$MeO + R \rightarrow RO + Me \quad (2.6.)$$

$$2Me + O_2 \rightarrow 2MeO \quad (2.7.)$$

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada navedene su značajke kemikalija, opisani su postupci priprave i karakterizacije praškastog Mn-Fe i metalnog monolitnog katalizatora te izvedba katalitičkih mjerenja. Također je dan opis eksperimentalne aparature i detaljno je opisana analiza produkata reakcije.

3.1. Značajke kemikalija

Popis kemikalija i materijala korištenih u radu nalazi se u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Popis kemikalija i materijala korištenih u eksperimentalnom dijelu rada

Kemikalije/ Materijali
Mangan (II)-nitrat-tetrahidrat (Acros Organics), $Mn(NO_3)_2$ x$4H_2O$
Željezo (III)-nitrat-nonahidrat (Acros Organics), $Fe(NO_3)_3$x$9H_2O$
Natrijev karbonat, Na_2CO_3, (Carlo Erba)
Limunska kiselina, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$
Mješavina toluen/dušik, SOC Group, Monza (Italija)
Sintetski zrak (20,5 vol. % O_2 u N_2) (Messer)
Dušik, N_2, čistoće 5.0 (Messer)
Vodik, H_2, čistoće 5.0 (Messer)
Deionizirana voda
HNO_3 (w=65%)
Al/Al_2O_3 metalne pločice, obostrano anodizirane u oksalnoj kiselini pri 40°C (CINKARNA Celje, Slovenija)

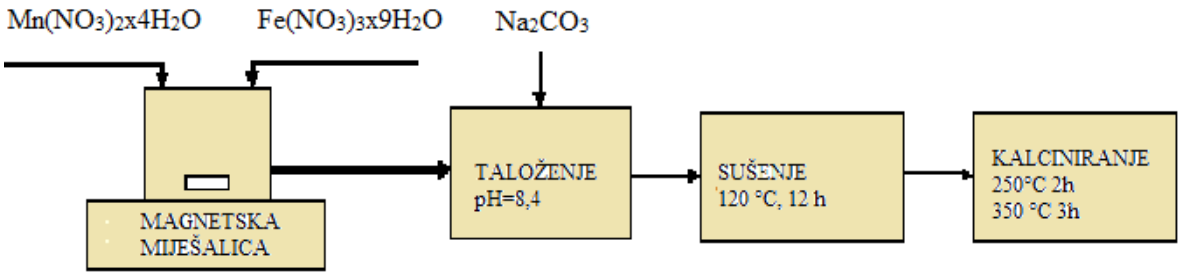
3.2. Priprava i karakterizacija katalizatora

U cilju provedbe katalitičkih ispitivanja oksidacije toluena pripremljeni su praškasti i monolitni katalizatori na bazi miješanih metalnih oksida mangana i željeza.

3.2.1. Priprava praškastih katalizatora

Katalizatori su pripremljeni modifikacijom postupka opisanog u literaturi.[22,23,24] Praškasti katalizatori pripremljeni su primjenom standardne metode za pripravu katalizatora, tj. metodom koprecipitacije (usporednog taloženja), a shematski prikaz postupka priprave

prikazan je na slici 3.1. Prvi korak pripreme praškastih katalizatora obuhvaćao je pripremu otopina $Mn(NO_3)_2x4H_2O$ (0,25M), $Fe(NO_3)_3x9H_2O$ (0,25M) i Na_2CO_3 (1 M i 0,25M) i njihovo miješanje na magnetskoj miješalici u trajanju od 5 minuta.



Slika 3.1. Shematski prikaz pripreme praškastog Mn-Fe katalizatora

Podešavanjem pH na 8,4 primjenom otopine Na_2CO_3 (1M i 0,25 M) postignuti su uvjeti za taloženje katalizatora. Nakon stajanja od 48 h, dobivena suspenzija je profiltrirana i isprana destiliranom vodom. Katalizator je sušen pri temperaturi od 120°C u trajanju od 12 sati (1+12h), a zatim je kalciniran pri 250°C u vremenu od 2 sata (100min+2h). Nakon toga katalizator je dodatno kalciniran u vremenu od 3 sata pri 500°C (100min+3h). Pripremljeni praškasti katalizator prešan je prešom pri tlaku od 60 bara, a nakon prešanja usitnjavan u tarioniku, te prosijavan kroz sita, pri čemu je izdvojeno 0,5 g katalizatora veličine čestica 0,315-0,400 mm. Nakon smještaja pripravljenog praškastog katalizatora u reaktor, sustav je bio spreman za provedbu katalitičke reakcije.

Karakterizacija katalizatora provedena je u okviru ranijih istraživanja, a obuhvaćala je plinsku adsorpcijsko-desorpcijsku analizu, pretražnu elektronsku mikroskopiju (SEM) te spektroskopsku metodu energetske disperzije rentgenskih zraka (EDX).

Specifična površina katalizatora, ukupni volumen pora i prosječni promjer pora određeni su na temelju Brunauer-Emmet-Tellerovog modela (BET) primjenom uređaja za plinsku adsorpcijsko-desorpcijsku analizu (Micromeritics ASAP 2000).

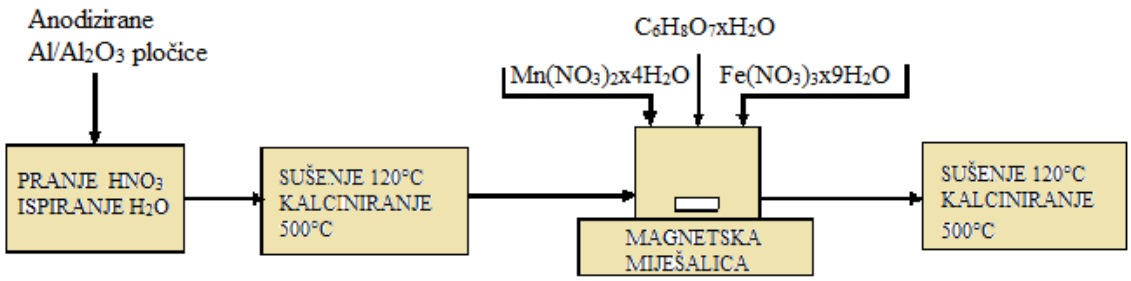
Morfologija površine svježeg katalizatora i katalizatora nakon provedbe reakcije i EDX analiza provedeni su uređaju za pretražnu elektronsku mikroskopiju, SEM (Vega 3 Tescan). U cilju dobivanja prihvatljivih i pouzdanih rezultata uzorak je neposredno prije analize prekriven tankim slojem zlata.

3.2.2.Priprava monolitnih katalizatora

Monolitni katalizatori pripremljeni su modifikacijom postupka opisanog u literaturi.[25] Postupak priprave sastojao se u oblikovanju anodiziranih Al/Al_2O_3 metalnih pločica i prevođenju u monolitnu strukturu točno određenih dimenzija. Tako pripravljene metalne pločice obrađene su s HNO_3 (65%) i nakon toga isprane destiliranom vodom. Nakon toga sušene su na 120°C (1+1h) i zatim, u sljedećem stupnju pripreme, kalcinirane na 500°C (2+ 8h). Pomiješan je isti volumen (15 mL) pripremljenih vodenih otopina $Mn(NO_3)_2x4H_2O$ (1 M) i $Fe(NO_3)_3x9H_2O$ (1 M) s 20 mL 0,5 M $C_6H_8O_7xH_2O$ te je izmjeren pH tako dobivene otopine. Osušene i kalcinirane monolitne strukture potopljene su i držane u otopini u vremenu od pola sata. Nakon toga sušene su na 120°C (1+1h) i kalcinirane na 500°C (3h 20min +2h). Pripremljeni katalizatori prikazani su na slici 3.3., a shematski prikaz postupka priprave metalnih monolitnih katalizatora nalazi se na slici 3.4.



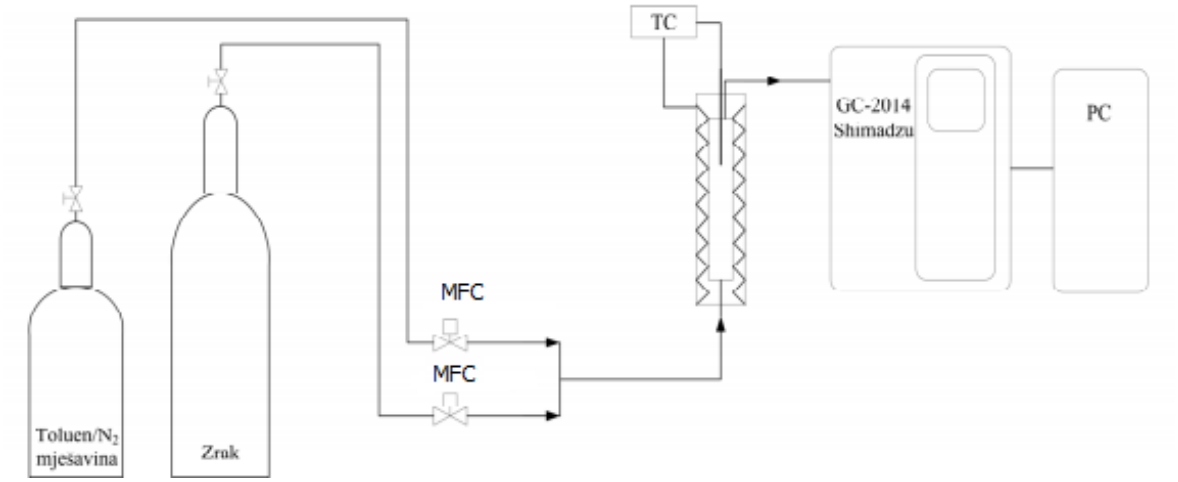
Slika 3.3. Pripremljeni monolitni katalizatori



Slika 3.4. Shematski prikaz pripreme metalnog monolitnog katalizatora

3.3.Izvedba mjerenja i opis aparature

U ovom radu ispitana je katalitička oksidacija toluena u eksperimentalnom laboratorijskom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora odnosno u monolitnom reaktoru pri atmosferskom tlaku, uz konstantnu masu katalizatora (praškasti 0,05 g; monolit 0,0037 g), konstantan omjer smjese toluen/N_2 i zraka (20:3) te pri različitim prostornim vremenima i temperaturama reakcije. Kao oksidans korišten je sintetski zrak. Eksperimentalna aparatura sastojala se od katalitičkog reaktora, dva masena regulatora protoka (za smjesu toluen/N_2 te za zrak, MFC 4800 Series), sustava za mjerenje i regulaciju temperature (TC208 Series), plinskog kromatografa (GC-2014, Shimadzu) za analizu reakcijske smjese te sustava za prikupljanje i obradu eksperimentalnih podataka (programska podrška Shimadzu GC Solution), a prikazana je na slikama 3.5. i 3.6.



Slika 3.5. Shematski prikaz aparature



Slika 3.6. Prikaz eksperimentalne aparature

Reakcijska smjesa, koja se sastojala od smjese toluen/N_2 i zraka prolazila je od dna prema vrhu reaktora. Katalitički sloj smješten je između dva sloja kvarcne vune. Donji sloj ima ulogu nosača katalitičkog sloja, a gornji sloj kvarcne vune sprječava odnošenje katalizatora sa smjesom reaktanata. Temperatura u reaktoru određena je pomoću termopara smještenog u centralnom dijelu reaktora iznad katalitičkog sloja, povezanog sa sustavom za mjerenje i regulaciju temperature. U tablici 3.2. dani su radni uvjeti pri kojima je provedena reakcija.



Slika 3.7. Punjenje cijevnog reaktora monolitnim katalizatorom

Tablica 3.2. Pregled radnih uvjeta pri kojima je provedena reakcija

Varijable	**Cijevni reaktor s nepokretnim slojem praškastog katalizatora**	**Monolitni reaktor**
Temperatura, T/°C	100 - 230	100 - 300
Tlak, p/Pa	101 325	101 325
Koncentracija toluena, / ppm	242	242
Ukupni protok reakcijske smjese, v_0/mL min^{-1}	23 - 138	23 - 138
Masa katalizatora (Mn-Fe), m/g	0,05	0,0037

3.4. Analiza produkata reakcije

Analiza reakcijske smjese provedena je primjenom plinske kromatografije (GC-2014, Shimadzu). Uvjeti plinsko-kromatografske analize navedeni su u tablici 3.2. Za analizu neizreagiranog reaktanta (toluena) korišten je plameno ionizacijski detektor (FID). Analiza reakcijske smjese provedena je pomoću programske podrške Shimadzu GC Solution® u okviru koje se nalazi program za mjerenje i obradu podataka. U tablici 3.3. dani su uvjeti plinsko-kromatografske analize.

Tablica 3.3. Uvjeti plinsko-kromatografske analize

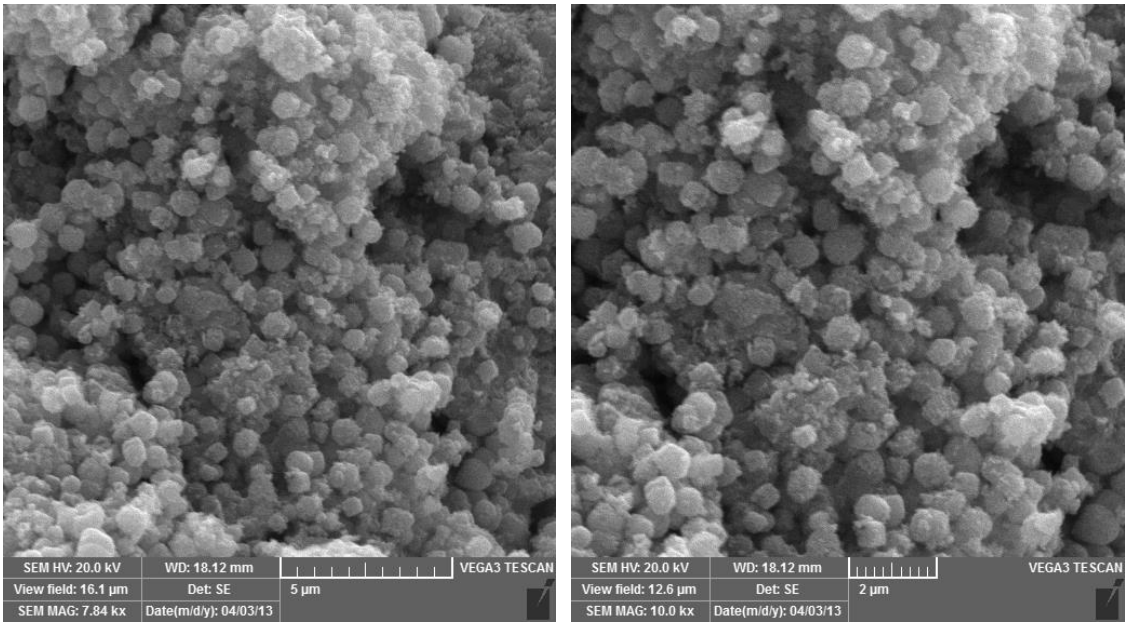
GC/FID	**Shimadzu 2014**
Kolona Carbowax	20M
Dimenzije zrna punila 60/80 mesh	(250/177 μm)
Volumen petlje za uzimanje uzoraka/ cm^3	0,5
Temperatura FID detektora/ ºC	250
Plin nosilac	N_2

4. REZULTATI

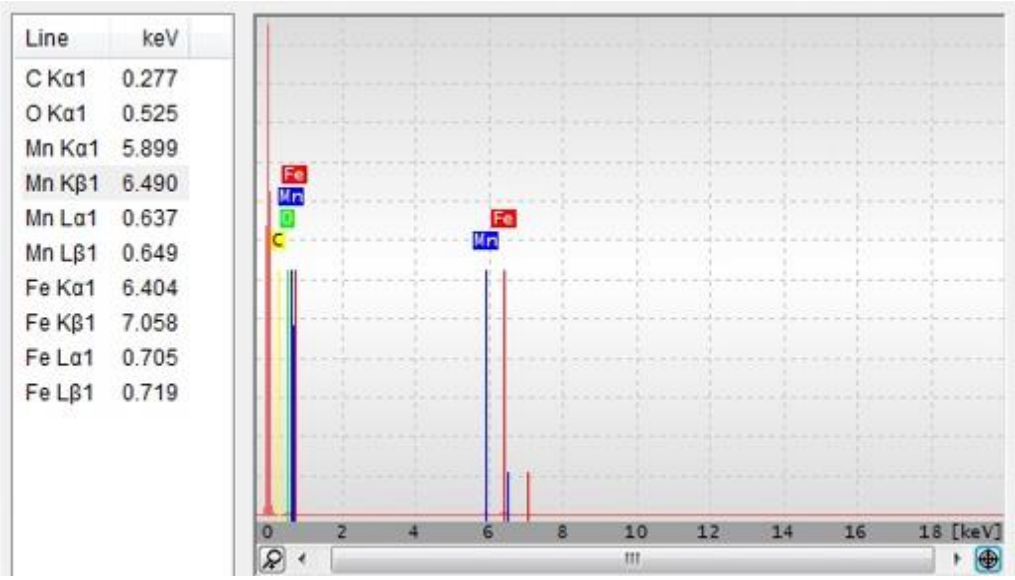
U ovom poglavlju prikazani su rezultati karakterizacije katalizatora te je dan pregled rezultata dobivenih prilikom kinetičkih mjerenja. Rezultati su prikazani grafički i tablično.

Tablica 4.1. Fizičko-kemijske značajke miješanog oksida mangana i željeza određene metodom adsorpcije/desorpcije dušika

	S_{BET}, m^2/g	V_{PORA}, cm^3/g	*d*, nm
Mn-Fe	44,37	0,2115	19,06



Slika 4.1. Rezultati analize Mn-Fe katalizatora dobiveni primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM) uz različita uvećanja



Slika 4.2. Rezultati EDX analize Mn-Fe katalizatora

Tablica 4. 2. Rezultati spektrometrijske analize (WD=15,00 mm, HV=20kV)

Element *wt/%*		
Fe	Mn	O
43,8	21,6	31,2

Tablica 4.3. Utjecaj temperature i vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru s praškastim katalizatorom na konverziju toluena uz konstantnu početnu koncentraciju toluena te stalan omjer volumnog protoka smjese toluen/dušik (242 ppm toluena/N_2) i volumnog protoka zraka (20:3).

v_0(toluen/N_2) mL min^{-1}	**v_0(zrak)/ mL min^{-1}**	**v_{uk}/mL min^{-1}**	**τ/τ_{max}**	**w(toluen)/pm**	**T(reaktor)/°C**	**Konverzija/%**
120	18	138	0,17	210,43	100	0,00
					120	0,00
					130	0,00
					140	35,10
					150	61,00
					160	81,80
					175	92,10
					200	96,80
					215	97,80

					230	98,30
80	12	92	0,25	210,43	100	0,00
					120	0,00
					130	0,00
					140	38,60
					150	72,70
					160	89,30
					175	95,90
					200	98,50
					215	99,00
40	6	46	0,50	210,43	100	0,00
					120	0,00
					130	1,14
					140	60,60
					150	89,50
					160	97,00
					175	99,00
20	3	23	1,00	210,43	100	0,00
					120	0,00
					130	8,45
					140	80,80
					150	97,50
					160	99,10
					175	99,60

Tablica 4.4. Utjecaj temperature i vremena zadržavanja reakcijske smjese u monolitnomreaktoru na konverziju toluena uz konstantnu početnu koncentraciju toluena te stalan omjer volumnog protoka smjese toluen/dušik (242 ppm toluena/N_2) i volumnog protoka zraka (20:3).

v_0(toluen/N_2) mL min^{-1}	v_0(zrak)/ mL min^{-1}	v_{uk}/mL min^{-1}	τ/τ_{max}	w(toluen)/pm	T(reaktor)/°C	Konverzija/%
120	18	138	0,17	210,43	100	0,00
					120	0,00
					130	0,00
					140	0,00
					150	0,00
					160	0,00
					175	1,25
					185	0,70
					200	6,61
					215	19,04
					230	26,83
					250	47,51
					275	72,79
					300	88,36
100	15	115	0,20	210,43	100	0,00
					120	0,82
					130	0,00
					140	3,57
					150	0,00
					160	0,00
					175	0,35
					185	0,00
					200	5,86
					215	23,91
					230	36,85
					250	55,20
					275	75,88
					300	91,60
80	12	92	0,25	210,43	100	0,00
					120	0,00

					130	0,00
					140	0,68
					150	0,00
					160	0,00
					175	0,00
					185	0,06
					200	7,75
					215	21,07
					230	32,04
					250	61,67
					275	87,01
					300	95,95
60	9	69	0,33	210,43	100	0,00
					120	0,00
					130	0,00
					140	0,00
					150	0,00
					160	0,00
					175	0,20
					185	1,22
					200	14,48
					215	32,27
					230	48,37
					250	77,98
					275	93,73
					300	99,90
40	6	46	0,50	210,43	100	0,00
					120	0,00
					130	0,00
					140	0,00
					150	0,00
					160	0,00
					175	3,42
					185	7,32
					200	19,71

					215	44,33
					230	66,07
					250	90,79
					275	99,20
30	4,50	34,50	0,67	210,43	100	0,00
					120	0,00
					130	0,00
					140	0,48
					150	0,00
					160	0,00
					175	3,05
					185	5,73
					200	28,18
					215	55,75
					230	79,83
					250	96,49
					275	99,82
20	3	23	1	210,43	100	0,00
					120	0,88
					130	0,00
					140	2,57
					150	0,00
					160	0,40
					175	7,33
					185	16,15
					200	41,99
					215	71,90
					230	93,53
					250	99,60

5. RASPRAVA

Katalitičke reakcije oksidacije imaju velik doprinos pri razvoju procesa koji se primjenjuju u zaštiti okoliša, a posebno veliko područje njihove primjene odnosi se na smanjenje odnosno sprječavanje emisija štetnih tvari u atmosferu. Hlapljivi organski spojevi (VOC) s relativno niskim temperaturama vrelišta poznati su uzročnici globalnog onečišćenja zraka, a aromati poput toluena osobito su štetni za ljudsko zdravlje, zbog njihovog toksičnog, kancerogenog i mutagenog djelovanja.[16] Emisija VOC u atmosferu najvećim je dijelom rezultat proizvodnje i uporabe organskih kemijskih proizvoda, uporabe otapala, boja, lakova i sličnih proizvoda, pridobivanja i distribucije fosilnih goriva te izgaranja goriva u motornim vozilima. Zbog njihove učestale primjene i štetnog učinka na organizme sve više se razvijaju metode za smanjenje emisije i uklanjanje štetnih hlapljivih organskih spojeva iz onečišćenih otpadnih tokova prije ispuštanja u okoliš.

Od poznatih postupaka i metoda za smanjenje emisija VOC u okoliš katalitička oksidacija pokazala se izrazito učinkovitom metodom razgradnje, kojom se ujedno mogu postići sve strožiji kriteriji o dozvoljenim emisijama u okoliš. Potpuna katalitička oksidacija poželjna je metoda za uklanjanje VOC prisutnih u strujama onečišćenih plinova u niskoj koncentraciji, posebice kad druge metode razgradnje ne osiguravaju očekivanu učinkovitost. Za razliku od separacijskih metoda pročišćavanja otpadnih plinskih smjesa - poput adsorpcije, gdje se vrši prijenos hlapljivih organskih spojeva iz plinske faze u krutu fazu odnosno na odgovarajući adsorbens koji je kasnije potrebno dodatno obraditi prije ispuštanja u okoliš (što rezultira dodatnim troškovima), katalitičkom oksidacijom hlapljivi organski spojevi razgrađuju se i prevode u manje štetne spojeve za okoliš, tj. u CO_2 i vodu.[16] Postoje brojni primjeri primjene heterogene katalitičke oksidacije u zaštiti okoliša, a najpoznatiji su obrada ispušnih plinova iz motornih vozila u katalitičkim pretvornicima, proizvodnja energije spaljivanjem metana u hibridnim monolitnim strukturama te katalitičko spaljivanje/oksidacija otpadnih plinova iz velikih nepokretnih izvora.

Za uspješnu provedbu katalitičke oksidacije općenito se primjenjuju dva tipa katalizatora: a) plemeniti metali koji uglavnom dolaze u kombinaciji s odgovarajućim nosačem katalitički aktivne komponente i b) oksidi različitih prijelaznih metala i odgovarajuće kombinacije metalnih oksida. Postoje i različite izvedbe reaktora u kojima se provode takve reakcije, a odabir odgovarajuće izvedbe ovisi o ekonomskim čimbenicima, dostupnoj infrastrukturi, kao i o ostalim radnim i procesnim uvjetima i osnovnom području primjene. S obzirom na vrstu katalizatora i njegov smještaj unutar reaktora postoje različite izvedbe reaktora

(s nepokretnim i pokretnim slojem katalizatora). Počeci primjene takvih sustava vezani su uz reaktore s nepokretnim i reaktore s vrtložnim slojem katalizatora. Cijevni reaktori s nepokretnim slojem katalizatora ubrajaju se u najpopularnije katalitičke reaktore, zbog njihove jednostavne izvedbe. Osnovna im je značajka da onečišćeni plin prolazi uzduž reaktora koji sadrži katalizator u nekom od oblika: tanki sloj na stijenci, fluidizirane čestice, monolitni oblik ili praškasti oblik na odgovarajućem nosaču.

Dizajniranje industrijskih reaktora za heterogeno-katalitičke procese je vrlo složen zadatak, jer se u takvim sustavima istovremeno ili uzastopno provode odgovarajuće kemijske reakcije i fizički procesi prijenosa tvari i topline. Iz tog razloga je potrebno voditi računa o otporima prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom, kao i o otporu prijenosu tvari međufaznom difuzijom. Da bi se smanjio utjecaj tih otpora i omogućilo odgovarajuće strujanje reakcijske smjese unutar reaktora te zadovoljavajući kontakt između reakcijske smjese i katalizatora potrebno je pri izvedbi samog katalizatora voditi računa o zavisnosti ukupne brzine reakcije, koja se u odgovarajućim uvjetima provodi u reaktoru, o fizičkim procesima prijenosa tvari i energije. Zbog toga razvoj novog kemijskog katalitičkog procesa uključuje paralelni razvoj katalitički aktivnih komponenata i odgovarajuću izvedbu industrijskih katalizatora i reaktora u kojima će se takve reakcije provoditi.

Prihvatljivost katalizatora za određeni industrijski proces ovisi uglavnom o katalitičkim značajkama: aktivnosti, selektivnosti i stabilnosti (otpornosti na deaktivaciju). Aktivnost je bitna za ekonomičnost heterogeno-katalitičkog procesa. Što je aktivnost katalizatora veća, bolje je iskorištenje reakcijskog prostora, a time su i troškovi investicija manji. Selektivnost katalizatora za heterogenu katalizu u prvom redu ovisi o katalitički aktivnoj tvari, a vrlo malo ovisi o radnim uvjetima (temperaturi i tlaku). Da bi se postigla željena selektivnost, sastav katalizatora može se promijeniti i poboljšati dodatkom modifikatora selektivnosti. Selektivnost katalizatora nadalje ovisi i o njegovim fizičkim značajkama, prvenstveno o strukturi aktivne površine, tj. o poroznosti katalizatora. Treći zahtjev koji se postavlja za dobar industrijski katalizator je stabilnost. O njoj ovisi vijek trajanja katalizatora, a time i vrijeme njegove primjene u industrijskom procesu, što je od iznimne važnosti za ekonomičnost procesa.

U ovom je radu kao katalitički aktivna komponenta korišten miješani metalni oksid mangana i željeza (Mn-Fe oksid). Izbor navedenog katalizatora bio je motiviran rezultatima istraživanja, koja su pokazala da se manganovi oksidi ubrajaju u jako učinkovite materijale na bazi prijelaznih-metalnih spojeva koji se često primjenjuju kao katalizatori za katalitičku oksidaciju različitih hlapljivih organskih spojeva. Cilj ovog rada bio je ispitati katalitičke značajke miješanog oksida mangana i željeza u praškastom i monolitnom obliku te analizirati

rad reaktora i predložiti odgovarajuće modele 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

U početnom dijelu istraživanja metodom koprecipitacije pripremljen je praškasti katalizator odnosno miješani oksid mangana i željeza, a nakon toga provedena je njegova karakterizacija i testiranje aktivnosti pri različitim uvjetima rada u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora.

U eksperimentalnom dijelu rada navedene su različite instrumentalne metode koje su primjenjene za određivanje fizičko-kemijskih značajki Mn-Fe katalizatora, kao što su: adsorpcijsko-desorpcijska analiza, spektroskopska metoda energetske disperzije rentgenskih zraka (EDX), te pretražna elektronska mikroskopija (SEM).

Adsorpcijsko-desorpcijskom analizom te primjenom Brunauer-Emmet-Tellerovog modela (BET) određen je ukupni volumen pora koji je iznosio 0,2115 cm^3/g, prosječni promjer pora 19,06 nm i specifična površina katalizatora od 44,37 m^2/g. Kao što je poznato katalizatori sa porama čije se dimenzije kreću između 2 nm i 50 nm ubrajaju se u mezoporozne materijale. Stoga je zaključeno da je katalizator korišten u ovom radu također mezoporozan. SEM analizom određena je morfologija katalizatora. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se katalizator sastoji od kuglastih nakupina čija je veličina između 2 μm i 5 μm (slika 4.1.). EDX analizom određen je kemijski sastav Mn-Fe miješanog oksidnog katalizatora (tablica 4.2.) te je nađeno da maseni udio željeza u katalizatoru iznosi 43,8%, mangana 21,6%, a kisika 31,2%.

5.2. Priprema metalnog monolitnog katalizatora

U nastavku ispitivanja pripremljen je metalni monolitni reaktor s mješovitim oksidom Mn-Fe kao katalitičkim slojem prema postupku opisanom u eksperimentalnom dijelu rada. Kod nanošenja aktivne faze na metalni monolit metodom uranjanja najvažnije je postići homogeni i dobro prianjajući sloj katalizatora na monolitnim stijenkama. Dobro prianjanje katalitičkog sloja je izuzetno važno, jer o tome zavisi stabilnost katalizatora u različitim uvjetima rada. Kao primarni nosač za pripremu monolitnog reaktora korištena je metalna monolitna struktura aluminija. Metalna monolitna struktura izabrana je zbog njezinih specifičnih značajki, kao što su: mali pad tlaka kroz takvu strukturu, velika vanjska specifična površina, ravnomjerna

raspodjela toka fluida unutar monolitne matrice, dobar kontakt između onečišćivala i katalitički aktivne komponente, jednostavnost izvedbe i rada te mali troškovi proizvodnje i sl. Kao sekundarni nosač korišten je aluminijev oksid. Aluminijeva pločica s površinskim slojem aluminijevog oksida pripremljena je postupkom anodizacije primjenom oksalne kiseline (CINKARNA Celje, Slovenija), a pokazala se kao izvrstan materijal za pripremu metalnih monolita.

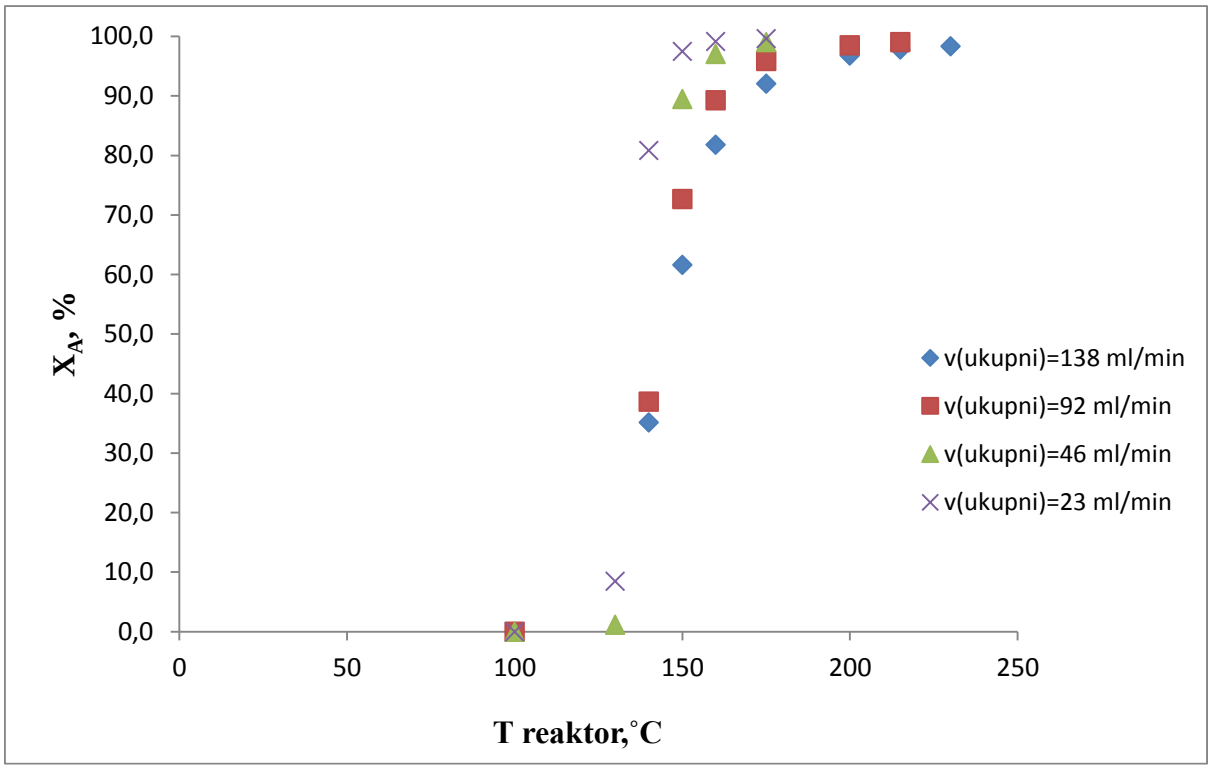
5.3. Testiranje aktivnosti katalizatora pri različitim uvjetima rada

Aktivnost praškastog i monolitnog Mn-Fe katalizatora i kinetika reakcije ispitani su pri različitim radnim uvjetima. Ispitivanja su provedena uz konstantnu masu praškastog (0,05 g) i monolitnog (0,0037 g) katalizatora te uz konstantnu početnu koncentraciju toluena na ulazu u reaktor (210,434 ppm). Oksidacija toluena provedena je pri različitim prostornim vremenima mijenjanjem ukupnog protoka smjese toluen/dušik (20-120 mL/min) i sintetskog zraka (oksidansa, 3-18 mL/min) kroz cijevni reaktor s nepokretnim slojem katalizatora, odnosno u monolitnom reaktoru. Detaljno je ispitan utjecaj temperature na konverziju toluena, a posebna pozornost je posvećena određivanju područja radnih temperatura pri kojima se postiže maksimalna konverzija. Također su provedena preliminarna ispitivanja s ciljem utvrđivanja ponovljivosti rezultata, što je bitan preduvjet za uspješno provođenje kinetičke analize. Nađeno je da katalizator pokazuje veliku i stabilnu aktivnost tijekom provedenih istraživanja, tj. da tijekom rada ne dolazi do pada aktivnosti katalizatora.

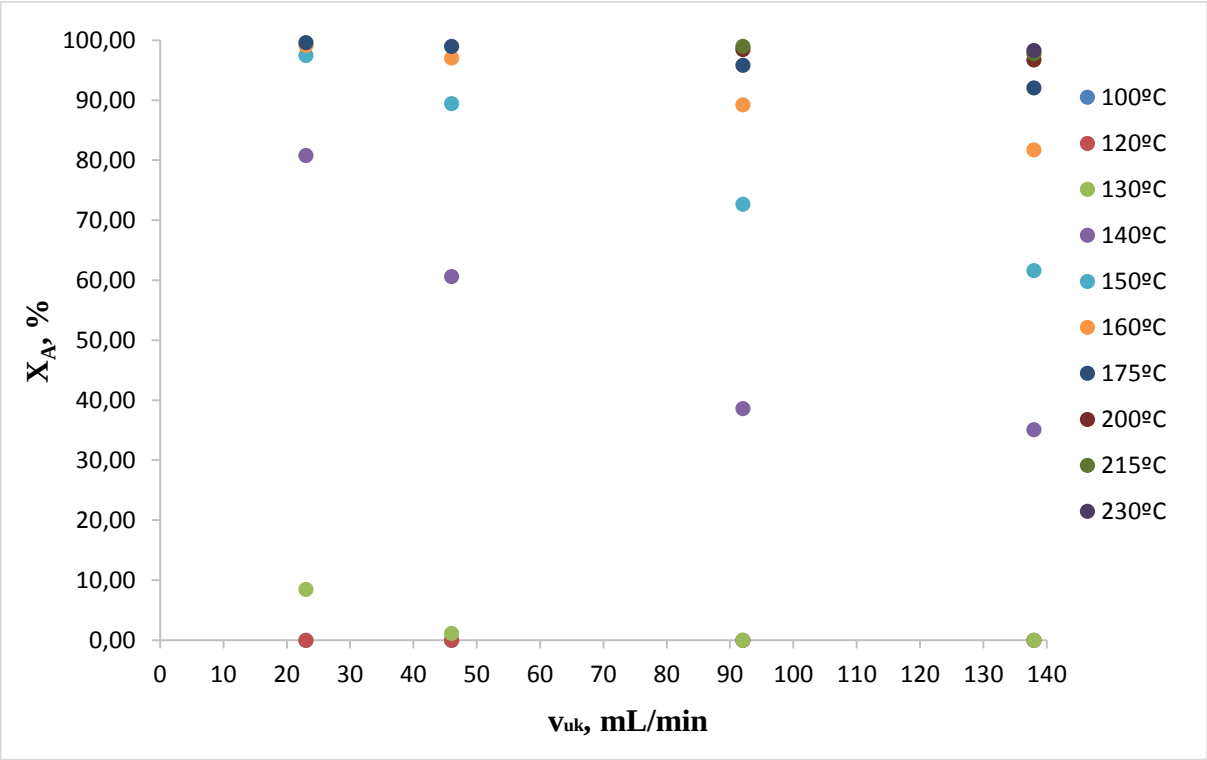
5.3.1. Reaktor s nepokretnim slojem katalizatora

Utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora uz konstantnu početnu koncentraciju toluena i stalan omjer volumnih protoka reaktanata i oksidansa (v(toluen/dušik):v(zrak)=20:3) grafički je prikazan na slikama 5.1.-5.3. Vidljivo je da s porastom temperature pri svim protocima reakcijske smjese raste konverzija toluena i postiže maksimalnu vrijednost zavisno od uvjeta rada, tj. zavisno o prostornim vremenima. Pri radu s manjim ukupnim protocima reakcijske smjese (većim prostornim vremenima) maksimalna konverzija od 100% postiže se pri nižim temperaturama, a sa smanjenjem prostornog vremena temperatura pri kojoj se postiže potpuna konverzija pomiče se prema višim temperaturama. Krivulja koja pokazuje ovisnost konverzije o temperaturi poprimala je karakterističan S-oblik pri svim vrijednostima volumnih protoka.

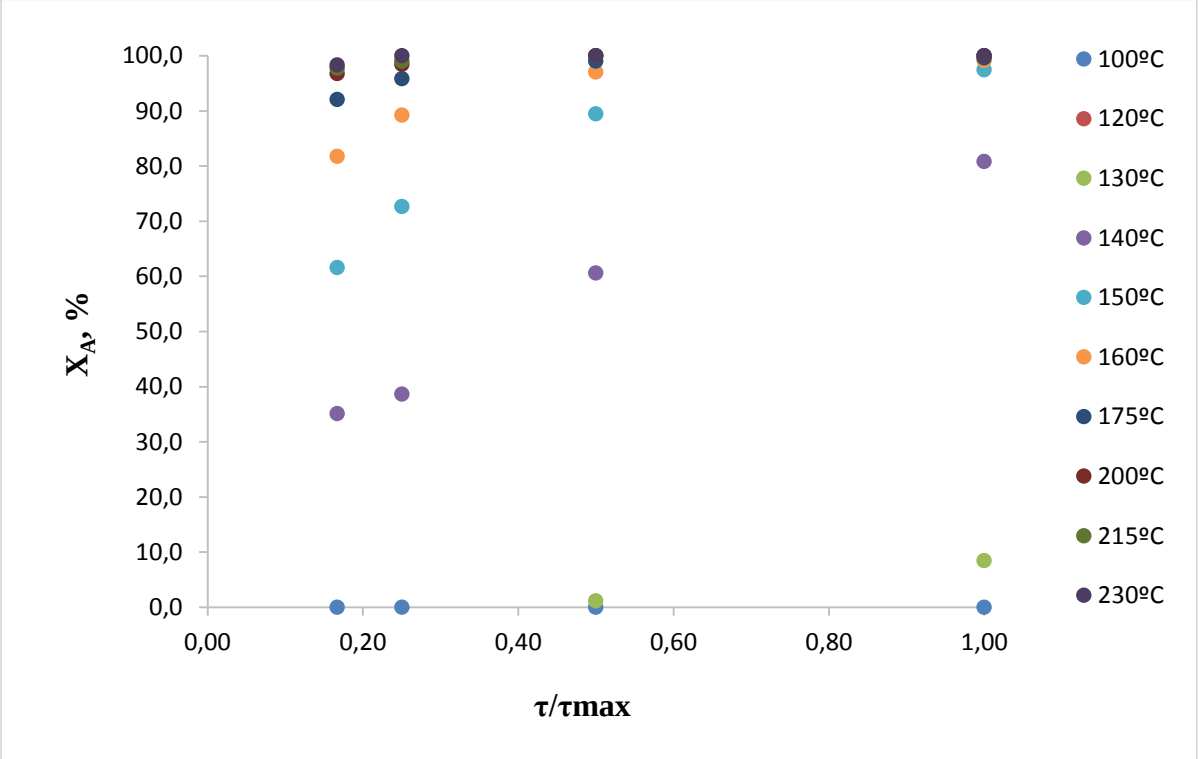
50%-tna konverzija, $X_{A,50}$ kao karakteristična vrijednost postiže se otprilike pri temperaturi od 140ºC. Prema očekivanjima zaključeno je kako se pri nižim temperaturama maksimalna konverzija postiže kod manjeg ukupnog protoka reakcijske smjese.



Slika 5.1. Utjecaj temperature na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem Mn-Fe katalizatora pri različitim vremenima zadržavanja reakcijske smjese uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (korišteni podaci iz tablice 4.3.)



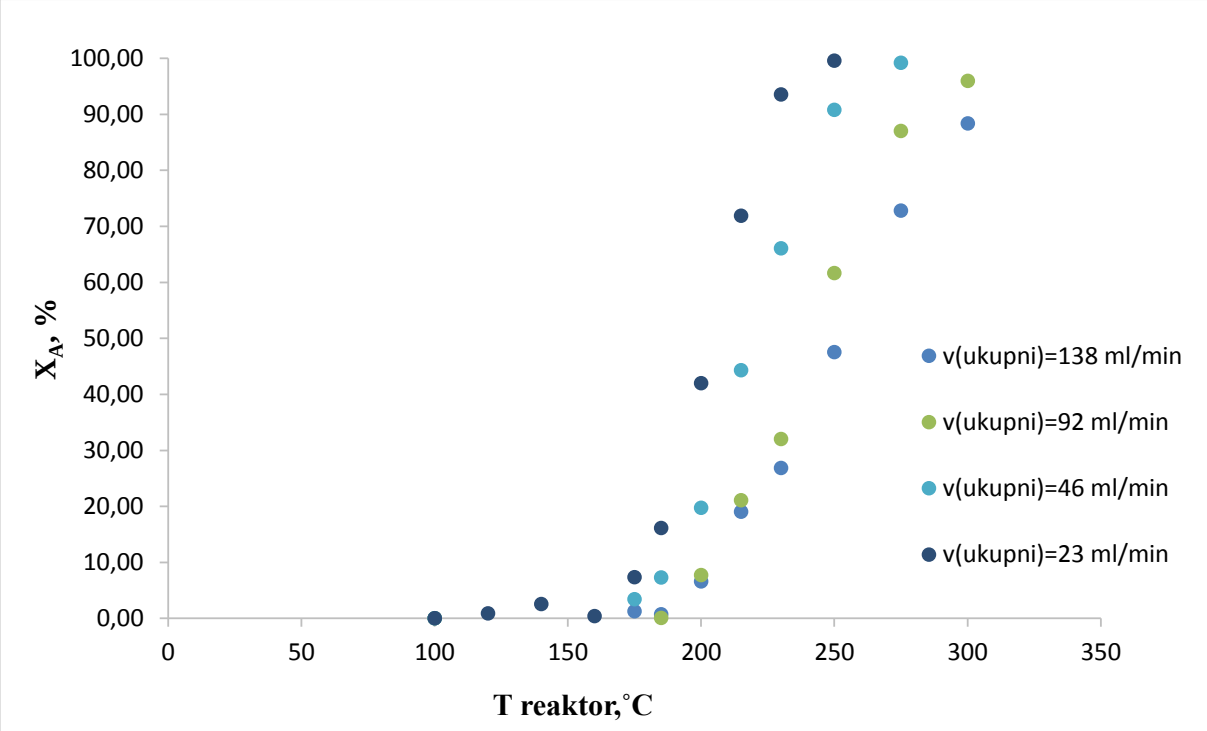
Slika 5.2. Utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem Mn-Fe katalizatora uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (korišteni podaci iz tablice 4.3.)



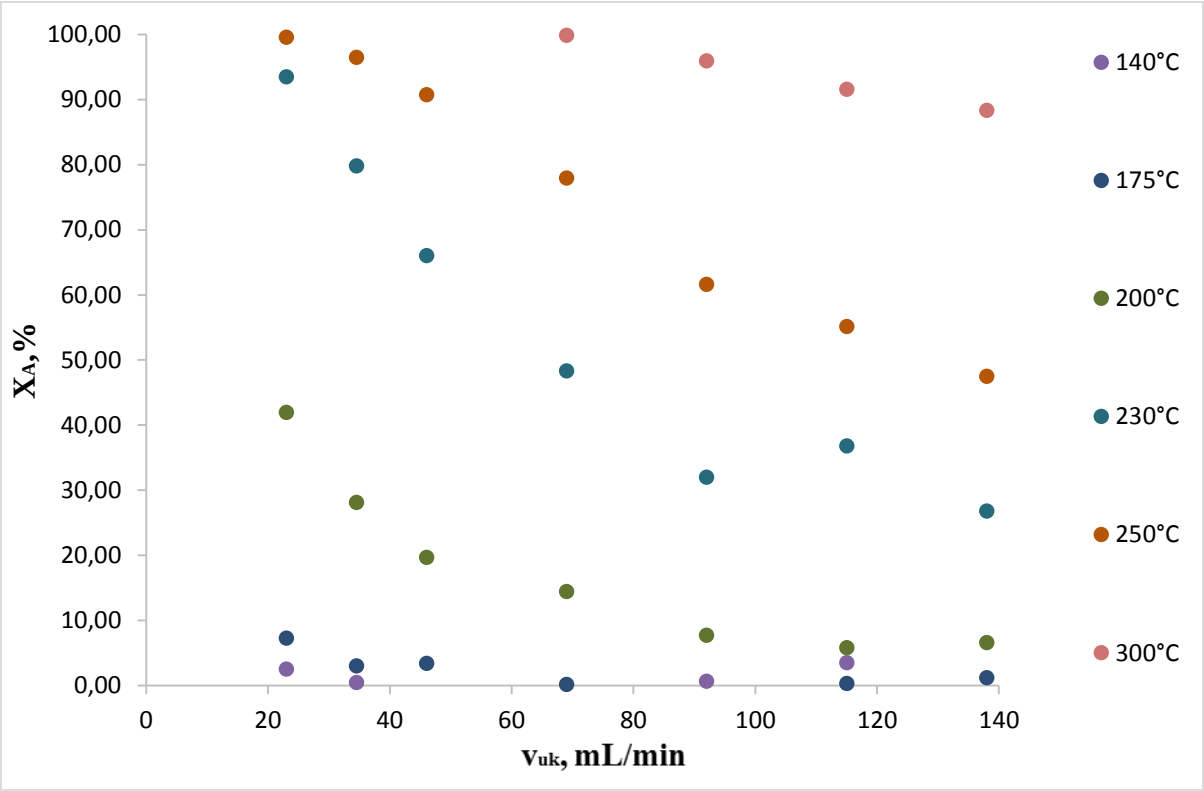
Slika 5.3. Utjecaj temperature i normaliziranog prostornog vremena na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem Mn-Fe katalizatora uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (korišteni podaci iz tablice 4.3.)

5.3.2. Monolitni reaktor

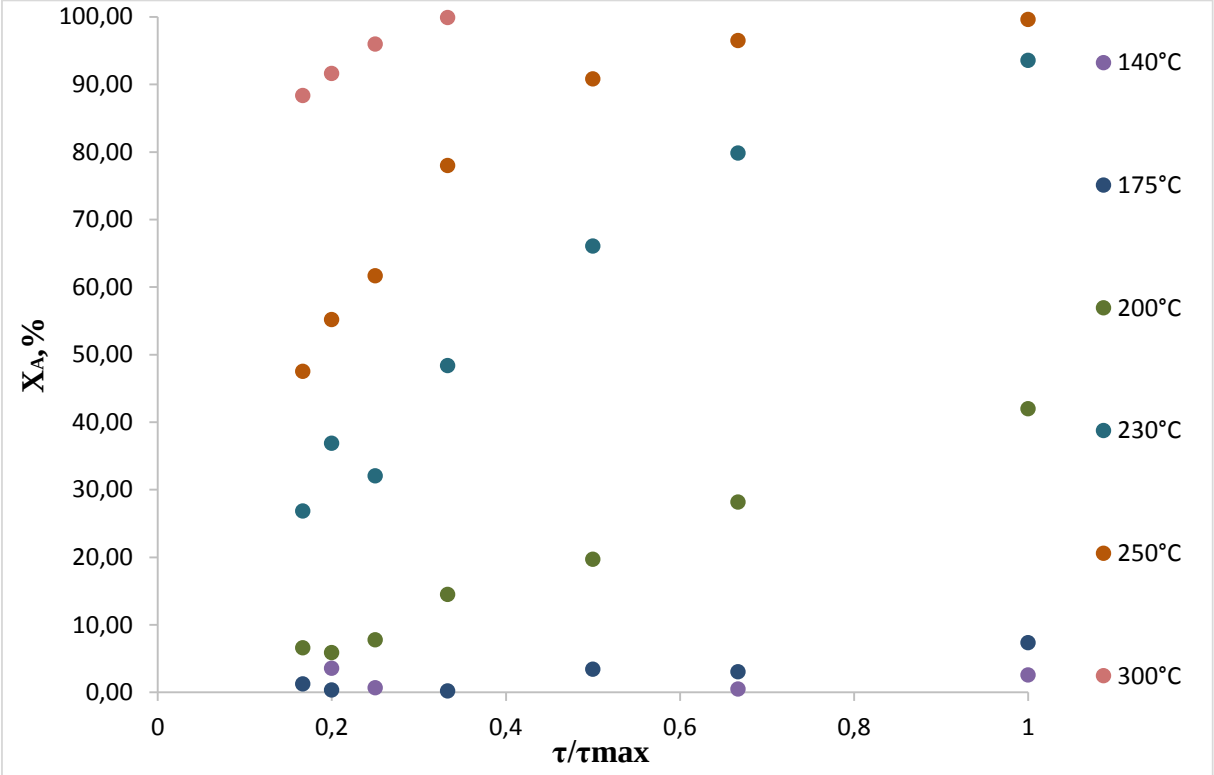
Utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena u monolitnom reaktoru uz konstantnu početnu koncentraciju toluena i stalan omjer volumnih protoka reaktanata i oksidansa (v(toluen/dušik):v(zrak)=20:3) grafički je prikazan na slikama 5.4.-5.6. Dobiveni su slični oblici krivulja kao i pri radu s praškastim katalizatorom. Vidljivo je da se s porastom temperature i smanjenjem ukupnog volumena reakcijske smjese, odnosno s povećanjem prostornog vremena povećava konverzija. Također je ustanovljeno da se točka infleksije na tzv. S-krivulji zavisnosti konverzije o temperaturi i maksimalne konverzije postižu pri nešto višim temperaturama u odnosu na praškasti katalizator. Moguće objašnjenje takvih rezultata je znatno manja masa katalitički aktivne komponente na monolitnom katalizatoru odnosno manja dostupnost aktivnih centara molekulama reaktanta.



Slika 5.4. Utjecaj temperature na konverziju toluena u monolitnom reaktoru pri različitim vremenima zadržavanja reakcijske smjese uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (korišteni podaci iz tablice 4.4.)



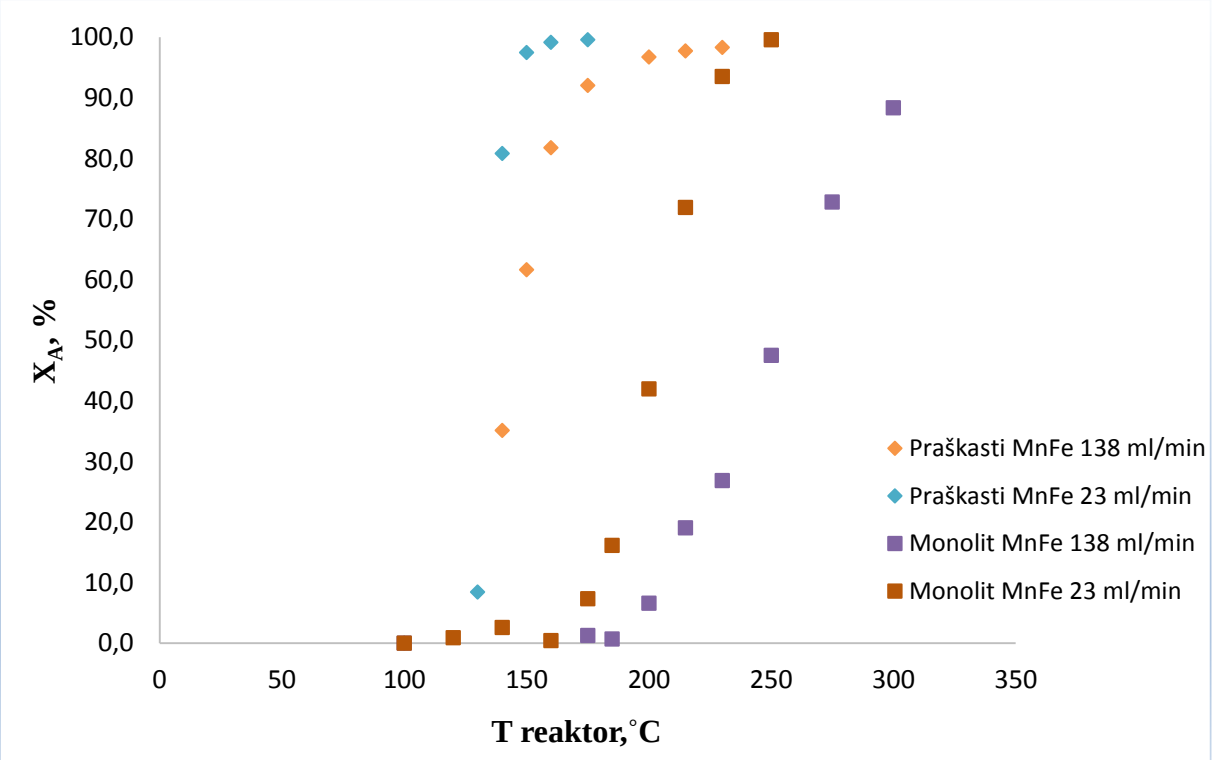
Slika 5.5. Utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena u monolitnom reaktoru uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (korišteni podaci iz tablice 4.4.)



Slika 5.6. Utjecaj temperature i normaliziranog prostornog vremena na konverziju toluena u monolitnom reaktoru uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (korišteni podaci iz tablice 4.4)

5.3.3. Usporedba reaktora s nepokretnim slojem katalizatora i monolitnog reaktora

Na slici 5.7. prikazana je usporedba rezultata dobivenih u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora i monolitnom reaktoru za reakciju oksidacije toluena provedenu pri različitim temperaturama te pri minimalnom i maksimalnom ukupnom protoku reakcijske smjese (v_{uk}=138 mL/min i v_{uk}=23 mL/min) uz konstantnu početnu koncentraciju toluena. Može se uočiti da se u monolitnom reaktoru područje radnih temperatura pri kojima se postiže maksimalna konverzija pomiče prema višim temperaturama, neovisno o vrijednostima prostornih vremena, u odnosu na praškasti katalizator.



Slika 5.7. Usporedba rezultata dobivenih u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora i monolitnom reaktoru pri različitim temperaturama uz konstantnu početnu koncentraciju toluena i vuk=138 mL/min (korišteni su podaci iz tablica 4.3. i 4.4.).

5.4. Razvoj matematičkog modela

U nastavku istraživanja provedena je usporedba rezultata dobivenih u reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora i metalnom monolitnom reaktoru s rezultatima dobivenim prema pretpostavljenim modelima. Pregledom literature ustanovljeno je da postoji veliki interes brojnih istraživača za izučavanje reakcije oksidacije toluena. Usprkos tome, u dostupnoj

literaturi može se naći tek nekoliko radova u kojima se sustavno analizira kinetika reakcije i predlaže odgovarajući model reaktora u kojem se provodi oksidacija.

5.4.1. Matematičko modeliranje reaktora s nepokretnim slojem katalizatora

U ovom radu naglasak je bio na provedbi katalitičke oksidacije toluena primjenom praškastog mješovitog oksida mangana i željeza u reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora. U cilju izbjegavanja otpora prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom korišten je praškasti katalizator vrlo malih dimenzija. S obzirom da su istraživanja provedena uz vrlo malu masu katalizatora može se pretpostaviti da je i katalitički sloj bio vrlo tanak. S obzirom na relativno veliku brzinu strujanja reakcijske smjese kroz katalitički sloj i mali promjer čestica katalizatora pri izvođenju model uzete su u obzir sljedeće pretpostavke:

- idealno strujanje,
- nepostojanje otpora međufaznom prijenosu tvari i
- reakcija oksidacije koja se može formalno aproksimirati reakcijom prvog reda.

5.4.1.1. Jednodimenzijski pseudohomogeni model cijevnog reaktora

Uz pretpostavku da ne postoji otpor prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom u pore katalizatora (zbog malih dimenzija čestica katalizatora) može se koristiti jednostavni jednodimenzijski (1-D) pseudohomogeni model cijevnog reaktora:

$$-u\frac{dc_A}{dz} = f(c_A) = r_A^s \rho_b \qquad (5.1.)$$

gdje su brzina reakcije po jedinici mase katalizatora, $r_A{}^s$ i brzina reakcije po jedinici volumena reaktora povezane sa nasipnom gustoćom katalizatora, ρ_b kako bi se osigurala konzistentnost u dimenzijama.

5.4.1.2. Model s unutarfaznom difuzijom

Na temelju eksperimenata provedenih u okviru ranijih istraživanja zaključeno je da reakcija uz praškasti katalizator može biti usporena značajnom unutarfaznom difuzijom, čak i uz primjenu relativno malih dimenzija katalizatora. Za provjeru ove tvrdnje može se primijeniti odgovarajući model reaktora uz pretpostavku postojanja značajnog otpora prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom, ali bez značajnog utjecaja otpora međufaznom prijenosu tvari. Takav

zaključak može biti opravdan činjenicom da su brzine strujanja kroz sloj čestica vrlo velike. U tom slučaju odgovarajući model dan je sljedećim izrazom:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{1}{V_r}\int_0^R r_A(r)\rho 4\pi r^2 dr \qquad (5.2.)$$

U izrazu (5.2.) ukazuje se na činjenicu da je množina tvari u fluidu, koja se izmijeni u diferencijalnom vremenu (ili diferencijalnoj dužini) jednaka množini tvari koja nestane kemijskom reakcijom u česticama katalizatora unutar promatranog volumena. Da bi se mogla izračunati desna strana izraza (5.2.) potrebno je odrediti brzine reakcije unutar čestice katalizatora, koje su funkcija polumjera (jer te brzine nisu iste zbog usporenja unutarfaznom difuzijom). Zbog toga je potrebno napisati odgovarajuću bilancu tvari za čestice katalizatora, odnosno:

$$D_e\left[\frac{d^2c_{As}}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dc_{As}}{dr}\right] - r_A\rho = 0 \qquad (5.3.)$$

Rubni uvjeti potrebni za rješavanje diferencijalne jednadžbe (5.3.) su sljedeći:

$$za\ r=R,\ \tau=0,\ c_A(\tau)=c_{As}(\tau,R) \qquad (5.4.)$$

$$za\ r=0,\ \left(\frac{dc_{As}}{dr}\right)=0. \qquad (5.5.)$$

Ovaj pristup pretpostavlja pseudostacionarno stanje za odsječak po vremenu zadržavanja. Jednostavniji pristup sastoji se u tome da se bilanca postavlja za diferencijalni volumen reaktora (ili diferencijalno prostorno vrijeme) u cjelini. Tada vrijedi:

$$\frac{\partial c_A}{\partial \tau} - D_e\left[\frac{\partial^2 c_{As}}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c_{As}}{\partial r}\right] - r_A\rho = 0 \qquad (5.6.)$$

Uz rubne uvjete iste kao ranije i početni uvjet:

$$\tau=0,\ c_A(0)=c_{A0} \qquad (5.7.)$$

5.4.2. Modeliranje metalnog monolitnog reaktora

Modeliranje monolitnih reaktora veliki je izazov zbog činjenice da se kemijska reakcija(e) i fizički procesi prijenosa tvari i topline mogu pojaviti u različitim vremenskim i prostornim skalama unutar monolitnog reaktora.

5.4.2. 1. Model s međufaznom difuzijom

Razvijen je jednodimenzijski (1-D) heterogeni model i izvedeno je odgovarajuće rješenje algoritma za rješavanje jednadžbi modela te procjenu parametara modela. U razvoju modela monolitnog reaktora uzeto je u obzir nekoliko pretpostavki:

- stacionarno stanje,
- izotermni uvjeti,
- zanemariv pad tlaka po dužini monolita i
- idealno strujanje fluidne faze.

Deaktivacija katalizatora nije uzeta u obzir (jer nije uočena), kao ni unutarfazna difuzija. Unutarfazna difuzija je zanemarena zbog vrlo tankog sloja miješanog oksidnog katalizatora nanesenog na površinu metalnog monolitnog nosača. Razlika između koncentracije toluena u fluidnoj fazi i na površini katalizatora ugrađena je u 1-D heterogeni model, u kojem su odvojene molarne jednadžbe bilance pisane za fluidnu i čvrstu fazu. Na temelju navedenih pretpostavki matematički model predstavljen je sljedećim bilancama tvari:

- bilanca tvari za toluen u plinovitoj fazi:

$$-u\frac{dc_A}{dz} = k_g a_V (c_A - c_A^S) \tag{5.8.}$$

- bilanca tvari za krutu fazu (površina katalizatora)

$$r_s \rho_b = k_g a_V (c_A^S - c_A) \tag{5.9.}$$

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

$$z=0\,, \quad c_A = c_{A0}\,, \qquad c_A{}^S = c_{A0} \tag{5.10.}$$

Kao što se može vidjeti, bilanca za fluidnu fazu povezana je s bilancom za krutu fazu preko međufaznog prijenosa tvari. Odgovarajući koeficijent prijenosa tvari izračunat je na temelju izraza:

$$k_g = \frac{S_h D_f}{d} \tag{5.11.}$$

Sherwoodov broj, Sh izračunat je pomoću korelacije koju je predložio Hawthorn, a koeficijent molekularne difuzije, D_f preuzet je iz literature.

5.5. Kinetički model

Reakcija katalitičke oksidacije toluena praćena je na temelju promjene koncentracije toluena na ulazu i izlazu iz reaktora. Jednostavan kinetički model za reakciju prvog reda koji se koristi za opisivanje brzine reakcije dan je sljedećim izrazom:

$$r_s \rho_b = f(c_A^S) = f(c_A^S) \tag{5.12.}$$

Navedeni kinetički model uvršten je u prethodno opisane modele reaktora.

5.6. Numeričko rješavanje jednadžbi modela i ocjena prihvatljivosti predloženih modela

5.6.1. Pseudohomogeni model i model s međufaznom difuzijom

Provjera odnosno ocjena prihvatljivosti pseudohomogenog i modela s međufaznom difuzijom provedena je usporedbom eksperimentalnih podataka s teorijskim predviđanjima dobivenih primjenom navedenih modela. Numeričko rješenje predloženih modela temelji se na postupku čije rješavanje odnosno izračun započinje uvođenjem novih varijabli:

$$y_A = \frac{c_A}{c_{A0}},\ \tau = \frac{\tau^*}{\tau^*_{max}} \tag{5.13.}$$

Prevođenjem prethodno u tekstu navedenih jednadžbi (5.1.), (5.8.), (5.9.), (5.10.) i (5.12.) u bezdimenzijski oblik dobiveni su izrazi :

- za reaktor s nepokretnim slojem katalizatora:

$$-\frac{dy_A}{d\tau} = \tau^*_{max} \rho_b k y_A \tag{5.14.}$$

- za monolitni reaktor:
  - bilanca tvari za toluen u fluidnoj fazi:

$$-\frac{dy_A}{d\tau} = k_g a_V \tau^*_{max} (y_A - y_A^S) \tag{5.15.}$$

  - bilanca tvari za toluen na površini katalizatora:

$$r_s \rho_b = k_g a_V (y_A - y_A^S) \tag{5.16.}$$

Rubni uvjeti koji vrijede na ulazu u reaktor su sljedeći:

$$\tau = 0;\ y_{A0} = 1;\ y_A^S = 1 \tag{5.17.}$$

Odgovarajući kinetički model je sljedeći:

$$r_s \rho_b = k y_A^s \tag{5.18.}$$

Procjena konstante brzine reakcije (parametar *k*) u oba modela provedena je pomoću modificirane diferencijalne metode analize rezultata te Nelder-Meadove metode nelinearnog optimiranja na temelju srednjeg kvadratnog korijena odstupanja između eksperimentalno izmjerenih koncentracija toluena i vrijednosti predviđenih modelom. Jednadžbe (5.15.), (5.16.) i (5.18.) rješavaju se istovremeno u svakom optimizacijsko-interacijskom ciklusu primjenom trenutne vrijednosti konstante brzine reakcije, *k*, za dobivanje teorijskih vrijednosti molarnog udjela toluena koji se uspoređuje s vrijednostima dobivenim eksperimentalno. Jednadžba (5.15.) riješena je primjenom Runge-Kutta IV metode, a nepoznati molarni udio toluena na površini katalizatora, y_A^s, računa se za svaku iteraciju Runge-Kutta pomoću analitičkog rješenja jednadžbe (5.16.):

$$y_{A(i)}^s = \frac{k_g \, a_V y_{A(i-1)}}{k + k_g a_V} \tag{5.19.}$$

Za izračunavanje koeficijenta prijenosa tvari, k_g, primijenjena je Hawthornova korelacija. U svakoj iteraciji izračunata je nova vrijednost k_g , budući da se ona mijenja s prostornim vremenom u reaktoru , tj. s promjenom brzine protoka reakcijske smjese, a vrijednosti k_g su interpolirane iz kalibracijske krivulje, tj. k_g je izračunat za svaki eksperimentalni protok, jednadžba (5.20.):

$$k_g = 8{,}2609(\tau + \Delta\tau)^{-0{,}559} \tag{5.20.}$$

5.6.2. Model s unutarfaznom difuzijom

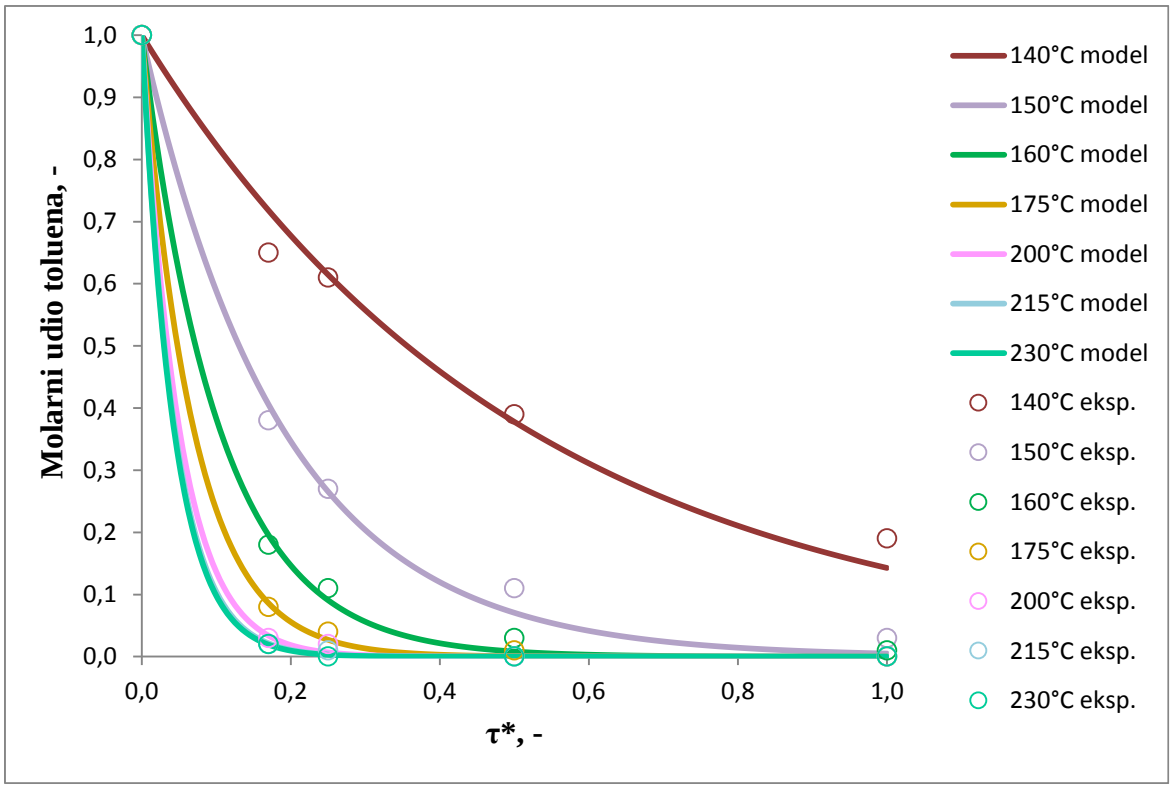
Jednadžba (5.3.) se rješava numerički primjenom metode pogađanja (*eng. Shooting method*) čime se dobiva profil brzina po polumjeru. Prvo se računa integral na desnoj strani jednadžbe (5.2.), a nakon toga i sama jednadžba (5.2.) numerički ili analitički pa se dobiva sprofil koncentracija u fluidu po vremenu zadržavanja, odnosno po dužini reaktora. Jednadžba bilance može se riješiti jednostavnijim pristupom numerički metodom linija uz navedene početne i rubne uvjete. U svakoj se iteraciji po vremenu zadržavanja računaju brzine i

koncentracije po polumjeru čestice, a također i koncentracija na površini čestice. Ujedno to je i nova vrijednost koncentracije u fluidu s kojom se ulazi u sljedećuiteraciju, što je posljedica rubnog uvjeta, jednadžbe (5.4.).

5.7. Usporedba eksperimentalnih rezultata i rezultata dobivenih na temelju predloženih modela

Na slikama 5.8. i 5.9. prikazana je usporedba eksperimentalnih vrijednosti, dobivenih u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem praškastog katalizatora, s vrijednostima dobivenim prema pseudohomogenom modelu i modelu s unutarfaznom difuzijom pri različitim temperaturama (140-230ºC), a na slici 5.10 prikazana je usporedba eksperimentalnih vrijednosti, dobivenih u monolitnom reaktoru, s vrijednostima dobivenim prema modelu s međufaznom difuzijom pri različitim temperaturama (175-300ºC). U tablicama 5.1.-5.3. navedeni su procijenjeni kinetički parametri te vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja koji se koristi kao uobičajeni kriterij slaganja eksperimentalnih podataka s vrijednostima dobivenim prema modelu.

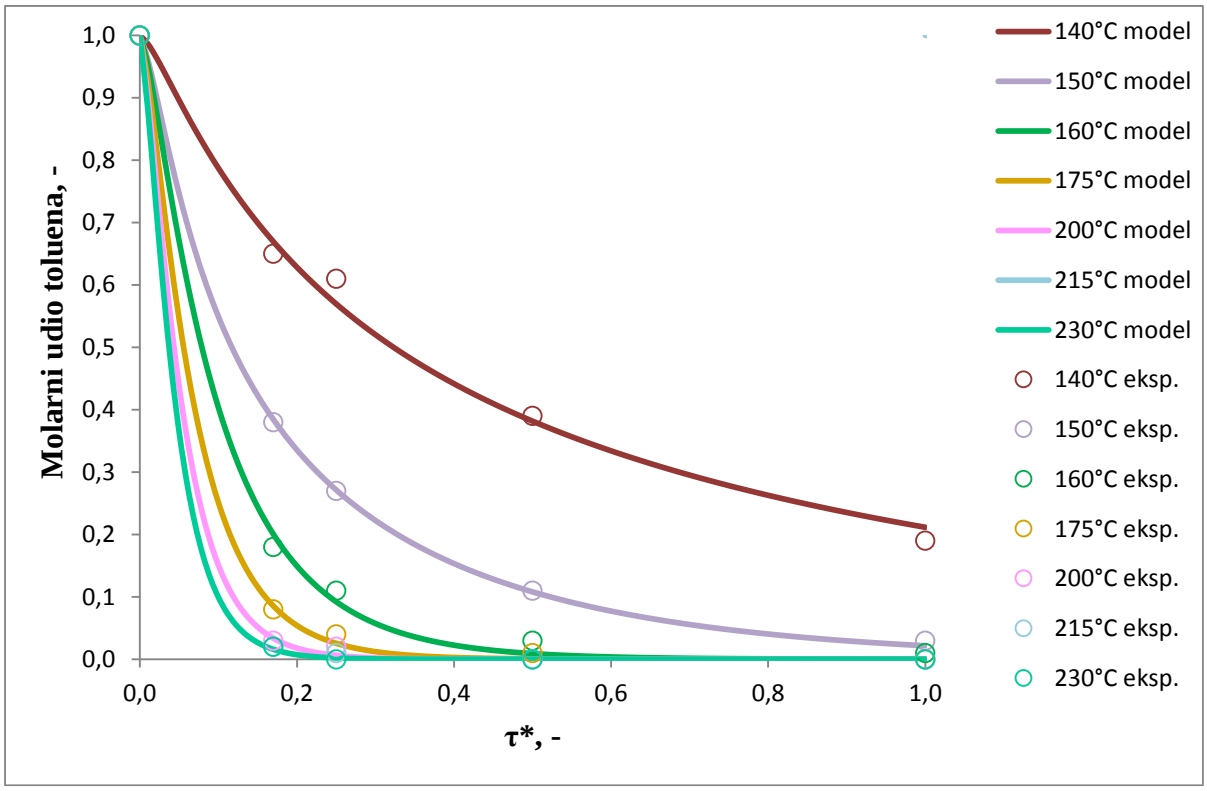
Iz tablica je vidljivo da konstanta brzine reakcije *k* raste s porastom temperature, što je u skladu sa očekivanjima, tj. ukazuje na uobičajenu ovisnost brzine reakcije o temperaturi. Također su uočene razlike u konstantama brzine reakcije za praškasti i monolitni katalizator, što se može pripisati manjoj promjeni strukture što može utjecati na aktivnost katalizatora. Na slikama 5.8.-5.10. može se vidjeti da molarni udio toluena na izlazu iz reaktora opada s povećanjem bezdimenzijskog/normaliziranog vremena zadržavanja. Najveći pad molarnog udjela (ili najveća aktivnost) javlja se kod najveće temperature, odnosno najmanji kod najniže temperature. Na temelju rezultata prikazanih na slikama i vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja navedenih u tablicama može se zaključiti da je postignuto vrlo dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenim modelima, što ukazuje na prihvatljivost predloženih modela za opisivanje promatranog sustava.



Slika 5.8. Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke), dobivenih u cijevnom reaktoru sa nepokretnim slojem praškastog katalizatora, s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom pseudohomogenom modelu (linije) za različite temperature

Tablica 5.1. Procijenjeni parametri modela (k) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja (SD) za pseudohomogeni model

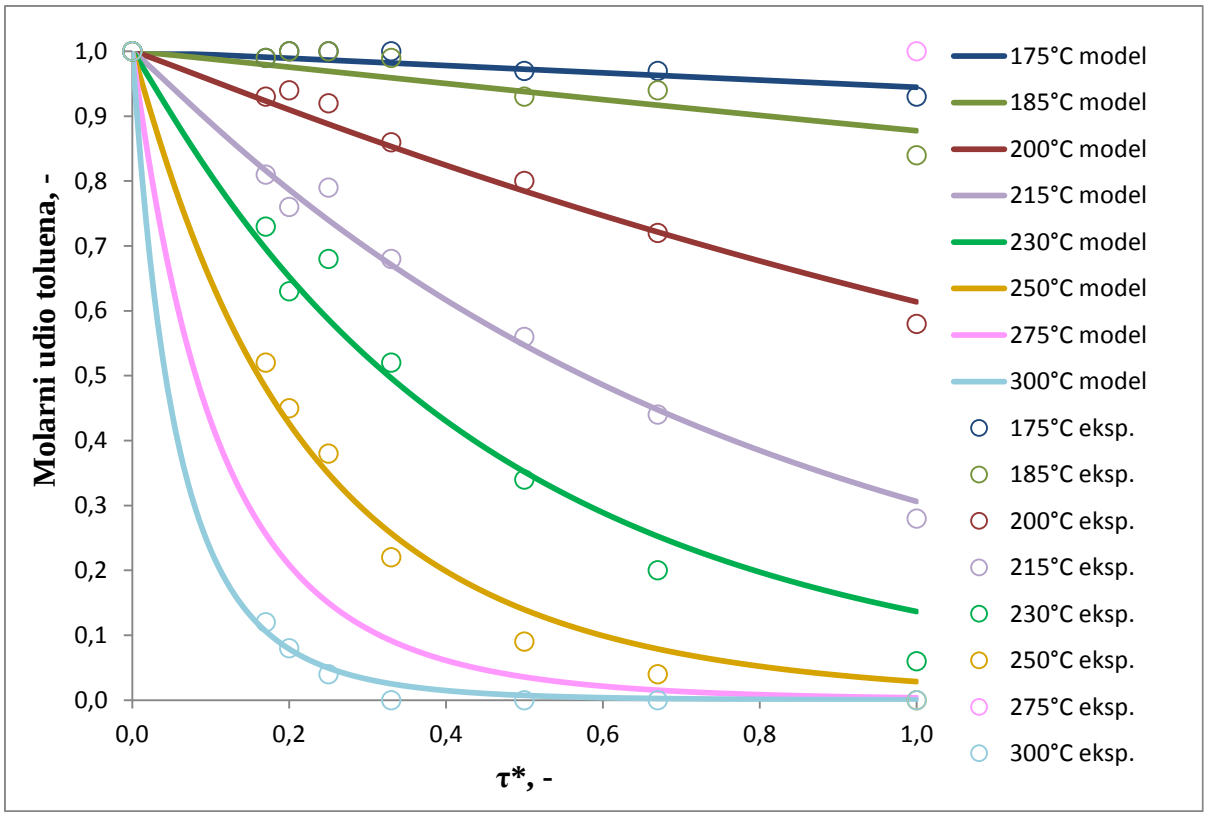
Temperatura, °C	***k*, min^{-1}**	***SD*·10³**
130	35,41	6,796
140	1066,68	1,680
150	2904,76	1,070
160	5256,96	0,688
175	7901,82	0,339
200	10909,25	0,273
215	12368,80	0,328
230	12725,25	0,062
		$\overline{SD}$ =5,69*10 $^{-3}$



Slika 5.9. Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke), dobivenih u cijevnom reaktoru sa nepokretnim slojem praškastog katalizatora, s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu s unutarfaznom difuzijom (linije) za različite temperature

Tablica 5.2. Procijenjeni parametri modela (k) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja (SD) za model s unutarfaznom difuzijom

Temperatura, °C	***k*, min^{-1}**	***SD*·10³**
120	-0,04	0,004
130	0,07	0,692
140	0,93	1,082
150	3,84	0,096
160	11,20	0,650
175	18,67	0,395
200	27,45	0,183
215	30,65	0,127
230	35,26	0,042
		$\overline{SD}$ =3,64*10^{-3}



Slika 5.10. Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke), dobivenih u monolitnom reaktoru, s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu s međufaznom difuzijom (linije) za različite temperature

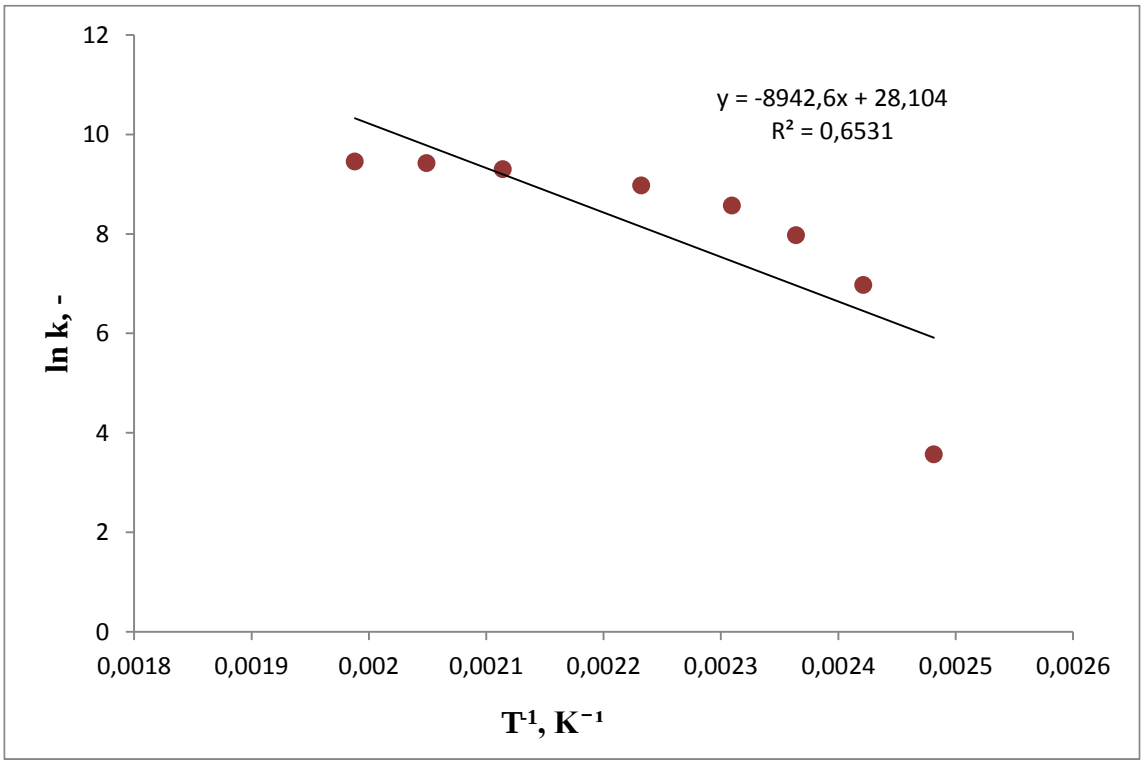
Tablica 5.3. Procijenjeni parametri modela (*k*) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja (*SD*) za model s međufaznom difuzijom

Temperatura, °C	***k*, min^{-1}**	***SD*·10³**
175	1,11	0,371
185	2,55	0,846
200	9,96	0,727
215	26,26	0,814
230	49,04	1,751
250	109,98	1,193
275	251,61	0,737
300	589,05	0,389
		$\overline{SD}$ =8,54*10^{-3}

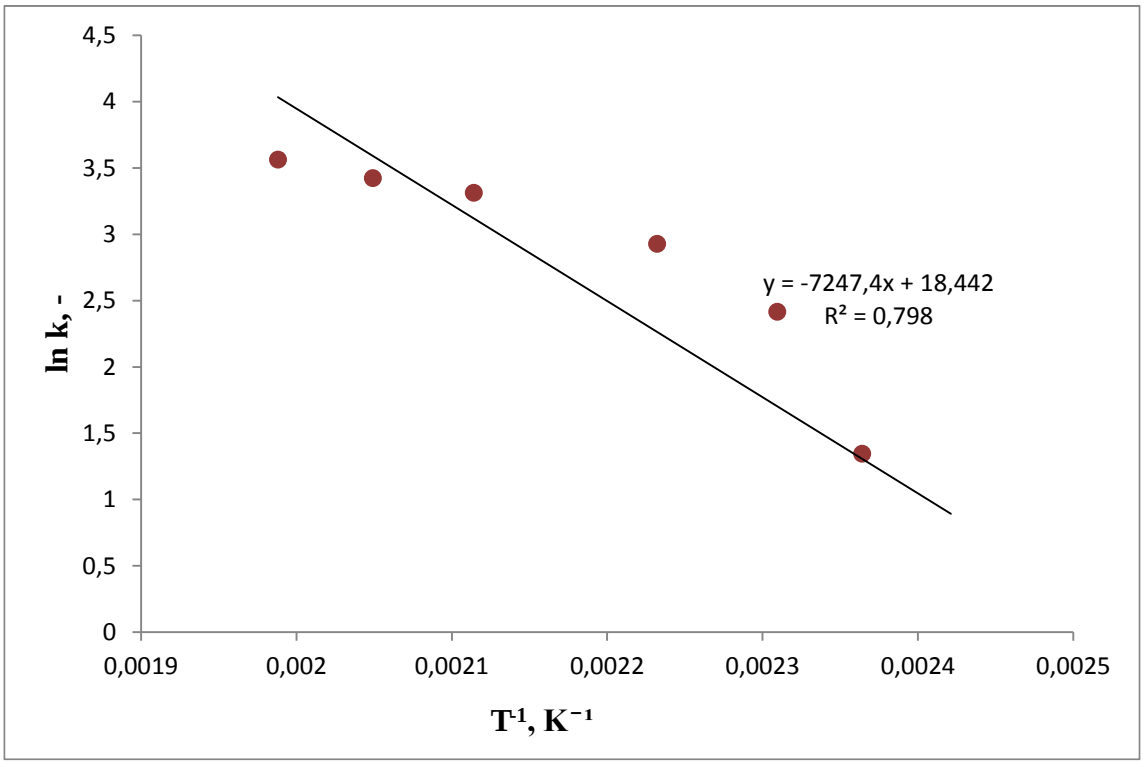
Energije aktivacije i Arrheniusove značajke određene su iz grafičkog prikaza ovisnosti ln *k* o 1/T, tj. iz grafičkog testa Arrheniusovog izraza, kao što je prikazano na slikama 5.11.- 5.13., a dobivene vrijednosti su prikazane u tablici 5.4.

Tablica 5.4. Usporedba vrijednosti energija aktivacije, E_A , i Arrheniusovih značajki, A_r , za pseudohomogeni model, model s unutarfaznom difuzijom i model s međufaznom difuzijom

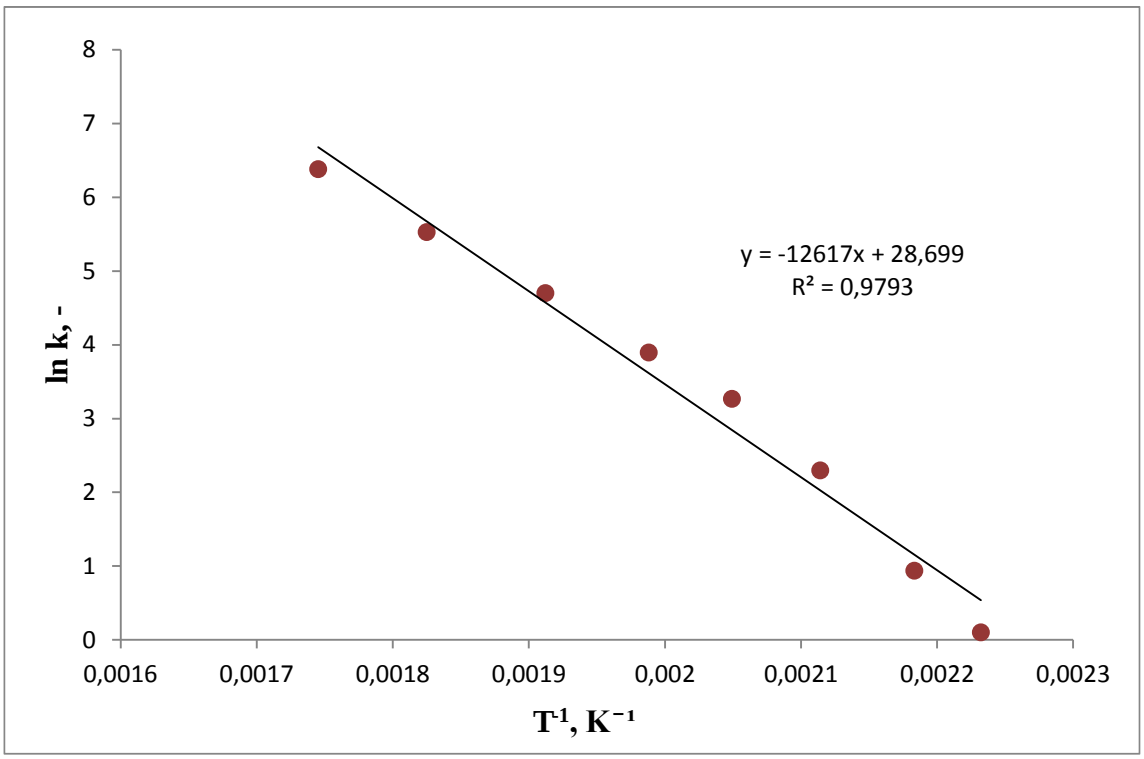
Pseudohomogeni model		**Model s unutarfaznom difuzijom**		**Model s međufaznom difuzijom**	
E_A , kJ mol^{-1}	A_r , min^{-1}	E_A , kJ mol^{-1}	A_r , min^{-1}	E_A , kJ mol^{-1}	A_r , min^{-1}
74,348	1,60476*10^{12}	42,602	1,18115*10^{6}	104,897	2,90949*10^{12}



Slika 5.11. Grafički test Arrheniusovog izraza za pseudohomogeni model



Slika 5.12. Grafički test Arrheniusovog izraza za model s unutarfaznom difuzijom



Slika 5.13. Grafički test Arrheniusovog izraza za model s međufaznom difuzijom

6. ZAKLJUČAK

Svrha provedenih eksperimentalnih istraživanja u ovom radu bila je ispitivanje kinetike katalitičke oksidacije toluena u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem praškastog katalizatora kao i u monolitnom reaktoru. U oba slučaja kao katalitički aktivna komponenta korišten je miješani metalni oksid mangana i željeza, a izbor katalizatora bio je motiviran ranijim istraživanjima katalitičke oksidacije različitih hlapljivih organskih spojeva koja su pokazala kako su manganovi oksidi pouzdani i učinkoviti katalitički materijali.

Na temelju dobivenih rezultata i provedene rasprave zaključeno je sljedeće:

- Praškasti i monolitni katalizatori na bazi miješanih metalnih oksida mangana i željeza pripremljeni su modifikacijom postupaka opisanih u literaturi, a metoda koprecipitacije (usporednog taloženja) pokazala se kao pouzdana metoda za pripravu praškastog katalizatora.
- Utvrđeno je da katalizator pokazuje veliku i stabilnu aktivnost tijekom provedenih istraživanja odnosno da tijekom rada ne dolazi do pada aktivnosti katalizatora.
- Karakterizacija katalizatora provedena je u okviru ranijih istraživanja, a obuhvaćala različite metode. Plinskom adsorpcijsko-desorpcijskom analizom određeno je kako je katalizator mezoporozan. Pomoću pretražne elektronske mikroskopije (SEM) određeno je da se katalizator sastoji od kuglastih nakupina veličine između 2 μm i 5 μm. EDX analizom određen je kemijski sastav te je nađeno da je u katalizatoru najveći maseni udio željeza.
- Ispitivanjem utjecaja temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora odnosno u monolitnom reaktoru zaključeno je:
  - Dobiven je karakteristični S-oblik krivulje ovisnosti konverzije o temperaturi.
  - U reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora maksimalna se konverzija postiže pri nižim temperaturama kod manjeg ukupnog protoka reakcijske smjese, a smanjenjem prostornog vremena maksimalna konverzija pomiče se prema višim temperaturama
  - U monolitnom reaktoru s porastom temperature i smanjenjem ukupnog volumena reakcijske smjese, odnosno s povećanjem prostornog vremena povećava se konverzija.

- U monolitnom reaktoru u odnosu na praškasti katalizator područje radnih temperatura pri kojima se postiže maksimalna konverzija pomiče se prema višim temperaturama, neovisno o vrijednostima prostornih vremena, zbog manje dostupnosti aktivnih centara molekulama reaktanta

- Provedena je usporedba eksperimentalnih vrijednosti, dobivenih u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem praškastog katalizatora, s vrijednostima dobivenim prema pseudohomogenom modelu i modelu s unutarfaznom difuzijom pri različitim temperaturama odnosno usporedba eksperimentalnih vrijednosti, dobivenih u monolitnom reaktoru, s vrijednostima dobivenim prema modelu s međufaznom difuzijom, na temelju koje je zaključeno:
  - Konstanta brzine reakcije *k* raste s porastom temperature što ukazuje na uobičajenu ovisnost brzine reakcije o temperaturi, a razlike u konstantama brzine reakcije za praškasti i monolitni katalizator mogu se pripisati manjoj promjeni strukture što može utjecati na aktivnost katalizatora.
  - Molarni udio toluena na izlazu iz reaktora opada s povećanjem bezdimenzijskog/normaliziranog vremena zadržavanja.
  - Postignuto je vrlo dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenim modelima, što ukazuje na prihvatljivost predloženih modela za opisivanje promatranog sustava.

7. SIMBOLI I KRATICE

Popis simbola:

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

β - molovi O2 potrošeni po molu reagirajućeg ugljikovodika

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^* - konstanta brzine površinske reoksidacije

m , n - red reakcije

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

P_{CH} – parcijalni tlak ugljikovodika

P_{O2}^n – parcijalni tlak kisika

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, $m^2\ g^{-1}$

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

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

θ - udjel aktivnih centara u reducirajućem stanju

Popis kratica:

BET – Brunauer-Emmet-Tellerov model

BTX – Benzen, toluen i ksilen

CFC - Klorofluorougljici

DSC - diferencijalna pretražna kalorimetrija

EDTA – Etilendiamintetraoctena kiselina

EDX – Energetska disperzija rentgenskih zraka

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

ER - Eley-Ridealovi modeli

FID – Plameno ionizacijski detektor

FTIR – Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala

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

IUPAC- Nomenklatura ugljikovodika (eng. *International Union of Pure and Applied Chemistry*)

LH - Langmuir-Hinshelwoodovi modeli

MFC – Uređaj za mjerenje masenog protoka

MVK - Mars-VanKrevelenovi modeli

NIOSH - Nacionalni institut za zaštitu na radu (eng. *National Institute for Occupational Safety and Health)*

NMVOC- Ne-metanski hapljivi organski spojevi

OSHA- Američka agencija za zaštitu na radu (*eng. Occupational Safety and Health Administration*

SEM – Pretražna elektronska mikroskopija

TC – Sustav za mjerenje i vođenje temperature

TWC - Katalizatori s trostrukim djelovanjem (*eng. Three-Way Catalysts*)

VOC – Hlapljivi organski spojevi (*eng. Volatile Organic Compounds*)

8. LITERATURA

1. Komar, I., Lalić, B., Sprječavanje Onečišćenja Zraka Emisijom Lakohlaljivih Organskih Spojeva s Tankera za Prijevoz Sirove Nafte, Naše More **57** (2010) 138-145.
2. Matos, J., Garcia, A., Chovelon, J., Ferronato, C., Combination of Adsorption on Activated Carbon and Oxidative Photocatalysis on TiO_2 for Gaseous Toluene Remediation , The Open Materials Science Journal **4** (2010) 23-25.
3. Rezaei, E., Soltan, J., EXAFS and Kinetic Study of MnO_x/γ-Alumina in Gas Phase Catalytic, Elsevier, Applied Catalysis B: Environmental **148–149** (2014) 70–79.
4. Miki, T., Tai, Y., Catalytic Oxidation of Toluene over Fe_2O_3/Al_2O_3 Catalyst, Materials Science Forum **695** (2011) 101-104.
5. https://hr.wikipedia.org/wiki/Zemljina_atmosfera (pristup 20. lipnja 2016.)
6. Khan, F.I., Ghoshal, A. K., Removal of Volatile Organic Compounds from Polluted Air, Journal of Loss Prevention in the Process Industries **13** (2000) 527–545.
7. Rusu, A. O., Dumitriu, E., Destruction of Volatile Organic Compounds by Catalytic Oxidation, Environmental Engineering and Management Journal, **2** (2003), 273-302.
8. Berenjian, A., Chan, N., Malmiri, H. J., Volatile Organic Compounds Removal Methods, Am. Journ. of Biochem. and Biotech. **8** (2012) 220-229.
9. Moretti, E. C., Reduce VOC and HAP Emissions, CEP magazine (2012) 30-40., http://www.cepmagazine.org (pristup 20. lipnja 2016.)
10. Ihm, S., Design of Environmental Catalysts for VOC Removal, Environ. Eng. Res. **5** (2000) 213-222.
11. Babić, K, Diplomski rad, „Razvoj metalnog monolitnog katalizatora/reaktora za oksidaciju toluena“, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb (2014)
12. Kapteijn, F., Van Langeveld, A. D., Moulijn, J.A., Andeini, A., Vuurman, M.A., Turek, A.M., Jehng, J., Wachs, I.E., Alumina-Supported Manganese Oxide Catalysts, 1. Characterization: Effect of Precursor and Loading, Journal of Catalysis **150** (1994), 90-104.
13. Huang, H., Xu, Y., Fenga, Q., Leung, D. Y. C., Low Temperature Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compound, Catalysis science and technology **5** (2015) 2649–2669.

14. Garcia, T., Solsona, B., Taylor, S. H., The Catalytic Oxidation of Hyrdocarbon Volatile Organic Compounds, u: Duprez, D., Cavani, F., Handbook of advanced methods and processes in oxidation catalysis: From laboratory to industry, London, Imperial College Press, World Scientific (2014) 51- 89.
15. Avila, P., Montes, M., Mir´o, E. E., Monolithic Reactors for Environmental Applications, A Review on Preparation Technologies, Chemical Engineering Journal **109** (2005) 11–36.
16. Tomašić,V., Monolitni Katalizatori i Reaktori, Kem. Ind. **53** (12) (2004), 567-578.
17. Poplašen, D., Aromatski Ugljikovodici-Izloženost i Utjecaj na Zdravlje, Sigurnost **57** (2015) 65 – 67-
18. http://www.wikiwand.com/hr/Toluen (pristup 1. srpnja 2016.)
19. Nađ, A., Rastvarači u Grafičkoj Industriji; Toluen, Grid (2011), https://www.scribd.com/doc/120544327/Toluen (pristup 1. srpnja 2016.)
20. Perić, Z.,"Štetni Učinci Toluena", Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb (2014)
21. Boikov, E. V., Vishnetskaya, M. V., Emel'yanov, A. N., Tomskii, I. S., Scherbakov, N. V., The Selective Oxidation of Toluene, Russian journal of physical chemistry A **82** (2007) 2233-2237.
22. Barbero, B. P., Sanz, O., Morales, M. R., Cadus, L. E., Montes, M., Washcoating of Metallic Monoliths with a MnCu Catalyst for Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds, Chemical Engineering Journal **139** (2008) 430-435.
23. Morales, M. R., Cadus, L. E., Combustion of Volatile Organic Compounds on Manganese Iron or Nickel Mixed Oxide Catalysts, Applied Catalysis B: Environmental **74** (2007) 1-10.
24. Morales, M. R., Cadus, L. E., Total Oxidation of Ethanol and Propane over Mn-Cu Mixed Oxide Catalysts, Applied Catalysis B: Environmental **67** (2006) 229-236.
25. Burgos, N., Gil, A., Gandia, L.M., Montes, M., New Alumina/Aluminium Monoliths for the Catalytic Elimination of VOCs, u: Corma, A., S. Mendioroz, S., Fierro, J. L. G., (Ed.) Studies in Surface Science and Catalysis, Elservier (2000) 593-598.

9. ŽIVOTOPIS

Josipa Smolković rođena je 06.09.1992. u Zagrebu. Osnovnu školu Ivan Goran Kovačić pohađa u Gori (Petrinja), završila je istu 2007. godine i upisala opću gimnaziju u Srednjoj školi u Petrinji. Fakultet kemijskog inženjerstva u Zagrebu upisuje 2011. godine, studij Kemijsko inženjerstvo. Stručnu praksu odradila je u farmaceutskoj industriji Pliva Hrvatska d.o.o., TAPI Istraživanje i Razvoj, Unapređenje tehnoloških procesa i podrška proizvodnji (UTPPP). Završni rad na preddiplomskom studiju izradila je na Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu, akademske godine 2013./2014. na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Završni rad na preddiplomskom studiju predstavljen je na Konferenciji kemijskog i procesnog inženjerstva u Milanu 2015. godine (ICheaP12, International Conference on Chemical and Process Engineering). Od stranih jezika koristi engleskim i njemačkim u govoru i pismu. U radu na računalu koristi Microsoft Word, Excel, PowerPoint, te programske pakete Matlab i ChemCad.