Katalitičko spaljivanje toluena na Mn-Ni/monolitnim katalizatorima

Šantolić, Mario

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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:149:586060

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

MARIO ŠANTOLIĆ

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mario Šantolić

KATALITIČKO SPALJIVANJE TOLUENA NA Mn-Ni/MONOLITNIM KATALIZATORIMA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Članovi ispitne komisije: Prof. dr. sc. Vesna Tomašić
Prof. dr. sc. Ljubica Matijašević
Prof. dr. sc. Mirela Leskovac

Zagreb, rujan 2015.

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Vesni Tomašić na velikoj pomoći, podršci i strpljenju pri izradi ovog diplomskog rada. Također zahvaljujem se kolegicama Marini Duplančić, dipl. kem. inž., Sanji Islamović, mag. ing. cheming. te Kristini Babić, mag. ing. cheming. na susretljivosti i pomoći tijekom eksperimentalnog rada u laboratoriju.

Velika hvala svim kolegama i prijateljima koji su mi olakšali ponekad teške studentske dane.

Na kraju, zahvaljujem se mojim roditeljima na velikoj podršci tijekom studiranja.

Mario Šantolić

SAŽETAK

Potreba za smanjenjem emisija hlapljivih organskih spojeva (VOC) u okoliš dovela je do razvoja brojnih tehnologija. Postupci naknadne obrade otpadnih plinova uglavnom se dijele u dvije velike skupine, tj. na postupke oporabe (apsorpcija, adsorpcija, kondenzacija, membranska separacija) i postupke razgradnje (oksidacija i biorazgradnja). Katalitička oksidacija ubraja se u napredne tehnologije oksidacije, a pokazala se kao najučinkovitija metoda za uklanjanje malih koncentracija neželjenih VOC spojeva prisutnih u velikim volumenima otpadnih plinova.

U ovom radu ispitana je katalitička oksidacija modelne komponente u metalnom monolitnom reaktoru s tankim slojem miješanog oksida mangana i nikla ($Mn\text{-}NiO_x/Al\text{-}Al_2O_3$) kao katalitički aktivnom komponentom. Detaljno je opisana metoda pripreme metalnog monolitnog katalizatora/reaktora s posebnim naglaskom na metodu nanošenja katalitički aktivne komponente na metalni monolitni nosač. Kao modelna komponenta izabran je toluen, kao uobičajeni predstavnik aromatskih organskih hlapljivih spojeva koji predstavljaju najveći problem pri razvoju katalitičkih procesa.

Katalitička oksidacija toluena provedena je u monolitnom reaktoru pri konstantnoj masi katalizatora (0,0025 g) odnosno uz konstantnu debljinu katalitičkog sloja. Detaljno je ispitan utjecaj temperature (100-320 °C), omjera volumnih protoka reaktanta i oksidansa (10:3, 20:3), ukupnog protoka reakcijske smjese (23-100 mL/min) te početne koncentracije toluena (50-233 ppm) na konverziju toluena.

Nađeno je da pripremljena metalna monolitna izvedba ($Mn\text{-}NiO_x/Al\text{-}Al_2O_3$) predstavlja učinkovit katalitički sustav za heterogenu katalitičku oksidaciju toluena pri različitim radnim uvjetima, pri čemu su posebno zapažene vrijednosti konverzija postignute na relativno niskim temperaturama (< 200°C). To ukazuje na velike mogućnosti primjene takvog sustava za uklanjanje različitih VOC spojeva iz otpadnih plinova u realnim sustavima, kao zamjene za katalizatore na bazi plemenitih metala.

Ključne riječi: VOC, toluen, katalitička oksidacija, Mn-Ni katalizator, monolitni katalizator/ reaktor

SUMMARY

The need to reduce emissions of the volatile organic compounds (VOC) in the environment leads to the development of many technologies. Post-treatment processes of waste gases are divided into two large groups, the processes of recovery (absorption, adsorption, condensation, membrane separation) and processes of degradation (oxidation and biodegradation). Catalytic oxidation belongs to the advanced oxidation technologies and proved to be the most effective method for removing of undesirable low concentrations of VOC compounds present in the large volumes of waste gases.

In this work the catalytic oxidation of the model component was performed in the metal monolithic reactor with a thin layer of mixed manganese and nickel oxide (Mn-NiO_x/Al-Al_2O_3) as catalytic active material. A detailed description of the metallic monolith catalyst/reactor preparation was given, with a special emphasis on deposition of the catalytically active components on the metallic monolith carrier. Toluene was chosen as the model component because it is representative of the most common aromatic organic volatile compounds.

The catalytic oxidation of toluene was carried out in the monolithic reactor at the constant weight of catalyst (0.0025 g) or at constant thickness of the catalytic layer. The effect of temperature (100-320°C), the flow rates ratios of the reactant and the oxidant (10: 3, 20: 3), the total flow rates of the reaction mixture (23-100 ml/min), and the initial concentrations of toluene (50-233 ppm) on toluene conversion was investigated in details.

It was found out that the prepared metallic monolith device (Mn-NiO_x/Al-Al_2O_3) is an effective system for the catalytic heterogeneous catalytic oxidation of toluene at different operating conditions, with particularly notable conversion achieved at relatively low temperatures (< 200 °C). This points to the great possibilities of such a system for the removal of various VOC compounds from waste gases in the real systems, as an alternative for catalysts based on precious metals.

Keywords: VOC, toluene, catalytic oxidation, Mn-Ni catalyst, monolithic catalyst/reactor

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 3
2.1. Hlapljivi organski spojevi 3
2.1.1. Utjecaj VOC na zdravlje i okoliš 4
2.1.2. Izvori emisije VOC 6
2.1.3. Toluen 6
2.2. PREGLED POSTUPAKA ZA SMANJENJE EMISIJA VOC U OKOLIŠ 7
2.2.1. Katalitička oksidacija i pregled katalizatora za oksidaciju 8
2.2.2. Pregled Mn-katalizatora i sličnih katalizatora za oksidaciju ugljikovodika 10
2.2.3. Usporedba konvencionalnih strukturnih/monolitnih katalizatora 13
2.3. MONOLITNI KATALIZATORI I REAKTORI 14
2.3.1. Osnovne značajke i primjena 14
2.3.2. Priprava metalnih monolita 18
2.4. Katalitička oksidacija toluena-mehanizam i kinetika reakcije 17
2.4.1. Kinetika oksidacije toluena 19
3. EKSPERIMENTALNI DIO 23
3.1. Značajke kemikalija 23
3.2. Priprava i karakterizacija katalizatora 24
3.2.1. Priprava i karakterizacija praškastih katalizatora 24
3.2.2. Priprava monolitnih katalizatora 26
3.3. Izvedba mjerenja i opis aparature 27
3.4. Analiza produkta reakcije 30
4. REZULTATI 31
5. RASPRAVA 40
6. ZAKLJUČAK 50
7. SIMBOLI I KRATICE 51
8. LITERATURA 53
ŽIVOTOPIS 56

1. Uvod

Prisutnost bilo koje tvari koja u atmosferi u dovoljno visokoj koncentraciji rezultira neželjenim posljedicama na ljude, životinje, biljke i vegetaciju te pri tome narušava prirodnu ravnotežu ekosustava naziva se ***onečišćenje zraka***. Onečišćivala zraka mogu biti aerosoli te plinovi i pare.[1] Onečišćenje zraka predstavlja velik problem u cijelom svijetu, a prema procjenama Svjetske zdravstvene organizacije (WHO) ca. 2,7 milijuna smrti godišnje u svijetu može se pripisati onečišćenju zraka. Jedno istraživanje provedeno u SAD-u pokazalo je da vozila sudjeluju s 50% u nastajanju gradskog smoga i uzrokuju 90% emisija ugljikovog monoksida (CO) te da onečišćenje zraka uzrokovano emisijama iz vozila uzrokuje smrtnost dvostruko više ljudi u odnosu na poginule u prometnim nesrećama.

Najveći problem u zaštiti zraka predstavljaju ozon, lebdeće čestice, dušikov dioksid, ugljični monoksid, sumporov dioksid, teški metali i druge toksične komponente. U velikim gradovima ozon ima najveći štetni utjecaj i povezuje ga se s porastom bolesti respiratornog dišnog sustava te smanjenom funkcijom pluća. Ozon je plin jakog mirisa, blijedo plave boje i osjeti se u zraku već pri volumnom udjelu od 0,0001%, a zbog velike reaktivnosti molekula ozona sposobna je reagirati s brojnim organskim spojevima. Fotokemijski smog je kompleksna smjesa primarnih i sekundarnih onečišćenja. Nastaje kada se primarna onečišćenja (dušikovi oksidi NO) i hlapljivi organski spojevi (VOC), kao sekundarna onečišćenja izlože sunčevu zračenju. Pritom je molekula ozona (O_3) najzastupljenija komponenta fotokemijskog smoga. Brojni izvori emisija hlapljivih organskih spojeva (VOC), koji nastaju pri industrijskim djelatnostima (proizvodnja organskih kemikalija, katalitički kreking i sl.), gospodarskim djelatnostima (ekstrakcija i distribucija fosilnih goriva, cestovni promet) te ostalim aktivnostima (uporaba organskih kemikalija, otapala, boja i sl.) rezultiraju njihovim povišenim koncentracijama u vodi, tlu i atmosferi. Pritom treba naglasiti da su mnogi od njih toksični, kancerogeni, mutageni ili teratogeni.

Procesi katalitičke oksidacije provode se pri znatno nižim temperaturama u usporedbi s visokotemperaturnim nekatalitičkim procesima, te su iz tog razloga ekonomski i ekološki prihvatljiviji. Istraživanja vezana uz smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva (VOC-a)usmjerena su na kemijske procese oksidacije. Kao primjer primjene heterogene katalitičke oksidacije u zaštiti okoliša može se navesti obrada ispušnih plinova iz motornih vozila u tzv. katalitičkim pretvornicima (sustav s trostrukim djelovanjem katalizatora; engl. *three way catalysts*) te katalitičko spaljivanje otpadnih plinova iz velikih stacionarnih izvora. Ti procesi

se uglavnom provode na strukturiranim katalizatorima (monolitima) pri povišenim temperaturama. Primjena katalizatora u zaštiti okoliša svodi se na smanjenje onečišćenja okoliša, jer uglavnom omogućava razgradnju spojeva koji nepovoljno utječu na okoliš, bez nastajanja sporednih produkata te dovodi do uklanjanja organskih onečišćenja iz otpadnih voda i zraka. Zapažena istraživanja u tom području odnose se na razvoj metalnih monolitnih struktura sa slojem miješanih Mn-Ni oksida,pripremljenih različitim metodama. U novije vrijeme razvijene su i metode nanošenja katalitičke aktivne komponente na odgovarajući metalni monolitni nosač. Poboljšanje učinkovitosti postojećih katalitičkih procesa u zaštiti okoliša, kao i razvoj novih procesa ovisi o postignućima u području istraživanja katalitičkih značajki (aktivnost, selektivnost, stabilnost) te o napretku u području katalitičkog reakcijskog inženjerstva koje će rezultirati novim izvedbama strukturiranih (monolitnih) katalizatora.

Svrha ovog rada je razvoj metalnog monolitnog katalizatora, što uključuje sintezu miješanog metalnog oksida (npr. Mn-Ni) u praškastom obliku, nanošenje pripremljenog oksida kao katalitički aktivnog sloja na metalni monolitni nosač, detaljnu karakterizaciju pripremljenog katalizatora te ispitivanje njegovih katalitičkih značajki provedbom katalitičke oksidacije modelne komponente u laboratorijskom reaktoru. Toluen je izabran kao modelna komponenta s obzirom da je uobičajeni predstavnik aromatskih organskih spojeva te su njegove emisije često prisutne u različitim segmentima kemijske procesne industrije. U radu je detaljno ispitan utjecaj radnih uvjeta provedbe procesa na ukupnu konverziju toluena i izvedeni su zaključci o primjenjivosti takvog sustava za uklanjanje hlapljivih organskih spojeva iz ispušnih/otpadnih plinova.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Hlapljivi organski spojevi

Hlapljivi organski spojevi (eng. *Volatile organic compounds*, VOC) koriste se za različite svrhe. To su spojevi koji pri standardnim uvjetima imaju visoki tlak para kao rezultat niske točke vrelišta što je ujedno uzrok njihovog lakog isparavanja ili sublimacije. Osim ove općenite definicije, prema tumačenjima Svjetske zdravstvene organizacije (WHO), hlapljivim organskim spojevima smatra se svaki organski spoj, čije je vrelište u rasponu od 50-100 °C, pa sve do 240-260 °C, dok im je tlak zasićenja pri 25 °C veći od 100 kPa.[2] Općenito, spoj se lako emitira u zrak ukoliko mu je točka vrelišta vrlo niska, odnosno ako je relativno hlapljiv. U kategoriju hlapljivih organskih spojeva uključeni su spojevi koji se pojavljuju u prirodi i koje je sintetizirao čovjek,a njihove dozvoljene koncentracije propisane su zakonima i propisima.[3]

Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) odredila je 3 kategorije hlapljivih organskih spojeva: a) jako hlapljivi (plinoviti) organski spojevi, b) hlapljivi organski spojevi te c) poluhlapljivi organski spojevi (Tablica 2.1.).

Tablica 2.1 . Podjela hlapljivih organskih spojeva

Kategorija	Raspon vrelišta (°C)	Primjer spoja
Jako hlapljivi (plinoviti) organski spojevi	< 0 do 50 - 100	*propan, butan, klorbutan*
Hlapljivi organski spojevi	50 – 100 do 240 - 260	*formaldehid, toluen, aceton, etanol*
Poluhlapljivi organski spojevi	240 – 260 do 380 - 400	*pesticidi (DDT), poliklorirani spojevi, bifenili i dr.*

Najviše hlapljivih organskih spojeva ubraja se u drugu kategoriju, dok su VOC iz prve kategorije toliko hlapljivi da ih se u standardnim uvjetima može naći samo u plinovitom stanju.[4] Jako hlapljivi organski spojevi u atmosferi se nalaze u plinovitom stanju te su rijetko

prisutni na površini materijala, dok su poluhlapljivi spojevi prisutni u zraku, raznim površinama, krutinama ili u kapljevinama. Hlapljivi organski spojevi su prema EPA-i (engl. *Environmental Protection Agency*) svi spojevi koji u sebi sadrže ugljik (osim njegovih oksida u obliku CO i CO_2, metalnih karbida i amonijevog karbonata) koji sudjeluju u fotokemijskim reakcijama u atmosferi. U hlapljive organske spojeve prema EPA regulativi ubrajaju se: aldehidi, esteri, ketoni, aromatski i klorirani ugljikovodici, alkoholi i organske kiseline. Točka vrelišta također se može koristiti pri definiranju hlapljivih organskih spojeva i prema direktivi Europske unije (VOC Solvent Emission Directive, 1993/13/EC) definirani su kao organski spojevi koji pri 293,15 K imaju tlak para veći ili jednak 0,01 kPa, tj. spojevi koji su hlapljivi pri određenim uvjetima uporabe.[37]

Spojevi koji se izravno emitiraju u atmosferu većinom dolaze iz antropogenih izvora (industrijski procesi, ispušni plinovi iz automobila, spaljivanje biomase i sl.). Antropogeni hlapljivi organski spojevi dijele se na: halogenirane ugljikovodike, oksigenirane organske spojeve i nemetanske organske spojeve. U nemetanske spojeve ubrajaju se etan, propan i butan, dok halogenirani ugljikovodici obuhvaćaju klorfluorugljike i hidrofluorougljike. U oksigenirane spojeve ubrajaju se ketoni, eteri, esteri, organski peroksidi, a mogu potjecati ne samo iz antropogenih već i biogenih izvora, a iz atmosfere se uklanjaju fotolizom. Biogeni hlapljivi organski spojevi imaju važnu ulogu u formiranju ozona. U oksigenirane biogene organske spojeve ubrajaju se: etanol, metanol, formaldehid, aceton i terpenoidi koji su vrlo reaktivni hlapljivi organski spojevi.

2.1.1. Utjecaj VOC na zdravlje i okoliš

Hlapljivi organski spojevi zahvaljujući svojoj prisutnosti u zraku, predstavljaju negativan utjecaj na ljudsko zdravlje, a to se osobito odnosi na spojeve koje nalazimo u zatvorenim prostorima. Trenutno postoji nedostatak toksikoloških informacija za većinu identificiranih hlapljivih spojeva, stoga postoji tek nekoliko pravilnika o kvaliteti zraka koji se odnose na hlapljive spojeve u zatvorenim prostorima. Indikacije koje se pritom pojavljuju popraćene su iritacijama i drugim akutnim učincima, što se pokazalo pri koncentracijama nekoliko puta višim od onih koje su dobivene mjerenjem. Provedena su i ispitivanja s obzirom na pojavu karcinoma kod ljudi koji rade u restoranima (priprema hrane), uredima te kod kućanica koje većinu svog vremena provode u zatvorenim prostorima. Osim navedenih problema, hlapljivi organski spojevi također mogu izazvati i niz drugih neželjenih simptoma

vezanih uz ljudsko zdravlje, kao što su vrtoglavica, iritacija dišnih putova, poremećaj vida, anemija, alergijska reakcija na koži, dok pri dugotrajnoj izloženosti uzrokuju oštećenja mozga i živčanog sustava, bubrega i jetre. Rezultati istraživanja pokazali su da možda najveći problem predstavlja aromatski spoj - benzen.[5]

Istraživanja provedena na ljudima i životinjama pokazala su da je prag koncentracije pri kojem se javlja iritacija s obzirom na određene hlapljive spojeve nekoliko puta manji u zatvorenim prostorima nego u otvorenim prostorima.[6] Hlapljivi organski spojevi sudjeluju u pojavi učinka staklenika, uništavaju stratosferski ozon,doprinose nastajanju kiselih kiša te, kao što je već istaknuto, imaju potencijal stvaranja ozona koji je odgovoran za nastajanje fotokemijskog smoga.[7] Metan (CH_4), kao najučinkovitiji stakleнički plin koji doprinosi pojavi globalnog zatopljenja i nemetanski hlapljivi organski spojevi (NMVOC) su spojevi koji dospijevaju u zrak i glavni su uzročnici onečišćenja zraka. Nemetanski hlapljivi spojevi sastoje se od izoprena (oko 35%), 19 drugih terpena (oko 25%) i 17 neterpenskih spojeva (oko 40 %). Stakleнički plinovi otežavaju prolazak toplinskog zračenja dužih valnih duljina iz atmosfere, a neki od njih imaju negativni utjecaj na koncentraciju ozona u stratosferi. Povišena temperatura atmosfere rezultat je prisutnosti stakleničkih plinova i taj je učinak odgovoran za održavanje života na Zemlji.[8] Međutim, zbog utjecaja stakleničkih plinova dolazi do nastajanja neželjenog ozona u troposferi, te do dužeg zadržavanja ostalih spojeva, npr. metana u atmosferi, iako treba napomenuti da se taj utjecaj mijenja ovisno o lokalnoj kvaliteti zraka.[9]

Primjeri izvora stakleničkih plinova nastalih ljudskim djelatnostima su izgaranje fosilnih goriva i deforestacija šuma, što primarno dovodi do povećanja koncentracije ugljikovog dioksida u atmosferi. Krčenje šuma u tropskim područjima u cilju proširivanja poljoprivrednih površina također uzrokuje povećanje ugljikovog dioksida CO_2 u atmosferi. Nadalje, prerada fosilnih goriva, odlagališta otpada, stočarstvo, rižina polja i izgaranje biomasa dovode do povećanja metana u atmosferi. Rashladna sredstva u klimatizaciji, potisni plinovi za sprejeve, sredstva za čišćenje, otapala, aparati za gašenje požara dovode do povećanja freona i halona u atmosferi (primarno klor i brom). Umjetna gnojiva, izgaranje biomase, organska industrija i spaljivanja otpada dovode do povećanja dušikovih oksida u atmosferi, dok fotokemijski smog (promet, energetika, industrija) dovodi do povećanja koncentracije ozona u atmosferi.[8]

2.1.2. Izvori emisija VOC

U mnogim proizvodima koji se koriste u svakodnevnim aktivnostima, kao što su sredstva za čišćenje, pesticidi, kopirni aparati, lakovi, otapala, razrjeđivači i sl. prisutni su hlapljivi organski spojevi koji u plinovitim stanju dospijevaju u atmosferu te doprinose nastajanju ozona. Postoje dva izvora emisija hlapljivih organskih spojeva VOC: prirodni i antropogeni (nastali ljudskom djelatnošću). U prirodne izvore ubrajaju se vegetacija, djelovanje mikroorganizama, munje, gorenje biomase i sl. Vegetacija je najveći prirodni izvor prirodno ispuštenih hlapljivih organskih spojeva u atmosferu, a njezin doprinos ukupnim emisijama iznosi čak 98%.[10]

Antropogeni izvori hlapljivih organskih spojeva obuhvaćaju izgaranje krutih i tekućih goriva iz industrije i prometa, primjenu boja, premaza i sredstava za čišćenje te djelatnosti koje rezultiraju s ispuštanjem VOC u zrak, uključujući tiskare, proizvodnju lijekova, neodgovarajuće zbrinjavanje otpada, automobilsku industriju, zrakoplovni promet, kemijska postrojenja, rafinerije nafte, tekstilnu industriju, proizvodnju elektroničkih komponenti i sl.[11]

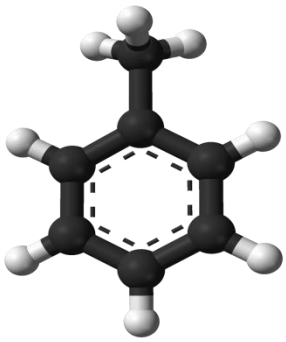
Hlapljivi organski spojevi dolaze iz pokretnih i stacionarnih izvora (vanjski i unutarnji). Prema istraživanju provedenom u SAD-u 60% ukupnih emisija VOC dolazi iz stacionarnih izvora (industrija, izgaranje goriva i sl.), dok 40% emisija potječe od prometa. Motorna i transportna vozila emitiraju dušikove okside (NO_x) koji doprinose nastajanju prizemnog ozona, a u prisutnosti sunčeve svjetlosti i ostalih onečišćenja dovode do nastajanja fotokemijskog smoga, do pojave učinka staklenika i samim time do globalnih problema u okolišu. [12]

2.1.3. Toluen

Toluen je aromatski spoj, a pri standardnim uvjetima je bezbojna zapaljiva tekućina ugodna mirisa s vrelištem na 111 °C. Molekulska struktura toluena prikazana je na slici 2.1. Koristi se za proizvodnju benzena, premaza, kao otapalo u bojama, tintama, ljepilima, smolama, umjetnim aromama i sredstvima za čišćenje, dodaje se benzinu u cilju povećanja oktanskog broja, koristi se u proizvodnji: polimera (npr. najlona), plastičnih boca, pri proizvodnji poliuretana, za farmaceutske svrhe i dr. Neki od derivata toluena su spojevi kao što su: benzil klorid, benzojeva kiselina, benzaldehid, trinitrotoluen, vinil toluen, toluensulfonska kiselina i dr.

Industrijski toluen sadrži do 25% benzena, dok čisti toluen sadrži manje od 0,01% benzena. 99,5% toluena proizvodi se iz frakcija nafte (94,5% iz katalitičkog reforminga i 5% iz pirolitičkog benzina), dok se ostatak proizvodi iz koksa. Istraživanja pokazuju da se oko 86% proizvedenog toluena ispušta u biosferu u kojoj njegov životni vijek iznosi 4 dana i to na višim nadmorskim visinama, dok je na nižim visinama životni vijek nešto kraći.

Prisutnost toluena u zraku može biti i rezultat uporabe proizvoda kao što su razrjeđivači, boje, lakovi za nokte, umjetne arome te pušenje cigareta u zatvorenim prostorima. Udisanje većih koncentracija toluena u kraćem vremenskom periodu može izazvati akutne simptome koji se očituju kao zamor, pospanost, glavobolja i mučnina. Toluen napada centralni živčani sustav, a prilikom duljeg izlaganja njegovom djelovanju dolazi do pojave kroničnih simptoma, neuroloških problema, drhtavice, slabljenja osjetila vida i sluha. Također može izazvati poremećaje u razvoju djece već tijekom trudnoće, ukoliko je majka dulje vrijeme bila izložena djelovanju toluena.[13]



Slika 2.1. Molekulska struktura toluena $C_6H_5CH_3$.

2.2. PREGLED POSTUPAKA ZA SMANJENJE EMISIJA VOC U OKOLIŠ

Postoje različite metode i postupci koji se mogu primijeniti za smanjenje emisija VOC u okoliš. U osnovi razlikuju se primarni i sekundarni postupci. Primarni postupci sastoje se u primjeni procesno ili proizvodno-integriranih mjera, kao što su: primjena čišćih i alternativnih sirovina, optimiranje procesa, primjena novih/poboljšanih katalizatora, primjena alternativnih otapala i sl.. Cilj primarnih postupaka je smanjenje ili izbjegavanje nastajanja otpadnih tokova neposredno na samom izvoru, tj. prije njihovog ispuštanja u okoliš. S druge strane, sekundarni postupci uključuju naknadnu obradu otpadnih tokova, a pritom se razlikuju dvije skupine postupaka:

a) ***postupke oporabe*** koji se provode ukoliko pojedini sastojci iz otpadnih plinova imaju dodatnu uporabnu vrijednost ili se mogu reciklirati u izvorni proces i koristiti kao polazne sirovine,

b) ***postupke razgradnje*** koji se koriste za razgradnju i uklanjanje VOC-a iz otpadnih tokova, a uključuju dvije skupine:

b1) ***postupke biološke obrade*** otpadnih plinova koji sadrže VOC i mirise (npr. biofiltracija, bioapsorpcija i sl.)

b2) ***postupke potpune razgradnje*** koji uključuju termičku i katalitičku oksidaciju.

S obzirom da je u ovom radu istraživana katalitička oksidacija VOC-a, u nastavku teksta bit će detaljno opisani katalitički postupci.

2.2.1. Katalitička oksidacija i pregled katalizatora za oksidaciju

Katalitičke oksidacije primjenjuju se u proizvodnji brojnih kemijskih spojeva koji su polazne sirovine pri proizvodnji korisnih produkata. Zaštita okoliša, bez obzira na promatrani medij na koji se odnosi (voda, zrak, tlo i kruti otpad), također se u velikoj mjeri zasniva na takvim postupcima. Nadalje, na takvim postupcima zasniva se i razvoj naprednih tehnologija za proizvodnju energije (npr. katalitičko spaljivanje metana u plinskim turbinama na metalnim monolitnim strukturama i sl.).

Najznačajnija metoda uvođenja reaktivne grupe u molekulu ugljikovodika je selektivna katalitička oksidacija s kisikom ili zrakom. To je ujedno i jedan od najstarijih procesa organske sinteze uz primjenu katalizatora pri reakcijama koje se provode u plinskoj fazi. Takvim reakcijama dolazi do pretvorbe ugljikovodika u temeljne spojeve koji se kasnije primjenjuju u različitim kemijskim sintezama. Kao što je već rečeno ranije, katalitičke oksidacije imaju izuzetno veliku primjenu pri obradi ispušnih plinova motornih vozila u katalitičkim pretvornicima, kao i za oksidaciju otpadnih plinskih smjesa koje u uglavnom sadrže različite hlapljive organske spojeve, ugljikov monoksid i slične spojeve.

Katalizatori koji se najviše koriste za katalitičku oksidaciju uglavnom dolaze iz skupine plemenitih metala. Njihova kvaliteta i prednosti su velika aktivnost za smanjenje emisija VOC-a, CO i različitih ugljikovodika te otpornost na trovanje sumpornim spojevima. Najpoznatiji i najviše primjenjivani su katalizatori iz skupine plemenitih metala, kao što su paladij (Pd) i platina (Pt), a zatim katalizatori na bazi srebra (Ag) i zlata (Au) koji se nisu

pokazali prihvatljivima za rad pri visokim temperaturama. Pri radu s plemenitim metalima postoji mogućnost nastajanja hlapljivih oksidnih spojeva, zbog mogućnosti njihovog sinteriranja pri visokim temperaturama. Upravo zbog problema kao što su: osjetljivost na rad pri visokim temperaturama, ograničena dostupnost te visoka cijena koštanja, bilo je potrebno pronaći zamjenske katalizatore koji bi ispunili očekivane katalitičke značajke (aktivnost, selektivnost, stabilnost). Iz tog razloga istraživanja su bila usmjerena na razvoj prijelaznih metalnih oksida na odgovarajućim nosačima kao potencijalnih katalizatora kojima se može postići potpuna oksidacija neželjenih spojeva.

Nosač katalitički aktivne komponente mora, između ostalog, imati sposobnost stabiliziranja metalnih čestica u poroznoj strukturi, veliku toplinsku stabilnost, veliku specifičnu površinu te otpornost na vlagu. Kombinacije oksida mogu imati veću aktivnost i toplinsku stabilnost od pojedinačnih oksida. Velik nedostatak metalnih oksida je mogućnost njihovog trovanja sumpornim spojevima, što je izraženije nego kod plemenitih metalnih katalizatora. Primjerice, oksidi kobalta pokazali su dobru katalitičku aktivnost za potpunu oksidaciju CO, a ustanovljeno je i da su dobri adsorbensi za sumpor. S druge strane, $CoAl_2O_4$ stabilan je u prisutnosti SO_2 i vrlo ja aktivan za oksidaciju CO. Katalizator koji sadrži CuO na Al_2O_3 kao nosaču pokazuje veću aktivnost za oksidaciju CO i ugljikovodika (CH) te veliku otpornost na trovanje sumporom (S) i olovom (Pb). Samostalni metalni oksidi kao što su V, Ag, Cr, Fe, Mn, Co, Cu i Ni također su se pokazali kao vrlo aktivni katalizatori za potpunu oksidaciju.[14] Spomenuti oksidi, osim (V), ubrajaju se u poluvodiče p-tipa te mogu adsorbirati kisik doniranjem elektrona iz metalnog kationa, što dovodi do nastajanja elektrofilnih kisikovih komponenata (O^- i O_2^-) neophodnih za potpunu oksidaciju. CuO se zbog svoje velike aktivnosti također koristi kao katalizator za smanjenje emisija ispušnih plinova u atmosferu. Kao ekološki prihvatljivi materijali za potpunu oksidaciju ugljikovodika i CO upotrebljavaju se i manganovi oksidi, međutim bakrov oksid (CuO) ima veću toplinsku stabilnost pri visokim temperaturama, posebice u prisutnosti vodene pare i manju reaktivnost s Al_2O_3 koja može dovesti do nastajanja neželjenih aluminata (koji imaju manju aktivnost u spomenutim reakcijama).

Ranije provedena istraživanja pokazala su da miješani oksidi 3d-prijelaznih metala, npr. Mn-Fe, Mn-Cu i Mn-Ni pokazuju veću aktivnost od pojedinačnih oksida. Velika pozornost istraživača posvećena je i različitim kombinacijama plemenitih i prijelaznih metalnih oksida i njihovom sinergističkom djelovanju.[15] Manganovi oksidi ubrajaju se u skupinu stabilnih oksida kod kojih je $\Delta H^0_{298K} > 270$ kJ/mol K, dok je kod nestabilnih oksida plemenitih metala, kao što su Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Au i Ag $\Delta H^0_{298K} < 170$ kJ/mol K. Ova

klasifikacija ukazuje da će metali koji su sastavni dio nestabilnih oksida uglavnom ostati u reduciranom obliku te da će mehanizam oksidacije uključivati samo O_2 iz plinske faze.

2.2.2. Pregled Mn-katalizatora i sličnih katalizatora za oksidaciju ugljikovodika

Interes za procesima katalitičkih izgaranja znatno se povećao tijekom posljednjih desetljeća. Vezano uz tu problematiku također se spominju: redukcija/smanjenje emisija dušikovih oksida (NO_x), pretvorba NO_x i HC (neizgorivi ugljikovodici) u toplinsku i električnu energiju te pročišćavanje automobilskih ispušnih plinova i uklanjanje hlapljivih organskih spojeva (VOC). Napori istraživača su posebno bili usmjereni na mješovite prijelazne metalne okside kao potencijalne katalizatore koji mogu poslužiti kao zamjena za plemenite metale. Takvi katalitički materijali primjenjuju se za oksidaciju, u procesima izgaranja, kemijskih sinteza kao i za smanjenje različitih vrsta emisija, a neki od njih pokazali su veliku selektivnost i otpornost na katalitičke otrove, poput halogena i sumpora.[15]

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. Katalitička svojstva MnO_x kao katalizatora pripisuju se sposobnosti mangana da tvori okside različitih stupnjeva oksidacije i posjeduje veliki kapacitet za pohranjivanje kisika. MnO_2 i Mn_2O_3 pokazali su se kao katalitički aktivni materijali. Manganovi oksidi koriste se u brojnim reakcijama, a intenzivno se izučavaju kao strukturni i elektronički promotori u heterogenim katalitičkim reakcijama, a posebno kao ključna komponenta u katalizatorima s trostrukim djelovanjem (engl. *three way catalysts*) prilikom obrade ispušnih plinova iz automobila. Njihova katalitička primjena je rezultat velike učinkovitosti u ciklusima redukcije/oksidacije. Njihova redoks svojstva se pojačavaju 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. Također je poznato da su miješani oksidi 3d-prijelaznih metala aktivniji od pojedinačnih oksida. Istraživanja su također pokazala da Mn-Cu miješani oksidni katalizatori pripremljeni metodom koprecipitacije pokazuju znatno bolje katalitičke značajke od čistih oksida kao što su Mn_2O_3 i CuO pri izgaranju propana i etanola. Prijelazni metalni oksidi pokazali su posebice veliku aktivnost u reakcijama potpune katalitičke oksidacije ugljikovodika.

Najbolje katalitičke značajke postižu se s 3d-prijelaznim metalnim oksidima koji sadrže kationе u različitim oksidacijskim stanjima. U literaturi je također objavljeno da su miješani oksidi Cu, Co i Ni spinelne strukture izuzetno aktivni te da imaju znatno veću otpornost na katalitičke otrove u odnosu na pojedinačne okside. [15]

Manganovi oksidi

Manganovi oksidi su poznati kao vrlo aktivni katalizatori za ukupnu oksidaciju CO i ugljikovodika, a smatraju se i ekološki prihvatljivim materijalima. Mn-oksidi kao što su: β-MnO_2, γ-MnO_2, Mn_5O_8, α-Mn_2O_3, γ-Mn_2O_3 i α-Mn_3O_4 imaju optimalnu površinu kao redoks katalizatori. Istraživanja su pokazala da je γ-MnO_2 aktivniji prilikom oksidacije hlapljivih organskih spojeva i prihvatljiviji od konvencionalnih katalizatora na bazi plemenitih metala. Prema nekim autorima za veliku oksidacijsku aktivnost manganovih katalizatora potreban je tetravalentni mangan Mn (IV).[33] Tetravalentni Mn-spojevi obično su nestabilni na visokim temperaturama te dolazi do njihove razgradnje u prisutnosti kisika. Zbog toga su neki znanstvenici, pokušali stabilizirati taj nestabilan kation, a zatim tako pripremljen materijal koristiti za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva.[29,34,35,36] Istraživanje je pokazalo da tetravalentni Mn (IV) stabiliziran u prisutnosti titanija nije jako aktivan. S druge strane, dodatak perovskitnog oblika, tj. stroncijevog titanat-cirkonata rezultirao je boljim rezultatima pri izgaranju metana. Dodatak cirkonija također dovodi do stabilizacije Mn (IV) kationa; pokazalo se da su miješani Mn-Zr oksidi dobri katalizatori za oksidaciju fenantrena, koji se koristi kao modelna komponenta za čađu (kruto onečišćenje prisutno u dimnim plinovima iz dizel motora), čak i pri relativno niskim temperaturama (250-400°C).

Mn-Fe miješani oksidi pokazuju veću aktivnost od plemenitih metala kao katalizatora prilikom oksidacije organskih spojeva. Bakrov manganat i tzv. hopkalit (slitina bakar (II) i mangan (IV) oksida) pokazali su se izvrsnim katalizatorima pri dodatnom izgaranju onečišćujućih tvari na vlažnom zraku. Hopkalit je naziv za punjenje zaštitne maske s ciljem zaštite od ugljikova(II) oksida, a sastoji se od smjesa MnO_2 + CuO ili MnO_2 + CuO + CoO + Ag_2O).[30] 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, $MnAl_2O_4$. U prethodnom tekstu opisane su neke mogućnosti potencijalne primjene manganovih oksida kao katalizatora za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva.[29]

Metalni oksidi kao aktivne faze za oksidaciju VOC spojeva

Metalni oksidi koriste se kao katalizatori za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva i služe kao zamjena za plemenite metale, a njihova aktivnost je naročito izražena pri višim temperaturama. Najaktivniji metalni oksidi su oksidi p-poluvodiča, a najčešće se koriste oksidi Ag, V, Cr, Mn, Fe, Co. Katalizatori koji se najčešće koriste za oksidaciju toluena su: oksidi Cr, Co, Cu; Ni/Y zeolit, Au/Fe_2O_3, Au (Ag, Cu)/Fe_2O_3, CuNaHY, V_2O_5/Nb_2O_5, H-ZSM-5, Co_3O_4-Sm.[29]

Ni i Cu

Neke kombinacije metalnih oksida pokazuju veću aktivnost u odnosu na pojedinačne komponente ili je njihova aktivnost usporediva s aktivnošću plemenitih metala. Takvi katalizatori uključuju kombinacije Cu-Mn, Cu-Cr, Cu-V, Mn-Ni, Ag-Mn, Ag-Co, Cr-Co, Co-Zn i Cu-Al. Perovskiti, koji imaju specifičnu kemijsku strukturu koja uključuje kombinaciju kationa i kisika, također se koriste kao aktivni materijali za oksidaciju VOC. Miješani metalni oksidi često se primjenjuju za oksidaciju kloriranih ugljikovodika. Međutim, nedostatak im je nastajanje otrovnih polikloriranih sporednih produkata i gubitak katalitičkog materijala prilikom oksidacije hlapljivih oksiklorida.[29]

Kromovi oksidi

Kromovi oksidi su izuzetno aktivni katalizatori (12-25 mas% kroma u obliku Cr_2O_3) koji se mnogo koriste za uklanjanje halogeniranih spojeva. Aktivnost kromovih oksida može biti znatno bolja od aktivnosti plemenitih metala. No, pri povišenim temperaturama nastaje vrlo otrovan i hlapljiv kromov oksiklorid ($Cr_2O_2Cl_2$). Zbog toga je primjena ovih katalizatora ograničena samo na rad pri niskim temperaturama.[29]

CuO

CuO je dobro poznat katalizator za oksidaciju, a često se koristi za smanjenje emisija VOC-a. Pri oksidaciji toluena smjesa oksida CuO/TiO_2 pokazala se boljim izborom od odgovarajućih oksida Fe, Co i Mn. CuO je otporan na djelovanje sumpora, a zbog velike

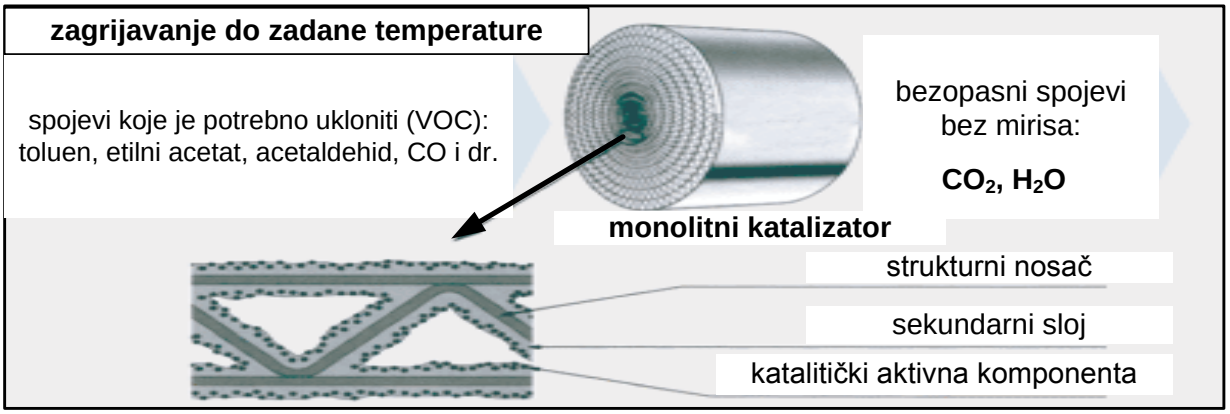
aktivnost koristi se kao zamjena za plemenite metale u procesima za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva.[29]

CoO_x

CoO_x pokazao se učinkovitim katalizatorom u reakcijama potpune oksidacije. Također je nađeno je oksidi kobalta mogu sorbirati sumpor, dok je njihov spinelni oblik, tj. $CoAlO_4$ stabilan prema SO_2.[29]

2.2.3. Usporedba konvencionalnih i strukturiranih/monolitnih katalizatora

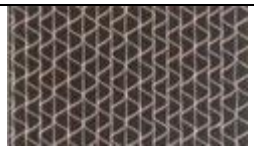
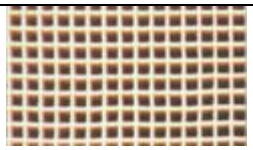
Katalizatori se uglavnom primjenjuju u obliku složenih krutih materijala te najčešće dolaze u obliku zrna odgovarajućih dimenzija ili u nešto složenijem obliku, tj. u obliku monolitne (ili saćaste) strukture (slika 2.2.).



Slika 2.2. Katalitička oksidacija VOC na metalnom monolitu

Usporedba metalnih monolitnih katalizatora s keramičkim monolitima i uobičajenim izvedbama katalizatora u obliku zrna dana je u tablici 2.2.

Tablica 2.2. Usporedba različitih izvedbi katalizatora

Izvedba katalizatora	***metalni monolit***	***keramički monolit***	***zrno katalizatora***
			
sastav supstrata	Fe-Cr-Al	SiO_2-Al_2O_3-MgO	γ-Al_2O_3
termička vodljivost	velika	mala	mala
gustoća punjenja	0.4~0.6	0.6~0.7	0.4~0.8
toplinski kapacitet	mali	umjeren	velik
prostorna brzina	30,000~60,000h^{-1}	20,000~40,000h^{-1}	10,000~30,000h^{-1}
pad tlaka	5.5	7.1	41.5
mehanička snaga	velika	slaba	umjerena
otpornost na termičke šokove	velika	slaba	umjerena

2.3. MONOLITNI KATALIZATORI I REAKTORI

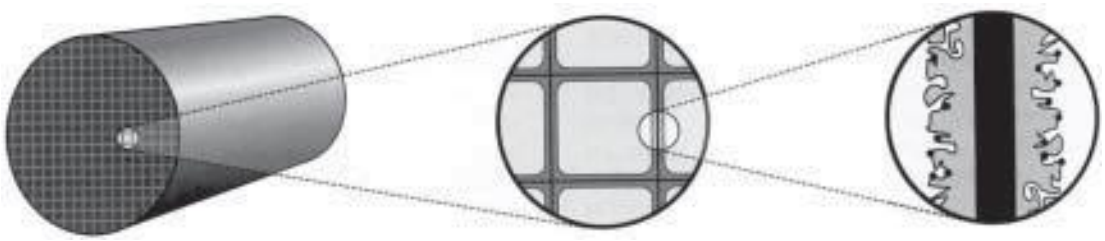
2.3.1. Osnovne značajke

Koncem 20-tog stoljeća u kemijskoj industriji pojavili su se novi trendovi usmjereni na razvoj održivih tehnologija, a zasnivali su se na primjeni ***metodologije intenzifikacije procesa***. Integriranjem različitih procesnih jedinica (tj. povezivanjem procesa kao što su: kemijska reakcija, separacija, prijenos topline, prijenos količine gibanja) smanjuje se ukupni broj procesnih jedinica te se istodobno ostvaruje ušteda prostora, sirovina, energije i kapitala.

Povezivanje različitih procesnih jedinica može se postići primjenom višenamjenskih reaktora, kao što su **monolitni reaktori**, membranski reaktori i destilacijske kolone uz istovremenu kemijsku reakciju. Monolitni katalizatori/reaktori su primjer sustava u kojem nestaju uobičajene razlike između katalizatora i reaktora s obzirom na razinu djelovanja (mikro-mezo- makro).[22]

Riječ monolit potječe od grčkih riječi koje u prijevodu znače *mono*-jedan i *lithos*-kamen. U tehničkoj literaturi pojam monolit se odnosi na tvorevine pravilne i nepromjenjive geometrije, koje uglavnom služe kao nosači katalitički aktivne komponente odnosno kao katalizatori (u slučaju kad je katalitička komponenta integralni dio monolitne strukture).[22]

S obzirom na osnovni kemijski sastav monoliti se dijele na keramičke i metalne monolite. Keramički monoliti mogu biti porozni i neporozni (s obzirom na poroznost stijenki), dok su metalni monoliti uglavnom neporozni. Monoliti se izrađuju od keramičkih materijala, nehrđajučeg čelika ili od odgovarajućih slitina metala (Fe,Cr, Al i dr.). Da bi se dobio monolitni katalizator potrebno je da se na ili unutar osnovne stijenke (koja je inertna) 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.). Shematski prikaz keramičkog monolitnog katalizatora dan je na slici 2.3.



Slika 2.3. Shematski prikaz keramičkog monolitnog katalizatora

Točan kemijski sastav nosača katalitički aktivne komponente najčešće je strogo čuvana tajna vodećih prozvođača monolitnih katalizatora. Nosač se uglavnom sastoji od smjese Al_2O_3, CeO_2 i ZrO_2 kao glavnih komponenata i manjih količina ostalih komponenata (CaO, MgO, oksidi rijetkih zemalja i dr.). Pri nanošenju nosača katalitički aktivne komponente važno je postići njegovu dobru adheziju na osnovnu inertnu monolitnu strukturu, a to se uglavnom postiže primjenom odgovarajućih aditiva. Na keramičku monolitnu strukturu nosač se nanosi različitim metodama, npr. primjenom koloidne otopine odgovarajućeg nosača (nosač dolazi u obliku suspendiranih čestica), primjenom sol-gel metode (nosač je u tekućoj fazi) te primjenom drugih postupaka.

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, neznatan otpor prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom kroz katalitički sloj, dobre toplinske i mehaničke značajke, jednostavno prenošenje na veće mjerilo (eng. *scale up*) te druge prednosti.[22] Nedostaci keramičkih monolitnih katalizatora mogu biti

sljedeći: a) kod monolita s neporoznim stjenkama kanala nema mogućnosti radijalnog prijenosa tvari između susjednih kanala monolita, a radijalni prijenos topline moguće je provesti jedino vođenjem kroz stijenku i kanal; b) nema mogućnosti izmjene topline s okolinom zbog male toplinske vodljivosti keramike te su zbog toga reakcije koje se provode u keramičkim monolitima uglavnom adijabatske; c) postoji mogućnost pucanja keramičke monolitne strukture u uvjetima iznenadnih i velikih promjena temperature;
d) osnovna izvedba monolitnih katalizatora u odnosu na uobičajene izvedbe katalizatora složenija je i skuplja, a taj se nedostatak odnosi i na metalne monolitne katalizatore.[31,32,20]

Prednosti metalnih u odnosu na keramičke monolite su: a) postojanje vrlo tankih stijenki metalnih monolita (0,04 - 0,05 mm) što dovodi do znatno veće geometrijske površine; b) uz jednaku debljinu katalitičkog sloja (u odnosu na keramički monolit) dolazi do znatno manjeg pada tlaka, što je rezultat veće poroznosti zbog znatno tanje stijenke metalnog monolita; c) veća toplinska vodljivost metala omogućava brže postizanje potrebne radne temperature; d) bolje mehaničke značajke; e) malen ukupni obujam i masa. Nedostatak metalnih monolita u odnosu na keramičke monolite je ograničena toplinska stabilnost pri temperaturama višim od 1573 K te postoji mogućnosti taljenja, podložniji su koroziji i sl.[22]

2.3.2. Priprava metalnih monolita

Metalni monoliti pripremaju se postupcima nabiranja (savijanja) ravnih i valovitih metalnih ploča i/ili traka (slika 2.4.). Tanke metalne ploče ili trake koje se pritom upotrebljavaju (ako se radi o automobilskim metalnim monolitima) u većini slučajeva izrađuju se od slitina željeza, uz mali udio aluminija. Oksidacijom aluminija dolazi do nastajanja sloja aluminijevog oksida. Nastali sloj aluminijevog oksida jako je važan, jer omogućava 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).

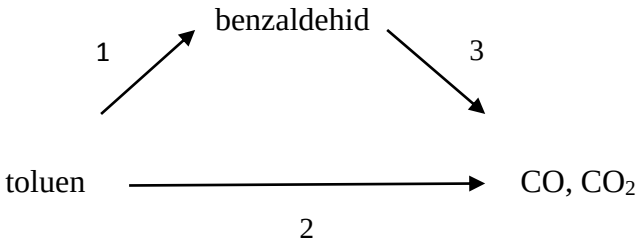


Slika 2.4. Priprava metalnih monolita

Prema nekim očekivanjima monoliti će se sve više primjenjivati u različitim kemijskim i biokemijskim procesima, pri masovnoj proizvodnji kemikalija, proizvodnji finih kemikalija i produkata posebne namjene, u katalitičkim i nekatalitičkim procesima za pročišćavanje ispušnih i dimnih plinova, procesima katalitičkog sagorijevanja goriva te u višefaznim procesima u kemijskoj procesnoj industriji. Da bi se takva očekivanja ostvarila, potrebna su daljnja istraživanja koja će omogućiti: unapređenje postojećih i razvoj novih postupaka priprave monolita za specijalne namjene; poboljšanje katalitičkih i fizičkih značajki te poboljšanje mehaničkih, toplinskih i ostalih značajki monolita o kojima ovise njihova uporabna svojstva.[22]

2.4. KATALITIČKA OKSIDACIJA TOLUENA – MEHANIZAM I KINETIKA REAKCIJE

Za izučavanje katalitičke oksidacije spojeva koji sadrže odgovarajući supstituent na aromatskom prstenu često se koristi toluen kao modelna komponenta. Oksidacija toluena odigrava se prema složenom mehanizmu koji može uključivati različite reakcijske stupnjeve koji mogu dovesti do nastajanja odgovarajućeg aldehida – benzaldehida kao itermedijera (1) koji se naknadno oksidira u sljedećim reakcijskim stupnjevima do produkata potpune oksidacije (3), a isto tako moguća je potpuna oksidacija kojom nastaju CO i CO_2 (2) (slika 2.5.).[16]



Slika 2.5. Mogući slijed reakcija pri katalitičkoj oksidaciji toluena

Moguća je i provedba tzv. selektivne katalitičke oksidacije, pri čemu je krajnji cilj takve reakcije dobivanje točno određenog sporednog produkta (npr. benzaldehida). Ovisno o selektivnosti reakcije i vrsti katalizatora, oksidacija može biti potpuna (tzv. duboka oksidacija), pri čemu nastaju CO_2 i CO ili nepotpuna (djelomična ili parcijalna), pri čemu kao produkt nastaje npr. benzaldehid, što je moguće postići, primjerice uz uporabu V_2O_5-Ag_2O katalizatora.[17]

Kao što je već rečeno, uzastopnim reakcijama oksidacije mogu nastati konačni produkti oksidacije, tj. CO i CO_2. Ukupni mehanizam oksidacije toluena u tom slučaju može se opisati sljedećim izrazima:

$$C_7H_8 \text{ (toluen)} + O_2 \rightarrow C_7H_6O \text{ (benzaldehid)} + H_2O \qquad (2.1)$$

$$C_7H_6O + ½\ O_2 \rightarrow C_7H_6O_2 \text{ (benzojeva kiselina)} \qquad (2.2)$$

$$C_7H_6O_2 + 15/2\ O_2 \rightarrow 7\ CO_2 + 3\ H_2O \qquad (2.3)$$

$$C_7H_8 + 3/2\ O_2 \rightarrow C_6H_6 \text{ (benzen)} + CO_2 + H_2O \qquad (2.4)$$

$$C_6H_6 + 15/2\ O_2 \rightarrow 6\ CO_2 + 3\ H_2O \qquad (2.5)$$

Reakcije (2.1) i (2.2) su katalitičke reakcije djelomične (parcijalne) oksidacije, dok je reakcija (2.3) katalitička oksidacija, a reakcije (2.4) i (2.5) su slobodne radikalne reakcije uzrokovane razgradnjom i oksidacijom u plinskoj fazi. Treba napomenuti da su brzine navedenih reakcija zavisne o dostupnosti kisika.[18]

U reakcijama mogu sudjelovati različiti oblici kisikovih komponenata, kao što su strukturni nukleofilni kisik (O^{2-}) koji je odgovoran za djelomičnu oksidaciju ugljikovodika, zatim jako reaktivni anionski elektrofilni kisikovi radikali (O^-, O_2^-) koji sudjeluju u potpunoj (dubokoj) oksidaciji te dovode do nastajanja CO_x kao produkta reakcije. Do nastajanja O^- i O_2^- na površini oksida dolazi tijekom reoksidacije površine katalizatora, uslijed adsorpcije molekularnog kisika i prijenosa elektrona:

$$O_2(g) + e^- + [\ ] \rightarrow [O_2^-] \quad (2.6)$$

$$[O_2^-] + e^- + [\ ] \rightarrow 2\,[O^-] \quad (2.7)$$

$$[O^-] + e^- \rightarrow [O^{2-}] \quad (2.8)$$

gdje je O^{2-} izravno vezan u kristalnoj rešetci oksida, a oznaka [ ] označava adsorpcijski centar. [19]

Aktivnost katalizatora kod potpune oksidacije ovisi o mobilnosti kisika na površini katalizatora, što rezultira tzv. „slabom“ vezom kisik–metal i podrazumijeva malu energiju vezanja kisika na površini oksida. Za uspješnu reakciju potreban je velik broj takvih slabo vezanih kisikovih specija.

2.4.1. Kinetika oksidacije toluena

Kinetika oksidacije toluena može se opisati različitim kinetičkim modelima, od jednostavnih empirijskih kinetičkih modela do složenijih mehanističkih ***Langmuir-Hinshelwoodovih i/ili Eley-Ridealovih modela***. U literaturi se često navode i tzv. ***redoks modeli ili Mars-Van Krevelenovi modeli.*** Jednostavan empirijski model dan je sljedećim izrazom:

$$r_A = k\, p_{CH}^{\,m}\ p_{O2}^{\,n} [\mathrm{mol/g \cdot s}] \quad (2.9)$$

gdje CH označava molekulu ugljikovodika. Kao što se može vidjeti prema izrazu (2.9.) pretpostavlja se da je reakcija oksidacije m-tog reda s obzirom na ugljikovodik i n-tog reda s obzirom na kisik, što zavisi o uvjetima provedbe procesa, omjeru ugljikovodika i kisika i drugim procesnim varijablama.

Mehanistički Langmuir-Hinshelwoodovi (LH) i Eley-Ridealovi (ER) modeli zasnivaju se na adsorpcijskoj ravnoteži između koncentracije reaktanta u plinskoj fazi i na površini katalizatora, a ***redoks modeli*** ili ***Mars-Van Krevelenovi Modeli*** **(MVK)** koji se ponekad nazivaju i ***modeli izmjene kisika***, a zasnivaju se na pretpostavci da katalitička oksidacija aromatskih ugljikovodika obuhvaća dva nezavisna stupnja. U prvom stupnju ugljikovodik iz plinske faze reagira s oksidiranom površinom katalizatora, dajući pritom produkt oksidacije ili produkte i reduciranu površinu katalizatora, koja se u drugom stupnju

reoksidira s kisikom iz plinske faze. Mars i van Krevelen nisu definirali vrstu aktivnog kisika koji sudjeluje u katalitičkoj reakciji, tj. radi li se o kemisorbiranom kisiku ili kisiku iz kristalne rešetke katalizatora.

LH, ER i MVK modeli zasnivaju se na pretpostavci stacionarnog stanja na površini katalizatora koje zavisi o lokalnim uvjetima (temperatura, koncentracije u plinskoj fazi i sl.). Razlika u spomenutim modelima je u tome što je kod LH i ER modela stacionarno stanje rezultat adsorpcijsko-desorpcijske ravnoteže, dok je kod MVK modela stacionarno stanje rezultat dviju nezavisnih reakcija.

Kod jednostavnog LH modela, uz pretpostavku površinske reakcije između adsorbiranih molekula ugljikovodika i kisika kao limitirajućeg stupnja, brzina reakcije može se opisati sljedećim izrazom:

$$r_A = \frac{kK_{CH}K_{O2}p_{CH}{p_{O2}}^n}{1+K_{CH}p_{CH}+K_{O2}{p_{02}}^n} \tag{2.10}$$

Izraz (2.10) ukazuje da je reakcija prvog reda s obzirom na ugljikovodik i n-tog reda s obzirom na kisik.

Ukoliko se pretpostavi da ugljikovodik reagira izravno iz plinske faze s adsorbiranim kisikom na površini katalizatora dobiva se ER model, pri čemu se izraz (2.10) reducira na sljedeći način:

$$r_A = \frac{kp_{CH}K_{O2}{p_{O2}}^n}{1+K_{O2}{p_{02}}^n} \tag{2.11}$$

Prema MVK ili redoks modelu brzina prvog stupnja reakcije proporcionalna je parcijalnom tlaku ugljikovodika (p_{CH}) i udjelu površine prekrivene aktivnim kisikom, θ:

$$r_A = k_1 p_{CH}\theta \tag{2.12}$$

dok je brzina reoksidacije, r_O proporcionalna udjelu slobodnih centara na katalizatoru u reduciranom obliku (1- θ) i parcijalnom tlaku kisika (p_{O2}^n):

$$r_O = k_2 {p_{O_2}}^n(1-\theta) \tag{2.13}$$

U stacionarnom stanju obje brzine su jednake i ako je potrebno β molekula kisika za oksidaciju jedne molekule ugljikovodika može se pisati:

$$\beta k_1 p_{CH} \theta = k_2 {p_{O_2}}^n (1-\theta) \tag{2.14}$$

pa je prema tome:

$$\theta = \frac{k_2 {p_{O_2}}^n}{\beta k_1 p_{CH} + k_2 {p_{O_2}}^n} \tag{2.15}$$

Uvrštavanjem izraza 2.15. u izraz 2.12 dobiva se izraz za ukupnu brzinu procesa:

$$r_A = \frac{1}{\frac{\beta}{k_2 {p_{O2}}^n} + \frac{1}{k_1 p_{CH}}} \tag{2.16}$$

Izraz 2.16 može se napisati i u sljedećem obliku:

$$r_A = \frac{k_1 k_2 p_{CH} {p_{O2}}^n}{\beta k_1 p_{CH} + k_2 {p_{O_2}}^n} \tag{2.17}$$

gdje je:

p_{CH} – parcijalni tlak ugljikovodika,

k_1 – konstanta brzine za prvi stupanj reakcije,

k_2 - konstanta brzine reoksidacije,

β - molovi O_2 potrošeni po molu reagirajućeg ugljikovodika,

θ – pokrivenost površine katalizatora s aktivnim kisikom.

Mars i van Krevelen potvrdili su ispravnost predloženog mehanizma za oksidaciju benzena uz n=1, a isti izraz je potvrđen i za oksidaciju naftalena i antracena, pri čemu su u sva tri slučaja vrijednosti konstanti k_2 bile identične.

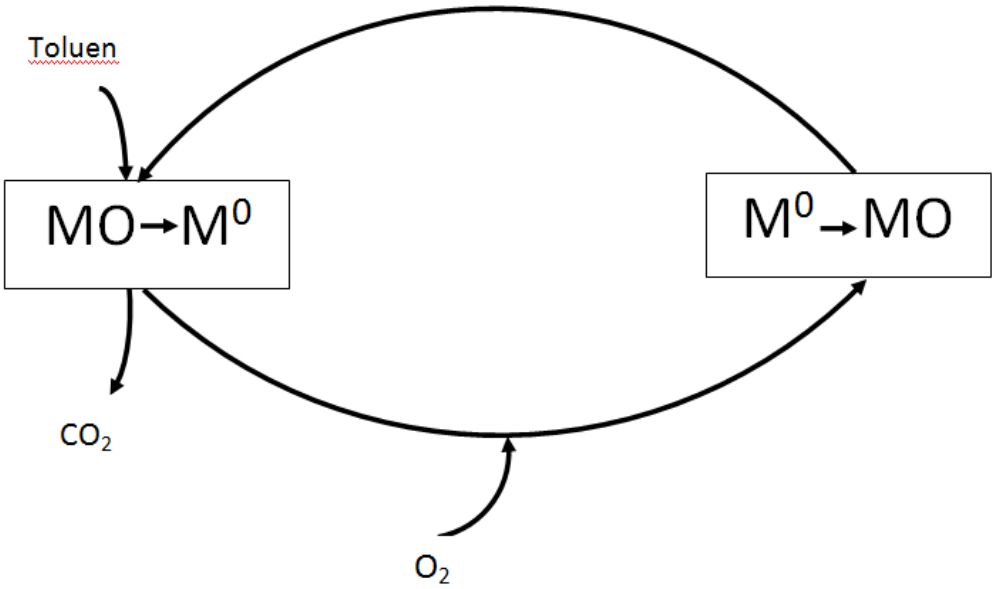
Prema tome redoks ili MVK mehanizam reakcije uključuje dva stupnja. U prvom stupnju na oksidiranoj površini metala (Me) oksidira se reaktant R, koji predstavlja

ugljikovodik pri čemu se aktivni centri na katalizatoru reduciraju, dok u drugom stupnju dolazi do reoksidacije površine katalizatora, npr. s molekulom kisika iz plinske faze: [1-21]

$$MeO + R \rightarrow RO + Me \quad (2.18)$$

$$2Me + O_2 \rightarrow 2MeO \quad (2.19)$$

$$2Me + \beta O_2 \rightarrow 2Me - \beta O \quad (2.20)$$



Slika 2.6. Shematski prikaz Mars van Krevelenovog mehanizma

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada naveden je popis kemikalija i ostalih materijala korištenih u ovom radu. Također su opisani postupci priprave i karakterizacije praškastog katalizatora (miješani Mn-Ni oksid) i metalnog monolitnog katalizatora te izvedba katalitičkih mjerenja. U završnom dijelu eksperimentalnog rada dan je opis aparature te detaljan opis analize produkta reakcije.

3.1. Značajke kemikalija

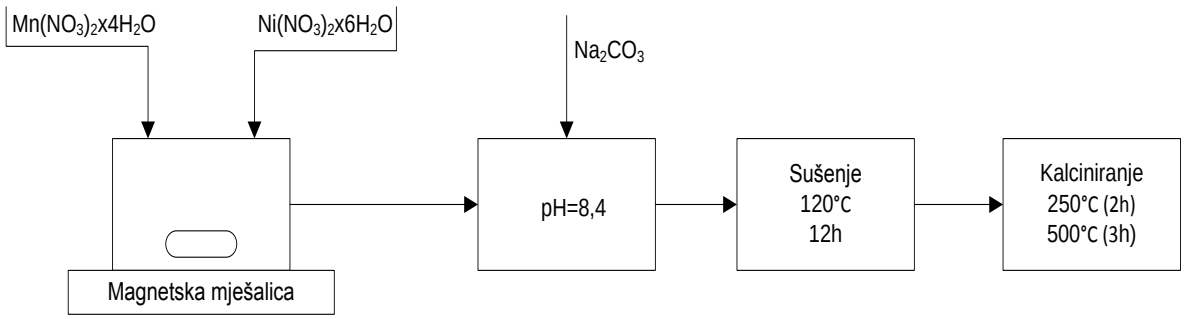
Popis kemikalija korištenih u radu nalazi se u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Popis kemikalija i materijala korištenih tijekom rada

Kemikalije/materijali
Toluen, oznake LiChrosolv (Merck)
Deionizirana voda
Mangan(II)-nitrat-tetrahidrat (Acros Organics), $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
Nikal(II)-nitrat-heksahidrat (Kemika), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
HNO_3 (w=65%)
Limunska kiselina, $C_6H_8O_7 \, xH_2O$
Natrijev karbonat, Na_2CO_3 (Carlo Erba)
Mješavina toluen/dušik, (ca. 242 ppm) SOC Group, Monza (Italia)
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)
Helij (He), čistoće 5.0 (Messer)
Al/Al_2O_3 metalne pločice, obostrano anodizirane u oksalnoj kiselini pri 40°C (CINKARNA Celje, Slovenija)

3.2. Priprava i karakterizacija katalizatora

3.2.1. Priprava i karakterizacija praškastih katalizatora

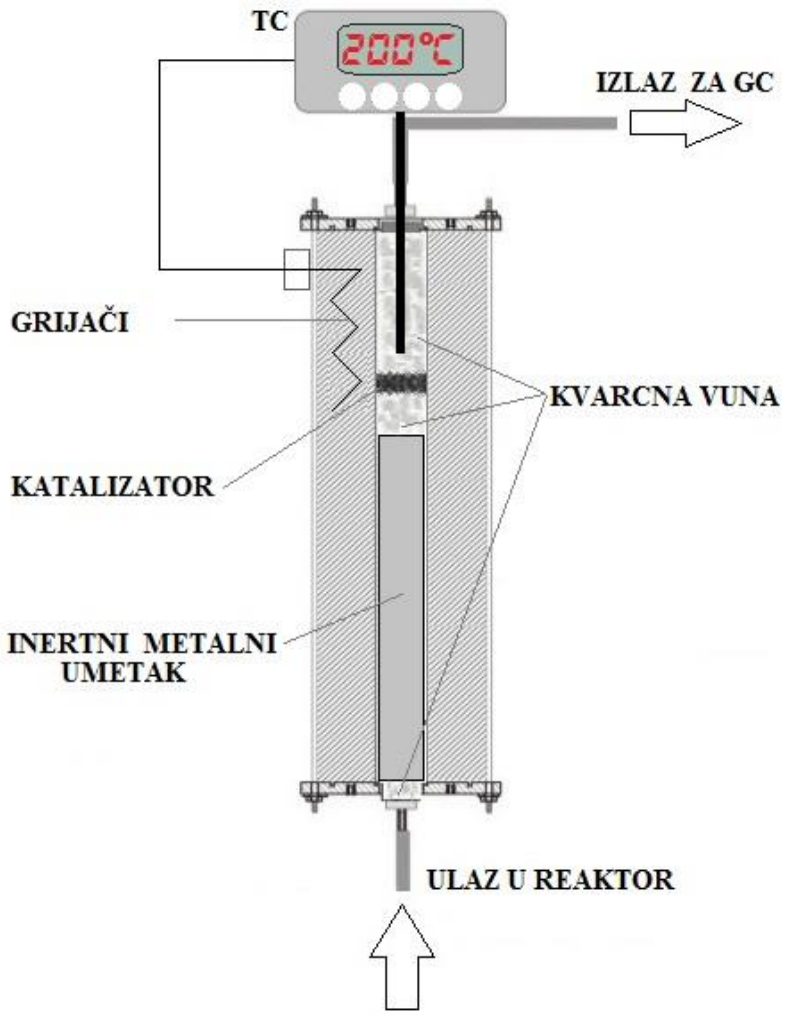


Slika 3.1. Shematski prikaz pripreme praškastog Mn-Ni katalizatora

Na slici 3.1. prikazan je proces pripreme praškastog katalizatora na bazi miješanih metalnih oksida mangana i nikla za provedbu katalitičkih ispitivanja. Katalizatori su pripremljeni metodom koprecipitacije (usporednog taloženja) koja se koristi kao uobičajena metoda za pripravu katalizatora.

Proces pripreme katalizatora sastojao se od nekoliko koraka. Prvi korak sastojao se u pripremi vodenih otopina $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0,25 M) i $Ni(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ (0,25 M) te njihovom miješanju u trajanju od 5 minuta, pri čemu je dobiven omjer Mn/Ni =1/1. Nakon toga provedeno je podešavanje pH na 8,4 primjenom otopine Na_2CO_3 (1M i 0,25 M), čime su postignuti uvjeti za taloženje. Nakon stajanja u periodu od 48 h, dobivena suspenzija je profiltrirana i isprana destiliranom vodom. Sljedeći korak bilo je sušenje katalizatora pri temperaturi od 120°C u trajanju od 12 sati, a zatim kalciniranje pri 250°C u vremenu od 2 sata. Nakon toga katalizator je dodatno kalciniran u vremenu od 3 sata pri 500°C.[23]

Nakon toga, pripremljeni praškasti katalizator prešan je pri tlaku od 3 bara, zatim je usitnjavan u tarioniku te prosijavan kroz sita. U nastavku istraživanja izdvojeno je 0,3 g katalizatora veličine čestica 0,315-0,400 mm. Tako pripravljen praškasti katalizator smješten je u reaktor između slojeva kvarcne vune. Shematski prikaz reaktora s nepokretnim katalitičkim slojem praškastog katalizatora prikazan je na slici 3.2.



Slika 3.2. Shematski prikaz reaktora s nepokretnim slojem praškastog katalizatora

Detaljna karakterizacija katalizatora provedena je u okviru ranije provedenih istraživanja, a obuhvaćala je primjenu diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), adsorpcijsko-desorpcijske analize, infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) te pretražne elektronske mikroskopije (SEM) i spektroskopske metode energetske disperzije rentgenskih zraka (EDX).[24] Također je provedena temperaturno programirana desorpcija CO_2 (TPD CO_2) u cilju dobivanja dodatnog uvida u značajke aktivnih centara na površini katalizatora.

DSC analiza provedena je na uređaju za diferencijalnu pretražnu kalorimetriju (Mettler Toledo DSC823). Analiza je provedena na temperaturama od 25°C do 550°C, pri brzini zagrijavanja od 10°C/min u inertnoj struji plina dušika (N_2) i protoku od 50 mL/min. 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).

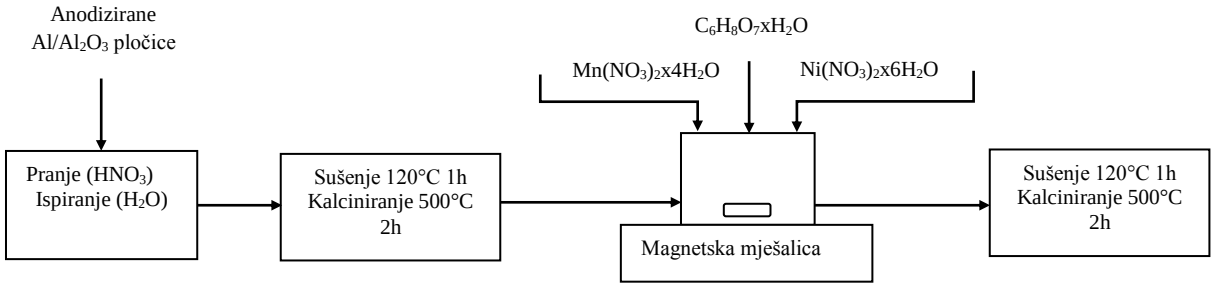
Svježi katalizator i katalizator nakon provedbe reakcije analizirani su spektroskopskom metodom (FTIR) koja služi za određivanje kemijskog sastava, konformacije i strukture tvari, a istraživanja su provedena na uređaju Perkin Elmer Spectrum One. Morfologija površine i EDX analiza provedena je pretražnom elektronskom mikroskopijom, SEM (Vega 3 Tescan). Neposredno prije analize uzorak je prekriven tankim slojem zlata.

Temperaturno programirana desorpcija CO_2 (TPD CO_2)

Uzorci katalizatora su suseni u struji He na povišenoj temperaturi u trajanju od jednog sata. Nakon toga uvodio se CO_2 i provedena je njegova adsorpcija. Nakon provedene adsorpcije uzorak je ispran u struji He da bi se uklonio fizički adsorbiran CO_2. Nakon postizanja konstantnog TCD signala na instrumentu uzorak je postepeno zagrijavan brzinom zagrijavanja od 10°C/min do maksimalne temperature od ca. 1200 K (1173 K). Istovremeno je praćen TCD signal pri protoku He od 50 ml/min. Na temelju dobivenog spektra dobivene su informacije o temperaturnim područjima u kojima je najintezivnija desorpcija CO_2.

3.2.2. Priprava monolitnog katalizatora

Shematski prikaz postupka pripreme monolitnih katalizatora prikazan je na slici 3.3.



Slika 3.3. Shematski prikaz pripreme metalnog monolitnog katalizatora

Prvi korak priprave monolitnih katalizatora uključivao je oblikovanje anodiziranih Al/Al_2O_3 metalnih pločica i njihovo prevođenje u monolitnu strukturu točno određenih dimenzija (slike 3.4 i 3.5). Nakon toga, slijedeći korak je bila obrada metalnih pločica s HNO_3

(65%) te ispiranje s destiliranom vodom. Idući korak je sušenje na 120°C (1 h) te kalciniranje na 500°C (2 h). Zatim su pripremljene vodene otopine $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (1 M) i $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1 M) te je pomiješan isti volumen navedenih otopina (15 mL) s 20mL 0,5M $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ i 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 h) i kalcinirane na 500°C (2 h) prema postupcima opisanim u literaturi.[25-26]



Slika 3.4. Pripravljene monolitne strukture



Slika 3.5. Metalni monolitni katalizator

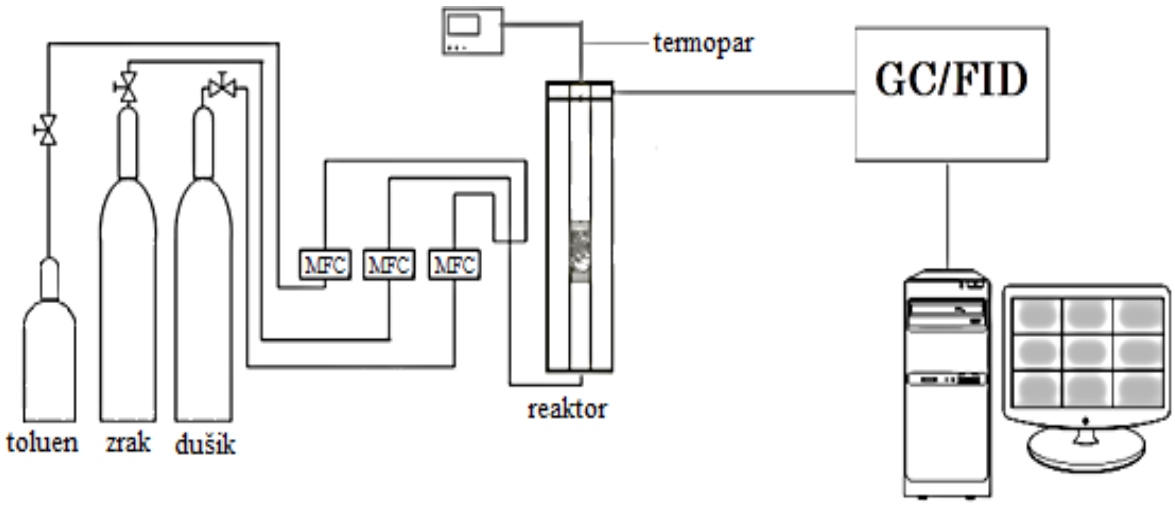
3.3. Izvedba mjerenja i opis aparature

U tablici 3.2 dan je pregled radnih uvjeta pri kojima je provedena reakcija. Katalitička oksidacija toluena provedena je u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem praškastog katalizatora te u metalnoj monolitnoj izvedbi reaktora s tankim slojem Mn-Ni katalizatora.

Tablica 3.2. Pregled radnih uvjeta pri kojima je provedena reakcija

RADNI UVJETI	MONOLITNI REAKTOR
Koncentracija toluena, φ ppm	242
Tlak, p/Pa	101325
Temperatura, T/°C	100 - 320
Ukupni protok reakc. smjese, v_0/mL min^{-1}	23 - 100
Masa katalizatora (MnO_x-NiO_x)/g	0,0025

Eksperimentalna kinetička mjerenja provedena su laboratorijskim izvedbama reaktora pri atmosferskom tlaku. Eksperimentalna aparatura sastojala se od: a) tri masena mjerila protoka pomoću kojih su precizno mjereni protoci reaktanta (mješavina toluena u dušiku), sintetskog zraka i dušika (MFC, 2x4800 Series i 1xSLA 5850), b) laboratorijskog reaktora, c) sustava za mjerenje i vođenje temperature (TC208 Series), d) plinskog kromatografa za analizu produkata reakcije (GC-2014, Shimadzu) i e) odgovarajuće programske podrške *Shimadzu GCSolution* u okviru koje su se nalazili programi za analizu i obradu podataka.



Slika 3.6. Shematski prikaz aparature



Slika 3.7. Eksperimentalna aparatura

Reakcija je provedena pri atmosferskom tlaku te pri radnim uvjetima navedenim u tablici 3.2. Temperatura u reaktoru mjerena je pomoću termopara smještenog u centralnom dijelu reaktora unutar katalitičkog sloja i povezanog sa sustavom za mjerenje i regulaciju temperature (TC208 Series). Reakcija je provedena u izotermnim uvjetima, pri zadanim temperaturama, različitim vremenima zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru te uz konstantan omjer koncentracije toluena i sintetskog zraka koji je korišten kao oksidans. Omjer volumnih protoka reaktanta (mješavina toluena i dušika) i zraka: 20:3, 40:6, 60:9, 80:12. Vrijeme zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru/prostorno vrijeme mijenjano je promjenom ukupnog protoka reakcijske smjese uz konstantnu masu katalizatora (0,3 g) i konstantnu početnu koncentraciju toluena. Provedena je i serija mjerenja uz konstantan ukupni protok reakcijske smjese od 100 $mLmin^{-1}$, ali uz različite početne koncentracije toluena na ulazu u reaktor što je postignuto razrjeđivanjem s inertnim plinom (dušikom). Reakcija je praćena u određenim vremenskim intervalima do uspostavljanja stacionarnog stanja (ca. 15 min od početka reakcije).

3.4. Analiza produkata reakcije

Analiza produkata reakcije na izlazu iz reaktora provedena je primjenom plinske kromatografije. Za tu svrhu primjenjen je plinski kromatograf GC- 2014 (Shimadzu) s plameno ionizacijskim detektorom (FID). Uvjeti kromatografske analize navedeni su u tablici 3.3.

Tablica 3.3. Uvjeti kromatografske analize

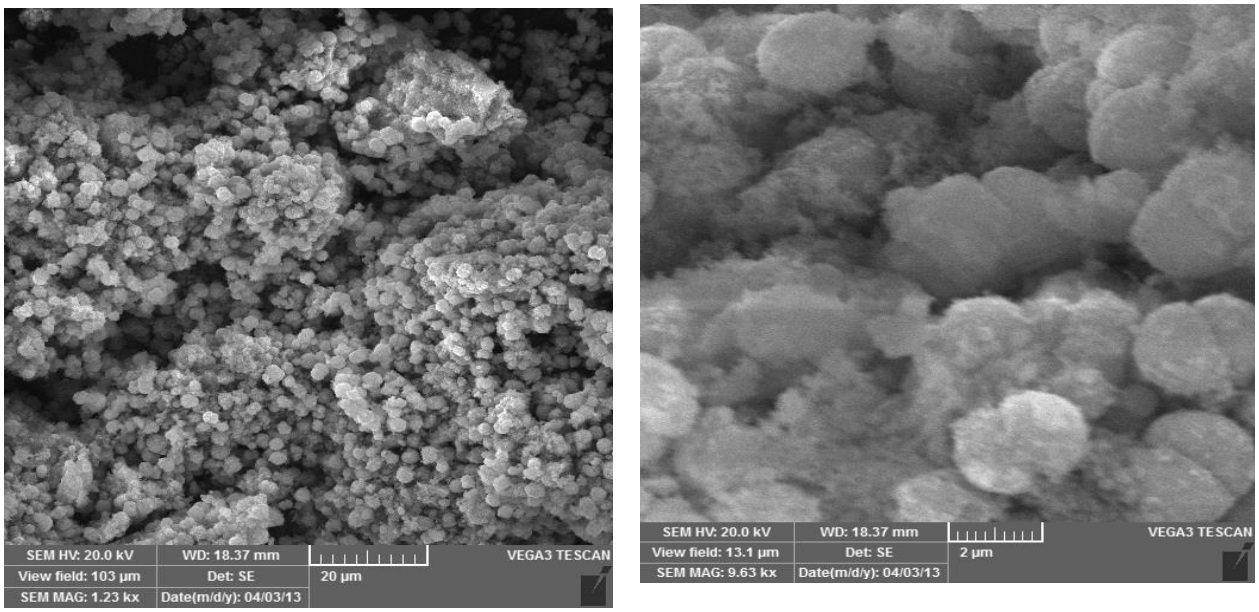
GC/FID	**Shimadzu 2014**
kolona	Carbowax 20M
dimenzije punila	60/80 mesh (250/177μm)
volumen petlje za uzimanje uzorka	0,5 cm^3
plin nosilac	N_2
temperatura detektora	523K

4. REZULTATI

U ovom poglavlju prikazani su rezultati karakterizacije katalizatora (tablice 4.1-4.3 i slike 4.1-4.6) te je dan pregled rezultata dobivenih prilikom kinetičkih mjerenja (tablice 4.4-7.).

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

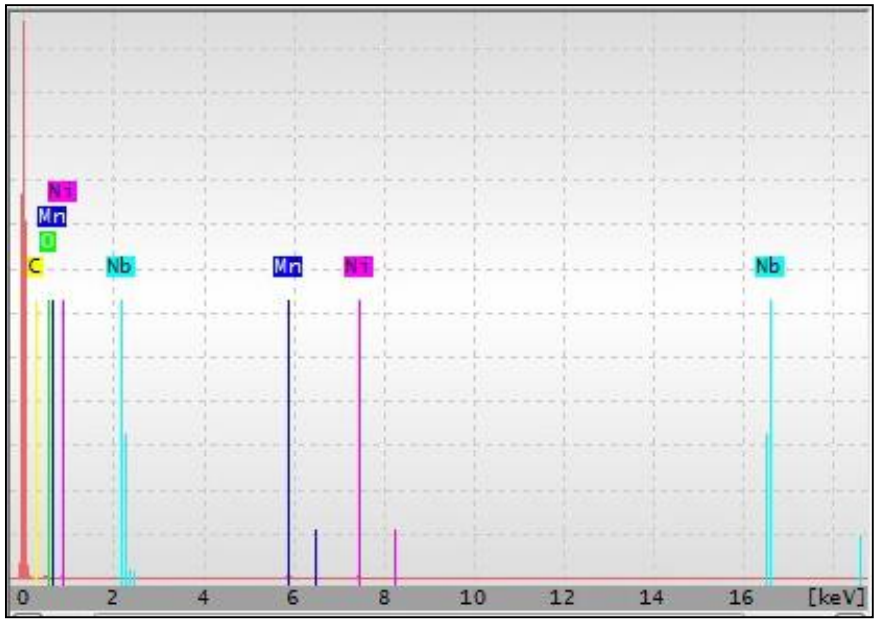
S_{BET}, m^2/g	V_{PORA}, cm^3/g	d, nm
38,4	0,1956	20,3752



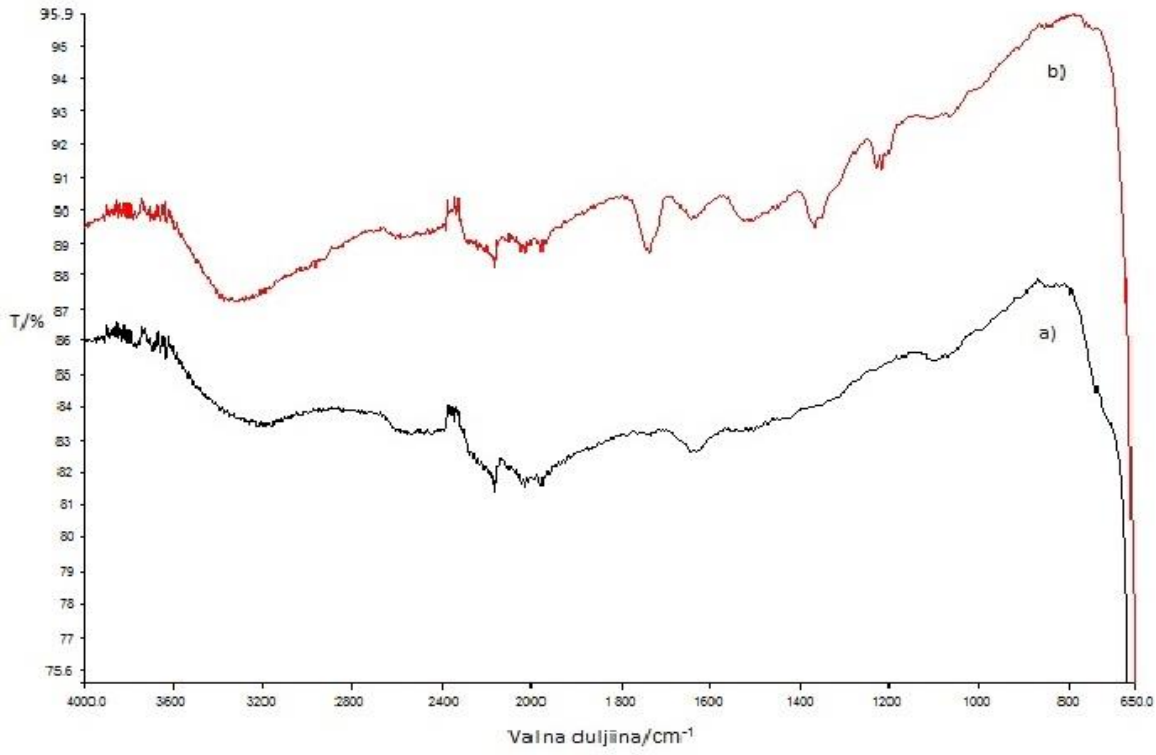
Slika 4.1. Rezultati analize katalizatora dobiveni primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM) pri različitim uvećanjima.

Tablica 4.2. Spektrometrijska analiza (WD=15.00 mm, HV=20kV)

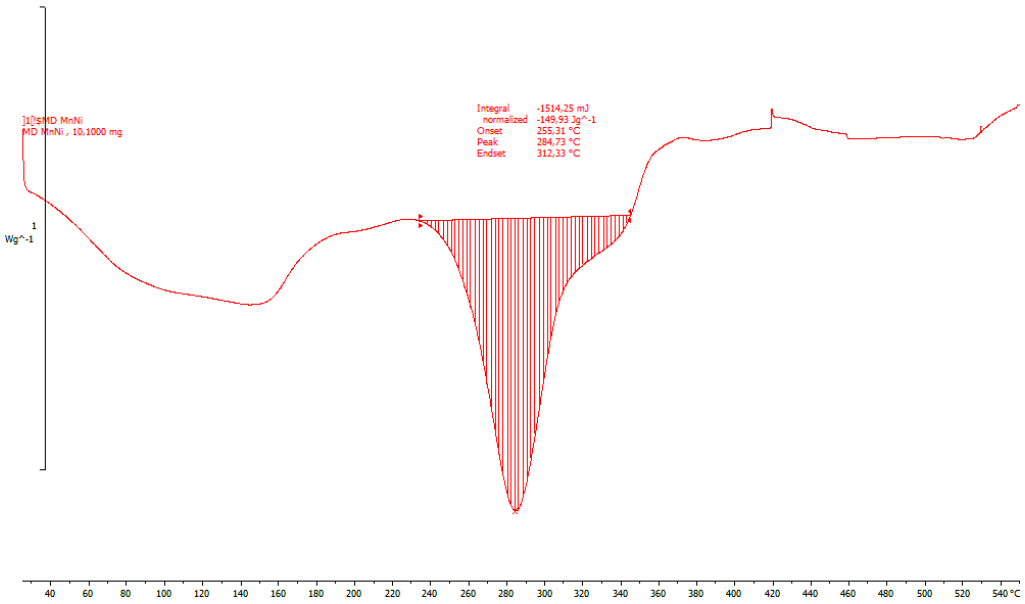
	Mn	***Ni***	***O***
Element, wt%	40,0	36,1	14,2



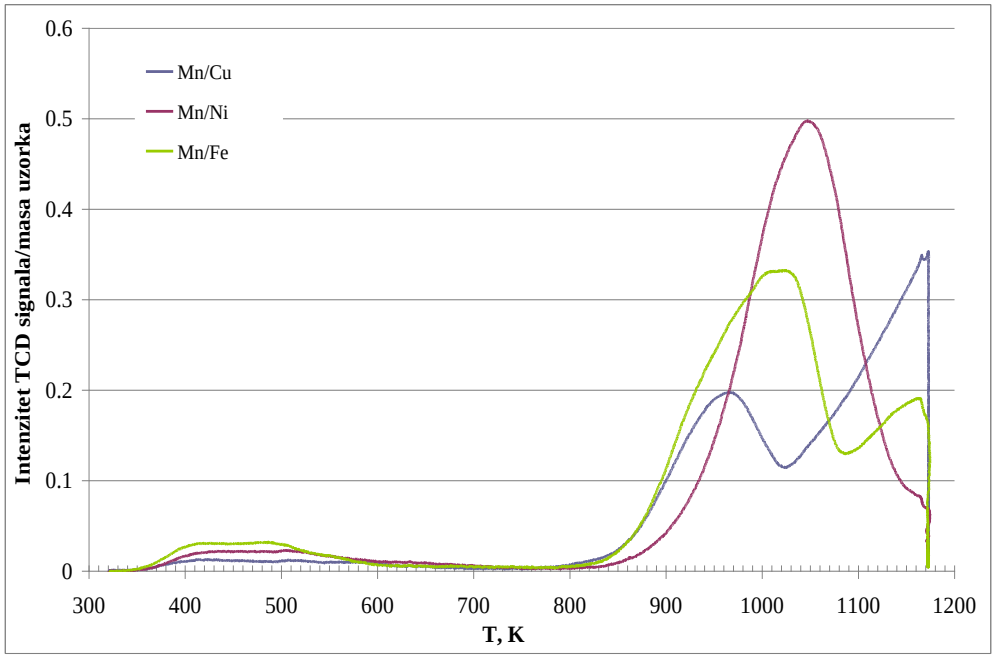
Slika 4.3. Rezultati EDX analize Mn-Ni katalizatora.



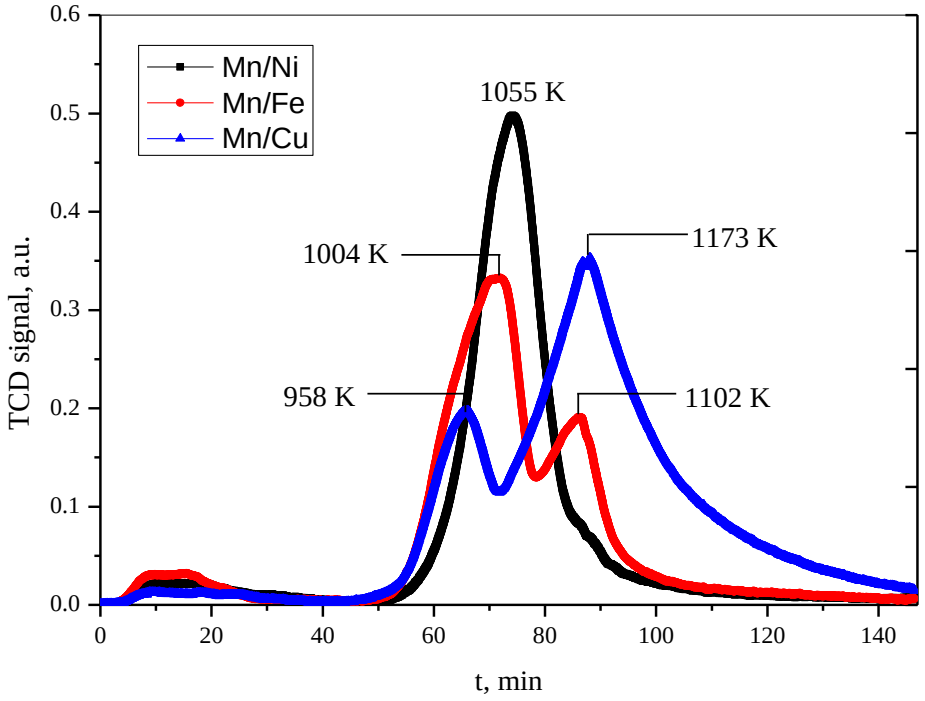
Slika 4.4. Rezultati FTIR analize uzorka katalizatora Mn-Ni: a) svježi katalizator, b) katalizator nakon provedenih eksperimenata



Slika 4.5. Rezultati DSC analize uzorka katalizatora Mn-Ni



a)



b)

Slika 4.6 Usporedba TCD CO_2 za različite miješane okside mangana, tj. Mn/Cu, Mn/Ni i Mn/Fe: a) intenzitet TCD signala u odnosu na temperaturu desorpcije, T; b) intenzitet TCD signala u odnosu na vrijeme desorpcije, t.

Tablica 4.3. Proračun podataka prikazanih na slici 4.6, koji ukazuje na udjel slabo bazičnih (320-500 K), srednje bazičnih (500-750 K) i jako bazičnih centara na površini katalizatora (750 -1173 K).

iz prikaza TCD CO_2 (vol.%) vs T					
Katalizator	**Površina pika**	**320-500K**	**500-750K**	**750-1173K**	**Ukupno**
Mn/Cu	ml CO_2/g	16.6	18.5	629.7	664.8
	mol CO_2/g	0.000741	0.000826	0.02811161	0.029679
Mn/Ni	ml CO_2/g	27.9	30.9	797.1	855.9
	mol CO_2/g	0.001246	0.001379	0.03558482	0.03821
Mn/Fe	ml CO_2/g	41.7	27.9	713.8	783.4
	mol CO_2/g	0.001862	0.001246	0.03186607	0.034973

iz prikaza TCD CO_2 (ml) vs t					
Katalizator	**Površina pika**	**320-500K**	**500-750K**	**750-1173K**	**Ukupno**
Mn/Cu	ml CO_2/g	0.76	0.9	66.94	68.6
	mol CO_2/g	3.39E-05	4.0179E-05	00.002988393	0.003063
Mn/Ni	ml CO_2/g	1.27	1.62	46.44	49.33
	mol CO_2/g	5.67E-05	7.2321E-05	0.002073214	0.002202
Mn/Fe	ml CO_2/g	1.91	1.47	45.27	48.65
	mol CO_2/g	8.53E-05	6.5625E-05	0.002020982	0.002172

Tablica 4.4. Utjecaj omjera protoka toluena i zraka (10:3 i 20:3) na konverziju toluena (X_A/%) pri različitim temperaturama (T °C).

KATALIZATOR, Mn/Ni, MONOLIT, m=0,0025 g					
$\nu_0(N_2$+toluen) mL/min	ν_0(zrak) mL/min	ν_{uk} mL/min	φ (toluen) ppm	T °C	X_A %
10	3	13	186.15	100	0,00
				150	30,57
				200	98,78
				260	99,37
				320	99,75
20	3	23	210,43	100	0,00
				150	0,00
				200	99,44
				260	99,79
				320	99,99

Tablica 4.5. Utjecaj ukupnog protoka reakcijske smjese (ν_{uk} mL/min) u reaktoru na konverziju toluena (X_A/%) pri konstantnoj početnoj koncentraciji toluena (φ/ppm) odnosno pri konstantnom omjeru toluena i zraka (20:3) i različitim temperaturama (T°C) .

KATALIZATOR, Mn/Ni, MONOLIT, m=0,0025 g					
$\nu_0(N_2$+toluen) mL/min	ν_0(zrak) mL/min	ν_{uk} mL/min	φ (toluen) ppm	T °C	X_A %
80	12	92	210,43	100	0,00
				125	0,00
				150	0,00
				175	10,77
				200	66,09
				230	98,70
60	9	69		100	0,00
				125	0,00
				150	0,00
				175	16,57
				200	70,57
				230	99,42
40	6	46		100	0,00
				125	0,00
				150	0,00
				175	25,85
				200	87,73
				230	99,91
20	3	23		100	0,00
				125	0,00
				150	0,00
				175	39,39
				200	99,42
				230	100,00

Tablica 4.6. Utjecaj početne koncentracije toluena (φ/ppm) i ukupnog protoka reakcijske smjese (ν_{uk} mL/min) uz konstantan protok zraka (ν_0(zrak)= 3 mL/min) na konverziju toluena (X_A/%) pri različitim temperaturama (T°C).

KATALIZATOR, Mn/Ni, MONOLIT, m=0,0025 g					
$\nu_0(N_2$+toluen) mL/min	ν_0(zrak) mL/min	ν_{uk} mL/min	φ (toluen) ppm	T °C	X_A %
20	3	23	210,43	100 175	0,00 39,39
40		43	225,11	100 175	0,00 41,21
60		63	230,47	100 175	0,00 18,75
80		83	233,25	100 175	0,00 19,37

Tablica 4.7. Utjecaj početne koncentracije (φ/ppm) na konverziju toluena (X_A/%) pri konstantnom ukupnom protoku reakcijske smjese (v_{uk}= 100 mL/min) te uz razrjeđenje s N_2 pri različitim temperaturama (T°C).

KATALIZATOR, Mn/Ni, MONOLIT, m=0,0025 g						
$v_0(N_2$+toluen) mL/min	v_0(zrak) mL/min	$v_0(N_2)$ mL/min	v_{uk} mL/min	φ (toluen) ppm	T °C	X_A %
80	12	8	100	193,6	100	0,00
					150	0,00
					175	17,88
					200	57,20
					230	93,28
60	9	31	100	145,2	100	0,00
					150	0,00
					175	13,17
					200	51,93
					230	87,40
40	6	54	100	145,2	100	0,00
					150	0,00
					175	7,51
					200	50,74
					230	83,86
20	3	77	100	48,4	100	0,00
					150	0,00
					175	9,71
					200	51,07
					230	82,54

5. RASPRAVA

Zaštita okoliša predstavlja jedno od najvećih područja primjene katalizatora. Zaštita zraka uglavnom se odnosi na smanjenje neželjenih emisija u atmosferu, kako iz pokretnih ili mobilnih izvora, tako i iz velikih industrijskih izvora, termoenergetskih postrojenja i dr. izvora emisije. Jedan od najvećih problema u zaštiti zraka odnosi se na emisiju hlapljivih organskih spojeva (VOC). Iako danas postoje različite tehnike/tehnologije za smanjenje emisija VOC u okoliš, o kojima je bilo više govora u teorijskom dijelu rada, zbog kontinuirane pojave novih izvora njihovih emisija, kao i zbog sve strožijih kriterija o dozvoljenim koncentracijama štetnih tvari u okolišu sukladno prihvaćenim strategijama održivog razvoja i preuzetim međunarodnim konvencijama - još uvijek postoji potreba za razvojem novih i poboljšanjem postojećih tehnologija.

Katalitička oksidacija pokazala se kao najučinkovitija metoda za uklanjanje VOC-a prisutnih u malim koncentracijama te u velikim volumenima otpadnih plinova. Poznato je da katalitičke tehnologije uglavnom uspijevaju zadovoljiti stroge kriterije vezane uz zaštitu okoliša. Upravo zbog toga se zaštita okoliša, bez obzira na promatrani medij na koji se odnosi (voda, zrak, tlo i kruti otpad) u velikoj mjeri zasniva na katalitičkim tehnologijama. Treba naglasiti da se na katalitičkim tehnologijama često zasnivaju metode naknadne obrade otpadnih/ispušnih tokova (engl. *end-of- pipe technology*), ali isto tako, na toj tehnici zasniva se i razvoj naprednih tehnologija za proizvodnju energije koje su zasnovane na preventivnom pristupu zaštiti okoliša, kao što je npr. katalitičko spaljivanje metana u plinskim turbinama na hibridnim metalnim monolitnim strukturama. U novije vrijeme metodologija intenzifikacije procesa sve više se zasniva na integraciji procesa, tj. na povezivanju kemijskih reakcija i prijenosa topline, primjeni strukturiranih izvedbi reaktora (monolitni reaktori, paralelno pločasti reaktori, reaktori s metalnim gazama i/ili metalnim pjenama, mikorreaktori i sl.) te na primjeni hibridnih (multifunkcionalnih) reaktora kod kojih se nastoji povezati kemijska reakcija i separacija u samo jednom procesnom stupnju (npr. povezivanje membranskih procesa i reakcije u katalitičkim mebranama, povezivanje reakcije i adsorpcije, povezivanje reakcije i destilacije pri katalitičkoj destilaciji i sl.). U skladu s prethodno navedenim trendovima za očekivati je da će razvoj novih tipova strukturiranih katalizatora, kakvima pripadaju i monolitne izvedbe i dalje predstavljati velik znanstveni i stručni izazov, kako pri razvoju novih tehnologija za proizvodnju vrijednih produkata tako i u različitim segmentima vezanim uz zaštitu okoliša.

U ovom radu ispitana je katalitička oksidacija toluena kao uobičajenog predstavnika aromatskih spojeva, a kao potencijalni katalizator izabran je metalni monolitni nosač na koji je primjenom metode koprecipitacije (ili usporednog taloženja) nanesena katalitički aktivna komponenta. Kao katalitički aktivna komponenta izabran je miješani oksid mangana i nikla. Postoji više argumenata za izbor takvog tipa katalizatora. Prije svega, prednosti monolitne strukture očituju se u mogućnosti ostvarivanja velike aktivne površine neophodne za uspješnu provedbu procesa oksidacije, uz istovremeno neznatan pad tlaka kroz takvu strukturu te mogućnost zagrijavanja na radnu temperaturu ili mogućnost odvođenja topline razvijene reakcijom (reakcije oksidacije uglavnom su egzotermne reakcije). S druge strane, novija istraživanja u ovom području sve više se usmjeravaju na miješane metalne okside, kao jeftine i za okoliš prihvatljive katalitičke materijale koji mogu poslužiti kao zamjena za plemenite katalizatore koji se najčešće primjenjuju u postojećim katalitičkim sustavima. U ovom radu naglasak je dan na miješane okside mangana i prijelaznih metala (Ni, Cu i Fe). Mangan (Mn) je treći najrasprostranjeniji prijelazni metal u Zemljanoj kori (poslije željeza i titanija), što znači da je lako dostupan. Atomi mangana dolaze u različitim oksidacijskim stanjima (+ II, + III, + IV), a mogu dovesti i do nastajanja strukturnih nedostataka koji rezultiraju velikim kapacitetom za pohranjivanje kisika. Upravo to svojstvo korisno je za provedbu katalitičkih reakcija oksidacije. Potrebno je također naglasiti da manganovi oksidi dolaze u različitim oblicima i oksidacijskim stanjima, npr. u obliku α-MnO_2, β-MnO_2, γ-MnO_2, Mn_2O_3 i Mn_3O_4 što povoljno utječe na postizanje optimalnih površinskih redoks značajki katalizatora. Zbog toga se intenzivno istražuju kao katalitički materijali za oksidaciju raznih spojeva, a posebno učinkoviti su se pokazali pri oksidaciji hlapljivih organskih spojeva.

Priprema i karakterizacija miješanih oksida mangana kao potencijalnih katalizatora

Ovaj rad predstavlja nastavak ranijeg rada[24]. Kao što je već istaknuto katalizator je pripremljen metodom koprecipitacije, a njegove fizičko-kemijske značajke detaljno su određene primjenom različitih metoda analize, kao što su: adsorpcijsko-desorpcijska analiza, infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) te pretražna elektronska mikroskopija (SEM) i spektroskopska metoda energetske disperzije rentgenskih zraka (EDX). Detaljna interpretacija dobivenih rezultata provedena je u ranijem radu[24], a ovdje će biti istaknuti ključni rezultati bitni za nastavak ovih istraživanja.

Vrijednost specifične površine miješanog oksida mangana i nikla (Mn-Ni) iznosila je 38,4 m^2/g, što je neznatno veća vrijednost u usporedbi s rezultatima objavljenim u literaturi.[27] S obzirom na dobivene vrijednosti prosječnog promjera pora od ca. 20 nm u skladu s IUPAC-ovim standardom, zaključeno je da se katalizator može svrstati u mezopozorne katalizatore (tablica 4.1.).[28] Rezultati dobiveni primjenom primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM) (slika 4.1) pokazali su da se površina katalizatora sastoji od kuglastih nakupina dimenzija oko 2 μm, a rezultati EDX analize ukazivali su na stehiometrijski omjer mangana i nikla u miješanom metalnom oksidu (tablica 4.2., slika 4.3.). Usporedbom FTIR rezultata za svježi katalizator i praškasti Mn-Ni katalizator nakon provedene reakcije ustanovljeno je da tijekom oksidacije toluena na praškastom Mn-Ni oksidu kao katalizatoru ne dolazi do značajnih promjena u strukturi, odnosno da vjerojatno ne dolazi do značajne adsorpcije organskih molekula (npr. benzaldehida kao potencijalnog međuprodukta reakcije oksidacije) na površini katalizatora tijekom njegove uporabe u navedenom eksperimentalnom sustavu (slika 4.4.). Također, na uzorku Mn-Ni katalizatora provedena je DSC analiza pri temperaturama od 25°C do 550°C (slika 4.5.). Ustanovljeno je da u području temperatura od 255°C do ca. 313°C Mn/Ni katalizator mijenja svoju kristalnu strukturu i pritom otpušta energiju od -149,93 J/g. Da bi se tijekom eksperimentalnih kinetičkih mjerenja eliminirao ovaj utjecaj, katalizator je prije provedbe reakcije oksidacije kalciniran pri temperaturi od 250°C u vremenu od 2 sata, a nakon toga je provedena dodatna toplinska obrada (kalciniranje) u vremenu od 3 sata pri temperaturi od 500°C, a nakon takve predobrade provedena su sva kasnija katalitička mjerenja.

U nastavku istraživanja provedena je temperaturno programirana desorpcija CO_2 na nekoliko uzoraka miješanih oksida mangana, tj. na miješanim oksidima Mn/Ni, Mn/Fe i Mn/Cu, a dobiveni rezultati prikazani su na slici 4.6. te u tablici 4.3. Prilikom primjene ove metode i interpretacije dobivenih rezultata uobičajena je podjela centara na površini katalizatora na slabo bazične koji se pojavljuju pri nižim temperaturama (320-500 K), srednje bazične (pri temperaturama 500-750 K) i jako bazične centre (pri temperaturama iznad 750 K). Rezultati proračuna udjela pojedinih tipova centara na temelju takvog pristupa prikazani su u tablici 4.3. Treba naglasiti da u promatranom eksperimentalnom sustavu takav način interpretacije rezultata nema posebnu ulogu, s obzirom da se ne očekuje odgovarajuća povezanost između kiselinsko-baznih centara na površini katalizatora i njihovih katalitičkih značajki pri oksidaciji toluena. Treba naglasiti da pri višim temperaturama rada može doći do strukturnih promjena na katalizatoru te se zbog toga odgovarajući pikovi ne mogu pripisati isključivo desorpciji CO_2, nego rezultatima takvih strukturnih promjenama, otpuštanju kisika

iz kristalne rešetke i sl. Zbog toga je u cilju dobivanja pouzdanijih informacija poželjno rezultate TPD CO_2 analize kombinirati s rezultatima toplinske analize (TGA ili TG-DSC). Usporedbom rezultata DSC analize prikazanih na slici 4.5. s rezultatima TPD CO_2 (slika 4.6.) vidljivo je da se karakteristični temperaturni pikovi ne podudaraju, jer kod DSC analize dolazi do promjena u strukturi Mn/Ni katalizatora pri temperaturama između 528-586 K (tj. 255-313 °C), dok se temperaturni maksimumi pri TPD CO_2 pojavljuju pri znatno višim temperaturama. Uvidom u rezultate prikazane na slici 4.6. može se vidjeti da miješani oksid Mn/Ni pokazuje nešto drugačije ponašanje u odnosu na miješane okside Mn/Fe i Mn/Cu, tj. uglavnom je dobivena unimodalna krivulja s temperaturnim makismumom pri 1055 K, za razliku od druga dva oksida (Mn/Fe: 1004 K i 1102 K; Mn/Cu: 958 K i 1173 K). Također se može uočiti da oksid Mn/Ni katalizatora pokazuje najveći intenzitet TCD signala u odnosu na Mn/Fe i Mn/Cu okside. U promatranom eksperimentalnom sustavu ova tehnika karakterizacije katalizatora omogućuje davanje uvida u aktivnost miješanih metalnih oksida s obzirom na mogućnost desorpcije CO_2, kao potencijalnog produkata oksidacije. Poznato je da mikrokinetika svakog katalitičkog procesa uključuje: a) adsorpciju reaktanata na aktivne centre, b) površinsku reakciju između adsorbiranih molekula reaktanata te c) desorpciju produkta. Svaki od navedenih procesa može biti najsporiji u ukupnom slijedu elementarnih reakcija (tj. u ukupnom mehanizmu raekcije), pa prema tome može određivati ukupnu brzinu katalitičke reakcije kao limitirajuć stupanj (*rds* ili *rls*). Očito je da će u eksperimentalnom sustavu koji se izučava u ovkiru ovog rada ta tehnika davati informacije o desorpciji CO_2 kao željenog produkta, tj. o temperaturi pri kojoj će desorpcija CO_2 biti najveća ili najmanja, tj. limitirajući stupanj. S obzirom na karakteristične rezultate TPD CO_2 analize u nastavku istraživanja detaljna pozornost je posvećena miješanom oksidu Mn/Ni.

Priprema metalne monolitne izvedbe katalizatora s tankim slojem miješanog oksida Mn/Ni

Kao što je ranije istaknuto jedan od ciljeva istraživanja je bio pripremiti metalni monolitni katalizator s tankim slojem miješanog oksida Mn/Ni kao aktivnom komponentom za provođenje katalitičke oksidacije toluena pri različitim radnim uvjetima. Metalni monolitni katalizator sastojao se od obostrano anodiziranih Al/Al_2O_3 metalnih pločica (debljine 0,145 mm). Pripremljen je metodom uranjanja aluminijevog monolitnog nosača u odgovarajuću suspenziju koja je sadržavala polazne komponentne potrebne za pripremu miješanog oksida mangana i nikla. Metalni monolitni supstrat je prije nanošenja katalitičkog sloja obostrano anodiziran u oksalnoj kiselini. Razlog tome je bilo povećanje hrapavosti površine aluminijske

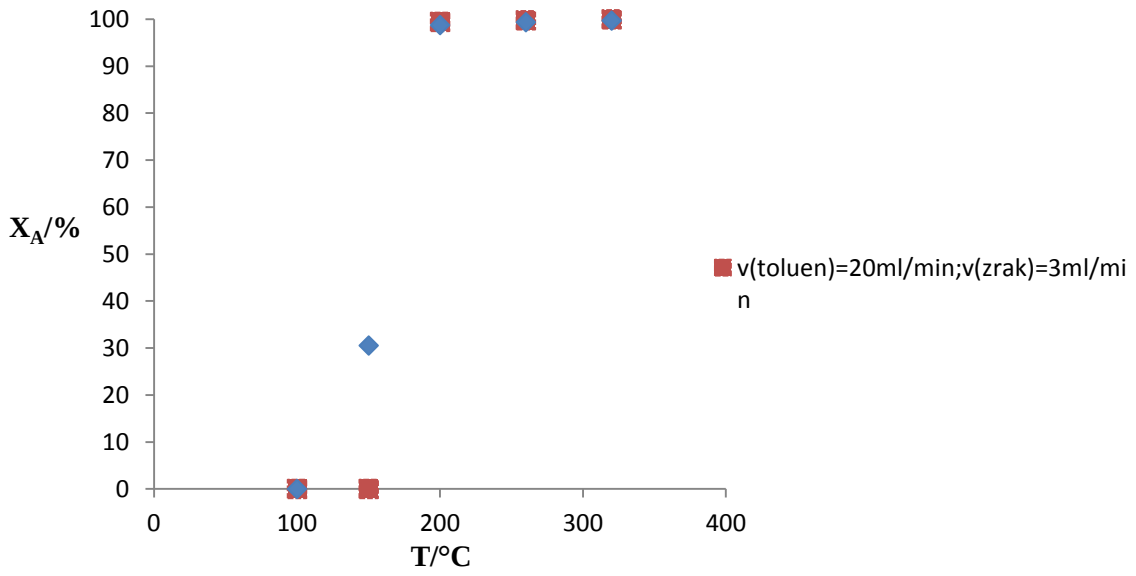
pločice i nastajanje tankog sloja Al_2O_3 na površini pločice, tj. na taj način je povećava površina dostupna za impregnaciju katalitički aktivne komponente i postignuti su uvjeti za dobru adheziju katalitičkog sloja na površini pločice. Tako pripremljen monolitni katalizator pokazao je dobru mehaničku stabilnost, tj. tijekom mjerenja nije dolazilo do tzv. „skidanja" katalitičkog sloja s površine metalnog monolitnog nosača. To je jako važan uvjet s obzirom na mogućnost primjene takvog katalizatora u realnim sustavima. U nastavku istraživanja ispitane su katalitičke značajke tako pripremljenog monolitnog katalizatora pri različitim uvjetima provedbe procesa. Treba napomenuti da kod monolitnih katalizatora/reaktora u odnosu na uobičajene izvedbe katalitičkih sustava nestaju razlike između katalizatora kao mikro i/ili mezo razine i reaktora kao mega razine proučavanja. Razlog tome je uglavnom neznatan utjecaj fizičkog procesa prijenosa tvari u katalitički sloj (koji je u monolitnoj izvedbi jako tanak, pa se otpor prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom može zanemariti). To je jedan od ključnih preduvjeta za primjenu takvih sustava za obradu otpadnih i ispušnih tokova, pri kojima je neophodno postići neznatan pad tlaka kroz sustav te odsutnost difuzijskih ograničenja koja u uobičajenim izvedbama katalitičkih sustava često limitiraju ukupnu brzinu procesa. Zbog toga se pojmovi monolitni katalizator i monolitni reaktor ponekad smatraju sinonimima.

Ispitivanje aktivnosti metalnog monolitnog katalizatora

Testiranje aktivnosti metalnog monolitnog Mn-NiO_x/Al-Al_2O_3 katalizatora i ispitivanje kinetike oksidacije toluena provedeno je pri različitim uvjetima provedbe procesa. Monolitni reaktor se općenito smatra specijalnom izvedbom cijevnog reaktora u stacionarnom radu, pri čemu je jedina razlika u tome što u uobičajenim izvedbama cijevnog reaktora katalitički sloj dolazi okomito na smjer strujanja reakcijske smjese kroz reaktor, dok je kod monolitne izvedbe katalitički sloj smješten paralelno u odnosu na smjer strujanja reakcijske smjese.

Preliminarnim eksperimentima je utvrđeno da je za uspostavu stacionarnog stanja potrebno vrijeme od cca 15 minuta od početka reakcije te su zbog toga sva mjerenja provođena do uspostave stacionarnog stanja. S obzirom na činjenicu da su ispitivanja provedena uz veliko razrjeđenje polaznog reaktanta (242 ppm toluena u dušiku) pretpostavljen je izotermni rad reaktora. Također je ispitana ponovljivost mjerenja i odsutnost deaktivacije katalizatora, što su bili neophodni uvjeti za nastavak kinetičkih istraživanja i

planiranje eksperimenata. Katalitička oksidacija toluena sa zrakom kao oksidansom provedena je pri različitim temperaturama (100-320°C) i različitim vremenima zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru, odnosno različitim prostornim vremenima (s obzirom da je promjena konverzije po dužini reaktora proporcionalna promjeni konverzije po prostornom vremenu kao nezavisnoj varijabli, odnosno brzini prolaska diferencijalnog volumena reakcijske smjese od ulaza do izlaza iz reaktora). Prostorno vrijeme mijenjano je promjenom ukupnog protoka reakcijske smjese kroz reaktor od 23 do 100 mL/min uz konstantnu masu katalizatora od 0,0025 g, tj. uz konstantnu debljinu katalitičkog sloja. U jednoj seriji eksperimenata mjerenja su provedena uz konstantno prostorno vrijeme pri ukupnom protoku reakcijske smjese od 100 mL/min, pri čemu je mijenjana početna koncentracija toluena na ulazu u reaktor pomoću razrjeđivanja reakcijske smjese s inertnim dušikom. Na slici 5.1. prikazan je utjecaj temperature i omjera volumnih protoka reaktanta i oksidansa na ukupnu konverziju toluena kao mjeru stupnja napredovanja reakcije.



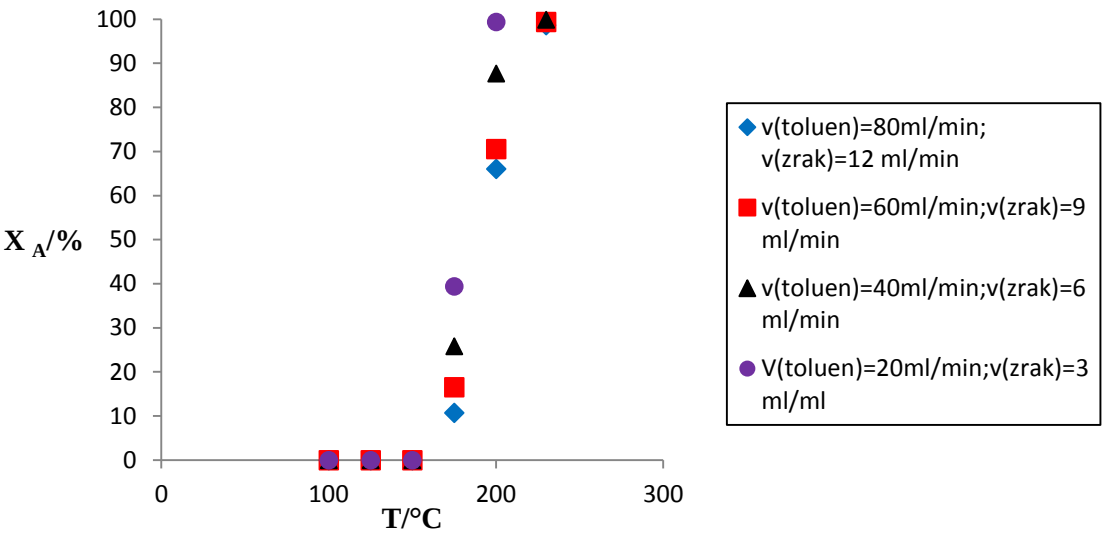
Slika 5.1. Utjecaj temperature na konverziju toluena pri različitim koncentracijama toluena i različitim protocima reakcijske smjese (korišteni su podaci iz tablice 4.4.)

Cilj mjerenja je bilo odrediti područje temperatura pri kojima monolitni katalizator pokazuje zadovoljavajuću aktivnost pri oksidaciji toluena. Kao što se može vidjeti na slici 5, konverzija toluena raste s porastom temperature neovisno o omjeru volumnog protoka reaktanta i oksidansa (zraka), koji je u prvom slučaju iznosio v_0(toluen):v_0(zrak)=10:3, dok je u drugom slučaju iznosio v_0(toluen): v_0(zrak)=20:3. Također, uočljivo je da dvostruki porast koncentracije reaktanta u odnosu na oksidans, u okviru ostalih radnih uvjeta primjenjenih u

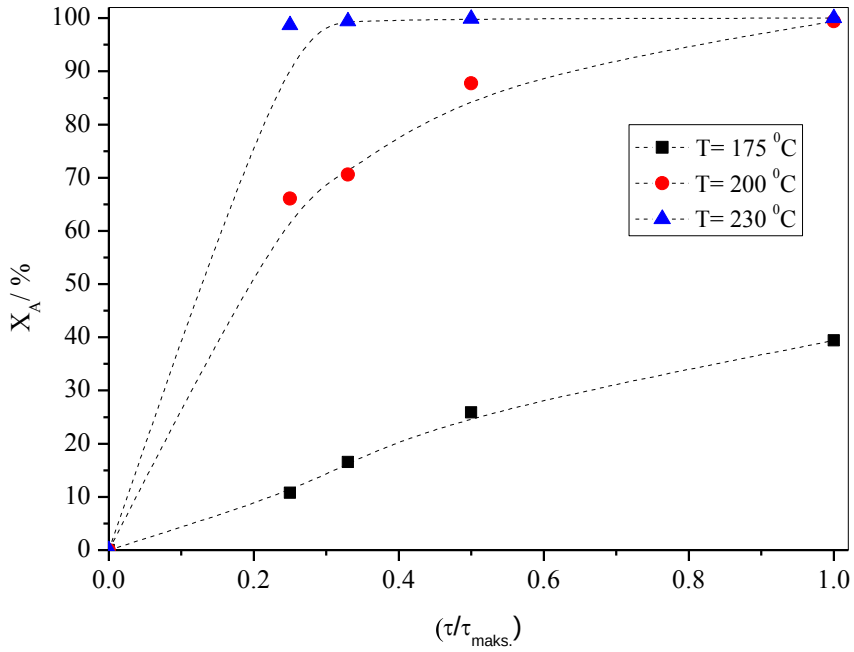
ovom radu, ne utječe značajno na dobivene rezultate, što ukazuje da se reakcija oksidacije provodi uz dovoljnu količinu oksidansa. Uočen je i nagli porast konverzije toluena pri temperaturama višim od 150°C, a maksimalna konverzija od ca. 100 % postignuta je već pri temperaturi od 200 °C. Prema tome, može se može zaključiti da je pripremljeni monolitni katalizator pokazivao izuzetno veliku aktivnost za oksidaciju toluena pri uvjetima korištenim u ovom radu. Posebno je važno istaknuti da su zapažene konverzije postignute pri relativno niskim temperaturama (< 200 °C), što je važno za praktičnu primjenu ovog katalizatora u realnim sustavima.

Karakterističan oblik krivulje (tzv. krivulje samozagrijavanja ili samoizgaranja) prikazan na slici 5.1 često se pojavljuje prilikom interpretacije rezultata dobivenih u katalitičkim sustavima koji se odnose na oksidaciju CO i ugljikovodika (CH) te općenito prilikom istraživanja automobilskih katalizatora s trostrukim djelovanjem (redukcija NO i istovremena oksidacija CO i nesagorjelih ugljikovodika u automobilskim ispušnim plinovima). Treba napomenuti da se u praksi nastoji pronaći katalizator koji je aktivan pri što nižim radnim temperaturama, što je izravno vezano uz ekonomičnost procesa odnosno troškove obrade ispušnih/otpadnih plinova.

Utjecaj temperature na promjenu konverzije toluena pri konstantnom omjeru volumnih protoka reaktanta i oksidansa (20:3) te pri različitim prostornim vremenima prikazan je na slikama 5.2 i 5.3. Kao što se može vidjeti, krivulja koja prikazuje zavisnost konverzije o temperaturi poprima isti karakterističan oblik, bez obzira na vrijednost prostornog vremena, a 50 %-tna konverzija kao karakteristična veličina koja se koristi pri interpretaciji takvih krivulja postignuta je pri temperaturi od ca. 175 °C (slika 5.2.). Usporedbom dobivenih konverzija na 175 °C te pri različitim prostornim vremenima može se uočiti da konverzija raste s porastom prostornog vremena, tj. sa smanjenjem ukupnog protoka reakcijske smjese, što je u skladu s očekivanjima. Maksimalna konverzija postignuta je pri temperaturi od 230 °C, a konverzije veće od 98,7 % postignute su čak i pri manjim prostornim vremenima (slika 5.3.).

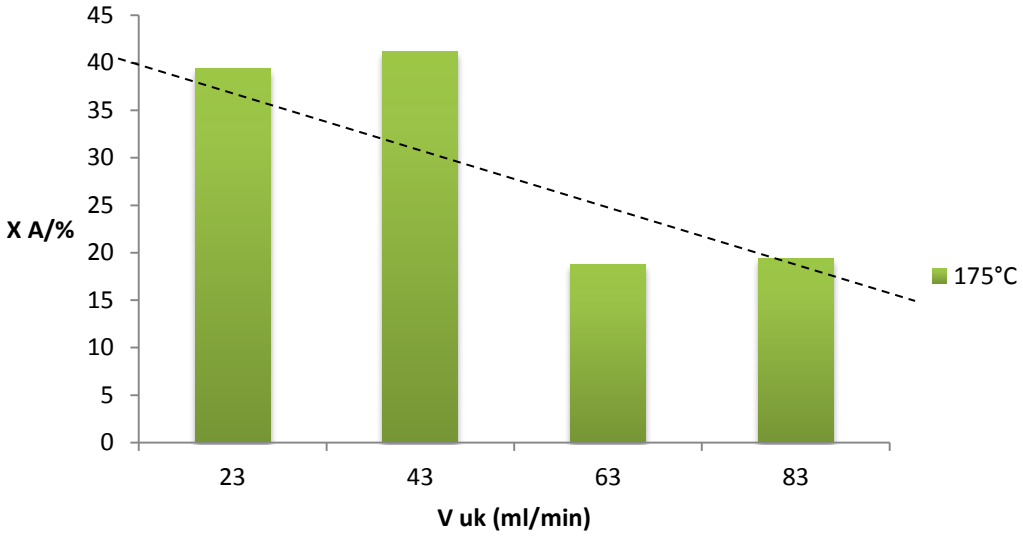


Slika 5.2. Utjecaj temperature na konverziju toluena pri različitim prostornim vremenima i stalnim omjerima volumnih protoka reaktanta i oksidansa, v_0(toluen):v_0(zrak)=20:3. (Korišteni su podaci iz tablice 4.5.)



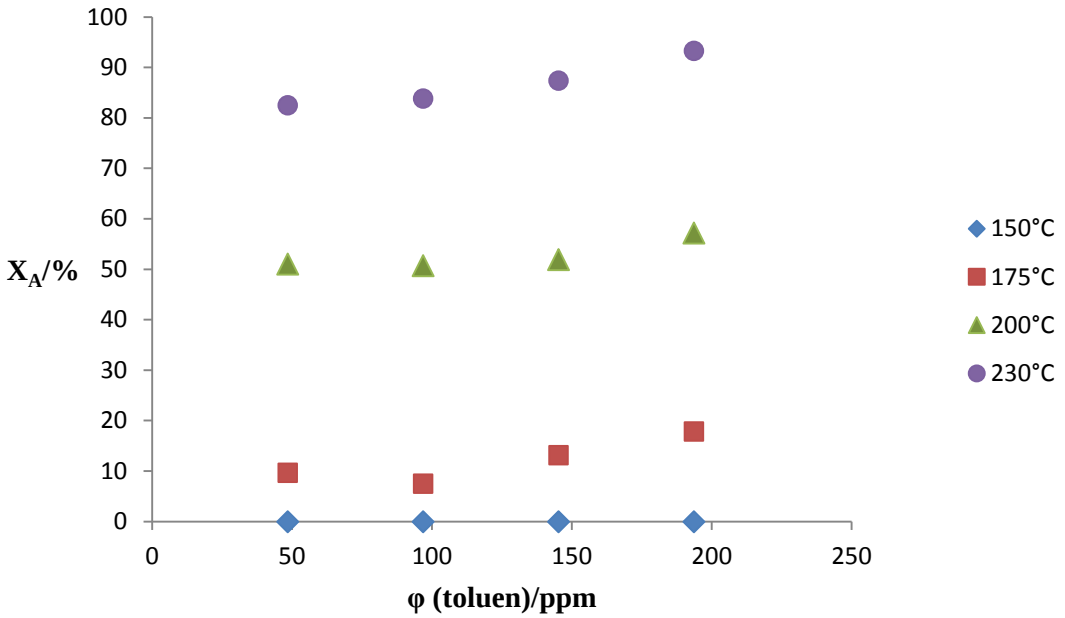
Slika 5.3. Utjecaj temperature i normaliziranog prostornog vremena na konverziju toluena pri stalnim omjerima volumnih protoka reaktanta i oksidansa, v_0(toluen):v_0(zrak)=20:3. (Korišteni su podaci iz tablice 4.5.)

Sljedeća serija mjerenja provedena je pri različitim početnim koncentracijama toluena (210,43-233,25 ppm) i različitim ukupnim protocima reakcijske smjese (23-83 mL/min) uz konstantan udjel zraka na ulazu u reaktor. Mjerenja su provedena pri temperaturi od 175°C, a dobiveni rezultati prikazani su na slici 5.4. Kao što se može vidjeti s porastom početne koncentracije toluena uz konstantnu koncentraciju oksidansa dolazi do smanjenja konverzije, što se može objasniti nedovoljnom pokrivenošću površine katalizatora molekulama kisika potrebnog za oksidaciju prisutnih molekula toluena. Manja odstupanja od tog trenda vjerojatno se mogu pripisati eksperimentalnim pogreškama pri mjerenju.



Slika 5.4. Promjena konverzije s ukupnim protokom reakcijske smjese pri različitim početnim koncentracijama toluena i konstantnom udjelu zraka pri temperaturi od 175°C. (Korišteni su podaci iz tablice 4.6.)

U završnoj seriji mjerenja ispitan je utjecaj početne koncentracije toluena na ukupnu konverziju (slika 5.5.). Reakcije su provedene pri različitim temperaturama, uz konstantno prostorno vrijeme odnosno ukupni protok reakcijske smjese (100 ml/min) te uz konstantan omjer koncentracije reaktanta i koncentracije oksidansa (20:3). Početna koncentracija toluena mijenjana je razrjeđivanjem reakcijske smjese s inertnim dušikom.



Slika 5.5. Ovisnost konverzije toluena o koncentraciji toluena pri različitim temperaturama i konstantnom protoku reakcijske smjese. (Korišteni su podaci iz tablice 4.7.)

U skladu s očekivanjima, s porastom početne koncentracije toluena pri konstantnoj temperaturi raste konverzija, što se može objasniti povećanjem pokrivenosti površine katalizatora molekulama reaktanta. Neovisno o početnoj koncentraciji reaktanta konverzija raste s porastom temperature od 175 do 230 °C, što je potvrđeno i ranijim mjerenjima. Može se zaključiti da katalizator posjeduje dovoljan broj katalitički aktivnih centara, jer su čak i pri najvećoj početnoj koncentraciji toluena primijenjenoj u ovoj seriji eksperimenata (193,6 ppm) u području temperatura 175 do 230 °C postignute zapažene vrijednosti konverzija (17,88 - 93,28 %) bez obzira na malu vrijednost prostornog vremena.

Na temelju prethodno provedene interpretacije i analize podataka dobivenih testiranjem aktivnosti metalnog monolitnog Mn-NiO_x/Al-Al_2O_3 katalizatora tijekom katalitičke oksidacije toluena može se zaključiti da su dobiveni ohrabrujući rezultati koji će potaknuti buduća istraživanja s ciljem utvrđivanja mogućnosti primjene izučavanog katalitičkog sustava za uklanjanje ostalih srodnih VOC spojeva. Pritom će se jedan od najvažnijih zadataka odnositi na predlaganje odgovarajućih kinetičkih modela i modela reaktora, procjenu ključnih parametara modela te ocjenu prihvatljivosti predloženih modela.

6. ZAKLJUČAK

U radu je izučavana katalitička oksidacija toluena u metalnom monolitnom reaktoru s tankim slojem katalizatora (Mn-NiO_x/Al-Al_2O_3). Cilj rada je bio razvoj metalnog monolitnog katalizatora za katalitičku oksidaciju VOC-a, uz primjenu toluena kao modelne komponente.

Na temelju dobivenih rezultata i provedene rasprave zaključeno je sljedeće:

- Monolitni Mn-NiO_x/Al-Al_2O_3 katalizator, pripremljen metodom uranjanja aluminijevog monolitnog nosača prethodno anodiziranog u oksalnoj kiselini, pokazivao je prihvatljivu aktivnost i stabilnost tijekom katalitičke oksidacije toluena.
- S porastom temperature raste ukupna konverzija toluena, a pritom je dobiven karakterističan oblik krivulje, što je u skladu s rezultatima objavljenim u literaturi koji se odnose na slične eksperimentalne sustave.
- Nađeno je da konverzija toluena raste s porastom prostornog vremena odnosno sa smanjenjem ukupnog protoka reakcijske smjese, što je bilo u skladu s očekivanjima.
- S porastom početne koncentracije toluena uz konstantno prostorno vrijeme i konstantan omjer koncentracije reaktanta i oksidansa raste konverzija toluena u području temperatura pri kojima katalizator pokazuje aktivnost, što se može objasniti povećanjem pokrivenosti površine katalizatora molekulama reaktanata te činjenicom da katalizator posjeduje zadovoljavajući broj katalitički aktivnih centara.
- Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da monolitna izvedba s tankim slojem miješanog Mn-Ni oksida kao aktivnom komponentom predstavlja učinkovit katalitički sustav za heterogenu katalitičku oksidaciju toluena i srodnih VOC spojeva, koji posebno zapaženu aktivnost pokazuje pri radu na relativno niskim temperaturama (< 200°C). To ukazuje na velike mogućnosti primjene takvog sustava za uklanjanje različitih VOC spojeva iz ispušnih i otpadnih plinova u realnim sustavima, kao alternative za katalizatore na bazi plemenitih metala.

7. SIMBOLI I KRATICE

Popis simbola:

d – srednji promjer pora, nm

k – konstanta brzine oksidacije ugljikovodika (dimenzije zavise o stehiometriji reakcije)

k_1 – konstanta brzine za prvi stupanj reakcije (dimenzije zavise o stehiometriji reakcije)

k_2 – konstanta brzine reoksidacije (dimenzije zavise o stehiometriji reakcije)

K_{CH}, K_{O2} – ravnotežna konstanta adsorpcije naznačene komponente (dimenzije zavise o stehiometriji reakcije)

m – reakcija m-tog reda (CH)

n – reakcija n-tog reda (O_2)

p_{HC} – parcijalni tlak ugljikovodika, Pa

p_{O2} – parcijalni tlak kisika, Pa

r_A – brzina reakcije, mol $g^{-1}s^{-1}$

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

T – temperatura, °C

V_{pora} – volumen pora, cm^3 g^{-1}

ν_0 – protok reakcijske smjese, mL min^{-1}

X_A –konverzija

β – molovi O_2 potrošeni po molu reagirajućeg ugljikovodika

$\Delta H°_{298\ K}$ – promjena entalpije pri standardnim uvjetima, kJ/molK

θ – udjel aktivnih centara u reducirajućem stanju, -

Θ – pokrivenost površine katalizatora, -

φ – koncentracija, ppm

τ – prostorno vrijeme, V/ν_0, s

λ – valna duljina, cm^{-1}

Popis kratica:

BET – Brunauer-Emmet-Tellerov model

DDT – diklor-difenil-trikloretan (predstavnik pesticida)

DSC – diferencijalna pretražna kalorimetrija

EDX – energetska disperzija rentgenskih zraka

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

ER – Eley Ridealov mehanistički kinetički model

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala

FID – plameno ionizacijski detektor

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

LH – Langmuir-Hinshelwoodov mehanistički kinetički model

MVK – Mars van Krevelenov mehanistički model

Me – metalni kation

MFC – uređaj za mjerenje masenog protoka

NMVOC – nemetanski hlapljivi organski spojevi (engl. *Non Methane Volatile Organic Compounds*)

R – alkilni dio ugljikovodika

SEM – pretražna elektronska mikroskopija

TC – sustav za mjerenje i vođenje temperature

TPD – temperaturno programirana desorpcija

VOC – hlapljivi organski spojevi (engl. *Volatile Organic Compounds*)

WHO – Svjetska zdravstvena organizacija (engl. *World Health Organization*)

8. LITERATURA

1. K. M. Nikolajsen, Novel structured adsorber and oxidation catalysts for the removal of VOCs in low concentration, PhD, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Suisse (2007).
2. World Health Organization, Report on a WHO meeting, Indoor air quality: Organic pollutants, Berlin (1989).
3. https://en.wikipedia.org/wiki/Volatile_organic_compound (26.04.2015)
4. http://www.epa.gov/iaq/voc2.html (23.03.2015)
5. H. Guo, S.C. Lee, L.Y. Chan, W.M. Li, Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in different indoor environments, *Environ. Res.* **94**(2004)57–66
6. European collaborative action, Indoor air quality and its impact on man, Environ. and Quality of Life,Report No 14, Sampling strategies for volatile organic compounds (VOCs) in indoor air, European Commission, Directorate-General for Science, Res. and Development Joint Res. Centre-Environ. Inst., 1994.
7. S. Ihm, Design of environmental catalysts for VOC removal, *Environ. Eng. Res.* **5** (2000)213-222.
8. http://hr.wikipedia.org/wiki/Stakleni%C4%8Dki_plinovi (08.05.2015)
9. http://green.wikia.com/wiki/Volatile_Organic_Compound_%28VOC%29 (05.04.2015)
10. W. Weia, S. Wanga, S. Chatanib, Z. Klimontc, J. Cofalac, J. Hao, Emission and speciation of non-methane volatile organic compounds from anthropogenic sources in China, *Atmospheric Environ*. **42**(2008)4976–4988
11. A. Guenther, C. Geron, T. Pierce, B. Lamb, P. Harley, R. Fall, Natural emissions of non-methane volatile organic compounds carbon monoxide and oxides of nitrogen from North America, *Atmospheric Environ*. **34**(2000)2205-2230
12. W. C. Teng, Removal of volatile organic compound (VOC) from air using zeolite based adsorption-catalytic combustion system, University sains Malaysia (2007).
13. http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/toluene.html (12.08.2015)
14. M. Ferrandon, Mixed metal oxides-noble metal catalysts for total oxidation of volatile organic compounds and carbon monoxide, PhD, Royal Institute of Technology, Stockholm (2001)
15. M. R. Morales, B. P. Barbero, L.E. Cadus, Combustion of volatile organic compounds on manganese iron or nickel mixed oxide catalysts, *Appl. Catalysis B: Environ.* **74** (2007)1–10

16. E.V. Boikov, A. N. Emel'yanov, I. S. Tomskii, N. V. Shcherbakov, M.V.Vishnetskaya, The Selective Catalytic Oxidation of Toluene, *Russian Journal of Physical Chemistry A* **82** (2008)2233-2237
17. T. Zhang, L. Mao, W. Liu, *J. Natural Gas Chem*. **13**(2004)238-243
18. A. Bielanski, J. Haber J, Oxygen in Catalysis, Marcel Dekker, New York (1991) 24.
19. V.D. Sokolovskii, *Catal. Rev. Sci. Eng*. 32, **1** (1990)
20. R. M. Heck, S. Gulati, R. J. Farrauto, *Chem. Eng. J.* **82**(2001)149.
21. C. He, L. Yue, X. Zhang, P. Li, B. Dou, C. MA, Z. Hao, Deep catalytic oxidation of benzene, toluene, ethyl acetate over Pd/SBA-15 catalyst: reaction behaviors and kinetics, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **7**(2012)705–715.
22. V. Tomašić, Monolitni katalizatori i reaktori, *Kem. Ind.* **53**(12)(2004)567-578.
23. M. R. Morales, B. P. Barbero, L. E. Cadus, Total oxidation of ethanol and propane over Mn Cu mixed oxide catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* **67**(2006)229-236.
24. M. Šantolić, Katalitička oksidacija toluena na miješanim metalnim oksidima, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb (2013).
25. N. Burgos, M. Paulis, A. Gil, L. M. Gandia, M. Montes, New alumina/aluminium monoliths for the catalytic elimination of VOCs, *Studies in Surface Science and Catalysis* **130**(2000)593-598.
26. B. P. Barbero, L. Costa-Almeida, O. Sanz, M. R. Morales, L. E. Cadus, M. Montes, Washcoating of metallic monoliths with a MnCu catalyst for catalytic combustion of volatile organic compounds, *Chem. Eng. Journ.***139**(2008)430-435.
27. M. R. Morales, B. P. Barbero, L.E. Cadus, *Appl. Catal.B: Environ.* **74**(2007)1-10.
28. S. W. K. Sing, et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid System, *Pure&Appl. Chem*. **57**(1985)603-619
29. A. O. Rusu, E. Dumitriu, Destruction of volatile organic compounds by catalytic oxidation, *Environ. Eng. and Management Journal **2(4)***(2003)273-302
30. https://hr.wikipedia.org/wiki/Mangan (06.08. 2015)
31. F. Kapteijn, T. A. Nijhuis, J. J. Heiszwolf, J. A. Moulijn, *Catal. Today* **66**(2001)133.
32. T. A. Nijhuis, A. E. W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Catal. Rev.* **43**(2001)345.
33. P. Moles, Technical Report MEL Chemicals (2001); http://www.zrchem.com (10.09.2015.)

34. E. Fernández López, V. Sánchez Sscribano, C. Resini, J.S. Gallardo-Amores, G. Busca, *Appl. Catal. B: Environ*. **29**(2001)251-261.
35. H. Fuji, N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Lett.* (1987) 2147.
36. M. Daturi, G. Busca, G. Groppi, P. Forzatti, *Appl. Catal. B: Environ.* **12**(1997)325.
37. Kershaw, Y., VOC legislation on the threshold of change, *European coatings journal* **4** (1998) 230-235.

ŽIVOTOPIS

Ime i prezime: Mario Šantolić

Datum rođenja: 14.07.1987. godine

Mjesto rođenja: Zagreb

Adresa: KOSA 1.ODVOJAK 6. Gornji Bukovac

E-mail: mariosantolic@gmail.com

ŠKOLOVANJE:

2002 god. završena Osnovna škola Bukovac, Gornji Bukovac

2006 god. završena Poštansko telekomunikacijska škola, Zagreb

2008 god. upisao preddiplomski, a 2013. godine diplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu