Spaljivanje hlapljivih organskih spojeva na modificiranim manganovim oksidnim katalizatorima

Milosavljević, Nikola

Undergraduate thesis / Završni 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:149:906209

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 PREDDIPLOMSKI STUDIJ

NIKOLA MILOSAVLJEVIĆ

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nikola Milosavljević

SPALJIVANJE HLAPLJIVIH ORGANSKIH SPOJEVA NA MODIFICIRANIM MANGANOVIM OKSIDNIM KATALIZATORIMA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr.sc. Vesna Tomašić

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr.sc. Vesna Tomašić
izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar
doc. dr.sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2015.

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr .sc. Vesni Tomašić na iskazanom povjerenju, strpljenju i korisnim sugestijama tijekom izrade ovog rada. Zahvaljujem se i kolegi Mariju Šantoliću na suradnji pri provođenju eksperimentalnih ispitivanja.

Nikola Milosavljević

SAŽETAK

Emisija hlapljivih organskih spojeva (VOC) u atmosferu predstavlja izuzetno velik problem, jer zbog velike toksičnosti značajno pridonose onečišćenju voda, tla i posebice zraka. Kao najveći izvori emisija hlapljivih organskih spojeva izdvajaju se industrijska postrojenja, energetska i termoenergetska postrojenja, promet te proizvodnja i uporaba otapala, boja, lakova i sl.

Postoje različiti postupci koji se primjenjuju za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu, a posebno se izdvajaju postupci heterogene katalitičke oksidacije. Katalitička oksidacija je najperspektivniji postupak za obradu otpadnih plinova u kojima su prisutni hlapljivih organski spojevi, jer ispunjava visoke ekološke standarde i omogućava ekonomsku isplativost u odnosu na druge postupke.

U teorijskom dijelu ovog rada dan je uvid u problematiku koja se odnosi na emisiju hlapljivih organskih spojeva te pregled postupaka za smanjenje njihovih emisija u okoliš s posebnim naglaskom na postupke katalitičke oksidacije i odgovarajuće heterogene katalizatore. U eksperimentalnom dijelu rada opisan je postupak priprave metalnog monolitnog katalizatora/reaktora s tankim slojem miješanog oksida mangana i nikla ($Mn\text{-}NiO_x/Al\text{-}Al_2O_3$), kao potencijalnog katalizatora za katalitičku oksidaciju toluena. Toluen je izabran kao modelna komponenta, jer je uobičajeni predstavnik aromatskih organskih spojeva koji uglavnom predstavljaju najveći problem pri razvoju katalitičkih procesa.

Katalitička oksidacija toluena provedena je u monolitnom reaktoru pri različitim radnim uvjetima. Pripremljeni katalizator pokazao je izuzetno veliku aktivnost tijekom katalitičke oksidacije toluena, posebice prilikom rada na relativno niskim temperaturama (<200 °C). To ukazuje na mogućnost njegove primjene za uklanjanje štetnih VOC spojeva iz ispušnih i otpadnih plinova u realnim sustavima kao alternative za katalizatore na bazi plemenitih metala.

Ključne riječi: hlapljivi organski spojevi, katalitička oksidacija, toluen, monolitni Mn-Ni katalizatori

SUMMARY

Combustion of volatile organic compounds on modified manganese oxide catalysts

Emissions of volatile organic compounds (VOCs) into the atmosphere is an extremely high problem, because their high toxicity significantly contribute to the pollution of water, soil and especially air. The largest sources of the volatile organic compounds emission are industrial plants, energy and power plants, transport, production, using of solvents, paints, varnishes and etc.

There are different procedures that can be applied to reduce emissions of volatile organic compounds into the atmosphere, including special procedures, such as heterogeneous catalytic oxidations. Catalytic oxidation is a promising process for treatment of the waste gases contained volatile organic compounds because catalytic oxidation can satisfy high environmental standards and in relation to other processes can ensure the economic viability.

In the theoretical part of this work an insight into the issues relating to the emission of volatile organic compounds and review of procedures to reduce their emissions to the environment is given, with an special emphasis on the catalytic oxidation processes and appropriate heterogeneous catalysts. In the experimental part preparation of the metal monolithic catalyst/reactor with a thin layer of a mixed oxide of manganese and nickel (Mn-NiO_x/Al-Al_2O_3) is described, as potential catalyst for the catalytic oxidation of toluene. Toluene was selected as the model component, as representative of an aromatic organic compounds which are attributed as the the highest problem in the development of catalytic processes.

The catalytic oxidation of toluene is carried out in the monolithic reactor at different operating conditions. The prepared catalyst showed an extremely high activity for the catalytic oxidation of toluene, especially when operating at relatively low temperatures (<200 °C). This points to the possibility of its application for the removal of harmful VOC compounds from exhaust and waste gases in the real systems as an alternative to catalysts based on noble metals.

Keywords: volatile organic compounds, catalytic oxidation, toluene, monolithic Mn-Ni catalysts

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 3

2.1. Hlapljivi organski spojevi – definicije i podjela 3

2.1.1. Izvori hlapljivih organskih spojeva 4

2.1.2. Utjecaj hlapljivih organskih spojeva na zdravlje ljudi i okoliš 6

2.1.3. Metanski i nemetanski VOC 7

2.1.4. Toluen 8

2.2. Uklanjanje hlapljivih organskih spojeva iz zraka 11

2.2.1. Pregled postupaka 11

2.2.2. Katalizatori i katalitička oksidacija 14

2.2.2.1. Opće značajke katalizatora 14

2.2.2.2. Katalitička oksidacija 16

2.2.2.3. Pregled katalizatora za katalitičku oksidaciju 16

2.3. Katalitička oksidacija toluena 19

2.4. Monolitni katalizatori 21

2.4.1. Opće značajke monolita 21

3. EKSPERIMENTALNI DIO 23

3.1. Značajke kemikalija 23

3.2. Priprava monolitnog katalizatora 24

3.3. Izvedba mjerenja i opis aparature 25

3.4. Analiza produkata reakcije 27

4. REZULTATI 28

5. RASPRAVA 31

5.1. Uvodna razmatranja i motivacija za rad 31

5.2. Priprema Mn-Ni monolitnog katalizatora 32

5.3. Ispitivanje aktivnosti metalnog monolitnog Mn-NiO_x/Al-Al_2O_3 katalizatora 33

6. ZAKLJUČAK 39

7. POPIS SIMBOLA I KRATICA 40

8. LITERATURA 41

9. ŽIVOTOPIS 44

1. UVOD

Posljednjih nekoliko desetljeća svjedoci smo ubrzanog razvoja industrije i prometa. S ekonomskog gledišta taj trend je pozitivan i ključan je za opstanak i daljnji napredak svjetskog gospodarstva. Međutim, takav ubrzani rast može nepovoljno utjecati na okoliš, zbog sve brojnijih izvora onečišćenja okoliša koji proizlaze kao rezultat antropoloških aktivnosti. Otpadni tokovi iz raznih pokretnih i nepokretnih izvora sadrže brojna onečišćivala zraka, poput spojeva koji se ubrajaju u stakleničke plinove i ostalih spojeva koji dovode do razgradnje ozonskog sloja i dovode do ozbiljnog narušavanja ljudskog zdravlja i stanja u okolišu, slično kao i emisije sumpornih (SO_x) i dušikovih oksida (NO_x). Osim spomenutih onečišćivala sve veću pozornost poprimaju i emisije hlapljivih organskih spojeva (VOC).

Hlapljivi organski spojevi su sveprisutni u našem životu. Bilo da smo na ulici, parku ili unutar našeg doma, izloženi smo djelovanju hlapljivih organskih spojeva. Mnogi od njih mogu uzrokovati razne akutne i kronične probleme, a neki su i kancerogeni. Hlapljivi organski spojevi mogu indirektno utjecati na floru i faunu, pridonoseći nastajanju troposferskog ozona i fotokemijskog smoga.[1] Zbog svega navedenog ekologija i očuvanje okoliša predstavlja jedno od najvažnijih područja znanstvenih istraživanja posljednjih nekoliko desetljeća.

Kad se radi o problematici vezanoj uz onečišćenje zraka potrebna je međunarodna suradnja i zajedničko donošenje odluka, jer onečišćenje zraka ne poznaje državne granice. Tog problema svjesna je i Republika Hrvatska koja usklađuje svoje zakone s europskim zakonodavstvom, pa je u skladu s tim ratificirala i Protokol o nadzoru emisija hlapljivih organskih spojeva ili njihovih prekograničnih strujanja. Također je potpisnica Konvencije o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka, a također je ratificirala osam Protokola kojima je Konvencija dopunjena. Cilj takvih zakona i protokola je smanjiti emisije hlapljivih organskih spojeva kako bi se smanjilo njihovo prekogranično strujanje i strujanje nastalih produkata te sekundarnih fotokemijskih oksidanata u cilju zaštite ljudskog zdravlja i okoliša. Donošenje takvih propisa podiže ekološki standard za nove pokretne i stacionarne izvore, a radi dodatnih usklađivanja također se zahtijevaju rekonstrukcije postojećih stacionarnih izvora. Države se tako obvezuju da će učiniti sve moguće radnje, ne samo kako bi smanjile godišnje emisije hlapljivih organskih spojeva, već da bi stalnim nadzorom onemogućile nastanak novih onečišćivala. U tom kontekstu može se spomenuti i proces ograničavanja sadržaja sastojaka u

proizvodima za industrijsku i kućnu uporabu koji posjeduju potencijal emitiranja hlapljivih organskih spojeva. [2]

Svrha ovog rada je izučavanje katalitičke oksidacije toluena i razvoj odgovarajućeg katalizatora. Katalitička oksidacija ubraja se u najmodernije i najprihvatljivije metode za uklanjanje hlapljivih organskih spojeva iz zraka, odnosno za smanjenje njihovih emisija u okoliš. Specifični cilj istraživanja je razvoj miješanog metalnog oksida na odgovarajućem nosaču kao učinkovitog, profitabilnog i ekološki prihvatljivog katalizatora. Kao modelna komponenta odnosno kao predstavnik hlapljivih organskih spojeva izabran je toluen zbog njegove velike primjene i jednostavne kemijske strukture.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Hlapljivi organski spojevi – definicije i podjela

Hlapljivi organski spojevi su organski spojevi koji pri standardnim uvjetima imaju visoki tlak para kao rezultat niske točke vrelišta, zbog čega lako dolazi do njihovog isparavanja ili sublimacije.[3] Nakon emisije suspendiranih čestica, emisija hlapljivih organskih spojeva (engl. *Volatile organic compounds,*VOC) predstavlja drugu najraširenriju i raznovrsniju vrstu emisija u atmosferi.[4] Postoje brojne definicije hlapljivih organskih spojeva, kao što je prikazano u tablici 1, kojima se objašnjava pojam hlapljivog organskog spoja, a prisutne su u važećim zakonima o zaštiti zraka i okoliša različitih zemalja.

Tablica 1. *Usporedba definicija hlapljivih organskih spojeva*

	Država	**Definicija**
1.	SAD	Hlapljivi organski spojevi označavaju sve spojeve ugljika (isključujući ugljikov monoksid, ugljikov dioksid, ugljične kiseline, metalne karbide ili karbonate i amonijev karbonat) koji sudjeluju u atmosferskim fotokemijskim reakcijama.[5]
2.	Njemačka	Hlapljivi organski spojevi su spojevi kojima je pri 293,15 K tlak para 0,01 kPa ili više te hlape pod određenim uvjetima upotrebe.[6]
3.	Švicarska	Hlapljivi organski spojevi su organski spojevi koji na 20°C imaju tlak para od 0,1 mbar i koji pri 1013,25 mbara imaju vrelište na najviše 240°C.[7]
4.	Australija	Hlapljivi organski spoj je kemijski spoj koji se temelji na ugljikovom lancu ili prstenu s tlakom pare većem od 0,01 kPa pri 293,15 K, koji sudjeluje u atmosferskim fotokemijskim reakcijama.[8]
5.	Hrvatska	Hlapljivi organski spoj je svaki organski spoj čija je početna točka vrelišta niža ili jednaka 250 °C, izmjerena pri standardnom tlaku od 101,3 kPa.[9]

U okolišu je prisutno na desetke tisuća različitih hlapljivih organskih spojeva, a neki se obično izuzimaju iz klasifikacije poput: ugljika vezanog s dušikom i sumporom, ugljikovog dioksida, ugljikovog monoksida, metalnih karbida ili karbonata i amonijevog karbonata, acetona, metana, etana, metilnog kloroforma, metilen klorida, paraklorobenzotrifluorida (PCTBF), klorofluorougljika (CFC), fluorougljika (FC) i hidroklorofluorougljika (HCFC), jer ne odgovaraju temeljnim karakteristikama hlapljivih organskih spojeva.[4]

Zbog velike raznolikosti hlapljivih organskih spojeva bitno ih je razvrstati u određene grupe kako bi ih se moglo lakše promatrati. Podjela može biti temeljena na raznim karakteristikama poput kemijskih značajki (alkani, aromatski ugljikovodici, aldehidi, itd), fizičkih značajki (točka vrelišta, tlak para, broj ugljikovih atoma, itd.) ili mogućeg štetnog djelovanja (iritacijski, neurotoksični, kancerogeni) i dr. U praksi se najviše koristi podjela prema točki vrelišta, kao što je prikazano u tablici 2., pri čemu se razlikuju četiri kategorije organskih spojeva, a to su: jako hlapljivi, hlapljivi, poluhlapljivi te organski spojevi vezani uz čvrste čestice ili organske čestice. [10]

Tablica 2. *Kategorije hlapljivih organskih spojeva prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO)* [10]

Kategorija	Naziv kategorije	Raspon vrelišta /°C
1.	Jako hlapljivi organski spojevi	< 50 do 100-150
2.	Hlapljivi organski spojevi	50-100 do 240-260
3.	Polu hlapljivi organski spojevi	240-260 do 380-400
4.	Organski spojevi vezani uz čvrste čestice ili organske čestice	>380

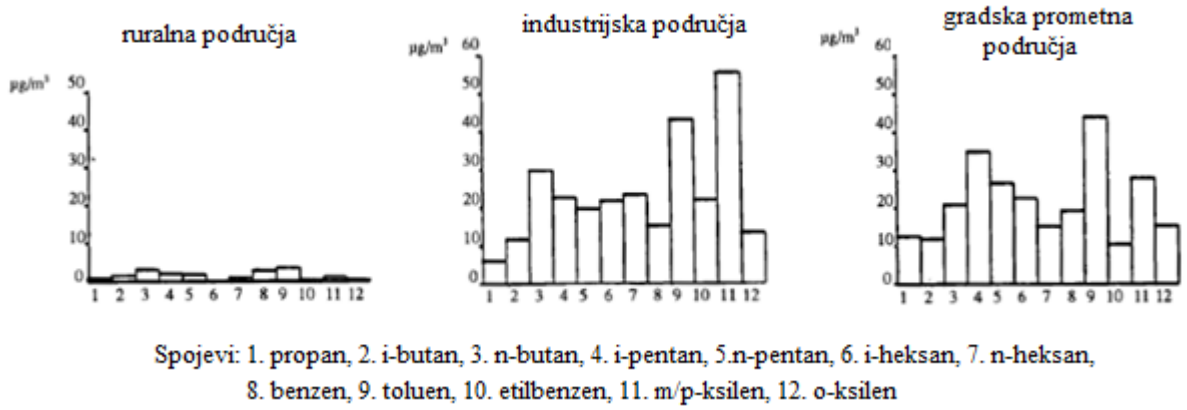
Spojevi koji imaju najnižu točku vrelišta spadaju u prvu kategoriju, jer ih je zbog jake hlapljivosti moguće naći samo u plinovitom stanju. Najviše hlapljivih organskih spojeva ubraja se u drugu kategoriju te se kod mjerenja oni često uzimaju kao reprezentativni za procjenu utjecaja hlapljivih organskih spojeva. [3]

2.1.1. Izvori hlapljivih organskih spojeva

Izvori hlapljivih organskih spojeva dijele se na biogene i antropogene. Biogeni hlapljivi organski spojevi su uglavnom mirisne i aromatske tvari koje potječu od razne vegetacije, od biljaka, gljiva do mikroorganizama i plijesni. Procijenjeno je da vegetacija u zrak ispušta oko

30 000 različitih hlapljivih organskih spojeva te se zbog toga smatra da na globalnoj razini postoji više hlapljivih organskih spojeva u zraku iz biogenih izvora nego iz antropogenih. [2]

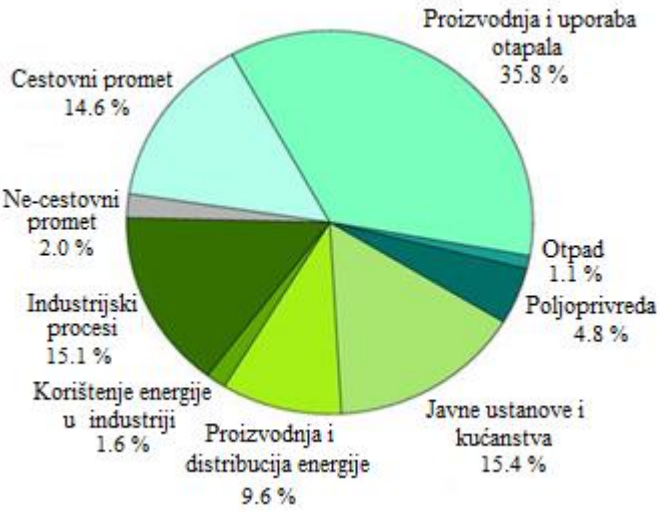
Kao i biogeni, antropogeni izvori hlapljivih organskih spojeva također su dio našeg svakodnevnog života. Hlapljivi organski spojevi u zrak dospijevaju iz raznih grana industrije, a najviše se to odnosi na farmaceutsku, kemijsku, petrokemijsku, metalnu i naftnu industriju. Budući da se hlapljivi organski spojevi nalaze u fosilnim gorivima velik doprinos onečišćenju zraka daje i promet u kojem sudjeluju vozila, u čijim se ispušnim plinovima nakon procesa izgaranja nalaze hlapljivi organski spojevi. Emisija hlapljivih organskih spojeva događa se i pri samom transportu odnosno distribuciji, ali i pri dobivanju(ekstrakciji) fosilnih goriva. [11]



Slika 1. *Koncentracije hlapljivih organskih spojeva u određenim područjima ljudske djelatnosti* [11]

Najveća koncentracija hlapljivih organskih spojeva zabilježena je u velikim gradovima i industrijskim područjima, kao što je prikazano na slici 1., gdje se promet i stacionarni izvori izdvajaju kao najveći izvori emisija. U urbanim područjima postoji i problem tzv. „samočišćenja zraka“, jer je zrak zarobljen između velikih objekata te ne dolazi do dovoljne fluktuacije zraka. Nasuprot tome, u ruralnim područjima i naseljima izvan grada zrak se može slobodno kretati te ne dolazi do akumulacije onečišćenja u zraku. [12] U ruralnim dijelovima izvor hlapljivih organskih spojeva mogu biti i pesticidi (kojima se tretiraju poljoprivredne kulture), spaljivanje biomase i druge ljudske djelatnosti. [13]

Općenito, najveća emisija hlapljivih organskih spojeva dolazi od proizvodnje i uporabe raznih otapala, razrjeđivala, boja, lakova i drugih premaza. Na slici 2. je prikazano da proizvodnja i uporaba otapala u emisiji hlapljivih organskih spojeva sudjeluju s čak 35,8 %.



Slika 2. Prikaz antropogenih izvora nemetanskih hlapljivih organskih spojeva[14]

Može se zaključiti da gotovo sve što radimo u svakodnevnom životu uzrokuje emisiju hlapljivih organskih spojeva. Vožnja automobilom, bojanje ograde, paljenje vatre, kuhanje, čišćenje, pranje, pa čak i disanje. Kao što je već spomenuto vegetacija je veliki izvor emisije hlapljivih organskih spojeva te je prirodno da se hlapljivi organski spojevi nalaze u okolišu, no svakako bi trebalo obratiti pažnju na porast broja antropogenih izvora i njihovih emisija.

2.1.2. Utjecaj hlapljivih organskih spojeva na zdravlje ljudi i okoliš

Utjecaji hlapljivih organskih spojeva jako su raznoliki, zbog njihove sveprisutnosti u okolišu te zbog njihovih toksičnih, kancerogenih, mutagenih i reaktivnih značajki. Procjenom zdravstvenih i ekoloških rizika uzrokovanih emisijama hlapljivih organskih spojeva bavila se Svjetska zdravstvena organizacija kao i ostale organizacije na državnim i lokalnim razinama u cilju dodatnog upoznavanja s učincima hlapljivih organskih spojeva. Ljudi hlapljivim organskim spojevima mogu biti izloženi preko kontakta s kožom, gutanjem pića i hrane, a najviše su izloženi putem inhalacije odnosno udisanjem. Izloženost hlapljivim organskim spojevima može uzrokovati akutne i kronične zdravstvene probleme. Neki od mogućih

zdravstvenih tegoba su: iritacija dišnog sustava i očiju, glavobolje, vrtoglavice, povraćanje, oštećenje bubrega, jetre i živčanog sustava, pa sve do pojave tumora.

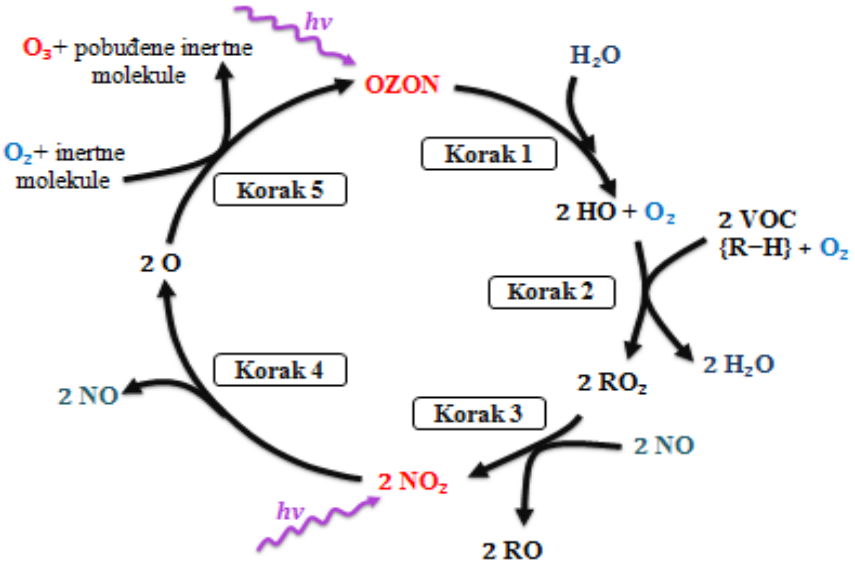
Zadnjih godina naglo raste broj oboljelih od leukemije u kineskim urbanim područjima, a to se povezuje s povećanjem koncentracije benzena u zraku. Prema procjeni Svjetske zdravstvene organizacije cjeloživotna izloženost koncentraciji benzena od 1 $\mu g/m^3$ uzrokuje pojavu leukemije kod šest od milijun ljudi. Kako se koncentracija benzena u gradovima povećava, tako se povećava i rizik od mogućeg oboljenja.[11]

Kad se govori o kvaliteti zraka najčešće se misli na vanjske prostore, no dominantan čimbenik izloženosti hlapljivim organskim spojevima je upravo zrak u zatvorenim prostorima u kojem ljudi borave više od 80% svog vremena, bilo kod kuće ili na poslu. Vrlo je nezahvalno promatrati utjecaj hlapljivih organski spojeva na ljudsko zdravlje, jer izloženost može varirati zbog različitih socijalno-demografskih značajki, potrošačkih proizvoda i životnih navika. Zbog toga nema puno informacija o utjecaju visokih koncentracija hlapljivih organskih spojeva, koji se pojavljuju u zatvorenom prostoru, na zdravlje ljudi. [15]

2.1.3. Metanski i nemetanski VOC

Hlapljivi organski spojevi dijele se na metanske i nemetanske (NMVOC). Takva podjela je rezultat činjenice da metan ne odgovara nekim temeljnim postavkama u definiciji hlapljivih organskih spojeva. Metan je jedan od najsnažnijih stakleničkih plinova te izravno utječe na učinak staklenika, otežavajući izlazak dugovalnog toplinskog zračenja iz atmosfere. Nemetanski hlapljivi organski spojevi mogu se svrstati u sekundarne stakleničke plinove, jer izravno ne uzrokuju učinak staklenika, već sudjeluju u sporednim reakcijama kojima nastaju molekule ozona u troposferi koje pridonose učinku staklenika. Prizemni ozon također je i jako oksidacijsko sredstvo te može reagirati s ostalim kemijskim spojevima stvarajući otrovne okside. Bitno je ne zamijeniti troposferski ozon sa stratosferskim ozonom koji štiti planet od štetnog ultraljubičastog sunčevog zračenja. Poznato je da ozon prirodno nastaje u atmosferi pod utjecajem ultraljubičastog zračenja na dušikov dioksid, pri čemu nastaju aktivirani atom kisika i dušikov oksid. Nakon toga atom kisika brzo reagira s molekulom kisika pri čemu nastaje ozon, a dušikov oksid se brzo oksidira s ozonom. Na taj način se zatvara prirodni krug

u kojem zaostaje malo troposferskog ozona, budući da on oksidira dušikov oksid u dušikov dioksid. Međutim, kada u zraku postoji određena koncentracija hlapljivih organskih spojeva proces poprima drugačiji tijek. Jako reaktivni hlapljivi organski spojevi oksidiraju dušikov oksid, a rezultat toga je nastajanje troposferskog ozona, kao što je prikazano na slici 3. [14–16]

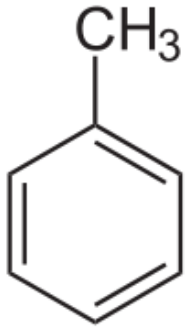


Slika 3. *Mehanizam nastajanja troposferskog ozona*[14]

Troposferski ozon kod ljudi može izazvati iritiraciju dišnih puteva, a također negativno utječe na vegetaciju i ekosustav. Ozon apsorbiran kroz lišće oštećuje biljku i otežava joj mogućnost proizvodnje energije fotosintezom, povećava osjetljivost na bolesti i druge štetnike te dovodi do preranog starenja. Zbog prethodno navedenog može doći do smanjenja poljoprivrednih usjeva i komercijalnih šumskih prinosa.[17]

2.1.4. Toluen

Toluen je jedan od najjednostavnijih predstavnika aromatskih ugljikovodika. Njegova formula je C_7H_8, a dolazi i pod nazivima metilbenzen, fenilmetan i toluol.[18] Kao što se vidi iz strukturne formule prikazane na slici 4. sastoji se od jedne metilne skupine na benzenskom prstenu.



Slika 4. *Strukturna formula toluena*

Na sobnoj temperaturi je nekorozivna, zapaljiva, bezbojna kapljevina aromatičnog mirisa.[18] Burno reagira s jakim oksidirajućim sredstvima te je podložan sulfoniranju, kloriranju i nitriranju, pri čemu može nastati poznati eksploziv trinitrotoluen (TNT). Podliježe i elektrofilnoj aromatskoj supstituciji, pri čemu ga metilna skupina čini 25 puta reaktivnijim od benzena. Slabo je topljiv u vodi te je zbog toga mogućnost izloženosti toluenu preko vode jako mala, osim u slučaju velikog onečišćenja. No zbog niskog tlaka para toluen je izuzetno hlapljiv, te se očekuje da će većina toluena koji dospije u vodu završiti u atmosferi.[18–21]

Toluen se u atmosferu emitira iz velikih stacionarnih izvora, a najviše tijekom katalitičke pretvorbe nafte i aromatizacije alifatskih ugljikovodika. Budući da se dodaje gorivima u cilju povećanja oktanskog broja, promet značajno doprinosi emisiji toluena u okoliš. Toluen se koristi u proizvodnji benzena, najlona, plastike i poliuretana. Također se kao otapalo nalazi u bojama, ljepilima, tintama, smolama te u sredstvima za čišćenje. Prirodno se nalazi u nafti i u stablu *Myroxylon balsamum*.[22] Zadnjih nekoliko godina globalna proizvodnja toluena dosegnula je 18,4 milijuna tona godišnje.[18]

Vjeruje se da je toluen najčešće prisutan ugljikovodik u troposferi. Meteorološki uvjeti i reaktivnost u atmosferi bitno utječu na njegovu disperziju u okolišu. Glavni mehanizam kojim se uklanja toluen u troposferi je reakcija s hidroksidnim radikalima. Vijek trajanja toluena u troposferi tijekom zime može biti nekoliko mjeseci, dok ljeti nestaje već za nekoliko dana.

Toluen je jako rasprostranjen u okolišu, zbog komercijalne uporabe i zbog primjene u raznim proizvodima za kućanstvo. Budući da je najčešći kontakt s toluenom putem inhalacije, u opasnost je dovedena i šira populacija, a ne samo profesionalno osoblje koje je s njim u izravnom kontaktu.

Toluen zajedno s drugim onečišćenjima zraka može značajno doprinijeti stvaranju smoga. Mjerenje koje je provedeno u 11 velikih američkih gradova pokazalo je da se dnevna koncentracija toluena u zraku kretala u rasponu od 8-62 $\mu g/m^3$. U tim područjima upravo je promet bio glavni izvor emisije toluena. Kako bi se usporedile koncentracije toluena u zraku iznad urbanih i ruralnih područja provedeno je i dvosatno uzorkovanje zraka te je koncentracija toluena iznad grada iznosila 7,1-9,6 $\mu g/m^3$ (1,9-2,5 ppb), dok je u ruralnim područjima iznosila 0,3-0,45 $\mu g/m^3$. Nakon većeg broja mjerenja dobiveni rezultati su upućivali da je koncentracija toluena u zraku u ruralnim područjima općenito manja od 5 $\mu g/m^3$, dok je za urbane prostore koncentracije toluena u zraku bila u rasponu veličina od 5-150 $\mu g/m^3$. Ukoliko postoje bliski stacionarni izvori toluena moguća je i veća koncentracija toluena u zraku. Prema tome, veća izloženost toluenu prisutna je u urbanim sredinama. S obzirom da ljudi većinu svog vremena provode u zatvorenim prostorima, upravo u tim prostorima treba potražiti potencijalne opasnosti koje su rezultat izloženosti djelovanju toluena.

U zatvorenim prostorima glavni izvori toluena su: boje, sredstva za čišćenje, razrjeđivala i duhanski dim. U Nizozemskoj je tijekom mjerenja zabilježena koncentracija toluena u zatvorenom prostoru od čak 2252 $\mu g/m^3$.

Toluen se nalazi i u duhanskom dimu te su aktivni pušači znatno više izloženi njegovom utjecaju od nepušača. U literaturi [23] se navodi da je izloženost toluenu kod pušača i do četiri puta veća nego kod nepušača.

Toluen može izazvati akutne i kronične zdravstvene probleme, a neki od simptoma izloženosti toluenu su: umor, pospanost, glavobolja, mučnina i vrtoglavica. U eksperimentima vođenim na životinjama, koje su bile izložene toluenu putem zraka, ustanovljeno je da izloženost većoj koncentraciji toluena utječe na bubrege, pluća, kožu, a najviše se pažnje posvetilo utjecaju na mozak odnosno na živčani sustav gdje može doći do ozbiljnijih neuroloških problema. Kod trudnica koje su dugotrajno izložene toluenu može doći do usporavanja fizičkog razvoja djeteta te do strukturnih promjena na organima i tkivima. Može također doći i do pojave anomalija na kostima, niske porođajne mase i razvojne neurotoksičnosti. Pretpostavlja se da toluen može uzrokovati reproduktivne probleme i hormonske neravnoteže kod žena, a ograničeni podatci pokazuju i povezanost toluena sa spontanim pobačajima. Dosadašnje

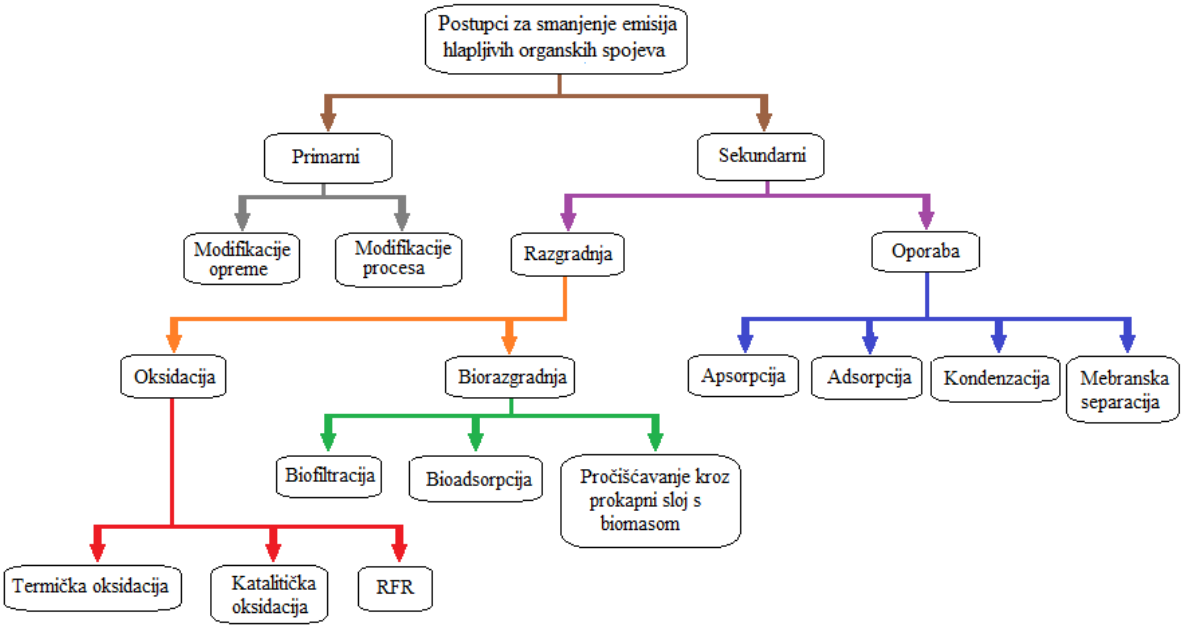
studije nisu pronašle pouzdane dokaze da je toluen kancerogen, a dostupni podatci pokazuju da nije genotoksičan.[21]

2.2. Uklanjanje hlapljivih organskih spojeva iz zraka

2.2.1. Pregled postupaka

U cilju zaštite od štetnog utjecaja hlapljivih organskih spojeva razvijaju se mnoge tehnike za smanjenje njihovih emisija u atmosferu. Sam odabir postupka za uklanjanje hlapljivih organskih spojeva nije jednostavan, jer ovisi o čimbenicima poput izvora emisije, mjestu ispuštanja u okoliš, fizičko-kemijskim značajkama i koncentraciji onečišćenja. Postojeći postupci za uklanjanje/smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva mogu se podijeliti u dvije skupine (slika 5).

Prva skupina je ***primarna ili preventivna***, a ovim postupcima se spriječava ili smanjuje emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš. Pod tim se postupcima podrazumijeva poboljšavanje radnih uvjeta prilikom provedbe tehnoloških procesa koji predstavljaju potencijalni izvor VOC emisija te obnova ili nadogradnja procesne opreme. Takva poboljšanja mogu dovesti do smanjenja troškova vezanih uz naknadnu obradu otpadnih tokova, a pozitivan učinak može se ostvariti i na ekonomsku dobit, zbog porasta stupnja iskorištenja u procesima. To uključuje i uporabu čišćih, alternativnih sirovina i novih procesnih metoda, kao i ponovnu uporabu korisnih spojeva iz ispusta. Iako su primarne metode najbolje, jer se njima izravno želi spriječiti emisija hlapljivih organskih spojeva, njihova primjena je ograničena s obzirom da ne postoje uvijek mogućnosti optimiranja procesa, a i sama primjena može iziskivati velika ulaganja.



Slika 5. *Postupci uklanjanja hlapljivih organskih spojeva*

Druga skupina postupaka odnosi se na naknadnu obradu otpadnih tokova koji sadržavaju hlapljive organske spojeve, a ovi postupci se nazivaju i ***sekundarnim postupcima*** (engl. *end-of-pipe*). Ovisno o tome želi li se određeni hlapljivi organski spoj ponovno koristiti u drugim procesima (kao polazna sirovina ili kao izvor energije) ili se samo nastoji ukloniti iz otpadnog toka koriste se postupci oporabe ili postupci razgradnje.

U **postupke oporabe** ubrajaju se: adsorpcija, apsorpcija, kondenzacija i membranska separacija.[4] ***Adsorpcija*** je jedna od najprihvatljivijih metoda oporabe hlapljivih organskih spojeva za obradu ispušnih tokova s malom koncentracijom hlapljivih organskih spojeva. Industrijski adsorpcijski sustavi uglavnom koriste aktivni ugljen, zeolite i mezoporozne silikate kao adsorbense. Aktivni ugljen je najopćenitiji i najčešće primjenjivan adsorbens, zbog visokog adsorpcijskog kapaciteta i velikog afiniteta za polarne i nepolarne spojeve. Međutim veliki nedostatak mu je mogućnost zapaljenja, loša separacija visoko hlapljivih spojeva te zbog higroskopnosti zahtijeva kontrolu vlažnosti u sustavu. Za razliku od aktivnog ugljena zeoliti su nezapaljivi, stabilni i mogu se regenerirati na niskoj temperaturi što utječe na njihovu širu primjenu.

Kondenzacija je također prikladna za uklanjanje i oporavak hlapljivih organskih spojeva malih koncentracija iz otpadnih protoka te se svodi na hlađenje ili tlačenje toka otpadnog plina. Taj se proces treba izbjegavati pri oporabi visoko hlapljivih organskih spojeva.[24]

Apsorpcija se koristi za odvajanje tvari topljivih u odgovarajućem otapalu, pri čemu se kontaminirani zrak dovodi u dodir s otapalom i pritom dolazi do apsorpcije. Ova metoda se ograničeno primjenjuje zbog dugotrajnog izbora otapala i ravnoteže para/kapljevina potrebne za dizajn apsorbera, kao i zbog složene separacija otapala i otopljenih hlapljivih organskih spojeva.

Uklanjanje hlapljivih spojeva ***membranskim separacijskim procesom*** je složen i skup postupak te se rijetko upotrebljava u praksi.[24–25]

Prednost pri izboru procesa za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš imaju **procesi razgradnje**. Pod procesima razgradnje podrazumijevamo dvije podgrupe, a to su oksidacija i biorazgradnja (ili biooksidacija). ***Biorazgradnja*** se temelji na sposobnosti mikroorganizama da u aerobnim uvjetima organske spojeve prevode u vodu, ugljikov dioksid i biomasu. To je relativno jeftin i učinkovit način razgradnje hlapljivih organskih spojeva, ali se slabije primjenjuje zbog ograničenog selektivnog i sporog djelovanja. Zbog sve veće orijentacije prema „zelenoj kemiji“, pretpostavlja se da će u budućnosti ova metoda biti jedna od najpopularnijih te se zbog toga intenzivno istražuje i unaprjeđuje.

Kod procesa uklanjanja hlapljivih organskih spojeva ***oksidacijom*** možemo najprije spomenuti reaktore s obrnutim tokom (engl. *Reverse flow reactor*, RFR). To je proces koji se zasniva na periodičnoj promjeni tokova plinova te je kao takav malo zastupljen u praksi.[25] Sljedeći proces je znatno više zastupljen, a riječ je o termičkoj oksidaciji. Termička oksidacija je proces u kojem se hlapljivi organski spojevi oksidiraju u ugljikov dioksid i vodu pri temperaturi većoj od točke samozapaljenja uz prisutnost kisika. Vrijeme, temperatura i količina kisika utječu na brzinu i učinkovitost procesa izgaranja. Proces se odvija na temperaturama 600 -1000°C ovisno o prirodi hlapljivih organskih spojeva. Sastav smjese koja se spaljuje mora biti kontrolirana kako ne bi došlo do pojave eksplozije. Ovisno o procesnoj opremi i mogućnosti oporavka topline postoji više izvedbi termičke oksidacije, poput oksidacije izravnim plamenom, rekuperatorske oksidacije i regeneratorske oksidacije.

Rekuperatorska i regeneratorska izvedba procesa oksidacije/spaljivanja mogu značajno smanjiti troškove oksidacije zbog mogućnosti ponovnog korištenja topline iz procesa, čime proces postiže veću učinkovitost. [24–25]

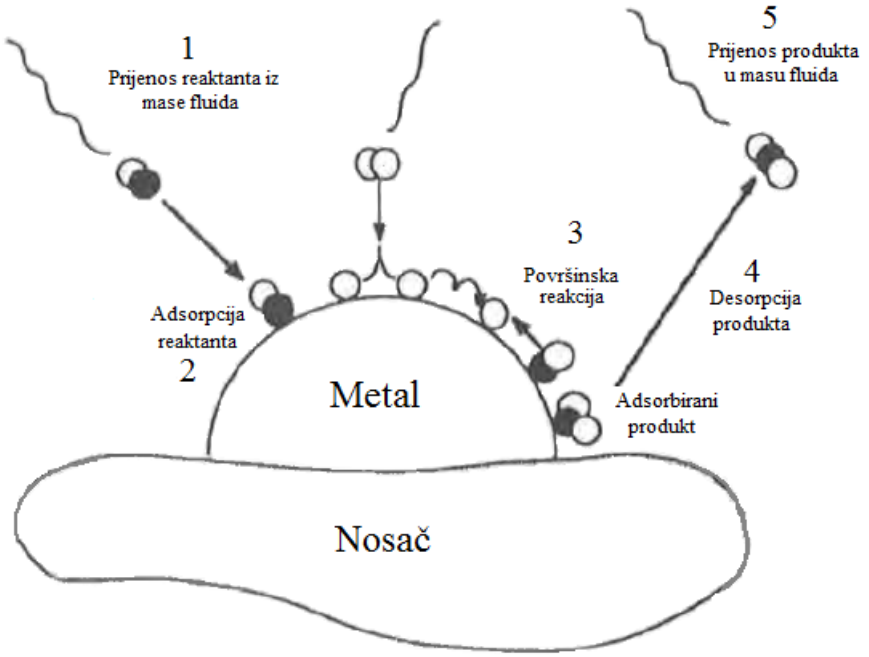
Katalitička oksidacija slična je termičkoj oksidaciji, ali njezina velika prednost je u tome što se katalitička oksidacija provodi pri znatno nižoj temperaturi zbog prisutnosti katalizatora. Više o katalitičkoj oksidaciji bit će riječi u nastavku teksta.

2.2.2. Katalizatori i katalitička oksidacija

2.2.2.1. Opće značajke katalizatora

Prema općoj definiciji pod katalizatorima se podrazumijevaju tvari koje sudjeluju u kemijskoj reakciji ubrzavajući je, ali se ne nalaze u sastavu reaktanata ni produkata odnosno iz reakcije izlaze nepromijenjene. Izuzetak se odnosi na proces autokatalize, gdje produkt reakcije ubrzava istu reakciju.

Katalizatori omogućavaju alternativni put provedbe reakcije, čime se smanjuje energija aktivacije i povećava brzina reakcije. Iako ubrzava kemijsku reakciju, katalizator nikad ne određuje njenu konačnu točku ili ravnotežno stanje, jer su te veličine određene samo termodinamičkim uvjetima reakcije. Pojam katalizatora prvi je uveo Berzelius 1835. godine, iako su se katalizatori upotrebljavali i mnogo ranije. Katalizatori se mogu podijeliti u tri skupine, a to su: homogeni, heterogeni i biokatalizatori. Homogeni katalizatori su istog agregatnog stanja kao reaktanti i produkti. Njihova najveća značajka je velika selektivnost te zbog visokog stupnja disperzije posjeduju i veliku aktivnost. Najveći nedostatak nalazi se u njihovom otežanom odvajanju od produkta. Biokatalizatori (enzimi) imaju glavnu ulogu u metabolizmima živih organizama, ali se također koriste i u nekim industrijskim procesima (fermentacija). Heterogeni katalizatori su najčešće korišteni katalizatori u industriji, zbog njihovog lakog odvajanja od produkata. Najčešće ih nalazimo u ispušnom sustavu motornih vozila. Heterogeni katalizator drugačijeg je agregatnog stanja od reaktanata i produkata te najčešće dolazi u krutom stanju, dok su reaktanti i produkti plinovi ili kapljevine. Mehanizam katalitičke reakcije na heterogenom katalizatoru prikazan je na slici 6., a može se opisati u 5 osnovnih koraka.



Slika 6. *Mehanizam reakcije na heterogenom katalizatoru*

Prvi korak odnosi se na prijenos reaktanta kroz granični sloj iz mase fluida do vanjske površine katalizatora. Zatim u sljedećem stupnju (stupanj 2 na slici 6) dolazi do adsorpcije reaktanata na površinu katalizatora odnosno na odgovarajući katalitički aktivan centar, jer je za odigravanje reakcije potrebno da se barem jedan reaktant adsorbira na površini katalizatora. Nakon toga u trećem stupnju dolazi do površinske reakcije, tj. reakcije između adsorbiranog reaktanta i onog iz kapljevite ili plinske faze, ili adsorbirani reaktanti međusobno reagiraju, pri čemu nastaje produkt. Produkt se zatim desorbira i prenosi u masu fluida (stupanj 5).

Na korake 2 i 3 utječe ukupna površina katalizatora i količina adsorbirane tvari (reaktanta) na površini katalizatora. Svaki od ovih koraka ima odgovarajuću energiju aktivacije, a ako je energija aktivacije za pojedini stupanj manja od energije aktivacije za nekataliziranu reakciju, ukupna brzina reakcije bit će veća od brzine nekatalitičke reakcije. Budući da se energija aktivacije u jednadžbi nalazu u eksponentu i mali pad energije aktivacije značajno ubrzava kemijsku reakciju. [26–27]

2.2.2.2. Katalitička oksidacija

Katalitička oksidacija je perspektivna metoda razgradnje hlapljivih organskih spojeva, jer omogućava razgradnju hlapljivih organskih spojeva pri nižim radnim temperaturama i uz manja ulaganja u odnosu na ostale metode. Ključan parametar za uspješnost ove metode je vrsta katalizatora, a on svakako ovisi o vrsti otpadnih tokova odnosno o koncentraciji i vrsti hlapljivih organskih spojeva koje treba ukloniti. Optimiranje izvedbe određenog katalizatora nije jednostavan zadatak, s obzirom na veliki broj hlapljivih organskih spojeva i na njihovo različito djelovanje. Katalizator mora posjedovati niz svojstava. Prvenstveno mora biti vrlo aktivan kako bi se po potrebi mogli ukloniti različiti hlapljivi organski spojevi, često i vrlo različitih koncentracija. Također je potrebna i zadovoljavajuća selektivnost katalizatora kako bi se uklonio samo određeni spoj, a kao produkti da nastali samo ugljikov dioksid i voda. Katalizator moera biti i stabilan pri različitim uvjetima provedbe procesa te pri različitim tempraturama. Zadnjih nekoliko desetljeća provode se intenzivna istraživanja kako bi se otkrili najbolji katalitički sustavi za različite potrebe. [24–25]

2.2.2.3. Pregled katalizatora za katalitičku oksidaciju

Pri katalitičkoj oksidaciji mogu se primijenjivati različite vrste katalizatora, a najčešće dvije skupine odnose se na katalizatore koji se prema kemijskom sastavu mogu sastojati od slobodnih ili mješovitih metalnih oksida ili se mogu sastojati od plemenitih metala. Plemeniti metali koji se najčešće koriste za katalitičku oksidaciju su Pt, Pd, Rh, Au i Ag. Njihove glavne prednosti su: velika specifična aktivnost, velika otpornost na deaktiviranje i mogućnost regeneracije. Plemeniti metali se uglavnom nalaze na nosačima, oksidima prijelaznih metala poput: Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2, Fe_2O_3, CeO_2, MnO_x, itd.

Značajke katalizatora značajno ovise o vrsti nosača, pa prema tome treba voditi računa o kiselim ili bazičnim značajkama nosača, hidrofobnosti, poroznosti, itd. Među najviše istraživane nosače ubrajaju se γ-Al_2O_3 i CeO_2, koji su intenzivno proučavani zbog velike stabilnosti i velike specifične površine, što utječe na bolju disperziju metala i adsorpciju hlapljivih organskih spojeva. Treba spomenuti da je uočeno poboljšanje katalitičke učinkovitosti Pt i Pd na γ-Al_2O_3, SiO_2 i ZrO_2 nosačima. [28] Pt i Pd su najčešće istraživani

plemeniti metali zbog velike stabilnosti u otežanim radnim uvjetima (velika otpornost kod reakcija nepovratne oksidacije) i zapažene aktivnosti prilikom oksidacije hlapljivih organskih spojeva. Pd je aktivniji od Pt pri oksidaciji metana te pokazuje manju toplinsku osjetljivost, a i cijena mu je nešto manja od cijene Pt. Međutim, pri oksidaciji drugih spojeva prednost ima Pt, zbog manje osjetljivosti na katalitičke otrove u odnosu na Pd. U slučaju kada se kao nosač za Pt, Rh, Pd i Au koristi TiO_2 zabilježena je velika konverzija hlapljivih organskih spojeva, poput formaldehida koji se oksidira čak i na sobnoj temperaturi uz uporabu Pt/TiO_2 katalizatora.[24] I zlato se često spominje kao katalizator za oksidaciju hlapivih organskih spojeva. Nanočestice zlata mogu biti izuzetno aktivne ako su jako dispergirane na određenim metalnim oksidima. Međutim, učinkovitost takvog katalizatora bitno ovisi o veličini čestica, kao i o vrsti nosača. Jedan od najbolji nosača za zlatne katalizatore je CeO_2, jer omogućava jače vezanje dispergiranih čestica i posjeduje velik kapacitet za pohranjivanje kisika, što povećava mobilnost kisika iz kristalne rešetke i osigurava odgovarajuća oksidacijska stanja Au česticama.[28]

Usprkos jako dobrim značajkama plemeniti metalni katalizatori nisu ekonomični za industrijsku primjenu zbog visoke cijene i osjetljivosti na trovanje s različitim otrovima, poput klora ili klorida koji su produkti oksidacije kloriranih hlapljivih organskih spojeva. Zbog toga su istraživanja usmjerena prema pronalasku novih alternativnih katalizatora s jednako dobrim značajkama.[26]

Kao dobri alternativni katalizatori pokazali su se prijelazni metali (Ni, Cu, Co, Cr, Mn, Mo, V, Zn, Zr, Ce, Ti, Fe) odnosno njihovi oksidi (npr. MnO_x-CuO_x, MnO_x-CeO_x). Za takve katalitičke materijale značajna je velika toplinska stabilnost i mala osjetljivost na trovanje, a osim toga, jeftiniji su od plemenitih metala. Još jedna prednost prijelaznih metala je u tome što imaju neograničen potencijal modificiranja i izmjena, što omogućava pripravu različitih vrsta katalizatora.[28] Istraživanje koje je provedeno tijekom oksidacije benzena, toluena i ksilena na različitim metalima (Cu, Mn, Fe, V, Mo, Co, Ni, Zn) na γ-Al_2O_3 kao nosaču pokazalo je da Cu/γ-Al_2O_3 katalizator ima veliku aktivnost te da je aktivnost povezana s udjelom bakra. Uočeno je da je Cu/γ-Al_2O_3 katalizator najveću aktivnost pokazivao kada je udio bakra iznosio 5 %. Slično istraživanje oksidacije toluena koje je provedeno na Pt katalizatoru i različitim katalizatorima metalnih oksida pokazalo je da metalni oksidi imaju veću aktivnost od katalizatora s jednom komponentom.[29]

Najčešće istraživani oksidi prijelaznih metala su manganovi oksidi, MnO_x. To je i razumljivo, ako se uzme u obzir njihova velika aktivnost, stabilnost, relativno niska toksičnost i dobra redoks svojstva. Mn atomi dolaze u različitim oksidacijskim stanjima (+ II, + III, + IV), a mogu dovesti i do nastajanja strukturnih nedostataka, koji rezultiraju velikim kapacitetom za pohranjivanje kisika i njegovom velikom mobilnošću.[28] Manganovi oksidi (α-MnO_2, β-MnO_2, γ-MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4) su istraživani kao katalitički materijali za oksidaciju raznih onečišćivala, poput etanola, acetona, propana, propena, etil acetata i dr., pri čemu je uočeno da pokazuju veliku aktivnost za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva i drugih ugljikovodika.[24]

Također su provedena istraživanja oksidacije CO, CH_4, C_2H_4 i $C_{10}H_8$ na MnO_x katalizatoru. Kao nosač je korišten Al_2O_3 s različitim veličinama specifične površine (α-Al_2O_3: $5\,m^2g^{-1}$ i γ-Al_2O_3: $50–250\,m^2g^{-1}$). Unatoč manjoj specifičnoj površini Mn/α-Al_2O_3 je pokazao veću aktivnost prilikom oksidacije CO od Mn/ γ-Al_2O_3, a pretpostavlja se da je to rezultat postojanja slobodnih mjesta na površini katalizatora koja nastaju tijekom kalciniranja pri 600 °C.[29]

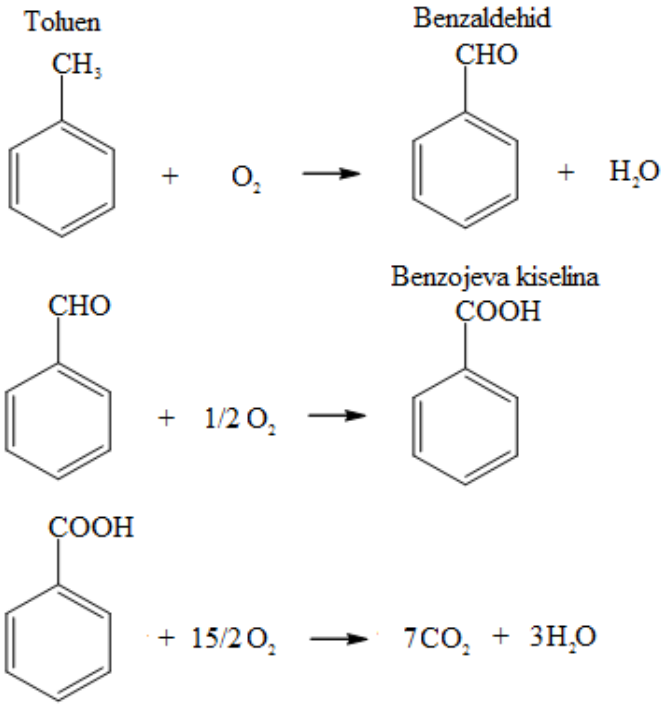
Prilikom istraživanja oksidacije etanola korišten je MnO_x katalizator na različitim nosačima (Al_2O_3 i Mg-Al_2O_3) te je uočeno da katalitička aktivnost raste s udjelom mangana. Također je uočeno da su katalizatori pripremljeni iz manganovog acetata pokazivali veću aktivnost te da reakcija oksidacije počinje pri nižoj temperaturi (100 °C), nego uz katalizatore koji su pripremljeni iz manganovog nitrata, koji su imali manju aktivnost i reakcija oksidacije im je počinjala pri 130-150 °C.[29]

Kao što je već spomenuto, manganovi oksidi su često korišteni katalizatori u raznim procesima, zbog njihove zapažene učinkovitosti u redoks reakcijama. U tim procesima je zabilježena veća aktivnost kada su se uz mangan koristili i drugi dodatni elementi.[24] Nađeno je da katalizatori koji sadrže mješavinu bakra i manganovog oksida pokazuju veću aktivnost pri oksidaciji hlapljivih organskih spojeva od samog manganovog oksida. Takva aktivnost zadržava se pri niskim temperaturama, no pri višim temperaturama (iznad 600-700 °C) dolazi do nepovratnog gubitka aktivnosti i stabilnosti.[29]

Da bi se dodatno ispitala aktivnost metalnih oksida kao potencijalnih katalizatora provedeno je istraživanje oksidacije propana i etanola na različitim katalizatorima, na čistim oksidima NiO, Fe_2O_3 i Mn_2O_3 te na miješanim oksidima $MnNi_x$ i $MnFe_x$. Utvrđeno je da su najnižu katalitičku aktivnost pokazivali čisti oksidi NiO i Fe_2O_3, dok su miješani oksidi $MnNi_x$ i $MnFe_x$ pokazali veću aktivnost, veću čak i od Mn_2O_3 koji je poznat kao odličan katalizator za oksidaciju. Na taj načinje potvrđeno da se aktivnost metalnih oksida kao katalizatora može poboljšati kombinacijom s drugim metalnim oksidima. [30]

2.3. Katalitička oksidacija toluena

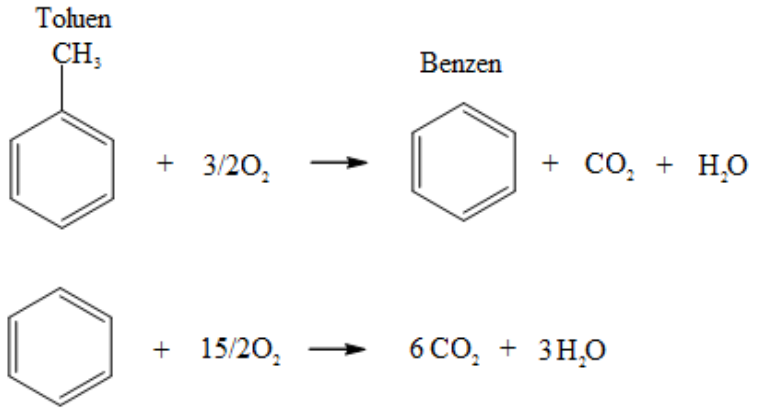
Oksidacijom toluena mogu nastati različiti produkti, ovisno o načinu provođenja oksidacije. Prilikom potpune oksidacije kao produkti će nastati CO i CO_2, a ukoliko je oksidacija nepotpuna kao produkt reakcije nastat će uglavnom benzaldehid uz moguće druge produkte, poput benzojeve kiseline i maleinskog anhidrida. Može također doći i do reakcije dealkilacije, međutim pri oksidaciji toluena dealkilacija nema veliku ulogu. Kako bi u mogućem reakcijskom nizu oksidacijom dobili samo željeni produkt potrebno je provesti selektivnu katalitičku oksidaciju. Glavne reakcije do kojih može doći tijekom selektivne katalitičke oksidacije toluena u plinskoj fazi prikazane su na slici 7. [31]



Slika 7. *Slijed reakcija prilikom oksidacije toluena*

Prve dvije reakcije prikazane na slici 7. odnose se na djelomičnu oksidaciju, pri čemu se kao produkti pojavljuju benzaldehid odnosno benzojeva kiselina. Treća reakcija je potpuna katalitička oksidacija benzojeve kiseline koja rezultira nastajanjem CO_2 i H_2O, tj. produkata ukupne oksidacije ugljikovodika.

Prilikom oksidacije i razgradnje toluena u plinskoj fazi može doći do pojave slobodnih radikalskih reakcija prikazanih na slici 8.



Slika 8. *Prikaz slobodnih radikalskih reakcija pri oksidaciji toluena*

Utvrđeno je da u navedenim reakcijama osim strukturnog nukleofilnog kisika (O^{2-}) , sudjeluju i elektrofilni anionski kisikovi radikali (O^-, O_2^-) koji su jako reaktivni. O^{2-} specije su uglavnom odgovorne za djelomičnu oksidaciju ugljikovodika, dok O^- i O_2^- sudjeluju u potpunoj oksidaciji i 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: [32]

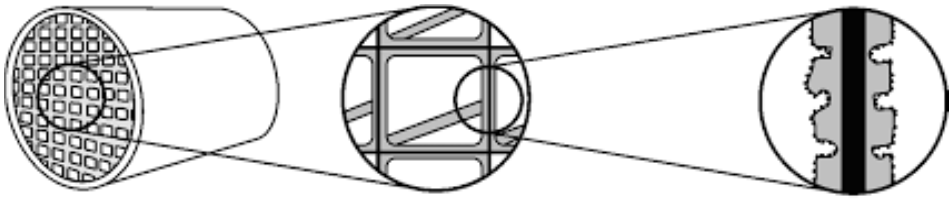
$$O_2(g) + e^- + [\ ] \rightarrow [O_2^-]$$
$$[O_2^-] + e^- + [\ ] \rightarrow 2[O^-]$$
$$[O^-] + e^- \rightarrow [O^{2-}]$$

2.4. Monolitni katalizatori

2.4.1. Opće značajke monolita

Monoliti su strukture koje sadrže različite vrste međusobno spojenih ili odvojenih kanala koji se mogu pružati ravno, valovito ili uvijeno (slika 9). Kanali monolita uglavnom imaju trokutasti, kvadratni ili kružni presjek. Monolitni reaktori/katalizatori mogu biti izgrađeni od porozne katalitičke tvari ili se na inertan monolitni nosač može nanijeti sloj katalitičke aktivne tvari. U oba slučaja površina stijenke monolita odnosno „zidova“ kanala poprima ulogu katalizatora, a sami kanali omogućavaju protok plina ili kapljevine. Monoliti mogu biti izgrađeni od različitih materijala, međutim uglavnom su izgrađeni od keramike i metala (uključujući i legure metala). Keramički monoliti se najčešće dobivaju ekstruzijom, a metalni monoliti različitim postupcima, uključujući i postupke nabiranja i savijanja. [31,33]

Monolitni katalizatori su razvijeni 1970-ih godina, od kada se i primjenjuju. U početku su razvijeni za potrebe automobilske industrije, a njihova namjena je bila omogućiti istovremenu redukciju NO_x te oksidaciju CO i ugljikovodika nastalih tijekom sagorijavanja goriva u automobilima. U usporedbi s ostalim katalizatorima koji se primjenjuju na sustavima plin/krutina monolitni katalizatori rezultiraju neznatnim padom tlaka uz istovremeno očuvanje velike katalitički aktivne površine i samim time imaju veliku prednost u odnosu na ostale izvedbe katalizatora. Također su se pokazali kao jako aktivni i selektivni katalizatori. Za ubrzan razvoj monolitnih katalizatora zaslužan je i brzi napredak računalne tehnologije i numeričkih programa kojima se jednostavnije mogu simulirati procesi koji se provode u takvim izvedbama reaktora. Na tome se zasniva i razvoj novih monolitnih struktura u cilju postizanja što boljih i ekonomičnijih katalitičkih sustava. U posljednja dva desetljeća početni uspjeh vezan uz obradu ispušnih plinova nastalih izgaranjem goriva znanstvenici nastoje proširiti te primijeniti na druge reakcijske sustave, kako u plinskoj, tako i u tekućoj fazi. Neke od takvih reakcija su: katalitička oksidacija, hidriranje i/ili dehidriranje aromatskih spojeva, generiranje vodika u gorivnim ćelijama, itd. [33]



Slika 9. *Prikaz monolitnog katalizatora*

Kao prednost monolitnih katalizatora posebno se ističe malen pad tlaka kroz takvu strukturu, a to posebno dolazi do izražaja pri velikim protocima. Zbog svoje strukture monoliti posjeduju veliku specifičnu površinu na kojoj se odigravaju reakcije. Monolitni katalizatori uzrokuju malu aksijalnu disperziju tvari i dovode do zanemarivo malog povratnog miješanja, a kao rezultat toga može se dobiti željeni produkt. Karakterizira ih i nizak stupanj onečišćenja i začepljenja, a ukoliko i dođe do akumulacije čestica na zidovima kanala to se može jednostavno ukloniti. U laboratorijskim ispitivanjima se često koriste zbog jednostavnog uvećanja na veće mjerilo (engl. *scale up*). Kao nedostatci monolita spominju se potencijalno mala radijalna brzina prijenosa topline, a samim time i poteškoće pri održavanju temperature, što posebice dolazi do izražaja kod keramičkih monolita s tankim stijenkama. [31]

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 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

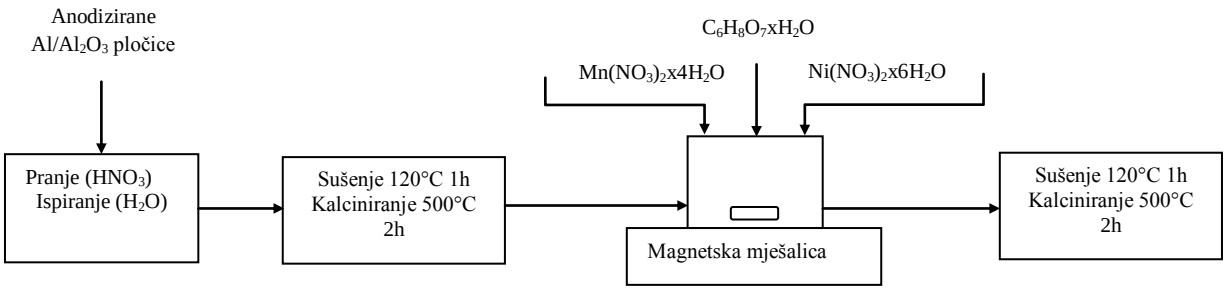
Popis kemikalija korištenih u radu nalazi se u tablici 3.

Tablica 3. *Popis kemikalija i materijala korištenih tijekom rada*

Kemikalije/materijali
Deionizirana voda
Mangan(II)-nitrat-tetrahidrat (Acros Organics), $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
Nikal(II)-nitrat-heksahidrat (Kemika), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
Nitratna kiselina, 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 toluena) SOL Group, Monza (Italia)
Sintetski zrak (20,5 vol.% O_2 u N_2) (Messer)
Dušik (N_2), čistoće 5.0 (Messer)
Al/Al_2O_3 metalne pločice, obostrano anodizirane u oksalnoj kiselini pri 40°C (CINKARNA Celje, Slovenija)

3.2. Priprava monolitnog katalizatora

Shematski prikaz postupka pripreme monolitnih katalizatora prikazan je na slici 10.



Slika 10. *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 11 i 12.). 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 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ (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).



Slika 11. *Pripravljene monolitne strukture*



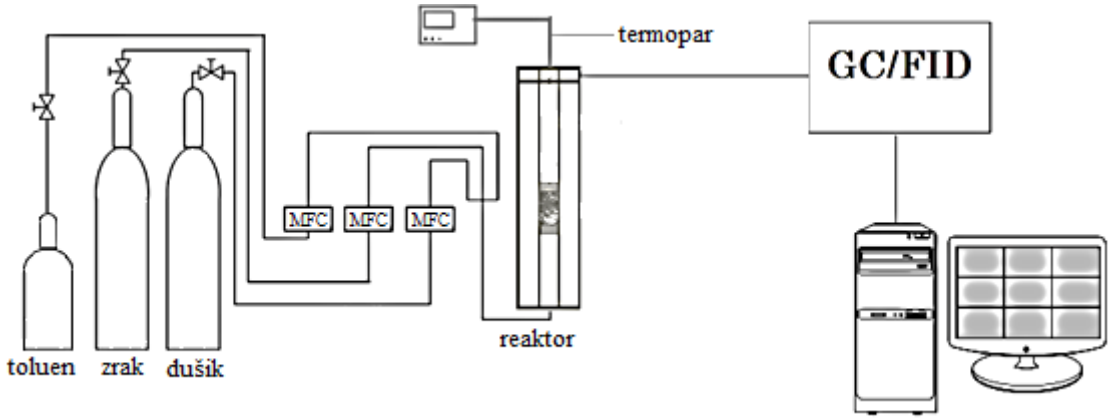
Slika 12. *Metalni monolitni katalizatori*

3.3. Izvedba mjerenja i opis aparature

U tablici 4. dan je pregled radnih uvjeta pri kojima je provedena reakcija. Katalitička oksidacija toluena provedena je u metalnoj monolitnoj izvedbi reaktora s tankim slojem Mn-Ni katalizatora.

Tablica 4. *Radni uvjeti pri kojima je provedena reakcija*

Varijabla	Monolitni reaktor
koncentracija toluena, ppm	48,4- 233,25
tlak, Pa	101325
temperatura, °C	100-320
ukupni protok reakcijske smjese, $mLmin^{-1}$	23-100
masa katalizatora (MnO_x-NiO_x), g	0,0025



Slika 13. *Shematski prikaz aparature*

Eksperimentalna kinetička mjerenja provedena su laboratorijskim izvedbama reaktora pri atmosferskom tlaku. Eksperimentalna aparatura (prikazana na slikama 13 i 14) sastojala se od: a) tri masena mjerila protoka (MFC, 2x4800 Series i 1xSLA 5850) pomoću kojih su precizno mjereni protoci reaktanta (mješavina toluena u dušiku), sintetskog zraka i dušika, 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 kromatografskih podataka.



Slika 14. *Eksperimentalna aparatura*

Reakcija je provedena pri atmosferskom tlaku te pri radnim uvjetima navedenim u tablici 4. Temperatura u reaktoru mjerena je pomoću termopara smještenog u centralnom dijelu reaktora unutar katalitičkog sloja i povezanog sa sustavom za mjerenje i regulaciju temperature u reaktoru (TC208 Series). Reakcija je provedena u izotermnim uvjetima, pri zadanim radnim temperaturama (100-320°C), različitim vremenima zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru te uz različite omjere koncentracije toluena i sintetskog zraka koji je korišten kao oksidans. Vrijeme zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru odnosno prostorno vrijeme mijenjano je promjenom ukupnog protoka reakcijske smjese uz konstantnu masu katalizatora (0,0025 g).

Provedena je i serija mjerenja uz konstantan ukupni protok reakcijske smjese (100 mL min^{-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 5. Reakcija je praćena mjerenjem ukupne konverzije toluene na temelju promjene veličine karakterističnih pikova na kromatogramima.

Tablica 5. *Uvjeti plinsko 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	523 K

4. REZULTATI

U tablici 6. prikazan je utjecaj ukupnog protoka reakcijske smjese, v_{uk} i utjecaj koncentracije toluena, ϕ na konverziju toleuna, X_A pri različitim temperaturama, T.

U tablici 7. prikazan je utjecaj ukupnog protoka reakcijske smjese, v_{uk} na konverziju toluena, X_A pri konstantnoj koncentraciji toluena (ϕ(toluen)= 210,43 ppm) te pri različitim temperaturama, T.

U tablici 8. prikazan je utjecaj koncentracije toluena, ϕ i utjecaj ukupnog protoka reakcijske smjese, v_{uk} na konverziju toluena, X_A pri različitim temepreaturama, T, pri čemu je protok zraka bio konstantan (v_0(zrak)= 3 mL/min).

U tablici 9. prikazan je utjecaj koncentracije toluena ϕ na konverziju toleuna, X_A pri jednakom ukupnom protoku reakcijske smjese (v_{uk}= 100 mL/min) te pri različitim temperaturama, T.

Tablica 6. *Utjecaj koncentracije toluena i vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru na konverziju toluena pri različitim temperaturama.*

$v_0(N_2$+toluen) (mL/min)	v_0 (zrak) (mL/min)	v_{uk} (mL/min)	ϕ (toluen) ppm	T (°C)	X_A %
10	3	13	186,15	100 150 200 260 320	0,00 30,57 98,78 99,37 99,75
20	3	23	210,43	100 150 200 260 320	0,00 0,00 99,44 99,79 99,99

Tablica 7. *Utjecaj vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru na konverziju toluena pri različitim temperaturama te pri stalnoj koncentraciji toluena (ϕ (toluen) = 210,43 ppm).*

$v_0(N_2$+toluen) (mL/min)	v_0 (zrak) (mL/min)	v_{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

Tablica 8. *Utjecaj koncentracije toluena i vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru na konverziju toluena pri različitim temperaturama.*

$v_0(N_2+toluen)$ (mL/min)	v_0 (zrak) (mL/min)	v_{uk} (mL/min)	ϕ (toluen) ppm	T (°C)	X_A %
80	3	83	233,25	100 175	0,00 19,37
60		63	230,47	100 175	0,00 18,75
40		43	225,11	100 175	0,00 41,21
20		23	210,43	100 175	0,00 39,39

Tablica 9. *Utjecaj koncentracije na konverziju toluena pri različitim temperaturama i pri jednakom ukupnom vremenu zadržavanja reakcijske smjese u rektoru (v_0=100 mL/min).*

$v_0(N_2+toluen)$ (mL/min)	v_0 (zrak) (mL/min)	v_0 (N_2) (mL/min)	ϕ (toluen) ppm	T (°C)	X_A %
80	12	8	193,6	100 150 175 200 230	0,00 0,00 17,88 57,20 93,28
60	9	31	145,2	100 150 175 200 230	0,00 0,00 13,17 51,93 87,40
40	6	54	96,8	100 150 175 200 230	0,00 0,00 7,51 50,74 83,86
20	3	77	48,4	100 150 175 200 230	0,00 0,00 9,71 51,07 82,54

5. RASPRAVA

5.1. Uvodna razmatranja i motivacija za rad

Problem vezan uz emisiju hlapljivih organskih spojeva u okoliš poznat je nekoliko desetljeća. Kao najveći izvori hlapljivih organskih spojeva izdvajaju se promet i stacionarna postrojenja, ali važno je napomenuti da cjelokupna ljudska djelatnost dovodi do emisije hlapljivih organskih spojeva. Hlapljivi organski spojevi zanimljivi su istraživačima i znanstvenicima zbog njihove velike toksičnosti, te zahvaljujući činjenici da značajno pridonose onečišćenju voda, tla, a posebice zraka. Hlapljivi organski spojevi u zraku uzrokuju oštećenja stratosferskog ozona, sudjeluju u nastajanju fotokemijskog smoga i pospješuju učinak staklenika. Kako bi se smanjio utjecaj hlapljivih organskih spojeva na ekosustav razvijen je niz postupaka za njihovo uklanjanje i smanjenje emisija. Od brojnih postupaka za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš poput adsorpcije, apsorpcije, kondenzacije, itd. posebno se izdvaja katalitička oksidacija.

Katalitička oksidacija može se ubrojiti u napredne postupke smanjenja emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš, a najučinkovitija je kad je potrebno ukloniti hlapljive organske spojeve iz velikih volumena otpadnih plinova. Katalitičku oksidaciju karakterizira vođenje procesa oksidacije pri znatno nižim temperaturama nego što je slučaj kod termičke oksidacije, što se može pripisati djelovanju katalizatora. Za uspješnu provedbu katalitičke oksidacije posebno je važan odabir odgovarajućeg tipa katalizatora. Kao što je istaknuto u teorijskom dijelu rada plemeniti metali (Pt, Pd) najčešće se koriste kao katalizatori zbog prihvatljive stabilnosti i velike aktivnosti, posebice pri niskim temperaturama. Glavni problem vezan uz uporabu takvih katalizatora je osjetljivost na trovanje raznim katalitičkim otrovima (poput klora i sumpora) te ograničena dostupnost koja uvjetuje i izuzetno visoku cijenu koštanja. Zbog toga je pažnja mnogih istraživača usmjerena na potragu za jeftinijim i dostupnijim katalizatorima boljih katalitičkih značajki (aktivnost, selektivnost, stabilnost) koji bi se mogli primjeniti u realnim procesnim sustavima.

Posebno zanimljivi su katalizatori koji se temelje na oksidima prijelaznih metala, jer ispunjavaju većinu zadanih kriterija, a zahvaljujući brojnim mogućnostima njihove modifikacije moguće je značajno poboljšati ekonomičnost katalitičkih procesa. Kod prijelaznih metala, kao jedno od najboljih rješenja ističe se mangan. Mangan je treći

najrasprostranjeniji prijelazni metal u kontinentalnoj Zemljanoj kori, poslije željeza i titanija, uz udio od oko 0,95%.[34] Na taj način je ispunjen uvjet njegove velike dostupnosti. Također je poznato da je mangan jedan od ključnih elemenata za opstanak svih živih bića, jer ima više važnih uloga, poput utjecaja na nastajanje enzimske strukture te sudjelovanja u redoks reakcijama.[35] Usprkos tome, veće količine mangana mogu štetno utjecati na žive organizme.

Mn atomi dolaze u različitim oksidacijskim stanjima (+ II, + III, + IV), a mogu dovesti i do nastajanja strukturnih nedostataka koji rezultiraju velikim kapacitetom za pohranjivanje kisika. 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.

U ovom radu ispitana je katalitička oksidacija toluena kao uobičajenog predstavnika aromatskih spojeva. Za tu svrhu pripremljen je katalizator koji prema svom kemijskom sastavu predstavlja miješani metalni oksid mangana i nikla. S obzirom na specifične zahtjeve vezane uz primjenu katalizatora u realnim sustavima pripremljen je metalni monolitni katalizator koji se sastojao od obostrano anodiziranih Al/Al_2O_3 metalnih pločica (debljine 0,145 mm) prethodno oblikovanih u monolitnu strukturu, pri čemu je miješani metalni oksid mangana i nikla nanesen u obliku vrlo tankog sloja na površinu spomenutih pločica. Miješani oksid Mn-Ni izabran je kao potencijalni katalizator za oksidaciju toluena s obzirom da se u ranijim istraživanjima pokazao dobrim katalizatorom za oksidaciju propana i etanola.[36]

5.2. Priprema Mn-Ni monolitnog katalizatora

Istraživanja provedena u okviru ovog rada dio su opsežnijih istraživanja usmjerenih na razvoj monolitnih katalizatora za katalitičku oksidaciju VOC-a s posebnim naglaskom na primjeni jeftinijih i za okoliš prihvatljivijih materijala, kao što su katalizatori na bazi manganovih oksida u kombinaciji s oksidima željeza, nikla i bakra. Kao što je prethodno istaknuto, u ovom radu pripremljen je i ispitan Mn-Ni katalizator.

Mn-Ni monolitni katalizator korišten u ovom radu pripravljen je metodom uranjanja aluminijevog monolitnog nosača u odgovarajućoj suspenziji koja služi kao izvor katalitički aktivne komponente (u ovom slučaju miješanog oksida mangana i nikla). Al monolitni nosač je prethodno obostrano zrnčan i anodiziran u oksalnoj kiselini. Spomenuta prethodna obrada metalnog monolitnog nosača provedena je u cilju povećanja hrapavosti aluminijske pločice i nastajanja tankog sloja Al_2O_3 na površini tako obrađene pločice. Povećanjem hrapavosti pločice povećava se površina dostupna za impregnaciju katalitički aktivne komponente, a uloga sloja Al_2O_3 je poboljšanje adhezije katalitičkog sloja na površinu metalne Al pločice. U literaturi se za anodizaciju aluminija ponekad koristi i H_2SO_4 kao elektrolit.[36] Međutim, rezultati istraživanja pokazali su da je oksalna kiselina bolji elektrolit za anodizaciju aluminija. Taj se zaključak zasniva na činjenici da prisutnost sulfatnih iona utječe na kiselost medija tijekom impregnacije, a uslijed reakcije s manganom može dovesti do nastajanja neaktivnog $MnSO_4$, umjesto očekivanih katalitički aktivnih oblika MnO_x.

Testiranje aktivnosti tako pripremljenih monolitnih Mn-Ni katalizatora provedeno je u laboratorijskim uvjetima u aparaturi detaljno opisanoj u eksperimentalnom dijelu rada. Treba naglasiti specifičnost monolitnih katalizatora/reaktora koja se očituje u tome da u takvim sustavima, za razliku od uobičajenih tradicionalnih katalitičkih sustava, nestaju razlike između katalizatora kao mikro- i/ili mezo razine i reaktora kao mega razine proučavanja zbog uglavnom neznatnog utjecaja fizičkog procesa prijenosa tvari u katalitički sloj (koji je u monolitnim izvedbama vrlo tanak pa se otpor prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom može zanemariti). Prednosti takve izvedbe u odnosu na ostale izvedbe katalitičkih sustava posebno dolaze u sustavima koji se primjenjuju za obradu otpadnih i ispušnih tokova, pri kojima je važan uvjet neznatan pad tlaka kroz sustav te odsutnost difuzijskih ograničenja koja u ostalim izvedbama katalitičkih sustava često limitiraju ukupnu brzinu procesa.

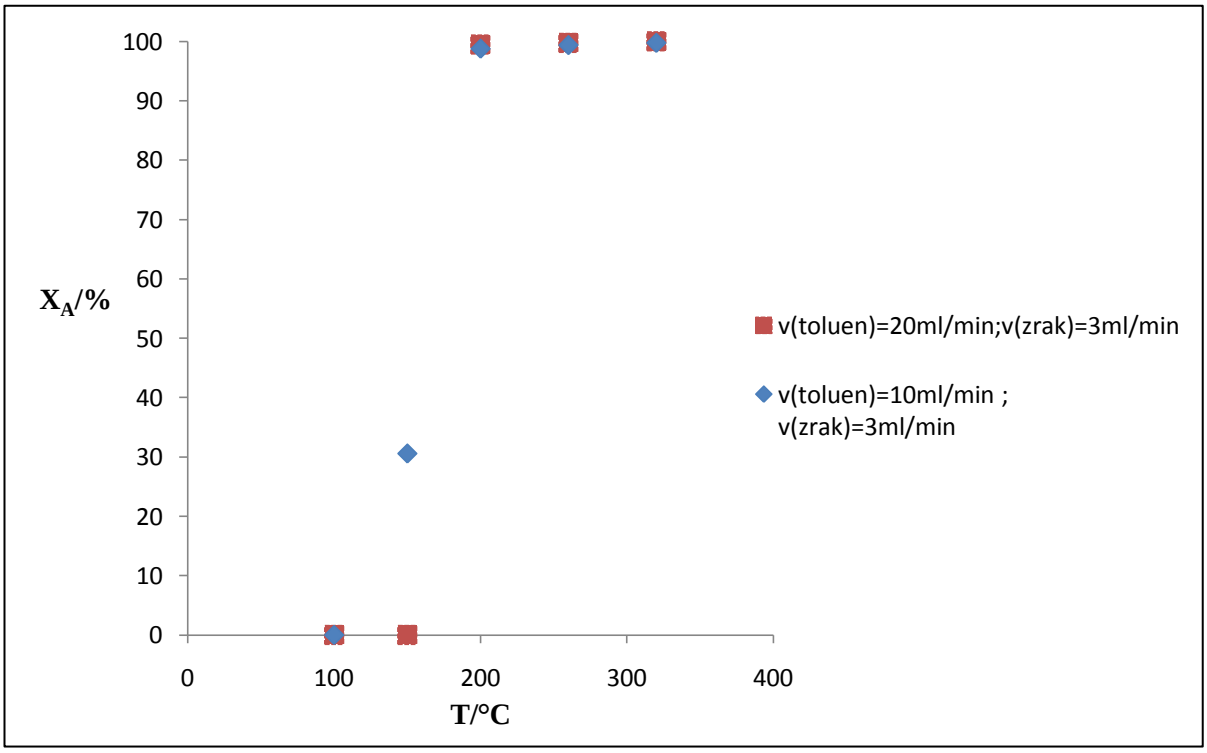
5.3. Ispitivanje aktivnosti metalnog monolitnog Mn-NiO_x/Al-Al_2O_3 katalizatora

Ispitivanje aktivnosti pripremljenog monolitnog katalizatora kao potencijalnog katalizatora za oksidaciju toluena provedeno je pri različitim radnim uvjetima što će detaljno biti opisano u nastavku teksta. Istraživanjima su prethodila preliminarna mjerenja koja su pokazala da je za postizanje stacionarnog stanja potrebno cca 15 minuta od početka reakcije. Zbog toga su sva

mjerenja provođena do uspostave stacionarnog stanja. Također je potvrđena 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 uvjetima provedbe procesa, uglavnom pri različitim temperaturama (100-320 °C) te pri različitim vremenima zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru odnosno pri različitim prostornim vremenima. Prostorno vrijeme mijenjano je promjenom ukupnog protoka reakcijske smjese kroz reaktor (23 do 100 mL/min) uz konstantnu masu katalizatora (0,0025 g) odnosno debljinu katalitičkog sloja. Kao što će se vidjeti iz nastavka izlaganja, u okviru ovih istraživanja provedeno je nekoliko serija mjerenja, pri čemu su neka mjerenja provedena i pri konstantnim prostornim vremenima, zavisno o specifičnim ciljevima istraživanja.

Na slici 15. prikazan je utjecaj temperature te omjera reaktanta i oksidansa (sintetski zrak) na ukupnu konverziju toluena kao mjeru stupnja napredovanja reakcije. Cilj ovih mjerenja bio je odrediti područje temperatura pri kojima pripremljeni monolitni katalizator pokazuje aktivnost pri oksidaciji toluena.



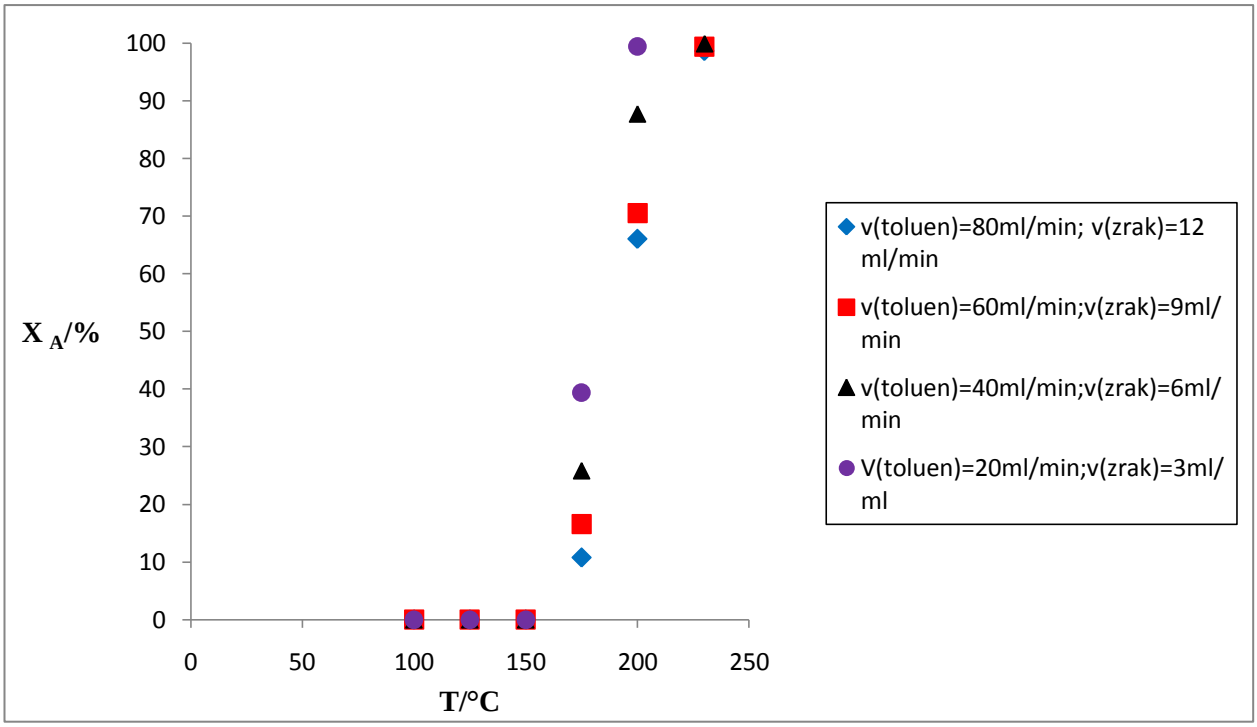
Slika 15. *Utjecaj temperature na konverziju toluena pri različitim protocima reakcijske smjese i pri različitim koncentracijama toluena*

Kao što se može vidjeti konverzija toluena raste s porastom temperature, neovisno o omjeru volumnog protoka reaktanta i zraka koji je u prvom slučaju iznosio v_0(toluen):v_0(zrak)=10:3, a u drugom v_0(toluen):v_0(zrak)=20:3. Vidljivo je da dvostruki porast koncentracije reaktanta u odnosu na oksidans na utječe značajno na dobivene rezultate, što ukazuje da se reakcija provodi uz dovoljnu količinu oksidansa. Uočen je nagli porast konverzije toluena pri temperaturi od 150°C, a već pri temperaturi od 200 °C postignuta je maksimalna konverzija od ca. 100 %. Može se zaključiti da pripremljeni monolitni katalizator pokazuje izuzetno veliku aktivnost za oksidaciju toluena ukoliko se reakcija provodi pri optimalnim uvjetima rada. Posebno je važno istaknuti da su velike vrijednosti konverzije postignute čak i pri relativno niskim temperaturama (< 200 °C). Slični rezultati objavljeni su u literaturi, međutim dobiveni su uz uporabu znatno skupljih metalnih monolitnih katalizatora na bazi plemenitih metala, tj. Pd/FeCrAl.[37] Nedavno su Masui i sur.[38] objavili da se potpuna oksidacija toluena može postići već pri temperaturi od 120 °C, ali također na katalizatoru na bazi plemenitih metala, tj. na 7%Pt/16%$Ce_{0.64}Zr_{0.15}Bi_{0.21}O_{1.895}$/γ-$Al_2O_3$ kao katalizatoru.[38] Treba naglasiti da u praksi postoji velika potreba za pronalaskom katalizatora aktivnog pri što je moguće nižim temperaturama, jer to je izravno vezano uz energetske uštede, manje ukupne troškove obrade ispušnih plinova, sigurnost pri radu te ekološku prihvatljivost procesa u cjelini.

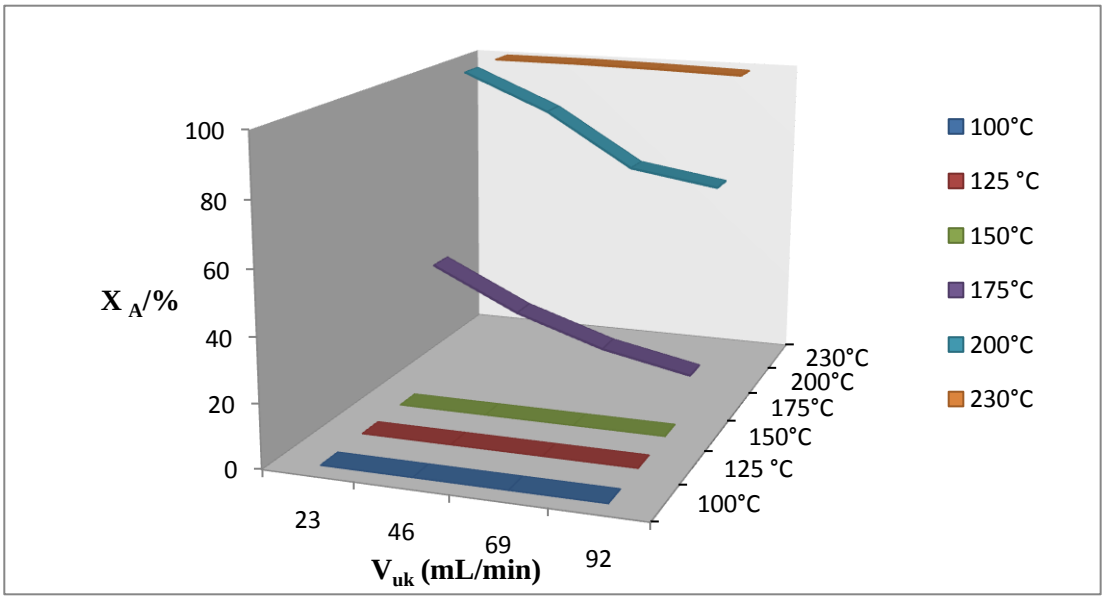
Kao što se može vidjeti na slici 15. dobiven je karakterističan oblik krivulje (engl. *light-off curve*), koje se ponekad nazivaju krivuljama samozagrijavanja ili samoizgaranja, a jako često se pojavljuju prilikom interpretacije rezultata dobivenih u katalitičkim sustavima koji se odnose na oksidaciju CO i ugljikovodika te općenito prilikom istraživanja automobilskih katalizatora odnosno katalizatora s trostrukim djelovanjem (redukcija NO te oksidacija CO i nesagorjelih ugljikovodika i sl.).

Na slici 16 prikazan je utjecaj temperature na promjenu konverzije toluena pri različitim prostornim vremenima te pri konstantom omjeru reaktanta i oksidansa (20:3). Vidljivo je da se značajne konverzije postižu u temperaturnom području od 175 do 250 °C, a 50 %-tna konverzija koja se obično promatra kao karakteristična veličina na takvom obliku krivulja postiže se pri ca. 175 °C. Može se uočiti da pri toj temperaturi konverzija raste s porastom prostornog vremena odnosno sa smanjenjem ukupnog protoka reakcijske smjese, što je u skladu s očekivanjima. Slični rezultati dobiveni su i na ostalim temperaturama većim od 175

°C, što ilustrirano na slici 17. Pri temperaturi T= 230 °C nema daljnje promjene konverzije s prostornim vremenom s obzirom da je postignuta maksimalna konverzija.

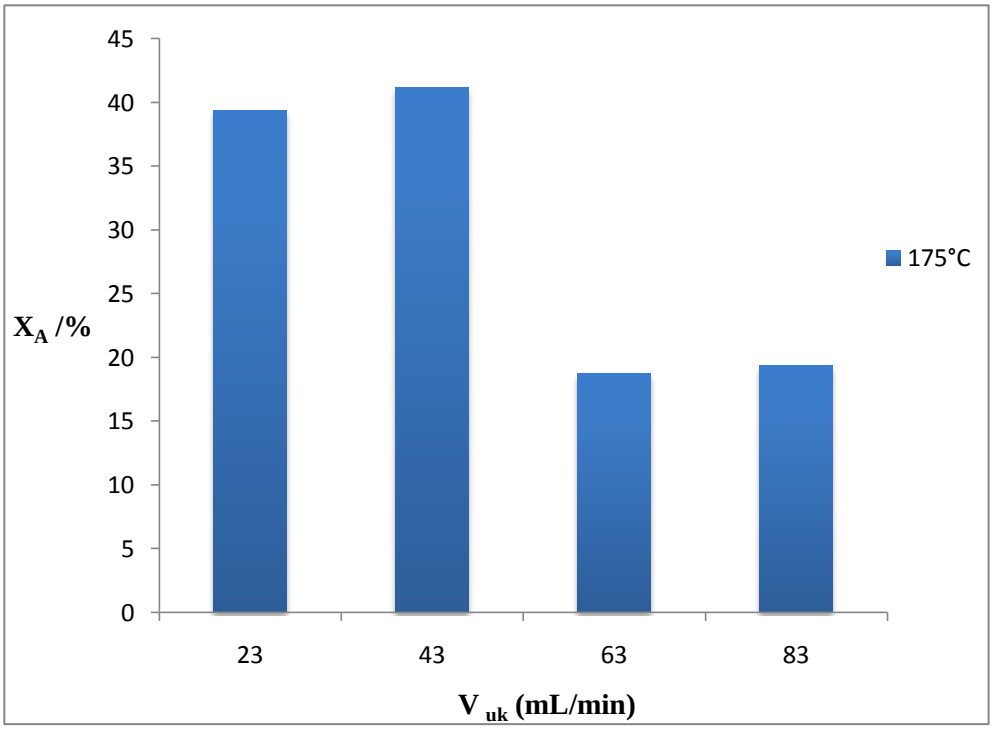


Slika 16. *Utjecaj temperature na konverziju toluena pri različitim prostornim vremenima te pri konstantnom omjeru volumnih protoka reaktanta i oksidansa (20:3) odnosno pri konstantnim koncentracijam.*



Slika 17. *Utjecaj protoka reakcijske smjese i temperature na konverziju toluena*

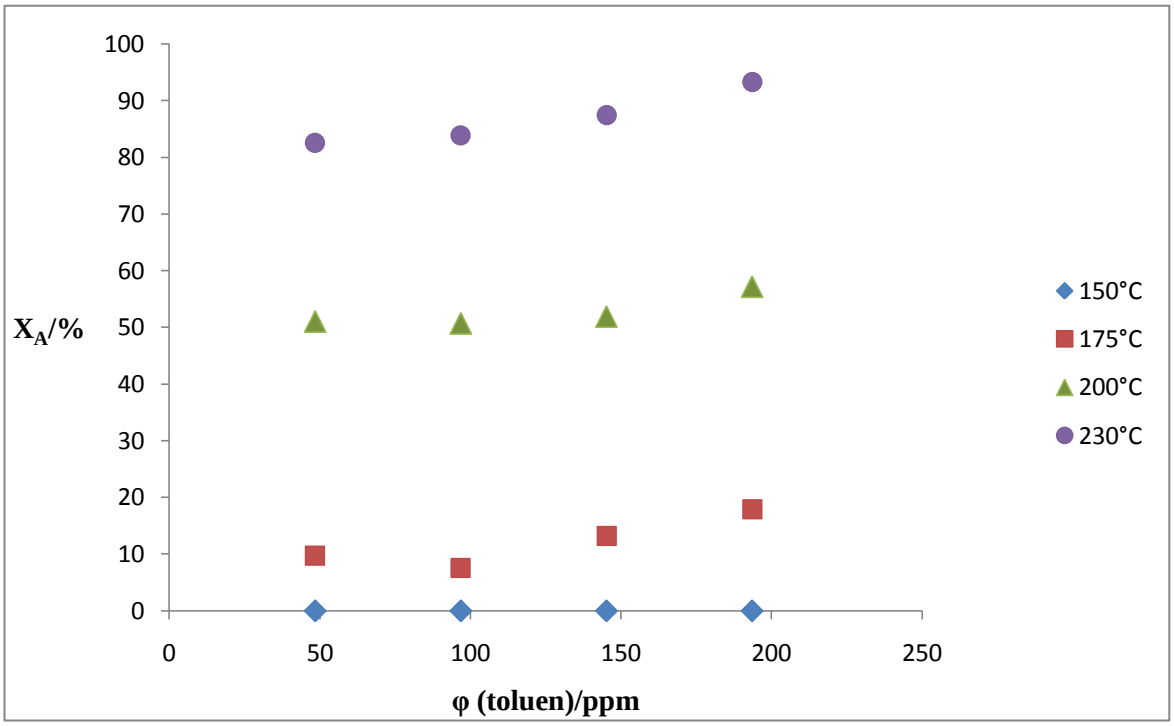
Sljedeća serija mjerenja provedena je pri različitim početnim koncentracijama toluena na ulazu u reaktor te pri konstantnom udjelu zraka. Mjerenje je provedeno pri temperaturi od 175 °C, dobiveni rezultati prikazani su na slici 18. Vidljivo je da s porastom početne koncentracije toluena uz konstantnu koncentraciju kisika iz zraka koji služi kao oksidans dolazi do smanjenja konverzije, što je rezultat činjenice da u reakcijskoj smjesi nema dovoljno kisika neophodnog za oksidaciju prisutnih molekula toluena. Rezultati pri ukupnom protoku reakcijske smjese od 43 mL/min koji odstupaju od prethodnih opažanja vjerojatno se mogu pripisati eksperimentalnoj pogrešci.



Slika 18. *Promjena konverzije s ukupnim protokom reakcijske smjese pri različitim početnim koncentracijama toluena pri temperaturi od 175°C*

U zadnjoj seriji mjerenja ispitan je utjecaj početne koncentracije toluena na ukupnu konverziju prilikom oksidacije. Reakcije su provedene pri različitim temperaturama, uz konstantan ukupni protok reakcijske smjese (100 ml/min) te uz konstantan omjer koncentracije reaktanta i koncentracije oksidansa. Početna koncentracija toluena mijenjana je razrjeđivanjem reakcijske smjese s inertnim dušikom pri čemu su sva mjerenja provedena pri konstantnom prostornom vremenu. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 19. Neovisno o

početnoj koncentraciji reaktanta (toluena) konverzija raste s porastom temperature od 175 do 230 °C, što je potvrđeno i ranijim mjerenjima.



Slika 19. *Ovisnost konverzije toluena o koncentraciji toluena pri različitim temperaturama i pri stalnom protoku reakcijske smjese*

U skladu s očekivanjima s porastom početne koncentracije toluena pri konstantnoj temperaturi također raste konverzija što se može objasniti povećanjem pokrivenosti površine katalizatora molekulama reaktanata odnosno sudjelovanjem većeg broja molekula u reakciji oksidacije. Može se također pretpostaviti da katalizator posjeduje zadovoljavajući broj katalitički aktivnih centara, jer čak i pri radu s najvećom početnom koncentracijom toluena (193,6 ppm) u području temperatura 175 do 230 °C konverzija raste od 17,88 do 93,28 %.

6. ZAKLJUČAK

U radu je ispitivana katalitička oksidacija toluena u metalnom monolitnom reaktoru s tankim slojem katalizatora (Mn-NiO_x/Al-Al_2O_3). Reakcija je provođena pri različitim radnim uvjetima, a tijek reakcije je praćen određivanjem ukupne konverzije toluena u stacionarnom stanju. Cilj ovoga rada je bio razvoj metalnih monolitnih katalizatora za katalitičku oksidaciju VOC-a (uz primjenu toluena kao modelne komponente) s naglaskom na primjeni jeftinih i za okoliš prihvatljivih katalitičkih materijala, kao što su katalizatori na bazi miješanih manganovih oksida u kombinaciji s drugim prijelaznim metalima (npr. Ni).

Na temelju dobivenih rezultata i provedene rasprave zaključeno je sljedeće:

- Monolitni Mn-NiO_x/Al-Al_2O_3 katalizator pripravljen je metodom uranjanja aluminijevog monolitnog nosača, prethodno anodiziranog u oksalnoj kiselini. Pripremljeni katalizator pokazao je prihvatljivu aktivnost tijekom katalitičke oksidacije toluena, a tijekom rada nije dolazilo do pada njegove aktivnosti.
- S porastom temperature raste ukupna konverzija toluena, a zavisno o uvjetima provedbe reakcije maksimalna konverzija postiže se pri temperaturama između 175 i 230 °C. Dobiven je karakterističan oblik zavisnosti konverzije o temperaturi, 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, čak i pri radu s najvećom početnom koncentracijom toluena korištenom u ovom radu (233,25 ppm).
- Iako na temelju dobivenih rezultata nije moguće utvrditi mehanizam reakcije oksidacije toluena, na temelju dobivenih rezultata može se pretpostaviti da će monolitna izvedba s tankim slojem miješanog Mn-Ni oksida biti učinkovit katalizator za provedbu heterogeno katalitičke oksidaciju toluena i srodnih VOC spojeva, posebice prilikom rada na relativno niskim temperaturama (<200 °C). To ukazuje na mogućnost njegove primjene za uklanjanje štetnih VOC spojeva iz ispušnih i otpadnih plinova u realnim sustavima kao alternative za katalizatore na bazi plemenitih metala.

7. POPIS SIMBOLA I KRATICA

Popis simbola

X_A - konverzija

T- temperatura °C

ϕ - volumna koncentracija

v_0- protok reaktanta

v_{uk}- protok reakcijske smjese

Popis kratica

CFC- klorofluorougljik

FC- fluorougljik

FID-plameno ionizacijski detektor

HCFC- hidroklorofluorougljik

NMVOC- ne-metanski hlapljivi organski spojevi (engl. non- methane volatile organic compound)

PCTBF- paraklorobenzotrifluorid

TNT- trinitrotoluen

VOC- hlapljivi organski spojevi (eng. Volatile organic compound)

WHO- svjetska zdravstvena organizacija (eng. World Health Organization)

8. LITERATURA

1. Komar, I., Lalić, B., Dobrota, Đ., Air Pollution Prevention from Croude Oil Tankers with Volatile Organic Compound Emission**,** *Naše more* 57 (2010) 3-4.
2. Agencija za zaštitu okoliša, Godišnji izvještaj o praćenju emisija hlapivih organskih spojeva u zraku u 2012. godini**,** Zagreb, 2013., str. 3-6.
3. Šantolić, M., Katalitička oksidacija toluena na miješanim metalnim oksidima**,** Fakultet Kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Završni rad, 2013.
4. Tomašić, V., Jović, F., Emisija hlapljivih organskih spojeva (VOC) u okoliš. II. dio, Pregled postupaka za uklanjanje VOC-a iz plinske faze, Tehnoeko (3)(2008) 26-31.
5. http://www.ecfr.gov (pristup 26. lipnja 2015.)
6. http://www.bundestag.de (pristup 20. lipnja 2015)
7. http://www.ezv.admin.ch (pristup 7. srpnja 2015)
8. http://www.npi.gov.au (pristup 7. srpnja 2015)
9. http://www.zakon.hr (pristup 20. lipnja 2015)
10. European commission, Joint Research Centre - Enviroment Institute, Indor Air Quality & Its Imapct on Man, Report No 19., Total Volatile Organic Compounds (WOC) in Indoor Air Quality Investigations, 1997.
11. Wiederkehr, P., Emission reduction programmes for VOC in some OECD countries, Enviromental Directorate, Pollution Prevention and Control Division, *1994.*
12. Juszkiewicz, A., Kijak, B., Traffic-Genenrated Air Pollution with Volatile Organic Compound in Krakow and its Environs*; Polish Journal of Environ. Studies* 1(2003) 49-56.
13. Wei, W., Wang, S., Chatani, S., Klimont, Z., Cofala, J., Hao, J., Emission and Specification of non-methane Volatile Organic Oompounds from Antropogenic Sources in China, *Atm. Environ.* 42(2008) 4976-4988.
14. Evuti A. M.: A Synopsis on Biogenicad Anthropogenic Volatile Organic Compounds emissions: Hazards and Control, *Int. J. Eng. Sci.* 2 (2013) 145-153.
15. Zhou, J., You, Y., Bai, Z., Hu, Y., Zhang, J., Zhang, N., Health Risk Assessment of Personal Inhalatiom Exposure to Volatile Organic Compounds in Tianjin, *Science of the Total Environment* 409 (2011) 452-459.
16. Ray, P. J.: Modeling Photochemical smog in Perth region, *Meterological and Air Quality Modelling* 21 (1995) 111-117.

17. United States Enviromental Protection Agency, Office of Atmospheric Programs; The Experience with Emissions Control Policies in the United States, 2007.
18. United States Enviromental Protection Agency, Naciona Center for Envirnomental Assessment, Inhalation Health Effect References Values for Toluene, 2012.
19. Sikirica, M., Kopar-Čolig, B., Organska kemija, Udžbenik za IV razred gimnazije; Školska knjiga**,** Zagreb, 1998, str 56.
20. Mosallam, S. A., Sabit, H., Defensive effect of Garlic as reavealed by Molecular, Biochemical and Ultra Structure Print after Toluene Stress on Mice, *Journal of American Science* 12 (2011) 733-740.
21. World Health Organization - Regional Office for Europe, Air Quality Guidelines Chapter 5.14, 2000.
22. El Zawily, A. M., MS, Site directed Mutagenesis of the tutH Gene of Thauera Aromatica Strain T1 and Its Potetial for Enviromental Remedition of Toluene, Environmental Studies Ohio University, 2009.
23. Gilli, G., Scursatone, E., Bono, R., Benzene, Toluene and Xylenes in Air, Geographical Distibution in the Piedemont Region (Italy) and Personal Exposure, *Science of the Total Environment*, 148 (1994) 49-56.
24. Da Costa Olivera Santos, V. P., PhD, Catalytic Oxidation Of Volatile Organic Compounds, Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal, 2010.
25. Kahn, F. I., Ghoshal, A. K., Removal of Volatile Organic Compounds From Polluted Air, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 13 (2000) 527-545.
26. Feeley, M. U., PhD, An Investigation of Mixed Oxide Combustion Catalysts, School of Chemical Sciences, Dublin City University, 2004.
27. Mousko, D., PhD, Heterogeneous Catalysis in different Reactor types on the Examples on Ethyl Benzene to Styrene, Methane Dehydroaromatization and Propylene Carbonate/Methanol Transesterification, Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschafte**,** Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2009.
28. Morales-Torres, S., Carrasco-Marin, F., Perez-Cadenas, A. F., Maldonado-Hodar, F. J., Coupling Noble Metals and Carbon Supports in the Development of Combustion Catalysts for the Abatement of BTX Compounds in Air Streams, *Catalysts* 5 (2015) 774-799.
29. Aytac, A., PhD, Catalytic oxidation of Volatile Compounds Genereted During Frying Process Using Sunflower Oil, School of Engineering and Sciences, Izmir Institute of Tehnology, Izmir, 2014.

30. Morales, M. R., Barbero, B. P., Cadus, L. E., Combustion of Volatile Organic Compounds on Manganese, Iron or Nickel Mixed Oxide Catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 74 (2007) 1-10.
31. Babić, K, Razvoj metalnog monolitnog katalizatora/reaktora za oksidaciju toluena, Fakultet Kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Diplomski rad, 2014.
32. Zang, T., Mao, L., Liu, W. : Gas Phase Selective Catalytic Oxidation of Toluene To Benzaldehyde on V_2O_5-Ag_2O/ -Al_2O_3, *Journal of Natural Chemistry* 13 (2004) 238-243.
33. Mosleh, M., Kulkami, K. S., Kulakmi, A. D., Industrial Application of Monolith Catalysts/ Reactors, *International Journal Of Advanced Engineering Research and Studies* 1 (2011) 1-3.
34. Lide, D. R., CRC HandBook of Chemistry and Physics, CRC Press Florida, Boca Raton, Florida, 2005, str. 419.
35. Madigan, M. T., Martinko, J. M., Lazar, T., Brock Mikrobiologie, Pearson Studium, Munchen, 2009, str. 644.
36. F.N. Aguero, B.P. Barbero, O. Sanz, F.J.E. Lozano, M. Montes, L.E. Cadus, Influence of the Support on MnOx Metallic Monoliths for the Combustion of Volatile Organic Compounds, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010)1663-1668.
37. Y. Li, Yu Li, Q. Yu, L. Yu, The catalytic oxidation of toluene over Pd-based FeCrAl wire mesh monolithic catalysts prepared by electroless plating method, *Catalysis Communication*.29 (2012) 127-131.
38. T. Masui, H. Imadzu, N. Matsuyama and N. Imanaka, Total oxidation of toluene on Pt/CeO_2–ZrO_2–Bi_2O_3/γ-Al_2O_3 catalysts prepared in the presence of polyvinyl pyrrolidone, *J. Hazard. Mater.* 176 (2010)1106–1109.

9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci:

Ime i prezime: Nikola Milosavljević
Datum i mjesto rođenja: 24.02.1993, Nova Gradiška, RH
Adresa: Grgura Ninskog 3, 35400 Nova Gradiška
E-mail: nmilosavl@fkit.hr
Mobitel : 091 93 66 715

Obrazovanje:

2007. - završio OŠ „Zapruđe“, Novi Zagreb
2011. - maturirao u Gornjogradskoj gimnaziji u Zagrebu
2011. – upisao Fakultet Kemijskog inženjerstva i tehnologije na Sveučilištu u Zagrebu, prediplomski studij