

# Modeliranje metalnih monolitnih reaktora - ispitivanje otpora prijenosu tvari tijekom katalitičke oksidacije toluena

---

Pavlić, Anita

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:748008>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom](#).

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-27**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Anita Pavlić

**MODELIRANJE METALNIH MONOLITNIH REAKTORA -  
ISPITIVANJE OTPORA PRIJENOSU TVARI TIJEKOM  
KATALITIČKE OKSIDACIJE TOLUENA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Članovi ispitne komisije: prof. dr. sc. Vesna Tomašić

prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić

doc. dr. sc. Krunoslav Žižek

Zagreb, srpanj 2016.

## **Zahvala**

*Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Vesni Tomašić na pomoći, savjetima i strpljenju pri izradi ovog rada.*

*Također zahvaljujem dipl. kem. inž. Marini Duplančić na pomoći pri provođenju eksperimentalnih ispitivanja te stručnom vodstvu.*

*Na kraju, veliko hvala mojoj obitelji, koja je uvijek bila uz mene, bez obzira da li se radilo o sretnim ili manje sretnim trenucima i bez koje sve ovo dosad postignuto ne bi bilo moguće.*

*Anita Pavlić*

## SAŽETAK

Hlapljivi organski spojevi (VOC) su toksični spojevi koji su poznati po tome da pridonose onečišćenju zraka. Stoga je od velike važnosti razvoj učinkovitih, ekonomski pristupačnih postupaka za smanjenje njihovih emisija u atmosferu. Od konvencionalnih i novijih metoda katalitička oksidacija pokazala se jednom od najatraktivnijih metoda za smanjenje emisija VOC-a, posebno u uvjetima niskih koncentracija, a katalitički sustav koji se najčešće primjenjuje za tu svrhu te za smanjenje emisija ostalih onečišćujućih tvari u atmosferu je monolitni reaktor.

Cilj ovog rada je bio razvoj metalnog monolitnog katalizatora/reaktora za katalitičku oksidaciju toluena, uključujući sintezu miješanog metalnog oksida Mn-Cu u praškastom obliku, razvoj metode nanošenja katalitički aktivne komponente na metalni monolitni nosač te karakterizaciju i testiranje aktivnosti pripremljenih katalizatora. Toluena je izabran kao modelna komponenta s obzirom da je uobičajeni predstavnik aromatskih hlapljivih organskih spojeva koji se ispuštaju u okoliš iz različitih segmenata kemijske procesne industrije.

Katalitička oksidacija toluena provedena je u dvije izvedbe reaktora: a) u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora pri konstantnoj koncentraciji toluena (210,43 ppm), uz konstantnu masu katalizatora (0,05 g), pri različitim temperaturama (100–275°C) i ukupnim protocima reakcijske smjese (23–138 mL/min), b) u monolitnom reaktoru također pri različitim uvjetima provedbe procesa, tj. pri konstantnoj koncentraciji toluena (210,43 ppm), uz konstantnu masu katalizatora (0,0024 g), pri različitim temperaturama (100–215°C) te pri različitim ukupnim protocima reakcijske smjese (23–138 mL/min).

U cilju detaljne analize rada reaktora primijenjenih u radu korišteni su jednodimenzijski pseudohomogeni model i model s unutarfaznom difuzijom za modeliranje cijevnog reaktora s nepokretnim slojem, dok je za modeliranje metalnog monolitnog reaktora primijenjen model koji je također uključivao međufazu difuziju. Provedena je ocjena prihvatljivosti primijenjenih modela usporedbom eksperimentalnih rezultata s teorijskim rezultatima dobivenim prema predloženim modelima te su procijenjeni parametri modela.

**Ključne riječi:** VOC, katalitička oksidacija toluena, Mn-Cu katalizator, monolitni reaktor, modeliranje, prijenos tvari

## SUMMARY

Volatile organic compounds (VOCs) are toxic compounds recognized as important air pollutants. Therefore, the development of an efficient, economically acceptable methods to reduce their emissions into environment is highly required. Among of the existing conventional and newer methods the catalytic oxidation has proved as one of the most attractive one for the conversion of VOCs, especially at lower concentrations, whereas the catalytic system most widely used for reducing emissions into the environment is the monolithic reactor.

The aim of this work was the development of a metal monolith catalyst/reactor for the catalytic oxidation of toluene, including the synthesis of mixed metal oxide of Mn-Cu in powder form, the development of methods of applying the catalytically active metal components on a monolithic carrier and characterization and testing activities prepared catalyst. Toluene was chosen as model component with respect to the common representative of aromatic volatile organic compounds that are released into the environment from various segments of the chemical process industry.

The catalytic oxidation of toluene is carried out in two types of reactors: a) a tubular reactor in a fixed bed reactor at a constant concentration of toluene (210,43 ppm) and a constant weight (0,05 g), at different temperatures (100–275°C) and the total flow of the reaction mixture (23–138 mL/min), b) in the monolithic reactor also in various conditions of the process, i.e. at a constant concentration of toluene (210,43 ppm), with a constant weight of the catalyst (0,0024 g), at different temperatures (100–215°C) and at different total flow rates of the reaction mixture (23-138 mL/min).

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

**Key words:** VOC, catalytic oxidation of toluene, Mn-Cu catalyst, monolithic reactor, modeling, mass transfer

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	<b>3</b>
2.1. Hlapljivi organski spojevi.....	3
2.1.1. Definicije hlapljivih organskih spojeva i zakonodavstvo .....	3
2.1.2. Izvori i posljedice emisija VOC-a.....	4
2.1.3. Postupci za smanjenje emisija VOC-a u atmosferu .....	5
2.1.3.1. Postupci uporabe .....	7
2.1.3.2. Postupci razgradnje .....	9
2.2. Katalitička oksidacija .....	10
2.2.1. Reakcijska područja katalitičke oksidacije .....	12
2.2.2. Katalizatori za katalitičku oksidaciju.....	13
2.2.2.1. Plemeniti metali.....	13
2.2.2.2. Metalni oksidi.....	14
2.3. Monolitni reaktori.....	18
2.3.1. Osnovne definicije, prednosti i nedostaci .....	18
2.3.2. Keramički i metalni monoliti .....	19
2.3.2.1. Keramički monoliti .....	20
2.3.2.2. Metalni monoliti .....	21
2.3.3. Priprema monolita.....	23
2.3.4. Rad katalitičkih monolitnih reaktora .....	25
2.3.5. Modeliranje monolitnih reaktora .....	26
2.3.6. Prijenos tvari u monolitnom reaktoru .....	28
2.3.6.1. Unutarfazna difuzija .....	28
2.3.6.2. Međufazna difuzija.....	29
2.4. Toluen.....	30
2.5. Mehanizam katalitičke oksidacije toluena.....	31
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>34</b>
3.1. Korištene kemikalije i ostali materijali.....	34
3.2. Priprema katalizatora .....	35
3.2.1. Priprema i karakterizacija praškastih katalizatora .....	35
3.2.2. Priprema monolitnog katalizatora.....	36
3.3. Provedba mjerenja i opis aparature .....	38

3.4. Analiza produkata reakcije .....	40
<b>4. REZULTATI .....</b>	<b>42</b>
<b>5. RASPRAVA .....</b>	<b>49</b>
5.1. Razvoj matematičkog modela .....	58
5.1.1. Matematičko modeliranje reaktora s nepokretnim slojem katalizatora .....	58
5.1.1.1. Jednodimenzijski pseudohomogeni model cijevnog reaktora.....	58
5.1.1.2. Model s unutarfaznom difuzijom .....	59
5.1.2. Modeliranje metalnog monolitnog reaktora.....	60
5.1.3. Kinetički model.....	61
5.2. Valjanost modela i numeričko rješenje .....	61
5.2.1. Pseudohomogeni model i model s međufaznom difuzijom.....	61
5.2.2. Model s unutarfaznom difuzijom.....	63
<b>6. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>70</b>
<b>7. SIMBOLI I KRATICE .....</b>	<b>71</b>
<b>8. LITERATURA .....</b>	<b>74</b>
<b>9. ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>78</b>

## 1. UVOD

Svaki nekoliko godina pojavljuju se nove smjernice i kriteriji vezani uz zaštitu okoliša. Tijekom posljednja dva desetljeća, jedan je od glavnih prioriteta odnosio se na smanjivanje CO i NO<sub>x</sub> iz motornih vozila, što je do sada uglavnom uspješno riješeno. Danas se kao novi izazov za kemičare, inženjere, tehnologe i srodne struke javlja uklanjanje hlapljivih organskih spojeva (VOC) iz otpadnih plinova prije njihovog ispuštanja u okoliš. [1] Hlapljivi organski spojevi prepoznati su kao glavni čimbenici koji pridonose globalnom onečišćenju zraka. Oni mogu biti prekursori ozona, fotokemijskog smoga i sekundarnih aerosola, a mnogi VOC, poput benzena i toluena, posebno su štetni za ljudski organizam zbog otrovnosti, neugodnog mirisa, te njihove mutagene i kancerogene prirode.[2]

Emisije VOC-a regulirane su zakonodavstvom Europske unije od 1999. kada je donesena smjernica pod nazivom *Solvent Directive* (1999/13/EC). Tijekom 2005. godine, Komisija Europskih zajednica objavila je Tematsku strategiju o onečišćenju zraka, a 2006. donesen je i Göteborgski protokol, gdje se navodi da se maksimalna emisija VOC-a do 2020. godine u zemljama EU treba smanjiti za gotovo 50% u odnosu na baznu 2000. godinu. Kao što je navedeno ovom smjernicom "cjelovita provedba postojećeg zakonodavstva ne bi bila dovoljna da se ispune ciljevi Tematske strategije do 2020., stoga su potrebne daljnje mjere posebno u području industrijskih emisija".

Najbolje raspoložive tehnike za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva iz glavnih stacionarnih izvora općenito se mogu svrstati u dvije skupine i to u primarne i sekundarne postupke. Primarne ili preventivne mjere usredotočene su na optimiranje procesa (npr. optimiranje procesnih parametara, sastava pojnog plina, itd.) i modifikaciju procesne opreme. Međutim, procesni uvjeti su često ograničeni i ne mogu u potpunosti ispuniti očekivanja pa se moraju koristiti sekundarne ili naknadne metode za smanjenje emisija, koje su uglavnom usmjerene na naknadnu obradu VOC-a, tj. na toplinsku ili katalitičku oksidaciju, adsorpciju i filtraciju.[3]

Od navedenih metoda, katalitička oksidacija pokazala se najatraktivnijim načinom smanjenja emisija VOC-a, budući da prisutnost katalizatora omogućava provedbu oksidacije na znatno nižim temperaturama nego što je potrebno za toplinsko spaljivanje.[4]

Katalitički sustav koji se najčešće primjenjuje u zaštiti okoliša zasniva se na monolitnoj izvedbi reaktora, čija je glavna prednost u odnosu na tradicionalne izvedbe reaktora niski pad tlaka pri velikim protocima uobičajeno prisutnim pri različitim primjenama



u zaštiti okoliša. Prvi uspješno primijenjeni monolitni reaktori korišteni su u automobilskoj industriji za obradu ispušnih plinova, a od onda je njihova primjena postala uobičajena i u drugim sustavima. [5] Komercijalni katalizatori koji se uglavnom koriste za smanjivanje VOC-a su uglavnom plemeniti metali na odgovarajućim poroznim nosačima, npr., platina ili paladij na aluminijevom oksidu, silicijevom dioksidu, itd. Iako su plemeniti metali vrlo aktivni katalizatori za katalitičku oksidaciju, oni su vrlo skupi i podložni su deaktivaciji trovanjem, naročito u prisustvu spojeva koji sadrže klor, sumpor i fosfor ili u prisutnosti vode, kao jednog od produkata izgaranja. Stoga, postoji značajan interes za zamjenu plemenitih metalnih katalizatora s jeftinijim katalizatorima otpornim na deaktivaciju. Katalizatori na bazi prijelaznih metalnih (Ni, Cu, Co, Cr, Mn, i Fe) oksida intenzivno su proučavani, a njihova aktivnost pri katalitičkoj oksidaciji općenito je niža od aktivnosti plemenitih metalnih katalizatora. Od katalizatora na bazi metalnih oksida, oksidi mangana i bakara smatraju se najaktivnijim i obećavajućim katalizatorima za izgaranje VOC-a. Prema tome, veliki napori poduzimaju se kako bi se poboljšala katalitička učinkovitost oksida, uključujući i smjese navedenih oksida, a njihovo detaljno istraživanje obuhvaćeno je i ovim radom. [4]

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Hlapljivi organski spojevi

#### 2.1.1. Definicije hlapljivih organskih spojeva i zakonodavstvo

Hlapljivi organski spojevi (eng. *Volatile organic compounds*, VOC) su brojni, raznovrsni i sveprisutni spojevi u našem svakodnevnom okruženju. Oni uključuju kemijske spojeve nastale prirodnim procesima kao i ljudskom djelatnošću. [6] Postoji mnogo definicija VOC-a, ovisno o kontekstu u kojem ih koriste različite organizacije. [7]

Prema definiciji koja se koristi u znanstvenoj literaturi VOC su organski kemijski spojevi koji isparavaju pri normalnim atmosferskim uvjetima temperature i tlaka. [8] U Europskoj uniji se pak koristi definicija prema kojoj je VOC bilo koji organski spoj koji ima početnu točku vrenja manju ili jednaku 250°C, mjereno pri standardnom atmosferskom tlaku od 101,3 kPa [6], dok američka agencija za zaštitu okoliša (EPA) definira VOC kao bilo koji spoj ugljika koji sudjeluje u atmosferskim fotokemijskim reakcijama, osim ugljikovog monoksida, ugljikovog dioksida, ugljične kiseline, metalnih karbida i karbonata te amonijevog karbonata. To uključuje širok spektar organskih spojeva (npr. alifatske, aromatske i klorirane ugljikovodike, aldehide, ketone, estere, te organske kiseline i alkohole) koji se razlikuju od spojeva za koje je specifično da imaju zanemarivu fotokemijsku reaktivnost. [6]

Pravilnik američke Agencije za zaštitu okoliša o smanjenju emisija para organskih onečišćujućih tvari u zrak postavio je standarde kvalitete u okolnom zraku, prema kojima je maksimalno 3 sata dozvoljeno izlaganje koncentraciji ugljikovodika od  $1,6 \times 10^{-4} \text{ kg/m}^3$  (0,24 ppm), uz uvjet da to ne smije trajati više od godinu dana.

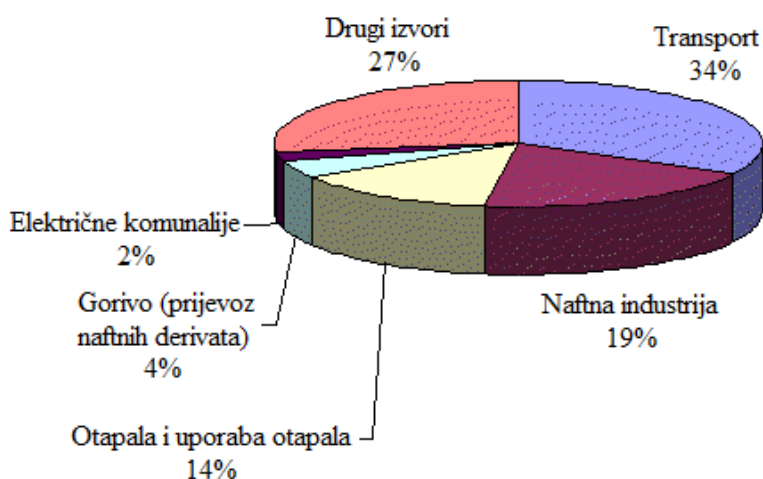
Prema američkom Zakonu o čistom zraku, izmijenjenom i dopunjenom 1990., obavezno je smanjenje emisija VOC u područjima gdje se prelazi trenutni nacionalni standard kvalitete zraka za ozon od 0,12 ppm. Prema tom amandmanu također se zahtijeva smanjenje emisija 189 opasnih zagađivača zraka, od kojih je većina uključena u definiciju VOC-a.

Europska zajednica nedavno je donijela propis o ograničenju emisija od 35 g ukupnih organskih spojeva (eng. *Total organic compounds*, TOC) po kubnom metru punjenja benzina ( $35 \text{ g TOC/m}^3$ ). Na sličan način, američka Agencija za zaštitu okoliša postavila je ograničenje emisija od  $10 \text{ g TOC/m}^3$ , dok je Njemački TA-Luft Standard poznat po najstrožoj regulaciji emisija benzina. Prema tom standardu emisije treba ograničiti na 150 mg TOC (bez metana) po kubičnom metru napunjenog proizvoda ( $0,15 \text{ g TOC/m}^3$ ). [9] U zemljama trećeg svijeta ne postoji poseban propis za smanjenje emisija VOC-a. Međutim, Zakon o čistom zraku, 1990.,

(amandman) i Zakon o tvornicama, 1986., (amandman) ograničili su ispuštanje/emisije najčešćih opasnih kemikalija koje uključuju većinu VOC-a. [10]

### 2.1.2. Izvori i posljedice emisija VOC-a

Emisije VOC-a mogu potjecati iz prirodnih izvora, ali većina ih ipak dolazi iz antropogenih izvora, koji mogu biti vanjski ili unutarnji. Oko 235 milijuna tona VOC-a oslobađa se godišnje u atmosferu iz antropogenih izvora, a razlog tome je što postoje tisuće različitih hlapljivih organskih spojeva proizvedenih i upotrebljavanih u svakodnevnom životu. [11] Prirodni izvori VOC-a su močvare, šume, oceani i vulkani s procijenjenom globalnom biogenom brzinom emisija VOC-a na oko 1150 Tg/god. [7] Antropogeni izvori VOC-a uključuju različite ljudske aktivnosti, kao što su promet, industrijski procesi (uključujući kemijska, električna i farmaceutska postrojenja), benzinske crpke, rafinerije nafte, tisak, tvornice cipela te proizvodnja hrane, automobila, namještaja i tekstila. VOC su također i najrasprostranjenija štetna kemijska zagađivala/onečišćivala u zatvorenom prostoru. [2] Mnogo različitih VOC-a emitira se iz kućanskih proizvoda (unutarnji izvori), kao što su uredski materijali, pisari, izolacijski materijali, otapala i sredstava za čišćenje, kuhanje u restoranima i domaćinstvu, drveni štednjaci i sl. [3] Slika 2.1. pokazuje postotak emisija VOC-a iz pojedinih izvora.



Slika 2.1. Postotak emisija VOC-a iz pojedinih izvora [12]

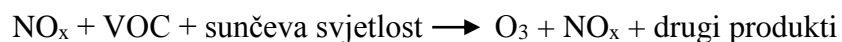
Zdravstveni problemi koji nastaju zbog izloženosti visokim koncentracijama VOC-a su: glavobolja, mučnina, oštećenja na jetri, bubrezima, centralnom živčanom sustavu,

oštećenja dišnog sustava, alergijske reakcije na koži, itd.[13] Bolest poznatu pod nazivom „sindrom bolesnih zgrada“ (eng. *Sick building syndrome*) izaziva dugotrajno izlaganje VOC-u u zatvorenim prostorima. [6]

Priroda VOC-a ovisi o izvoru emisija koji može sadržavati velik broj različitih spojeva, kao što su alkani, olefini, alkoholi, ketoni, aldehidi, aromati i halogenirani ugljikovodici. U najčešće i toksične ne-halogene spojeve ubrajaju se formaldehid, benzen, toluen, propilen, fenol, aceton i stiren. Formaldehid uzrokuje rak kod životinja i ljudi, a često se primjenjuje u industriji za proizvodnju građevinskog materijala te proizvoda za domaćinstvo. [3] Aromati i alkeni su glavni predstavnici onečišćujućih tvari u industrijskim i automobilskim emisijama, a propilen i toluen su posebno prepoznati kao velika zagađivala zbog visokog potencijala stvaranja fotokemijskog ozona (eng. *Photochemical Ozone Creativity Potential*). [2] Policiklički aromatski ugljikovodici predstavljaju važnu skupinu hlapljivih zagađivala okoliša, a nastaju uglavnom tijekom procesa izgaranja. Halogenirani, a posebice klorirani VOC-i (kao što su diklormetan, kloroform, ugljik tetraklorid, 1,2-dikloreten, trikloretilen, tetrakloretilen) imaju značajnu primjenu u industriji i zahtijevaju posebnu pažnju zbog njihove toksičnosti i velike stabilnosti/postojanosti. [3]

Zbog iznimno štetnog utjecaja VOC-a na okoliš i zdravlje ljudi, kao i zbog stalnog porasta njihovih emisija, potrebno je voditi računa o sve strožijim zahtjevima vezanim uz ograničenje njihovih emisija. [2]

VOC-i su uglavnom fotokemijski osjetljivi spojevi, a kad su izloženi oksidima dušika i sunčevoj svjetlosti dovode do nastajanja ozona i drugih produkata kako je prikazano sljedećim izrazom:



Prema tome, nastajanje prizemnog (ili troposferskog) ozona i kancerogenog smoga razlozi su za veliku zabrinutost ljudi. [7] Međutim, taj ozon treba razlikovati od ozona u višim slojevima atmosfere (statosferski ozon) koji apsorbira štetno UV zračenje i omogućava život na zemlji. [14]

### 2.1.3. Postupci za smanjenje emisija VOC-a u atmosferu

Smanjenje emisija VOC-a u okoliš moguće je postići na različite načine, a pritom se mogu primijeniti različite fizičke, kemijske, biološke te ostale metode i postupci. Izbor odgovarajućeg postupka, između ostalog, zavisi o: izvoru emisije i značajkama sustava na

koji se primjenjuje, mjestu/lokaciji ispuštanja u okoliš (zrak, vode/more, tlo), fizičko-kemijskim značajkama onečišćivala i njihovom agregatnom stanju, stupnju disperzije onečišćivala u okolišu, koncentraciji onečišćivala, brzinama protoka otpadnih struja, stupnju opasnosti za okoliš i drugim čimbenicima. [15]

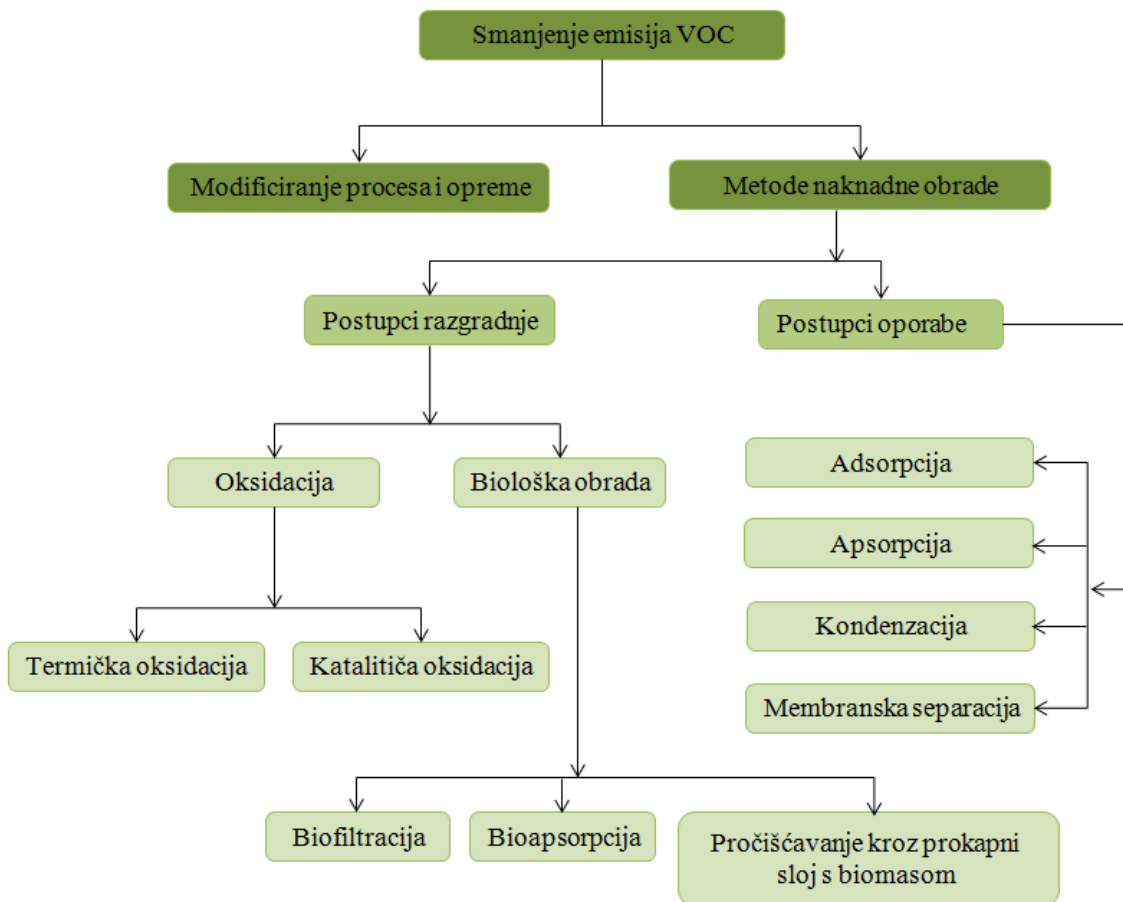
Tehnike za smanjenje emisija VOC-a u okoliš u osnovi se mogu svrstati u sljedeće dvije skupine:

- preventivne postupke koji obuhvaćaju modifikaciju procesa i opreme, te
- sekundarne postupke naknadne obrade otpadnih plinova (eng. „*Add-on-control techniques*“).

U prvoj skupini smanjenje emisija VOC-a postiže se izmjenom procesne opreme, sirovina i/ili promjenom procesa, dok druga skupina uključuje različite metode za smanjenje emisija sukladno zadanim kriterijima. Iako je prva skupina tehnika učinkovitija i djelotvornija, njihova primjenjivost je ograničena, jer u nekim situacijama nije moguće modificirati postupak i/ili odgovarajuću opremu. [10] Postupci iz druge skupine dijele se u dvije podskupine:

- **postupci oporabe** koji se zasnivaju na uklanjanju pojedinih sastojaka iz otpadnih plinova i njihovom recikliranju u izvorni proces ili na njihovoj ponovnoj uporabi u drugim procesima u obliku polaznih sirovina ili kao izvora energije,
- **postupci razgradnje** koji služe za uklanjanje VOC-a iz otpadnih tokova bez pronalaženja njihove ponovne uporabne vrijednosti.

Treba napomenuti da su postupci oporabe ne-destruktivni, za razliku od druge spomenute skupine postupaka koji su destruktivni. [15]



**Slika 2.2.** Pregled postupaka za smanjenje emisija VOC u atmosferu [15]

### 2.1.3.1. Postupci uporabe

Postupci uporabe uključuju apsorpciju, adsorpciju, kondenzaciju i membransku separaciju.

Adsorpcija je postupak koji se koristi za uklanjanje plinova i para malih koncentracija iz otpadnih plinova, što se postiže primjenom odgovarajuće porozne krutine (adsorbensa). [15] Dimenzioniranje adsorpcijskog sustava ovisi o kemijskim značajkama VOC-a ili opasnih spojeva (eng. *Hazardous air pollutant*, HAP) koji se uklanjaju, fizičkim svojstvima ulaznog toka onečišćenog plina (tj. temperaturi, tlaku i brzini protoka) te o fizičkim značajkama adsorbensa. Uobičajeni industrijski adsorpcijski sustavi često se zasnivaju na primjeni aktivnog ugljena, zeolita i polimernih adsorbensa. [16] Adsorpcijski sustavi mogu se primjenjivati za širok raspon početnih koncentracija VOC-a, od 10 ppm do 10000 ppm, a

učinkovitost ovih sustava obično prelazi 95%. [15] Adsorpcija je najčešće primjenjivana metoda, nakon oksidacije. [10]

Apsorpcija se koristi za uklanjanje VOC-a iz plinovite otpadne struje kontaktiranjem onečišćenoga zraka s odgovarajućim otapalom, pri čemu dolazi do otapanja VOC-a i njegovog prelaska u tekuću fazu. [10] Apsorpcija je jedan od značajnijih procesa za smanjenje emisija u atmosferu. Kako se u većini slučajeva kao kapljevina koristi voda, proces se često naziva ispiranje ili skrubiranje. Na proces u najvećoj mjeri utječu: velika površina kontakta, veliki omjer kapljevina-plin, visoka koncentracija onečišćenja prisutnog u plinskoj smjesi i niska temperatura. [15] Apsorpcijski sustav može biti dizajniran za obradu koncentracija VOC-a u rasponu od 500 do 5000 ppm, a pritom se može postići učinkovitost uklanjanja VOC-a od 95 do 98%. [10]

Separacija kondenzacijom može se postići povećanjem tlaka sustava na zadanoj temperaturi (kondenzacija kompresijom) ili snižavanjem temperature pri konstantnom tlaku (kondenzacija hlađenjem). [16] Kako kondenzacija ne uključuje ni jednu drugu dodatnu komponentu, to je vrlo jednostavna i prihvatljiva metoda. Međutim, ova metoda ima i neka ograničenja: zahtijeva visoke koncentracije onečišćenja, prikladna je za primjenu pri ekstremnim radnim uvjetima (temperatura i tlak), ograničena je na VOC s visokim točkama vrelišta, podrazumijeva visoke troškove rada, itd. Kondenzacija je posebno učinkovita za uklanjanje VOC-a s točkom vrenja iznad 38°C te pri relativno visokim koncentracijama, iznad 5000 ppm, pri čemu se postiže učinkovitost uklanjanja od 70 do 85%. [10]

Membranska separacija plinova zasniva se na selektivnoj permeabilnosti organskih para pri prolazu kroz membranu. VOC spojevi iz membranskog separacijskog procesa obično se recikliraju i uglavnom ne dolazi do nastajanja ostatka tijekom samog procesa. [15] Membransku separaciju treba uzeti u razmatranje kad je potrebno raditi pri malim protocima i visokim koncentracijama otpadnih plinovitih struja, jer su pri tim uvjetima kondenzacija ili adsorpcija neekonomične ili se njima ne može postići željena razina učinkovitosti. [16] Metodom membranske separacije postiže se učinkovitost uklanjanja VOC-a od 90 do 99%. [10]

### 2.1.3.2. Postupci razgradnje

Razgradnja VOC-a može se postići provedbom oksidacije (toplinska ili katalitička) odnosno digestijom VOC-a s mikrobima u aerobnim uvjetima rada.

Biofiltracija je tehnika koja se temelji na sposobnosti mikroorganizama (uglavnom bakterija) da prevedu organsku onečišćujuću tvar do H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> i biomase u aerobnim uvjetima. Uspješnost biofiltracije ovisi o razgradivosti organske onečišćujuće tvari. [10] Spojevi male molekulske mase koji su topljivi u vodi i sadrže atome kisika pogodni su za biofiltraciju. Aldehidi, ketoni, alkoholi, eteri, esteri i organske kiseline brzo se razgrađuju u biofilterima, dok se halogenirani i poliaromatski ugljikovodici sporo razgrađuju. Za lako razgradive spojeve djelotvornost uklanjanja je veća od 90%. [16]

Bioapsorpcija (ili bioispiranje) zasniva se na kombinaciji postupka apsorpcije i biorazgradnje, pri čemu voda za ispiranje sadrži populaciju mikroba prikladnih za oksidaciju štetnih plinovitih spojeva.

Kod pročišćavanja kroz prokapni sloj s biomasom uvjeti rada su slični kao kod procesa bioapsorpcije, a razlika je u tome što su u ovom slučaju mikroorganizmi nanoseni na odgovarajući nosač. [15]

Od prethodno spomenutih postupaka za smanjenje emisija VOC-a najviše se primjenjuje spaljivanje (oksidacija). Postoje dva oblika spaljivanja/oksidacije: termička oksidacija i katalitička oksidacija.

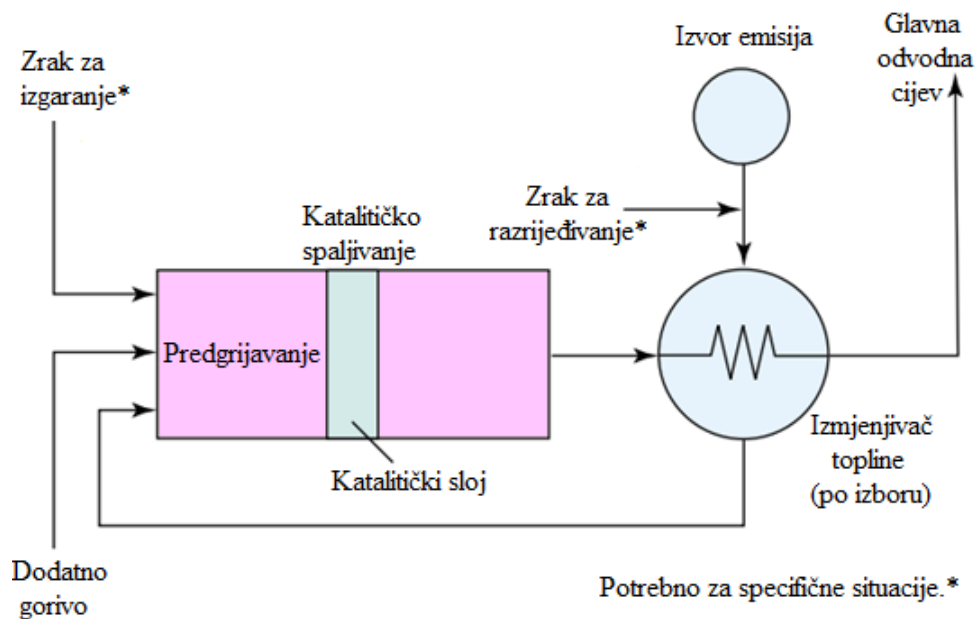
Toplinska oksidacija ili termičko spaljivanje je proces oksidacije zapaljivih materijala koji povećava njihovu temperaturu iznad točke samozapaljenja u prisutnosti kisika i održava ih na visokoj temperaturi dovoljno dugo vremena za potpuno izgaranje do ugljikovog dioksida i vode. [16] Suvremena postrojenja za termičku oksidaciju dizajnirana su za obradu koncentracija VOC-a u rasponu od 100 do 2000 ppm, uz učinkovitost razgradnje od 95% do 99%. Mogućnost oporavaka toplinske energije smanjuje operativne troškove, što je i razlog velike primjenjivosti takvih postrojenja. U postrojenjima za termičku oksidaciju do sagorijevanja VOC-a dolazi na temperaturama od ca. 704°C–982°C. Rad pri radnim temperaturama blizu 982°C može dovesti do nastajanja tzv. „termičkih“ dušikovih oksida (reakcijom dušika iz zraka), te sekundarnih onečišćujućih tvari koje mogu pak zahtijevati daljnje postupke obrade. [10]

Katalitička oksidacija će u daljnjem tekstu biti detaljnije opisana budući da je ona istraživana u ovom radu.



## 2.2. Katalitička oksidacija

Katalitička oksidacija smatra se najperspektivnijom metodom za razgradnju VOC-a. [2] Za razgradnju molekula VOC-a i njihovo oksidiranje do  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , odnosno za savladavanje energije aktivacije ove reakcije, potrebna je određena količina energije. [11] Na slici 2.3. dan je pojednostavljen prikaz uređaja za katalitičko spaljivanje. U navedenom uređaju struja onečišćenog plina uvodi se u komoru za izgaranje, gdje se zagrijava na zadanu temperaturu. Otpadni plin obično prolazi kroz rekuperativni izmjenjivač topline, gdje se predgrijava zahvaljujući toplini plinova nastalih izgaranjem. Zagrijani plin zatim prolazi kroz katalitički sloj. Kisik i odgovarajuća smjesa plinova za izgaranje (npr. VOC/HAP) prenose se do površine katalizatora difuzijom iz plinske struje i adsorbiraju se na aktivna mjesta na površini katalizatora na kojima se provodi oksidacija. Produkti oksidacije se potom desorbiraju sa aktivnih mjesta i difundiraju natrag u struju plina. Nakon određenog vremena rada može doći do taloženja krutih čestica nastalih izgaranjem na površini katalizatora što dovodi do blokiranja aktivnih centara i deaktivacije katalizatora.



**Slika 2.3.** Shema sustava za katalitičku oksidaciju [16]

Vrijeme, temperatura, turbulencija i koncentracija kisika utječu na brzinu i učinkovitost procesa izgaranja, te predstavljaju ključne parametre prilikom dimenzioniranja sustava za oksidaciju. Katalizator ubrzava reakciju oksidacije i omogućava njezinu provedbu

pri znatno nižoj temperaturi nego što je potrebno za termičku oksidaciju. Osim toga, prisutnost katalizatora odgovorna je za manje dimenzije samog uređaja za oksidaciju. [16]

Prilikom primjene katalitičke oksidacije za smanjenje emisija VOC-a potrebno je voditi računa o sljedećim čimbenicima:

- *donjoj granici eksplozivnosti* - iz sigurnosnih razloga struja plina (ulaz) koja se uvodi sa zrakom za izgaranje mora poprimiti koncentraciju manju od 25% od donje granice eksplozivnosti (LEL),
- *protok* – uobičajen kapacitet sustava s obzirom na protoke kreće se u rasponu od 2,8 do 283 m<sup>3</sup>/min te
- *koncentracija VOC-a* - katalitička oksidacija uobičajeno se primjenjuje u zaštiti okoliša za smanjenja koncentracija VOC-a od nekoliko stotina do nekoliko tisuća ppm-a, a posebno je prihvatljiva tehnologija za postizanje relativno niskih koncentracija VOC-a na izlazu iz procesa (~ 10 ppmv).

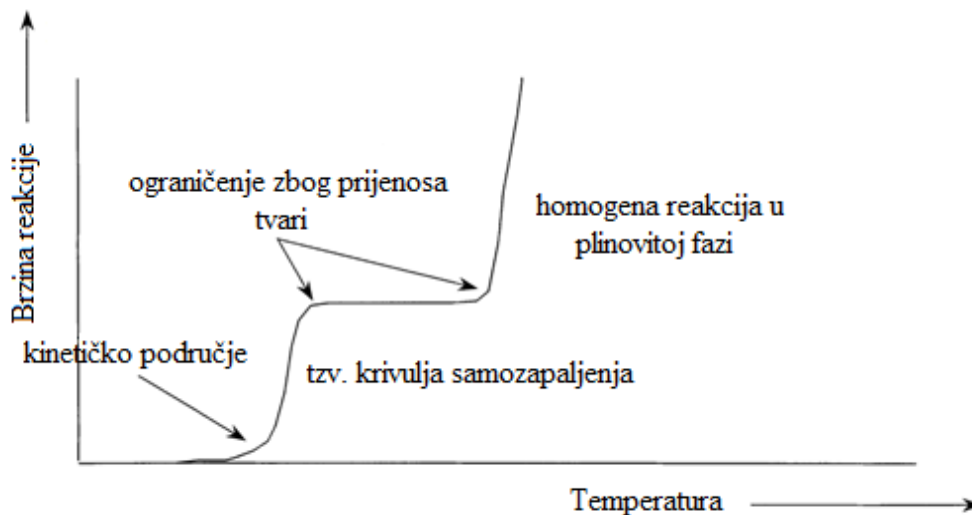
Katalitička oksidacija primjenjuje se i za kontrolu mirisa, obradu plinova koji sadrže jako hlapljiva i skupa otapala, prikladna je za obradu vrlo niskih koncentracija VOC-a prisutnih u zatvorenom prostoru, a velika prednost katalitičke oksidacije jeste u tome da se može primijeniti i za smanjenje emisija VOC-a iz pokretnih izvora.

Dakle, prednosti katalitičke oksidacije su rad pri umjerenim temperaturama, toplinska energija koja se može iskoristi u izmjenjivačima topline za predgrijavanje, veća selektivnost s obzirom na CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, te izbjegavanje nastajanja neželjenih sporednih produkata, poput dioksina i tzv. „termičkih“ dušikovih oksida, koji nastaju u sustavima s visoko-temperaturnom ili toplinskom oksidacijom. Međutim, ponekad mogu nastati djelomično oksidirani međuprodukti, koji mogu biti mnogo toksičniji od plinova u ulaznoj plinskoj smjesi.

Pozitivni ekonomski čimbenici čine katalitičku oksidaciju atraktivnom metodom zbog provedbe samog procesa pri znatno nižim temperaturama (smanjena potreba za pomoćnim gorivom), međutim pozitivni učinci kompenziraju se negativnim aspektima koji proizlaze kao rezultat troškova vezanih uz nabavku katalizatora i njihov ograničeni vijek zbog činjenice da su podložni deaktivaciji. [11]

### 2.2.1. Reakcijska područja katalitičke oksidacije

Katalitičko izgaranje uključuje primjenu krutog katalizatora. Uloga katalizatora je snižavanje energije aktivacije odnosno snižavanje energetske barijere na reakcijskom putu od polaznih reaktanata do željenih produkata. Tijekom izgaranja, energija produkata je uvijek niža od energije reaktanata. Reakcija je stoga popraćena značajnim oslobađanjem toplinske energije. To također znači da je energija aktivacije za povratnu reakciju puno viša nego za naprednu reakciju, što objašnjava visoke ravnotežne konverzije prilikom tih reakcija. Na aktivnost katalizatora u odsutnosti difuzijskih ograničenja ukupne brzine reakcije utječe samo kinetika reakcije. [17] Brzina izgaranja u pravilu ovisi o temperaturi, kao što je prikazano na slici 2.4.



**Slika 2.4.** Ukupna brzina katalitičke oksidacije kao funkcija temperature [18]

Na niskim temperaturama brzina reakcije određena je brzinom katalitičke reakcije koja se odigrava na površini katalizatora (kinetičko područje). Pri višim temperaturama dolazi do usporavanja brzine prijenosa tvari do katalitički aktivne površine u odnosu na samu brzinu površinske katalitičke reakcije. Rezultat toga je da je brzina reakcije određena brzinom prijenosa tvari do katalitički aktivne površine, koja se sporije ubrzava s porastom temperature od same katalitičke reakcije. Pri još višim temperaturama počinje homogena reakcija sagorijevanja u plinskoj fazi, za koju nije neophodan prijenos tvari do površine katalizatora te zbog toga brzina reakcije ponovno vrlo brzo raste. [18]

## 2.2.2. Katalizatori za katalitičku oksidaciju

Uvjeti za uspješnu primjenu odgovarajućeg tipa katalizatora za katalitičku oksidaciju su sljedeći:

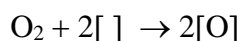
- velika aktivnost (zbog niske koncentracije VOC-a i velikih protoka),
- velika selektivnost (CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O kao konačni produkti oksidacije),
- stabilnost pri uobičajenim uvjetima rada,
- toplinska stabilnost, te
- omogućavanje provedbe katalitičke oksidacije pri što nižim temperaturama. [19]

Prema mišljenju nekih istraživača postoje dvije skupine katalizatora koji se primjenjuju za smanjenje emisija VOC-a i kloriranih VOC-a (eng. *Chlorinated volatile organic compounds*): a) plemeniti metali na odgovarajućem nosaču i b) prijelazni metalni oksidi te kombinacije oksida (u obliku zrna, granula i sl. ili na odgovarajućem nosaču). [20]

### 2.2.2.1. Plemeniti metali

Plemeniti metali su dobro poznati katalizatori za oksidaciju s velikom aktivnošću, a intenzivno se koriste za smanjenje emisija ispušnih plinova, kao što su VOC, HC (eng. *Hydrocarbons*) i CO u okoliš. Osim veće specifične aktivnosti, plemeniti metali se preferiraju jer su manje podložni trovanju sumporom u odnosu na metalne oksidne katalizatore. [21] Međutim, nisu prikladni za oksidaciju Cl-VOC zbog brze deaktivacija i nastajanja polikloriranih spojeva tijekom njihovog katalitičkog sagorijevanja. [20]

Opći mehanizam oksidacije primjenom plemenitih metala uključuje disocijativnu adsorpciju kisika:



gdje je [ ] predstavlja aktivno mjesto na površini katalizatora. Nakon ovog stupnja, organski reaktant može slijediti ili Langmuir-Hinshelwoodov mehanizam ili Eley-Ridealov mehanizam, ovisno o nukleofilnom karakteru. [19]

Velik broj istraživanja usmjeren je na plemenite katalizatore na nosačima, a pritom se posebna pozornost posvećuje katalizatorima na bazi platine i paladija. Platina je aktivnija za oksidaciju parafinskih ugljikovodika, dok je paladij aktivniji za oksidaciju nezasićenih ugljikovodika i CO. Također je poznato da je paladij otporniji na sinteriranje u oksidirajućem okruženju u odnosu na platinu. [22] TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i ZrO<sub>2</sub> neki su od potencijalnih

nosača za Pt ili Pd kao katalitički aktivnu komponentu. Opaženo je da kiselinsko-bazni karakter nosača ima ključnu ulogu za postizanje odgovarajuće učinkovitosti katalizatora. Npr. pri oksidaciji toluena na Pd nanesenom na različitim nosačima, aktivnost Pd uvjetovana je kiselinsko-baznim svojstvima nosača, zbog odgovarajućih elektronskih interakcija. [19]

Au ili Ag na nosaču su učinkoviti katalizatori za katalitičko sagorijevanje toluena, n-heksana, butil acetata i metil etil ketona. [23] Učinkovitost zlata kao katalizatora za izgaranje VOC-a jako ovisi o veličini čestica zlata, kao i vrsti nosača. Također je nađeno da postoji velik utjecaj načina pripreme i uvjeta predobrade na katalitičku aktivnost zlata. Zlato također može povećati mobilnost kisika na nosaču, a time i ukupnu aktivnost katalizatora za oksidaciju VOC-a. [2, 19, 23, 24]

### 2.2.2.2. Metalni oksidi

Visoke cijene plemenitih metala, njihova ograničena dostupnost i osjetljivost na visoke temperature motiviraju istraživanja usmjerena na pronalaženje zamjenskih katalizatora. Metalni oksidi su alternativa plemenitim metalima, jer pokazuju prihvatljivu aktivnost, iako nešto manju pri niskim temperaturama, dok su pri visokim temperaturama njihove aktivnosti slične aktivnosti plemenitih metala. [21]

Tijekom reakcije oksidacije na metalnim oksidima, kisik se može aktivirati u interakciji s površinom oksida. Koordinacija, prijenos elektrona, disocijacija i ugradnja kisika u rešetku oksida važni su stupnjevi tijekom aktivacije katalizatora. Općenito, prepoznata su dva moguća stanja aktiviranog kisika:

1. adsorbirani kisik ( $O^-$ );
2. kisik ugrađen u rešetku ( $O^{2-}$ ).

Prisutnost nekog od navedenih oblika kisika funkcija je tipa katalizatora (p-oksid ili n-oksid) i temperature oksidacije. Na primjer, p-tip poluvodiča lako adsorbira kisik u obliku  $O^-$ , koji je aktivan pri oksidaciji, dok je aktivnost n-tipa poluvodiča obično vezana uz kisik ugrađen u odgovarajuću kristalnu rešetku (Mars Van Krevelenov mehanizam). [19] P-tip oksida je općenito aktivniji, posebno za potrebe potpune (ili duboke) oksidacija, budući da je adsorbirani kisik reaktivniji od iona oksida ugrađenih u rešetku. Stoga je razvoj prijelaznih metalnih oksida kao katalizatora za oksidaciju uglavnom usmjeren na p-tip oksida. [2]

Metalni oksidi najčešće se pripremaju s višim sadržajem metala, što dovodi do povećanja broja aktivnih mjesta u katalitičkom sloju. [25] Podložniji su trovanju sa sumpornim spojevima od plemenitih metala.

Najaktivniji pojedinačni metalni oksidni katalizatori za potpunu oksidaciju su oksidi Ag, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni i Cu. Međutim, za vanadij je poznato da prevodi sumpor u sumporov oksid, što može predstavljati problem kada se koristi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kao nosač, jer mogu nastati odgovarajući sulfati, dok je krom toksičan i treba ga izbjegavati. Međutim, neke kombinacije oksida mogu imati višu katalitičku učinkovitost i toplinsku stabilnost u odnosu na pojedinačne komponente. Takvi katalizatori uključuju kombinacije kao što su Cu-Mn, Cu-Cr, Cu-V, Mn-Ni, Ag-Mn, Ag-Co, Cr-Co i Co-Zn. [21]

Katalizatori na bazi cerija vrlo su aktivni za oksidaciju VOC-a zbog njihove jedinstvene značajke, tj. njihovog kapaciteta za pohranu kisika. Modificiranje  $\text{CeO}_2$  s drugim metalnim oksidima, npr. djelomičnom supstitucijom  $\text{Ce}^{4+}$  s  $\text{Zr}^{4+}$  u strukturi rešetke, mogu se dodatno poboljšati značajke, kao što su kapacitet pohrane kisika, redoks svojstva, toplinski otpor te katalitička aktivnost pri niskim temperaturama. [23]

Zeoliti se također mogu koristiti kao nosači, ali i kao katalizatori za oksidaciju VOC-a. Oni mogu biti vrlo učinkoviti pri oksidaciji metil izobutil ketona i o-ksilena. Glavni nedostatak povezan s ovom vrstom katalizatora je nastajanje naslaga unutar pora (koksiranje), što može dovesti do deaktivacije ili/i do oscilacija u ponašanju.

Perovskiti su također jako učinkoviti za katalitičku oksidaciju VOC-a, posebno za oksidaciju oksigeniranih spojeva. [19] Kod perovskita predstavljenih općom formulom  $\text{ABO}_3$  (pri čemu A predstavlja lantanide i/ili zemnoalkalijske metalne ione, a B prijelazne metale ione), djelomična supstitucija kationa B s B' sličnog oksidacijskog stanja i ionskog omjera (nastajanje perovskita opisuje se kao  $\text{AB}_y\text{B}'_{1-y}\text{O}_3$ ) može poboljšati stabilnost ili redoks učinkovitost katalizatora. [19, 23]

$\text{CoO}_x$  poznat je kao učinkovit katalizator za ukupnu oksidaciju.  $\text{CuO}$  također je dobro poznata komponenta oksidacijskih katalizatora, a koristi se kao zamjena za plemenite metalne katalizatore u cilju smanjenja emisija zbog svoje visoke aktivnosti i tolerancije prema sumporu. [21]

## ***Manganovi oksidi***

Materijali na bazi  $MnO_x$  ubrajaju se u najinteresantnije katalizatore koji se koriste za katalitičku oksidaciju. Ovi katalizatori identificirani su kao aktivne faze u raznim procesima, kao što je potpuna oksidacija metana, oksidacija CO i različitih ugljikovodika. Osim toga, smatraju se ekološki prihvatljivim materijalima. [26]

Manganovi oksidi dolaze u različitim kristalnim oblicima ( $\beta$ - $MnO_2$ ,  $\gamma$ - $MnO_2$ ,  $\alpha$ - $Mn_2O_3$ ,  $\gamma$ - $Mn_2O_3$ ,  $\alpha$ - $Mn_3O_4$  i  $Mn_5O_8$ ), a mogu se pojaviti u obliku jednodimenzijskih i dvodimenzijskih poroznih struktura, kao i u obliku trodimenzijskih spinela. [2] Općenito,  $MnO_x$  su spojevi s uobičajenom bertolidnom strukturom koja sadrži labilnu rešetku kisika. Njihova katalitička svojstva pripisuju se sposobnosti mangana da dovodi do nastajanja oksida s promjenjivim stupnjevima oksidacije ( $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  ili  $MnO$ ) i njihovom kapacitetu za pohranu kisika u kristalnoj rešetki. Zbog labilnog oksidacijskog stanja Mn može poprimiti ulogu redukcijskog sredstva ( $Mn^{2+} - e^- = Mn^{3+} - e^- = Mn^{4+}$ ) ili oksidacijskog sredstva ( $Mn^{4+} + e^- = Mn^{3+} + e^- = Mn^{2+}$ ), a u oba slučaja djeluje kao aktivna komponenta redoks sustava. [27]

Različiti polimorfi  $MnO_2$  i  $Mn_3O_4$  su aktivni i stabilni katalizatori za izgaranje organskih spojeva pri temperaturama od 100-500°C. Međutim, ispod 900°C,  $Mn_3O_4$  je metastabilna faza u atmosferi zraka, dok  $MnO_2$  faza može biti stabilna samo pri vrlo visokim tlakovima kisika. Zbog toga oba spoja pokazuju tendenciju prevođenja u stabilniji oblik  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  u zraku pri temperaturama od 100 do 900°C te pri atmosferskom tlaku. [28]

Manganovi oksidi često se nanose na različite nosače kako bi se poboljšala učinkovitost katalizatora. Vrsta nosača koji se koristi jako utječe na disperziju metala i kristalni oblik mangana na nosaču. Tijekom proučavanja oksidacije etanola na manganovim oksidima nanesenim na različitim nosačima (aluminijev oksid, titanov oksid i itrij-stabiliziranim sa cirkonijem, YSC) opaženo je da prisutnost nosača poboljšava redukciju  $MnO_x$  faze; redukciju određuje interakcija oksid-nosač; YSC i aluminijev oksid smatraju se najprikladnijim nosačima.

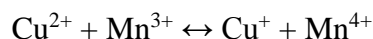
Osim toga, priroda i značajke manganove oksidne faze nanese na nosač jako ovise o manganovim prekursorima i, u manjoj mjeri, o nosaču i masi mangana. Osim toga, kombinacije mangana s drugim elementima također mogu utjecati na aktivnost manganovih oksida na nosaču. Tijekom oksidacije formaldehida na  $Mn/Al_2O_3$  i  $Pd-Mn/Al_2O_3$  opaženo je

da prisutnost paladija dovodi do poboljšavanja učinkovitosti katalizatora zbog povećanja reducibilnosti katalizatora.

Mješoviti oksidi Mn sa Ni, Fe i Cu zanimljivi su katalizatori za oksidaciju VOC-a. Općenito, pokretljivost dispergirano i površinskog kisika na mješovitim oksidima značajno je viša u odnosu na pojedinačne okside, te dovodi do poboljšanja učinkovitosti katalizatora. Međutim, struktura i stupanj kristaliničnosti miješanih oksida ima ključnu ulogu s obzirom na njihovu katalitičku učinkovitost.

Mješoviti oksidi nikla i mangana dolaze u dvije različite strukture: a) spinelnoj ( $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ) i b) ilmenitnoj ( $\text{NiMnO}_3$ ). Tijekom izučavanja oksidacije etil acetata, benzena i ugljičnog monoksida na mješanim oksidima nikla i mangana opaženo je da je ilmenitni oblik znatno aktivniji i otporniji na trovanje od spinelne strukture. To je objašnjeno prisutnošću mangana s višim oksidacijskim brojem (Mn (IV)) u ilmenitnoj strukturi. [19]

Miješani oksidi mangana i bakra (Mn-Cu) predstavljaju najviše proučavane mješovite okside pri oksidaciji VOC-a. Nastajanje hopkalitne faze ( $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ ), koja je vrlo aktivna u amorfnom obliku, glavni je razlog tako velikog interesa. Velika aktivnost pripisuje se nazočnosti redoks sustava u sljedećem obliku:



Glavni nedostatak ovog katalitičkog sustava je deaktivacija pri visokim temperaturama zbog kristalizacije spinelne faze. Neki od mogućih razloga za pojavu deaktivacije tijekom procesa kristalizacije su: prisutnost površinskih inhibitora, složenost mehanizma reakcije zbog prisutnosti manganovog oksida koji djeluje kao donator kisika i bakrenog oksida kao akceptora kisika te rotacija u redoks parovima. Tijekom proučavanja oksidacije etanola na Cu-Mn miješanim oksidima opaženo je da sadržaj bakra značajno utječe na učinkovitost katalizatora. Male količine bakra sprečavaju nastanak viših kristalnih oblika manganovih oksida, poboljšavajući učinkovitost katalizatora (zbog većeg broja slobodnih mjesta za kisik). S povećanjem sadržaja bakra favorizirana je reakcija u čvrstom stanju između Cu i Mn, a pritom djelomična oksidacija etanola postaje sve važnija. Ugradnja mangana u nepotpunu spinelnu strukturu smanjuje konverziju s obzirom na  $\text{CO}_2$ .

Manganovi oksidi mogu dolaziti u kombinaciji s cirkonijem i cerijem.  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  katalizatori, pripremljeni metodom izgaranja uree, jako su aktivni pri oksidaciji toluena i etanola. Slično tome, Mn-Zr miješani oksidi učinkoviti su katalizatori za oksidaciju kloriranih VOC-a. [19]



## 2.3. Monolitni reaktori

### 2.3.1. Osnovne definicije, prednosti i nedostaci

Riječ monolit potječe od grčkih riječi *mono* i *lithos* što znači 'jedan kamen'. [29] Monolitna struktura ponekad se naziva i "saćasta struktura", iako u tehničkom kontekstu "monolit" ima mnogo šire značenje, jer obično se tako nazivaju veliki ujednačeni blokovi izrađeni iz jedinstvenog građevinskog materijala. [30] Monolit je primjer strukturiranog katalizatora ili strukturiranog reaktora, a uobičajena razlika između katalizatora i reaktora nestaje u ovim sustavima za razliku od ostalih uobičajenih izvedbi katalitičkih reaktorskih sustava. [29]

Monolitni katalizator najčešće se dobiva tako da se sloj katalitički aktivne komponente ili odgovarajući nosač (npr.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ugljik, zeoliti i slično) koji sadrži jednu ili više katalitički aktivnih komponenata (Pt, Pd, Rh, zeoliti, itd) nanese na stijenk (ili unutar stijenke) osnovne, najčešće inertne monolitne strukture. Ako je na monolitnoj strukturi dostupan potrebiti nosivi materijal, katalitički aktivna faza može se izravno nanesti na monolit. Međutim, ako na monolitu nije dostupan potreban nosiv materijal, tada taj nosivi materijal prvo treba nanijeti na odgovarajući način na monolitnu podlogu. [30]

U usporedbi s reaktorima s nepokretnim slojem katalizatora koji se uobičajeno koriste u industriji prerade nafte i drugim višefaznim reaktorima, monolitni reaktori imaju sljedeće prednosti:

- mali pad tlaka, posebice u uvjetima velikih protoka fluida,
- velika specifična vanjska površina katalizatora dostupna za prijenos tvari i reakciju,
- malen otpor međufaznom prijenosu tvari u višefaznim sustavima i odsutnost otpora prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom zbog tankih stijenki monolita,
- neznatna aksijalna disperzija i ponovno miješanje, a time velika selektivnost s obzirom na produkt,
- dugi vijek trajanja katalizatora,
- lakoća regeneracije i uklanjanja nečistoća nakupljenih na stijenrama kanala, te
- jednostavno prenošenje na veće mjerilo.

Monolitni reaktori također mogu imati nedostatke, a to su:

- mala brzina radijalnog prijenosa topline, a time i poteškoće vezane uz održavanje temperature,

- mogućnost pojave nejednolike raspodjele fluida, a time i manja učinkovitost reaktora,
- teškoće i veći trošak pripreme postupkom ekstruzije te
- nedostatak iskustva s obzirom na njihovu primjenu u komercijalnim procesima, tj. u procesima velikih razmjera.

Da bi se omogućila njihova veća primjena u realnim uvjetima rada potrebno je uravnotežiti odnos prednosti i nedostataka. [31]

Učinkovitost monolitnih katalizatora određena je ispunjenjem niza zahtjeva: moraju imati mali toplinski kapacitet, veliku toplinsku i mehaničku stabilnost te kemijsku inertnost, veliku otpornost na djelovanje u uvjetima visokih temperatura i vibracija kao i otpornost na različite nečistoće prisutne u ispušnim plinovima. Također je prijeko potrebno da imaju odgovarajuću toplinsku vodljivost da bi se omogućilo brzo zagrijavanje katalizatora na radnu temperaturu, pri kojoj se postiže zadovoljavajuća aktivnost. Nadalje, nužno je da koeficijent toplinskog širenja katalitičkog sloja bude jednak ili približno jednak koeficijentu toplinskog širenja inertne monolitne strukture, jer u protivnom može doći do pucanja katalitičkog sloja i do njegovog odnošenja sa strujom ispušnih plinova. [32]

### 2.3.2. Keramički i metalni monoliti

Monolitni katalitički supstrati (slika 2.5.) mogu biti izrađeni od keramike ili metala. Keramički supstrati obično imaju kvadratne oblike kanala, dok je za većinu metalnih supstrata karakterističan sinusni oblik kanala. Mogući su i drugi oblici kanala, uključujući trokutaste, šesterokutne, trapezne i kružne. Broj kanala po poprečnom presjeku monolitne strukture može se jako razlikovati, zavisno od područja primjene. [33] Danas je monolitni nosač primarni izbor za gotovo sva područja primjene, posebice u zaštiti okoliša, gdje je potrebno osigurati rad pri velikim protocima te pri niskim tlakovima. [34]



**Slika 2.5.** Monolitni katalitički supstrati [33]

### 2.3.2.1. Keramički monoliti

Keramički monoliti se s obzirom na poroznost stijenke dijele na: porozne monolite i monolite ograničene poroznosti [30]. S obzirom na osnovnu izvedbu dijele se na monolite s odgovarajućim katalitičkim slojem i tzv. integrirane izvedbe monolita. Monoliti s odgovarajućim katalitičkim slojem sastoje se od inertnog keramičkog supstrata male specifične površine, na koji se nanosi dodatni tanki sloj poroznog materijala (sekundarni nosač) koji omogućuje disperziju odgovarajuće aktivne metalne faze ili se nanosi sloj odgovarajućeg katalizatora. Na taj način katalitički aktivni materijal nanosi se isključivo na vanjske stijenke monolitne strukture. Integrirane monolitne katalizatore karakterizira aktivna faza koja je raspodijeljena kroz cjelokupnu monolitnu strukturu. [5]

Kod donošenja odluke o primjeni keramičkih monolitnih katalizatora moraju se uzeti u obzir njihovi nedostaci koji uključuju sljedeće:

- u keramičkim monolitima s gotovo neporoznim stjenkama kanala radijalni prijenos tvari između susjednih kanala je vrlo ograničen, a radijalni prijenos topline odvija se samo kondukcijom kroz čvrste stijenke;
- zbog niske toplinske vodljivosti keramički monoliti rade u gotovo adijabatskim uvjetima;
- rizik od mehaničkog oštećenja (pucanja) keramičke monolitne strukture u uvjetima naglih promjenama temperature;
- osnovna izvedba i priprema monolitnih katalizatora, u odnosu na konvencionalne katalizatore složenija je i skuplja (taj nedostatak podjednako se odnosi na keramičke i metalne monolitne katalizatore). [30]

Prva veća primjena keramičkih monolita veže se uz sredinu 1970-tih, kada je katalitički pretvornik instaliran u nova vozila u SAD-u. Izabrani keramički materijal je bio kordierit ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ). [34] Glavni razlozi za izbor kordierita su: velika mehanička čvrstoća, velika otpornost na povišene temperature i temperaturne šokove, niski koeficijent toplinskog širenja, velika poroznost te prikladna mikrostruktura. [35,36]

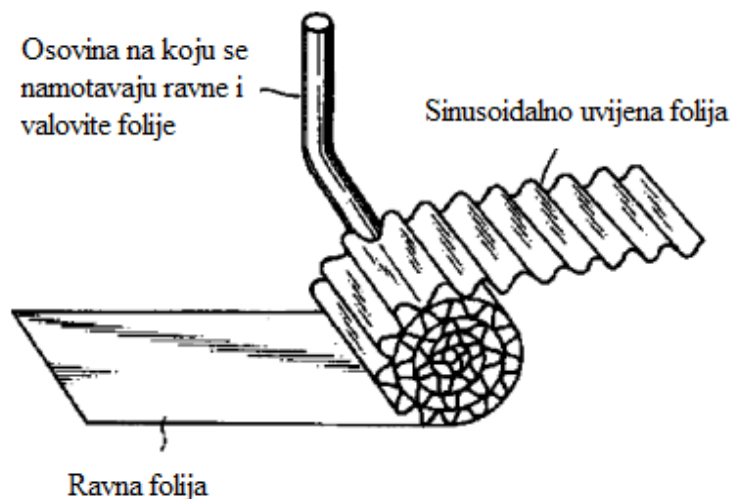
Najrašireniji postupak za proizvodnju keramičkih monolita je ekstruzija. [5] Materijal koji se ekstrudira obično je smjesa keramičkog praha koji se plastificira da bi se postigao povoljan učinak ekstrudiranja. Važni čimbenici pri proizvodnji monolitnih struktura su dimenzije pojedinih dijelova uređaja za ekstruziju te plastičnost ekstruzijske mase. Nakon ekstruzije, supstrati se suše i sinteriraju u cilju dobivanja keramike kako bi se osigurala potrebna čvrstoća i željena porozna struktura. [37]

Značajke keramičkog monolita dobivenog postupkom ekstruzije ovise o vrsti i značajkama polaznih komponenata, o dodanim aditivima, pH i sadržaju vode kao i o potisnoj sili koja se primjenjuje pri ekstruziji. Dodatak aditiva omogućava postizanje zadovoljavajuće otpornosti na nagle promjene temperature, postizanje bolje poroznosti i sposobnosti adsorpcije, poboljšanje mehaničkih značajki te postizanje malog koeficijenta toplinskog širenja. [32]

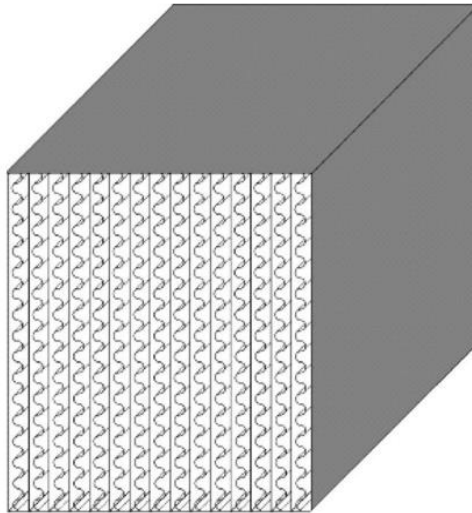
### 2.3.2.2. Metalni monoliti

Razvoj metalnih monolita započeo je 1960-tih, uglavnom za potrebe kemijske industrije, dok se 1980-tih počela razmatrati mogućnost njihove uporabe u pročišćavanju ispušnih plinova iz vozila i to u teškim teretnim vozilima i ostalim vozilima. [30, 34]

Najčešća izvedba metalnih monolita dobiva se postupcima nabiranja (savijanja) (slika 2.6.) ili umnožavanja (slika 2.7.) naizmjeničnih valovitih i ravnih metalnih traka (ploča ili folija). Pritom nastaju višestruki paralelni kanali između valovitih traka. Valovita struktura dobiva se nabiranjem metalnih traka na valjku sa sinusnim ili trokutastim izbočinama. Različite konstrukcijske izvedbe (broj kanalića po jedinici površine) postižu se mijenjanjem visine i širine profila izbočina na valjcima. [5]



*Slika 2.6.* Monolitna izvedba dobivena nabiranjem (savijanjem) naizmjeničnih ravnih i valovitih traka oko osovine valjka [5]



**Slika 2.7.** Monolitna izvedba dobivena umnožavanjem naizmjeničnih ravnih i valovitih traka [5]

Primarna prednost metalnih monolita je niži pad tlaka i manja masa zbog tankih stijenki (0,0015 in ili 3,8 mm), pri čemu se postiže slična gustoća kanala kao kod keramičkih monolitnih struktura. Monoliti s otvorenim frontalnim područjem od približno 90% osiguravaju veliku geometrijsku površinu, a istovremeno dovode do malog otpora tijekom strujanja fluida kroz monolitne kanaliće. Kod metalnih monolita koeficijent širenja puno je veći nego kod keramičkih monolita i zbog toga su neophodne metode nanošenja katalitičkog sloja. [34] Osim toga, metalni monoliti imaju bolje mehaničke značajke, manji ukupni volumen i veću mogućnost izmjene osnovne strukture u odnosu na keramičke monolite (različiti osnovni oblici i veličine kanala, konusna konfiguracija, dodatno strukturiranje unutar kanala i izvedba tzv. "pasivnih kanala" unutar metalnih monolita, što značajno poboljšava turbulenciju i osigurava povećanje prijenosa topline i mase). [30]

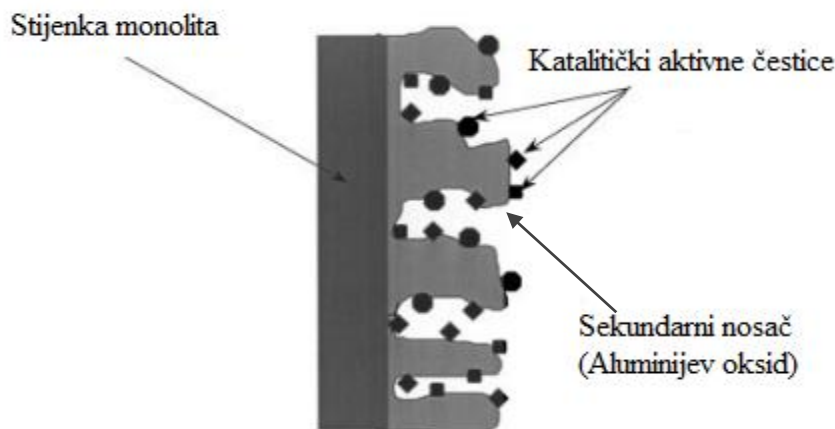
Nedostatak metalnih monolita je ograničena toplinska stabilnost na temperaturama iznad 1300°C (zbog taljenja, korozije, itd.), što nije slučaj s keramičkim monolitima. Količina katalizatora na stijenkama metalnog monolita mnogo je manja u usporedbi s keramičkim monolitom. Stoga, metalni monoliti nisu prikladni u sustavima u kojima je ukupna brzina određena brzinom kemijske reakcije. [30] Njihov veliki nedostatak je i visoka cijena. [33]

Metalni monoliti moraju biti otporni na različite uvjete pri kojima se provode katalitičke oksidacije. Legure stabilne u oksidacijskoj okolini pri povišenim temperaturama su *Fecralloy*, legura koja sadrži aluminij (0,5-12%), krom (20%), itrij (1-3%) i željezo te kantal legura, koja sadrži aluminij (5,5%), krom (22%), kobalt (0,5%) i željezo. Ove legure su

stabilne zbog segregacije gustog zaštitnog sloja aluminijskog oksida na površini legure. Zbog prisutnosti aluminijskog oksida na površini zavarivanje legura jedva je moguće. [18]

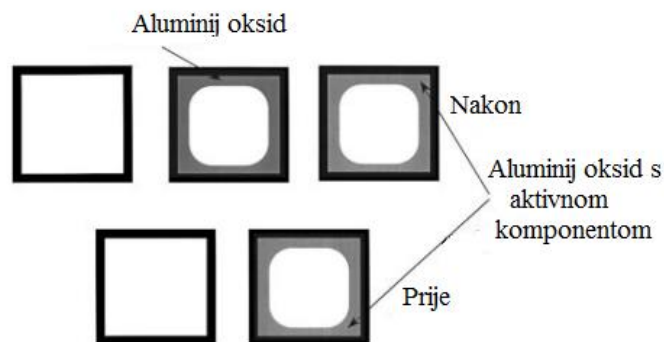
### 2.3.3. Priprema monolita

Na osnovnu monolitnu strukturu (primarni nosač) može se nanijeti sloj nosača katalizatora (sekundarni nosač) u cilju povećanja specifične površine te u cilju pripreme nosača koji će imati bolju interakciju s katalitički aktivnom komponentom. [38] Pri nanošenju sekundarnog nosača katalitički aktivne komponente bitno je postići njegovo dobro prijanjanje za osnovnu inertnu monolitnu strukturu, što se postiže primjenom odgovarajućih aditiva, u slučaju keramičkih monolita, odnosno primjenom odgovarajućih postupaka obrade metalne površine. Obično se kao sekundarni nosač koriste slojevi poroznog metalnog oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , smjese oksida i dr.). [32]



**Slika 2.8.** Primarni (monolit) i sekundarni nosač (obično aluminijev oksid) [18]

Uobičajeni postupci uključuju nanošenje ili čistog sekundarnog nosača na stijenke monolita i nakon toga nanošenje aktivne komponente na sekundarni nosač ili prvo nanošenje aktivne komponente na sekundarni nosač, pa naknadno nanošenje sekundarnog nosača na stijenke monolita, kao što je prikazano na slici 2.9. Često se primjenjuje prekursor aktivne komponente koji se toplinskom obradom prevodi u aktivnu komponentu. [18]

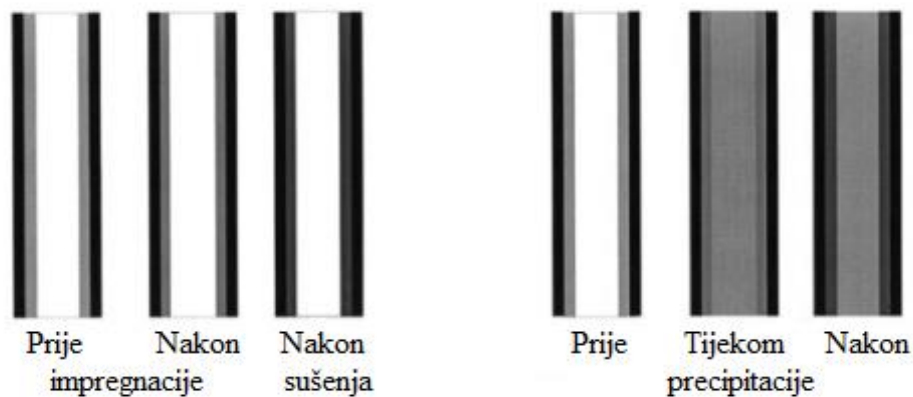


**Slika 2.9.** Gornja: Nanošenje čistog sekundarnog nosača na stijenke monolita, nakon čega slijedi nanošenje katalitički aktivnih prekursora u porozni sloj sekundarnog nosača. Donja: Nanošenje sekundarnog nosača, prethodno pomiješanog s aktivnim prekursorom, na stijenke monolita. [18]

Uobičajena metoda nanošenja sekundarnog nosača je metoda nanošenja umakanjem (eng. *dip-coating* ili *wash-coating*). U tom slučaju kanali monolita ispunjavaju se odgovarajućom suspenzijom sekundarnog nosača. Pritom, pore u stijenkama monolita preuzimaju vodu iz suspenzije (ukoliko se radi s vodenim suspenzijama) na stijenke monolita. Kao rezultat toga, sloj krutine iz suspenzije taloži se na stijenke monolita. Masa nataložene tvari ovisi o poroznosti stijenki monolita, a višak suspenzije se ispuhuje iz kanala monolita. Taloženje na stijenke monolita također ovisi o elektrostatskom naboju suspendiranih čvrstih čestica te o tiksotropiji suspenzije. [18] Jedna ili više katalitički aktivnih komponenata može se nanesti na sekundarni nosač primjenom sljedećih metoda: impregnacija, adsorpcija, ionska izmjena, (ko)precipitacija, depozicija-precipitacija, sol-gel metoda, metoda uranjanja u odgovarajuću suspenziju (eng. *slurry dip-coating*) te *in situ* kristalizacija (npr. ako se želi pripremiti monolit koji sadrži odgovarajući zeolit kao katalitički aktivnu komponentu). [32]

U slučaju kad osnovni sekundarni nosač istovremeno čini sastavni dio stijenke monolita prekursor aktivne komponente mora se naknadno nanositi. Slika 2.10. prikazuje dva postupka. Uobičajeni postupak uključuje impregnaciju sloja sekundarnog nosača s otopinom prekursora aktivne komponente i naknadno sušenje. Pritom se izvrsni rezultati dobivaju impregnacijom s organskim kompleksima aktivne komponente, kao što su citrat ili EDTA kompleks. Postupak impregnacije prikazan je na lijevoj strani slike 2.10. Na desnoj strani, prikazan je postupak pripreme primjenom metode depozicije-precipitacije. U tom slučaju pore su ispunjene otopinom prekursora iz koje se taloži željeni spoj. Precipitacija se provodi pri

uvjetima kod kojih je precipitat izvor nukleacije, po mogućnosti na površini sekundarnog nosača. [18]



*Slike 2.10.* Sekundarni nosač nanijet na stijenke kanala monolita

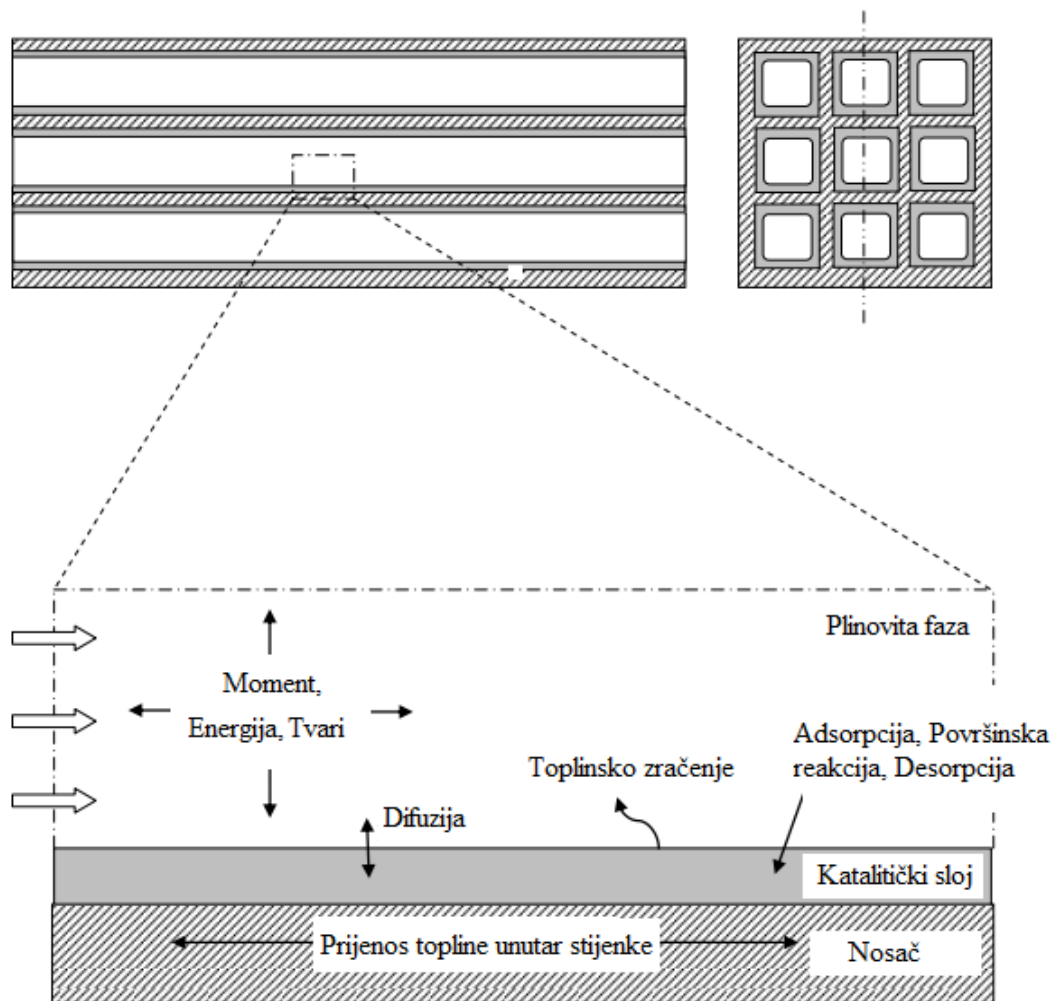
Lijeva strana: Nanošenje aktivnog prekursora na sekundarni nosač postupkom impregnacije

Desna strana: Nanošenje aktivnog prekursora metodom depozicije-precipitacije [18]

#### 2.3.4. Rad katalitičkih monolitnih reaktora

Plinoviti spojevi protječu kroz kanale monolitnog reaktora, a zatim difundiraju u katalitički sloj, adsorbiraju se na slobodna katalitička mjesta pri čemu nastaju adsorbirani spojevi koji kasnije sudjeluju u kemijskim reakcijama. Na kraju se produkti desorbiraju sa katalitičkih mjesta i difundiraju u masu fluida. Konvektivni prijenos mase i komponenata koje difundiraju odigrava se u fluidnoj fazi u kombinaciji sa komponentama koje difundiraju do aktivnih katalitičkih centara tijekom kemijske reakcije na površini katalizatora. Raspodjela temperatura u monolitu ovisi o interakciji provođenja topline u fluidu i na čvrstoj stijenci, konvekciji u fluidu, radijaciji i generiranju topline kemijskim reakcijama na stijenama kanala monolitnog katalizatora. Prema tome, u katalitičkom monolitnom reaktoru odigravaju se složeni fizički i kemijski procesi, kao što su aksijalni i radijalni prijenos tvari, energije i količine gibanja u kanalima monolita te kemijska reakcija. Slika 2.11. prikazuje fizičke i kemijske procese koji se istovremeno ili slijedno odigravaju u kanalu katalitičkog monolitnog reaktora. [39]





**Slika 2.11.** Shema monolitnog kanala koji uključuje relevantne fizičke i kemijske pojave u plinskoj fazi, katalitičkom sloju i nosaču [39]

### 2.3.5. Modeliranje monolitnih reaktora

Sve veća primjena monolitnih reaktora u različitim katalitičkim procesima, dovela je do potrebe za razvojem odgovarajućih matematičkih modela pomoću kojih se može predvidjeti njihovo ponašanje u različitim radnim uvjetima. [40]

Modeliranje i simulacija monolitnih reaktora uključuje predlaganje odgovarajućih jednadžbi modela, primjenu učinkovitih i djelotvornih numeričkih metoda za rješavanje jednadžbi modela i procjenu ključnih parametara modela, uključujući parametre koji se odnose na prijenos tvari i topline, kinetičke parametre i druge parametre vezane uz model. Ovisno o zahtjevima i ciljevima modeliranja i simuliranja moguće je primjeniti 1-D (jednodimenzijski), 2-D (dvodimenzijski) ili 3-D (trodimenzijski) model. Matematički model može se izvesti bilo za jedan kanal monolita, pri čemu se pretpostavljaju isti uvjeti rada u

svakom kanalu monolitnog reaktora ili se model izvodi za cijeli monolitni reaktor (uključujući sve kanale), pri čemu se uzima u obzir prijenos topline između susjednih kanala.

Kao što je već spomenuto, za monolite je karakterističan velik broj kanala različitih geometrija (npr. kvadratni, trokutasti, sinusoidalni ili šesterokutni). 1-D i 2-D modeli su pojednostavljeni oblici 3-D modela, a mogu se zasnivati na različitim pretpostavkama. 1-D heterogeni modeli pojednostavljaju složenost radijalnog unutarfaznog prijenosa tvari te uključuju odgovarajuće koeficijente prijenosa tvari i topline. Korelacije koje se primjenjuju za izračunavanje odgovarajućih koeficijenata prijenosa tvari i topline sadržanih u 1-D modelima odražavaju uvjete strujanja u kanalima. Koeficijenti prijenosa tvari i topline obično se izračunavaju na temelju Sherwoodove i Nusseltove značajke. U literaturi se nalaze brojne korelacije koje omogućavaju izračunavanja spomenutih značajki s obzirom na područje radnih uvjeta. [41]

1-D model monolitnog reaktora obično podrazumijeva promjenu koncentracije i temperature u aksijalnom smjeru strujanja. Prilikom modeliranja monolitnog reaktora potrebno je razviti prikladan model koji se može jednostavno koristiti u cilju dimenzioniranja, a istovremeno se treba zasnivati na fizičkoj slici procesa. Nađeno je da 2-D model može predvidjeti neobično ponašanje Nusseltove značajke u uvjetima brze reakcije, dok je jednostavniji 1-D model primjereniji za predviđanje rada monolita. Međutim, većina istraživanja pokazuje da su 1-D modeli, u usporedbi s 2-D i 3-D modelima, manje pouzdani prilikom opisivanja realnih procesa.

Postoje mnogi čimbenici koje treba uzeti u obzir pri izboru odgovarajućeg modela monolitnog reaktora, poput kinetike reakcije, načina rada monolitnog reaktora (izotermni, adijabatski, itd.), numeričkih metoda za rješavanje jednadžbi modela i što je najvažnije, s obzirom na cilj simulacije. Za komercijalni rad i u svrhu vođenja procesa, bitno je brzo rješavanje modela, pa u tom slučaju 1-D model može biti dobar izbor. Međutim, za uspješno dimenzioniranje monolitnog reaktora najvažnije je u potpunosti razumjeti teorijske osnove i razne utjecaje, kao što su utjecaj unutarfaznog i međufaznog prijenosa tvari, kinetike reakcije te utjecaj geometrije monolita. Dakle, 2-D i 3-D modeli poželjniji su za dobivanje uvida u učinkovitost procesa.

U tablici 2.1. dani su kriteriji za odabir odgovarajućeg modela. Zahvaljujući brzom razvoju računalne tehnologije i računalne tehnike, primjena 3-D modela postaje najbolji izbor prilikom dimenzioniranja reaktora. Simulacije koje su prije bile nemoguće zbog nedostatka dovoljno brzih računala i odgovarajućih numeričkih metoda danas su postale prihvatljive. Osim toga, komercijalni CFD programski paketi, kao što su *Fluent*, *CFX* i *COMSOL*

*Multiphysics*, čine složenu simulaciju mogućom. Dakako, to ne isključuje 1-D ili 2-D modele. Oni će i dalje imati važnu ulogu u praksi, ukoliko se zasnivaju na pouzdanim eksperimentalnim rezultatima.

Točnost modeliranja i simulacije ovisi o mnogim čimbenicima, kao što su pretpostavke korištene prilikom razvoja modela, broj prostornih dimenzija, detalji vezani uz procese prijenosa, kemijska kinetika, itd. Obično se koriste pojednostavljena kao što su: stacionarno stanje, izotermni uvjeti, idealno strujanje i identična svojstva u svim kanalima monolita (tj. odsutnost interakcija između susjednih kanala). [41]

**Tablica 2.1.** Usporedba i ključne značajke višedimenzijskih modela monolita [41]

Dimenzija	Značajke	Svrha primjene
3D	Osigurava veliku točnost s manje pretpostavki, ukoliko se zasniva na detaljnom razumijevanju fizičkih i kemijskih procesa. Podrazumijevaju detaljne proračune.	Dimenzioniranje i optimiranje reaktora Prostorni profili varijabli
2D	Zasniva se na aproksimacijama s obzirom na x-os te na pretpostavkama.	Dimenzioniranje i optimiranje reaktora Prostorni profili varijabli
1D	Najjednostavniji oblik modela. Zanemaruje neujednačenost poprečnog presjeka kanala. Rezultati su često specifični za sustav. Brzi proračun i prihvatljiva točnost.	Vođenje procesa Preliminarni proračun Kinetička ispitivanja Kvalitativna parametarska ispitivanja

### 2.3.6. Prijenos tvari u monolitnom reaktoru

U monolitnim reaktorima općenito postoje dvije vrste otpora prijenosu tvari. Prvi je otpor prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom, a drugi je otpor prijenosu reaktanata iz mase fluida do površine katalitičkog sloja (otpor prijenosu tvari međufaznom difuzijom). [42]

#### 2.3.6.1. Unutarfazna difuzija

Ukoliko se reakcije odigravaju unutar monolitne stijenske/ katalitičkog sloja, reaktanti moraju difundirati u poroznu strukturu monolitnog materijala. Pod određenim radnim uvjetima ili uz određenu konfiguraciju monolita, unutarfazna difuzija unutar stijenki monolita može utjecati na ukupnu brzinu reakcije ili čak postati najsporiji proces. Takav utjecaj

uobičajeno se kvantificira značajkom djelotvornosti katalizatora s obzirom na unutarfaznu difuziju,  $\mu_u$ .

Jedan od najvažnijih parametara s obzirom na unutarfaznu difuziju je debljina katalitičkog sloja. Obično se pretpostavlja da utjecaj unutarfazne difuzije nije značajan ukoliko je debljina katalitičkog sloja manja od 50  $\mu\text{m}$ . Međutim, nađeno je da pri visokim temperaturama ( $>700^\circ\text{C}$ ) ograničenje brzine reakcije zbog unutarfazne difuzije može biti značajno, čak i uz vrlo tanak katalitički sloj.

### **2.3.6.2. Međufazna difuzija**

Strujanje plina u kanalima monolita uglavnom je laminarno. Pritom se većinom pretpostavlja potpuno razvijen profil brzina strujanja po čitavoj dužini reaktora. Reakcije u plinskoj fazi koje se odigravaju u monolitnom reaktoru uglavnom su relativno brze reakcije (reakcije oksidacije i slično). Prema tome, ključan je prijenos tvari iz kanala do površine monolitne stijenke procesom molekularne difuzije, što određuje tijek reakcije u određenim uvjetima rada i pri određenim izvedbama monolitnog reaktora.

2-D modeliranjem i simulacijom procesa zaključeno je da do prijelaza iz područja limitiranog kinetikom reakcije u područje određeno fizičkim procesom prijenosa tvari u monolitnom reaktoru s laminarnim strujanjem dolazi zavisno o radnim uvjetima, kinetici reakcije, odgovarajućim koeficijentima difuzije, veličini i dužini kanala. Za kružne kanale monolita u stacionarnom stanju, do spomenutog prijelaza iz kinetičkog u difuzijsko područje dolazi kad se vrijednosti Sherwoodove i Nusseltove značajke kreću u području od 3,0-4,5.

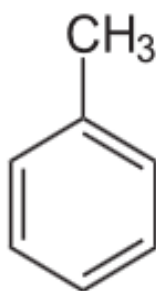
Geometrija monolita i osnovna izvedba također mogu utjecati na međufaznu difuziju. Rezultati 3-D simulacija pokazali su da su trokutasti kanali monolita izloženi nepovoljnijim uvjetima prijenosa topline i tvari od kružnih i kvadratnih kanala, što se pripisuje uglovima trokutastih kanala. Rezultati 2-D simulacija pokazali su da međufazni prijenos može biti značajno poboljšan (gotovo utrostručen) zamjenom konvencionalnog katalitičkog sloja s poroznim slojem katalizatora.

Prijenos tvari i topline u monolitnom kanalu obično se izražava primjenom bezdimenzijskih Sherwoodovih i Nusseltovih značajki iz kojih se mogu izračunati odgovarajući koeficijenti međufaznog prijenosa tvari i topline koji se koriste u modelu monolitnog reaktora. Sherwoodova i Nusseltova značajka mogu se direktno izračunati iz koncentracijskih i temperaturnih profila dobivenih primjenom 2-D ili 3-D simulacije. Često su

funkcije koeficijenta difuzije, Pecletove značajke, duljine monolita, Graetzovog broja, itd. U procesu limitiranom kinetikom Sherwoodova značajka zavisi o načinu strujanja te o geometriji monolita, dok je u procesu limitiranom prijenosom tvari zavisna samo o načinu strujanja. [41]

## 2.4. Toluen

Toluen je nekorozivna, lako hlapljiva tekućina s izraženim mirisom. [13] Molekularna formula toluena je  $C_6H_5CH_3$ , a njegova molekularna struktura prikazana je na slici 2.12. [43]



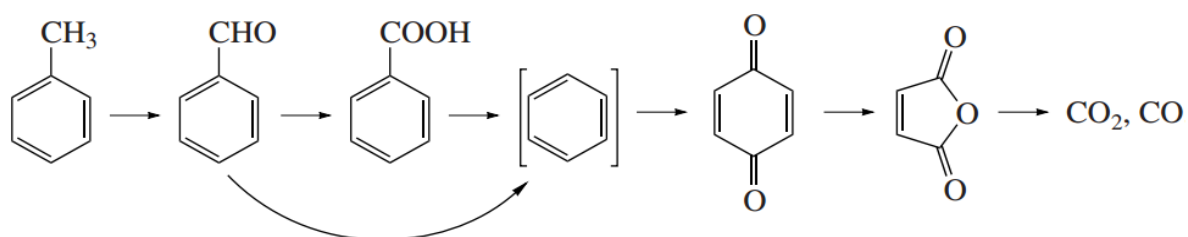
*Slici 2.12.* Strukturna formula toluena [44]

Svjetska proizvodnja toluena procjenjuje se na 10 miliona tona. Nastaje tijekom katalitičke konverzije benzina i aromatizacijom ugljikovodika te kao produkt sagorijevanja koksa u pećima. Toluen uglavnom nastaje u obliku smjese benzen-toluen-ksilen (BTX) tijekom procesa s ciljem povećanja oktanskog broja benzina. Toluen se primjenjuje u raznim industrijskim procesima (u obliku boja, ljepila, u kozmetičkim proizvodima i sl.), a vrlo je čest ugljikovodik u atmosferi. Njegovo rasprostiranje u atmosferi ovisi o meteorološkim uvjetima te o reaktivnosti u atmosferi. Tijekom zime vijek trajanja toluena u atmosferi može biti nekoliko tjedana ili mjeseci, no tijekom ljeta stabilnost toluena u atmosferi iznosi nekoliko dana. Zajedno s ostalim onečišćujućim tvarima u atmosferi toluen pridonosi nastajanju smoga. Visoke koncentracije toluena mogu uzrokovati akutne i kronične zdravstvene probleme centralnog živčanog sustava. [13]

## 2.5. Mehanizam katalitičke oksidacije toluena

Oksidacija toluena je složeni reakcijski sustav u kojem dolaze do izražaja kemija, kinetika, termodinamika, procesi prijenosa i hidrodinamika. Iako se počeci razvoja procesa oksidacije bilježe još prije više od 50 godina te su u međuvremenu objavljeni rezultati brojnih istraživanja još uvijek ima prostora za daljnja poboljšanja. Pritom modeliranje ima jako važnu ulogu. [45]

Katalitička oksidacija toluena može biti djelomična ili parcijalna pri čemu kao produkti reakcije nastaju benzaldehid i benzojeva kiselina ili totalna odnosno duboka, pri čemu kao produkti nastaju CO<sub>2</sub> i CO prema paralelno-uzastopnoj shemi. [46] Boikov i suradnici su na temelju svojih istraživanja predložili sljedeću shemu oksidacije toluena [47]:

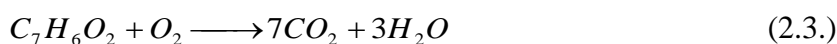
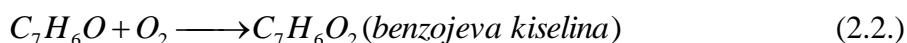
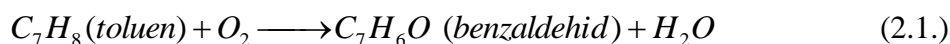


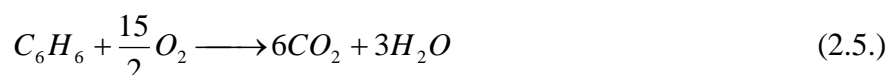
Slika 2.13. Shema oksidacije toluena [47]

Prema navedenoj shemi toluen se oksidira prema nizu slijednih reakcija, preko benzaldehida do benzojeve kiseline. Postoji također mogućnost nastajanja benzena iz benzaldehida bez nastajanja benzojeve kiseline. Dalje se dekarboksilacijom proizvodi benzen, koji se hidrolizira u benzokinon, pri čemu se dalje mogu dobiti anhidrid maleinske kiseline i ugljikovi oksidi. [47]

Poznato je da su na površini oksida prisutne različite vrste kisikovih spojeva. Osim strukturnih (rešetka) nukleofilnih kisikovih vrsta (O<sup>2-</sup>), otkriveni su elektrofilni anionski radikalni kisikovi spojevi (O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>) velike reaktivnosti. Kisik u obliku (O<sup>2-</sup>) uglavnom je odgovoran za djelomičnu oksidaciju ugljikovodika, a oblici (O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>) dogovorni su za ukupnu oksidaciju, koja dovodi do nastajanja CO<sub>x</sub> kao konačnih produkata.

Glavne reakcije koje se odigravaju tijekom selektivne katalitičke oksidacije toluena u plinskoj fazi su:





Reakcije (2.1) i (2.2) su katalitičke reakcije parcijalne (djelomične) oksidacije, a reakcija (2.3) je katalitička oksidacija. Reakcije (2.4) i (2.5) su reakcije slobodnih radikala uzrokovane razgradnjom i oksidacijom u plinskoj fazi, a brzina reakcije je povezana s koncentracijom kisika. [46]

### ***Kinetika oksidacije toluena***

Za katalitičku oksidaciju toluena osim empirijskih kinetičkih izraza mogu se koristiti i mehanistički kinetički izrazi koji se izvode na temelju predlaganja mehanizama kemijskih reakcija. Konačni oblik kinetičkog izraza ovisit će o tome sudjeluje li u reakciji samo jedan reaktant (monomolekularna reakcija) ili dva reaktanta (bimolekularna reakcija). [48] Stoga se za opisivanje kinetike oksidacije toluena koriste: a) mehanistički Langmuir-Hinshelwoodov i b) Eley-Ridealov mehanizam, a u literaturi se također navodi i c) Mars Van Krevelenov mehanizam. [48,49]

Kod Langmuir-Hinshelwoodovog mehanizma oba reaktanta A i B adsorbirana su na susjednim katalitički aktivnim centrima površine katalizatora i međusobno reagiraju dajući produkt reakcije C. Pod pretpostavkom da je površinska reakcija najsporiji stupanj, da se reaktanti A i B adsorbiraju bez disocijacije, te da produkt C nije adsorbiran na površini katalizatora, brzinu reakcije možemo prikazati sljedećim kinetičkim izrazom:

$$r_A = k\theta_A\theta_B \quad (2.6.)$$

gdje su  $\theta_A$  i  $\theta_B$  površine katalizatora prekrivene reaktantima A i B. Kako je

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (2.7.)$$

$$a \quad \theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (2.8.)$$

izraz (2.6.) može se napisati u sljedećem obliku:

$$r_A = \frac{kK_A p_A K_B p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \quad (2.9.)$$

Kod Eley-Ridealovog mehanizma reaktant A je adsorbiran na katalitički aktivnom centru površine i reagira s reaktantom B koji dolazi iz plinske faze ili van der Waalsovog sloja dajući produkt reakcije C. Pod pretpostavkom da je najsporiji stupanj površinska reakcija između adsorbiranog reaktanta A i reaktanta B, koji dolazi iz plinske faze te da je reaktant A adsorbiran na površini katalizatora bez disocijacije, a produkt C nije adsorbiran, brzinu reakcije možemo prikazati sljedećim kinetičkim izrazom: [48]

$$r_A = k\theta_A\theta_B \quad (2.10.)$$

odnosno s

$$r_A = \frac{kK_A p_A p_B}{1 + K_A p_A} \quad (2.11.)$$

Kod Mars Van Krevelenovog mehanizma sama površina katalizatora je aktivni sudionik reakcije, jer jedan reaktant tvori kemijske veze s površinom katalizatora pri čemu nastaje tanki površinski sloj kao rezultat interakcije metal-reaktant. Nakon toga, drugi reaktant neposredno iz plinske faze reagira s atomima reaktanta kemijski vezanog za površinu, pri čemu proizlazi sljedeći izraz za opis brzine reakcije:

$$r_A = k\theta_A p_B \quad (2.12.)$$

Brzina reakcije prema tako pretpostavljenom mehanizmu ima isti matematički oblik kao i brzina reakcije prema Eley-Rideal. Desorpcijom produkta reakcije nastaje slobodno mjesto na površini katalizatora. To prazno mjesto se opet popunjava sa prvim reaktantom, tj. reaktantom koji dovodi do nastajanja kemijske veze s površinom katalizatora. [49]



### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu proučavani su praškasti i monolitni Mn-Cu katalizatori tijekom katalitičke oksidacije toluena. U eksperimentalnom dijelu rada navedene su kemikalije i ostali materijali. Zatim su opisani postupci pripreve i karakterizacije praškastog Mn-Cu i metalnog monolitnog katalizatora te provedba katalitičkih mjerenja. Dan je opis eksperimentalne aparature i radnih uvjeta pod kojim je provedena reakcija te je opisana analiza produkata reakcije.

#### 3.1. Korištene kemikalije i ostali materijali

U tablici 3.1. navedene su korištene kemikalije i ostali materijali.

**Tablica 3.1.** Korištene kemikalije i ostali materijali

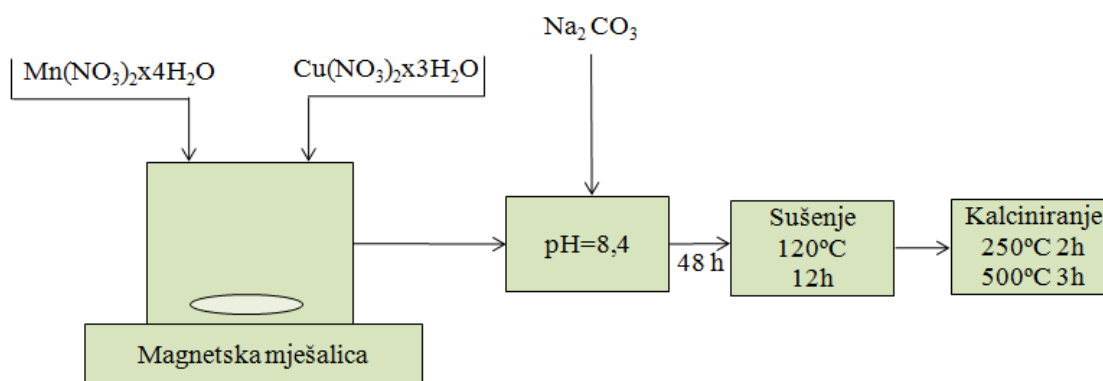
<b>Kemikalije/materijali</b>
Mangan(II)-nitrat-tetrahidrat (Acros Organics), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Bakar(II)-nitrat-trihidrat (Acros Organics), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Limunska kiselina, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Natrijev karbonat, $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (Carlo Erba)
Mješavina toluen/dušik, (ca. 242 ppm) SOC Group, Monza (Italia)
Sintetski zrak (20,5 vol.% $\text{O}_2$ u $\text{N}_2$ ) (Messer)
Dušik ( $\text{N}_2$ ), čistoće 5.0 (Messer)
Vodik ( $\text{H}_2$ ), čistoće 5.0 (Messer)
Deionizirana voda
$\text{HNO}_3$ (w=65%)
Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ metalne pločice, obostrano anodizirane u oksalnoj kiselini pri 40°C (CINKARNA Celje, Slovenija)

## 3.2. Priprema katalizatora

### 3.2.1. Priprema i karakterizacija praškastih katalizatora

Pripremljen je katalizator na bazi miješanih metalnih oksida mangana i bakra. Katalizatori su pripremljeni modifikacijom postupka opisanog u literaturi. [28,50]

Mn-Cu katalizatori su sintetizirani metodom koprecipitacije. Najprije su pripremljene vodene otopine  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0,25 M) i  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,25 M). Slijedi miješanje otopine bakar nitrata s otopinom mangan nitrata u trajanju od 5 minuta, pri čemu je dobiven atomski odnos Mn/Cu jednak 1. Tijekom procesa koprecipitacije mjereno je pH otopine. Da bi se postigli uvjeti za taloženje katalizatora bilo je potrebno podesiti pH vrijednost na 8,4, što je postignuto dodavanjem vodene otopine  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,25M i 1M ) uz kontinuirano miješanje. Nakon toga pripremljena suspenzija stajala je 48 sati, a zatim je profiltrirana i isprana destiliranom vodom. Dobiveni katalizator sušen je 12 sati na temperaturi od  $120^\circ\text{C}$ , a zatim kalciniran 2 sata na temperaturi od  $250^\circ\text{C}$ . Nakon toga katalizator je dodatno kalciniran na temperaturi od  $500^\circ\text{C}$  u vremenu od 3 sata.



**Slika 3.1.** Shematski prikaz pripreme praškastog Mn-Cu katalizatora

Prosijavanjem kroz sita izdvojeno je 0,05 g katalizatora veličine čestica 0,500-0,630 mm. Nakon toga reaktor je punjen s pripremljenim praškastim katalizatorom i provedena su kinetička mjerenja.

U ranijim istraživanjima provedena je karakterizacija katalizatora, a obuhvaćala je primjenu različitih instrumentalnih tehnika: pretražne elektronske mikroskopije (SEM), adsorpcijsko-desorpcijske analize, spektroskopske metode energetske disperzije rentgenskih

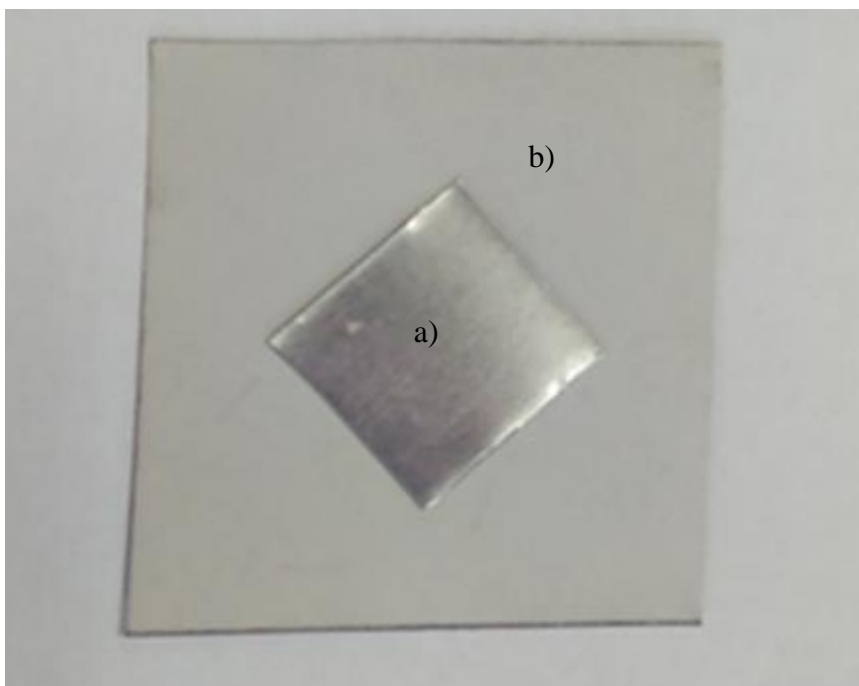
zraka (EDX), infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) te temperaturno programirane desorpcije CO<sub>2</sub> (TPD CO<sub>2</sub>).

Na uređaju za plinsku adsorpcijsko-desorpcijsku analizu (Micromeritics ASAP 2000) određen je ukupni volumen pora, prosječni promjer pora i specifična površina katalizatora pomoću Brunauer-Emmet-Tellerovog modela (BET). Spektroskopskom metodom (FTIR), kojom je moguće odrediti kemijski sastav, konformacije i strukturu tvari, analizirani su svježi katalizator i katalizator nakon provedbe reakcije na uređaju Perkin Elmer Spectrum One. Pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) na uređaju Vega 3 Tescan analizirana je morfologija površine i provedena je EDX analiza. Prije analize uzorak je prekriven tankim slojem zlata zbog povećanja vodljivosti i dobivanja što točnijih rezultata.

Temperaturno programirana desorpcija CO<sub>2</sub> (TPD CO<sub>2</sub>) provedena je u cilju dobivanja informacija o kiselinsko baznim značajkama katalizatora te informacija o temperaturnim područjima u kojima je najintenzivnija desorpcija CO<sub>2</sub>. Analiza je provedena sušenjem uzoraka katalizatora u struji He na povišenoj temperaturi u trajanju od jednog sata. Nakon toga uvodio se CO<sub>2</sub> i provedena je njegova adsorpcija. Nakon provedene adsorpcije uzorak je ispran u struji He da bi se uklonio fizički adsorbiran CO<sub>2</sub>. Nakon postizanja konstantnog TCD signala na instrumentu uzorak je postepeno zagrijavan brzinom zagrijavanja od 10°C/min do maksimalne temperature od ca. 927°C (900°C). Istovremeno je praćen TCD signal pri protoku He od 50 ml/min.

### **3.2.2. Priprema monolitnog katalizatora**

Monolitni katalizatori pripremljeni su modifikacijom postupaka opisanih u literaturi. [51, 52] Najprije su izrezane anodizirane metalne pločice Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (dužina 40 mm, širina 25 mm), a potom su oblikovane u monolitnu strukturu određenih dimenzija (slike 3.2. i 3.3.).



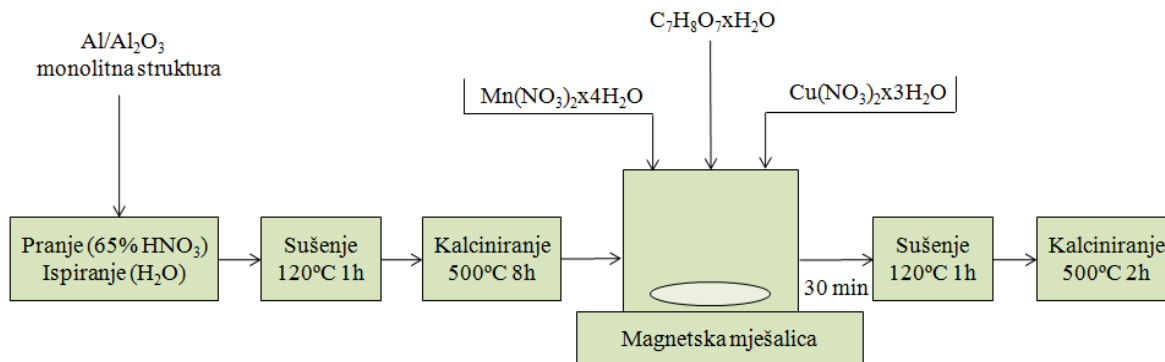
**Slika 3.2.** a) Metalna pločica Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
b) Anodizirana metalna pločica Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Slika 3.3.** Metalni monolitni katalizator

Dobivene metalne pločice uronjene su u HNO<sub>3</sub> (65%), a zatim isprane destiliranom vodom. Nakon toga sušene su 1 sat na 120°C i kalcinirane 8 sati na 500°C. Potom su pripravljene vodene otopine Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (1 M) i Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (1 M), te je pomiješan isti volumen tih otopina (15 mL) s 0,5 M C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O (20 mL) i izmjeren je pH dobivene

otopine. U sljedećem koraku osušene su i kalcinirane metalne monolitne pločice prethodno potopljene u dobivenu otopinu u vremenu od 30 minuta. Nakon toga su sušene 1 sat na 120°C i kalcinirane 2 sata pri 500°C. Shematski prikaz pripreme metalnog monolitnog katalizatora prikazan je na slici 3.4.



**Slika 3.4.** Shematski prikaz pripreme metalnog monolitnog katalizatora

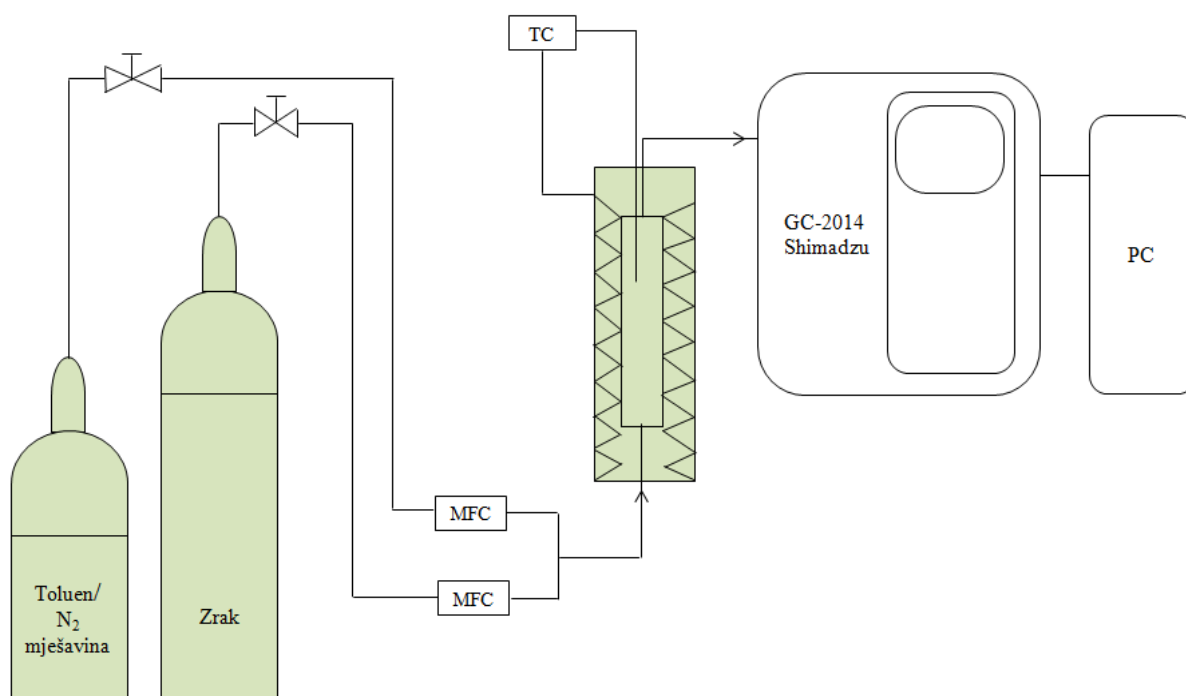
### 3.3. Provedba mjerenja i opis aparature

Ispitana je katalitička oksidacija toluena u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora te u monolitnom reaktoru pri atmosferskom tlaku, uz konstantnu masu katalizatora (praškasti 0,05 g; monolit 0,0024 g). Reakcija je provedena uz konstantan omjer mješavine toluen/dušik i zraka (20:3), pri različitim prostornim vremenima i temperaturama reakcije u izotermnim uvjetima. Sintetski zrak je korišten kao oksidans.. Rad pri različitim prostornim vremenima osiguran je promjenom ukupnog protoka reakcijske smjese u reaktoru uz konstantnu masu katalizatora.

Ekperimentalna aparatura sastojala se od:

- katalitičkog reaktora,
- dva masena mjerila protoka – za mješavinu toluena i dušika te sintetski zrak (MFC, 2x4800 Series i 1xSLA 5850),
- sustava za mjerenje i vođenje temperature (TC208 Series),
- plinskog kromatografa za analizu produkata reakcije (GC-2014, Shimadzu) i
- programske podrške *Shimadzu GCsolution*.

Ekperimentalna aparatura je prikaza na slikama 3.5. i 3.6.



*Slika 3.5.* Shematski prikaz eksperimentalne aparature



*Slika 3.6.* Ekperimentalna aparatura

Reakcijska smjesa je prolazila od dna prema vrhu reaktora. Katalitički sloj bio je smješten između dva sloja kvarcne vune. Donji sloj imao je ulogu nosača katalitičkog sloja, a gornji sloj kvarcne vune sprječavao je odnošenje katalizatora sa smjesom reaktanata. Temperatura u reaktoru mjerena je pomoću termopara smještenog u centralnom dijelu reaktora unutar katalitičkog sloja, povezanog sa sustavom za mjerenje i regulaciju temperature. U tablici 3.2 dani su radni uvjeti pri kojima je provedena reakcija.

**Tablica 3.2.** Pregled radnih uvjeta pri kojima je provedena reakcija

VARIJABLE	Cijevni reaktor s nepokretnim slojem praškastog katalizatora	Monolitni reaktor
Temperatura, T/°C	100 - 275	100 - 215
Tlak, p/Pa	101 325	101 325
Koncentracija toluena, $\phi$ / ppm	242	242
Ukupni protok reakcijske smjese, $v_0$ /mL min <sup>-1</sup>	23 - 138	23 - 138
Masa katalizatora (MnO <sub>x</sub> - CuO <sub>x</sub> ), m/g	0,05	0,0024

### 3.4. Analiza produkata reakcije

Sastav plinske smjese na izlazu iz reaktora analiziran je primjenom plinske kromatografije. Za tu svrhu primijenjen je plinski kromatograf s plameno ionizacijskim detektorom (FID) proizvođača Shimadzu model GC-2014. Uvjeti kromatografske analize navedeni su u tablici 3.3. Analiza reakcijske smjese provedena je pomoću programske podrške Shimadzu GCsolution® u okviru koje se nalazi program za mjerenje i obradu podataka.

**Tablica 3.3.** Uvjeti plinsko-kromatografske analize

<b>GC/FID</b>	<b>Shimadzu 2014</b>
<b>Kolona</b>	Carbowax 20M
<b>Dimenzije zrna punila</b>	60/80 mesh (250/177 $\mu\text{m}$ )
<b>Volumen petlje za uzimanje uzoraka/ <math>\text{cm}^3</math></b>	0,5
<b>Temperatura FID detektora/ <math>^{\circ}\text{C}</math></b>	250
<b>Plin nosilac</b>	$\text{N}_2$

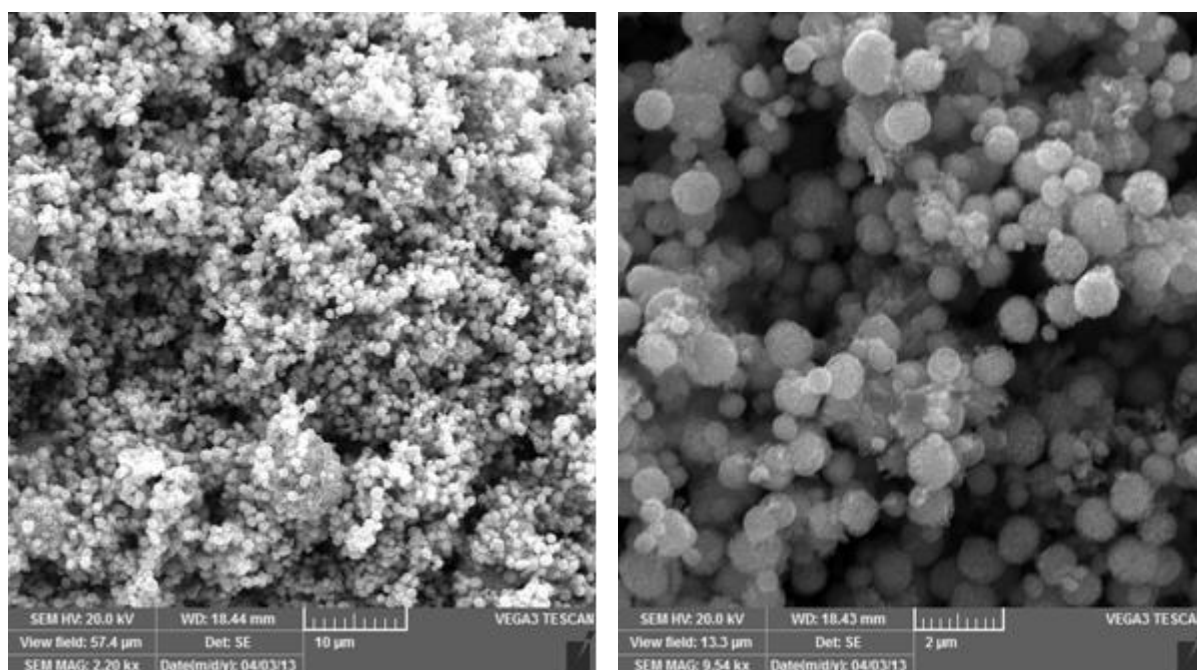


## 4. REZULTATI

U ovom dijelu rada prikazani su rezultati dobiveni tijekom eksperimentalnih mjerenja, te rezultati karakterizacije katalizatora. Rezultati su prikazani grafički i tablično.

**Tablica 4.1.** Fizičko-kemijske značajke katalizatora određene metodom adsorpcije/desorpcije dušika

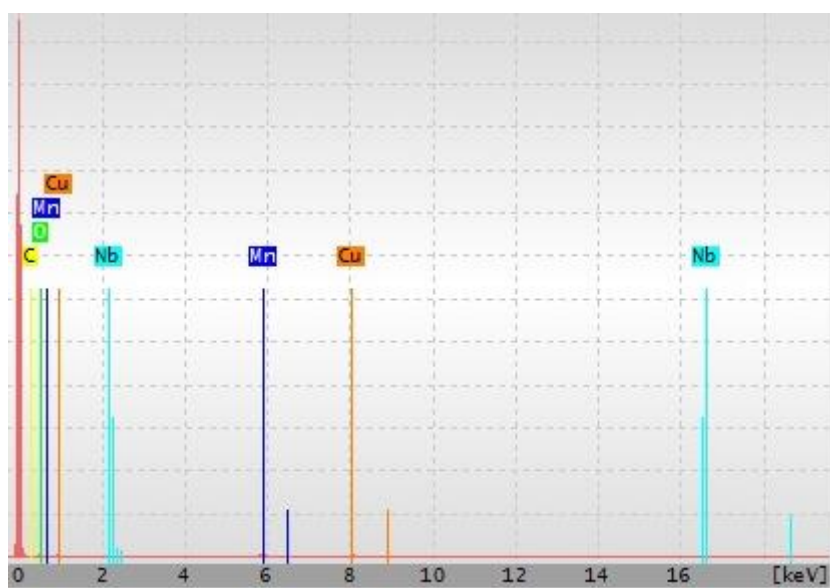
$S_{BET}$ , $m^2/g$	$V_{PORA}$ , $cm^3/g$	$d$ , nm
23,65	0,0973	16,46



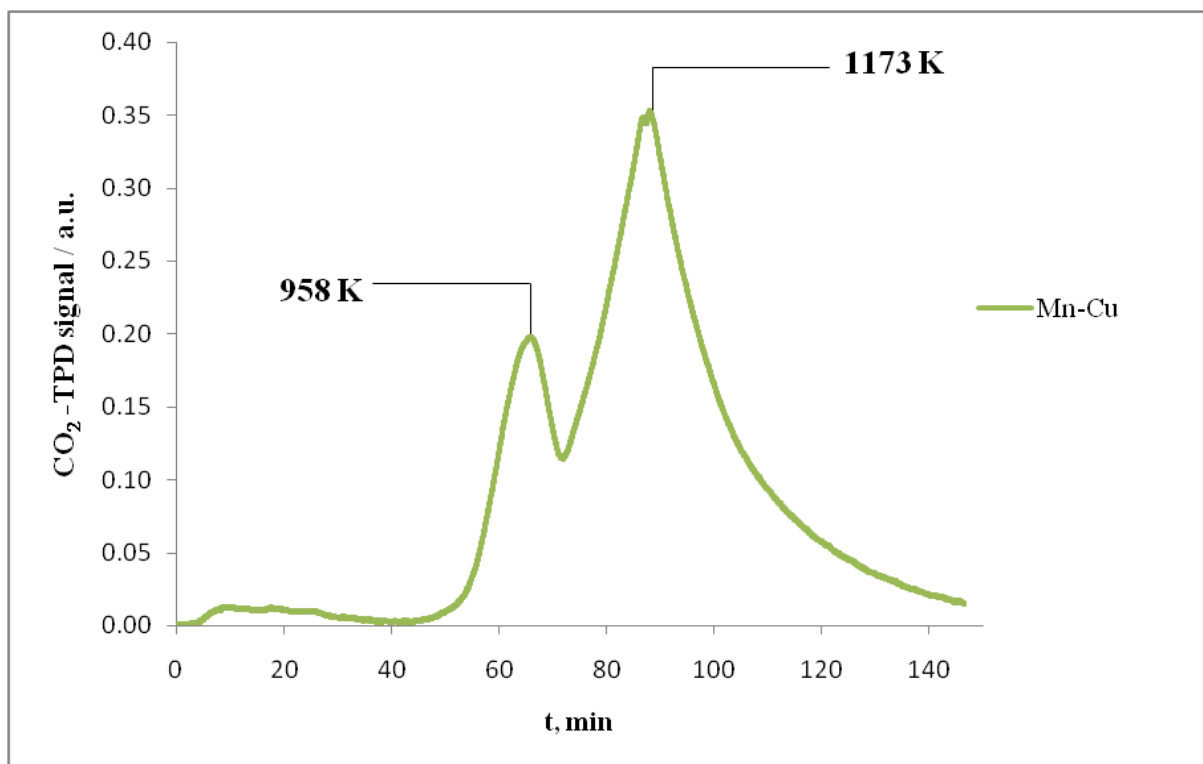
**Slika 4.1.** Rezultati analize katalizatora dobiveni primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM) pri različitim uvećanjima

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

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



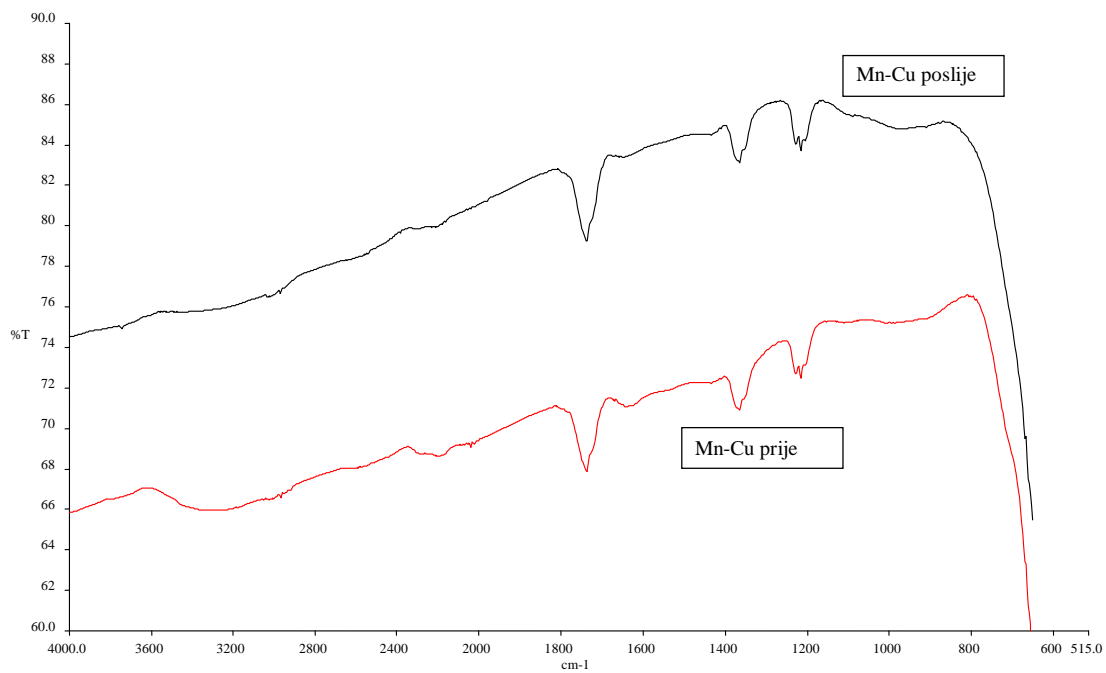
**Slika 4.2.** Rezultati EDX analize Mn-Cu katalizatora



*Slika 4.3.* Intenzitet TPD CO<sub>2</sub> signala u odnosu na vrijeme desorpcije, t, za miješani oksid Mn-Cu

*Tablica 4.3.* Proračun podataka prikazanih na slici 4.3.

<i>Iz prikaza TCD CO<sub>2</sub> (ml) vs t</i>					
<b>Katalizator</b>	<b>Površina pika</b>	<b>320-500K</b>	<b>500-750K</b>	<b>750-1173K</b>	<b>Ukupno</b>
<i>Mn/Cu</i>	ml CO <sub>2</sub> /g	0,76	0,90	66,94	68,6
	mol CO <sub>2</sub> /g	$3,3900 \cdot 10^{-5}$	$4,0179 \cdot 10^{-5}$	$2,9884 \cdot 10^{-3}$	$3,0630 \cdot 10^{-3}$



**Slika 4.4.** Rezultati FTIR analize uzorka katalizatora Mn-Cu prije i nakon provedenih eksperimenata

**Tablica 4.4.** Utjecaj temperature i vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru s praškastim katalizatorom na konverziju toluena uz konstantnu početnu koncentraciju toluena odnosno stalan omjer volumnog protoka smjese toluena i dušika i volumnog protoka zraka (20:3)

Praškasti katalizator MnCu; m=0,05 g					
$v_0(\text{toluen}/\text{N}_2)$ ml/min	$v_0(\text{zrak})$ ml/min	$v_{\text{uk}}$ ml/min	w(toluen)/ppm	T/°C	$X_A/\%$
120	18	138	210,43	100	0,00
				120	14,34
				130	28,40
				150	41,80
				175	60,90
				185	67,20
				200	73,10
				230	82,40
				250	86,60
80	12	92	210,43	275	90,70
				100	0,00
				120	19,65
				130	32,53
				150	55,70
				175	73,50
				185	78,90
				200	83,80
				230	91,10
40	6	46	210,43	250	94,20
				275	96,80
				100	0,00
				120	38,64
				130	55,21
				150	77,30
				175	90,70
				185	93,80
				200	96,00
20	3	23	210,43	230	98,80
				100	0,00
				120	64,15
				130	79,58
				150	94,20
				175	98,30
				185	99,00
200	99,40				

**Tablica 4.5.** Utjecaj temperature i vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru s monolitnim katalizatorom na konverziju toluena uz konstantnu početnu koncentraciju toluena odnosno stalan omjer volumnog protoka smjese toluena i dušika i volumnog protoka zraka

<b>Monolitni katalizator MnCu; m=0,0024 g</b>					
$v_0(\text{toluen}+\text{N}_2)$ ml/min	$v_0(\text{zrak})$ ml/min	$V_{uk}$ ml/min	w(toluen)/ppm	T/°C	$X_A/\%$
120	18	138	210,43	100	0,00
				140	1,90
				150	9,82
				160	20,25
				175	54,07
				185	75,14
				200	97,21
100	15	115	210,43	215	99,84
				100	0,00
				140	2,95
				150	12,61
				160	27,05
				175	60,27
				185	84,68
80	12	92	210,43	200	99,02
				215	99,96
				100	0,00
				140	4,88
				150	18,58
				160	35,24
				175	72,25
60	9	69	210,43	185	92,56
				200	99,86
				100	0,00
				140	7,84
				150	23,78
				160	47,75
				175	85,22
40	6	46	210,43	185	97,92
				200	99,96
				100	0,00
				140	13,23
				150	34,24
				160	64,44
				175	97,54
				185	99,87

30	4,5	34,5	210,43	100	0,00
				140	16,90
				150	44,53
				160	77,16
				175	99,66
20	3	23	210,43	100	0,00
				140	24,83
				150	62,47
				160	92,97
				175	99,68

## 5. RASPRAVA

Tijekom zadnjih pedesetak godina kvaliteta zraka sve više privlači pozornost javnosti, a smanjenju ispuštanja VOC-a u atmosferu pridaje se sve veća važnost u ukupnoj strategiji poboljšanja kvalitete zraka. [14] Hlapljivi organski spojevi koji se emitiraju iz različitih izvora su onečišćivala zraka koja mogu dovesti do pogubnih utjecaja na zdravlje ljudi i okoliš. [11] Stoga, postoji potreba za razvojem metoda za smanjenje njihovih emisija koje su ekonomski prihvatljive, a istovremeno omogućavaju učinkovitu razgradnju, a ne samo prijenos onečišćivala u drugi medij. [53] Kao što je ranije spomenuto, pored uobičajenih postupaka za smanjenje emisija VOC-a (kao što su spaljivanje, kondenzacija, biološka razgradnja, adsorpcija, apsorpcija, membranska separacija, biofiltracija, itd) i novijih tehnologija (npr. plazma katalizator, fotokatalitička oksidacija, ozono-katalitička oksidacija i sl.) posebno se izdvaja katalitička oksidacija VOC-a. U praksi je jako poželjno da se ova reakcija provodi na što je moguće nižim temperaturama zbog sigurnosti, štednje energije, manjih troškova i zaštite okoliša. Zbog svega navedenog interes brojnih istraživača usmjeren je na razvoj učinkovitih katalizatora koji pokazuju veliku aktivnost pri niskim temperaturama. [2]

Poznato je da su katalizatori ključni čimbenik održivog razvoja kemijske procesne industrije. Katalizatori omogućavaju sintezu novih proizvoda na siguran način, uz malu potrošnju energije te, u nekim slučajevima, uz izbjegavanje nastajanja sporednih produkata i otpada. Katalizatori imaju važnu ulogu u tzv. integriranom pristupu zaštiti okoliša, koji, između ostalog, uključuje integraciju različitih procesnih operacija, kao što su kemijska reakcija, separacija, izmjena toplina i prijenos količine gibanja. Rezultat integracije procesa je smanjenje investicijskih troškova, što je često u kombinaciji sa značajnom oporabom energije i uštedom prostora. Između ostalog, ta povezanost može se ostvariti primjenom višenamjenskih reaktora (kao što je monolitni i membranski reaktori, katalitički filteri i sl.), reaktivnih destilacijskih kolona, itd. Monolitni katalizatori i/ili reaktori predstavnici su sustava u kojima nestaju uobičajene razlike između katalizatora i reaktora na mikro- i mezo-razini.[30] Danas se sve više istražuje mogućnost njihove primjene u višefaznim katalitičkim sustavima, što je rezultiralo s nekoliko procesa koji su trenutno u fazi razvoja. [42]

Svrha ovog rada bila je priprema metalnog monolitnog reaktora za katalitičku oksidaciju toluena. Dakle, kao primarni nosač korištena je metalna monolitna struktura. Metalna struktura izabrana je zbog njezinih specifičnih značajki, kao što su: mali pad tlaka, velika vanjska specifična površina, ravnomjerna raspodjela toka fluida unutar monolitne



matrice, dobar kontakt između onečišćivala i katalitički aktivne komponente, jednostavnost i mali troškovi proizvodnje i sl. [51]

Kao sekundarni nosač korišten je aluminijev oksid. Aluminijeva pločica s površinskim slojem aluminijevog oksida pripremljena je postupkom anodizacije primjenom oksalne kiseline, a pokazala se kao izvrstan materijal za pripremu metalnih monolita. Treba istaknuti da točka tališta aluminijskog oksida (660°C) ograničava njegovu primjenu na procese koji se provode pri srednjim do niskim temperaturama. U ovom istraživanju ovo ograničenje nije bilo problematično, jer se potpuna konverzija toluena postizala pri temperaturama nižim od 275°C. Za aluminijev oksid je karakteristično izuzetno dobro prijanjanje/adhezija na površinu i velika stabilnost, kao i otpornosti na nagle toplinske i mehaničke promjene nakon što je nanesen na odgovarajući metalni supstrat. Sloj aluminijskog oksida koji nastaje na metalnom aluminijskom substratu/monolitu posjeduje nerazgranate i pravilne pore s karakterističnim dimenzijama uvjetovanim debljinom sloja aluminijevog oksida, što ga čini jako prikladnim za katalitičke reakcije. S druge strane, sama priroda metalnog supstrata omogućila je uporabu ove vrste anodiziranog katalizatora s velikom toplinskom vodljivošću u egzotermnim reakcijama.

U ovom radu je kao katalitički aktivna komponenta korišten jedan od najviše izučavanih mješovitih oksida, tj. miješani metalni oksid mangana i bakra (Mn-Cu oksid). [19] Istraživanja pokazuju da se manganovi oksidi ubrajaju u jako učinkovite materijale na bazi prijelaznih-metalnih spojeva koji se primjenjuju kao katalizatori za katalitičko izgaranje. [28] Cilj ovog rada je bilo ispitati katalitičke značajke miješanog metalnog oksida mangana i bakra u praškastom i monolitnom obliku te analizirati rad reaktora i predložiti odgovarajuće modele za opis reaktora. U završnom dijelu ovog rada provedena je ocjena prihvatljivosti predloženih modela na temelju usporedbe rezultata dobivenih primjenom modela s eksperimentalnim rezultatima.

#### *Priprema i karakterizacija praškastog katalizatora*

U uvodnom dijelu istraživanja pripremljen je praškasti katalizator (miješani oksid mangana i bakra) metodom koprecipitacije, a nakon toga provedena je njegova karakterizacija i testiranje aktivnosti pri različitim uvjetima rada u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora. Kao što je ranije navedeno, kao metode karakterizacije katalizatora korištene su: adsorpcijsko-desorpcijska analiza, spektroskopska metoda energetske disperzije rentgenskih zraka (EDX), temperaturno programirana desorpcija CO<sub>2</sub> (TPD CO<sub>2</sub>), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) te pretražna elektronska

mikroskopija (SEM). Adsorpcijsko-desorpcijskom analizom određen je ukupni volumen pora ( $0,0973 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), prosječni promjer pora (16,46 nm) i specifična površina katalizatora ( $23,65 \text{ m}^2/\text{g}$ ) primjenom Brunauer-Emmet-Tellerovog modela (BET). Približno ista vrijednost specifične površine katalizatora ( $21,70 \text{ m}^2/\text{g}$ ) navodi se i u literaturi [28]. Kao što je poznato katalizatori sa porama čije su dimenzije između 2 nm i 50 nm ubrajaju se u mezoporozne materijale, pa je stoga zaključeno da je katalizator korišten u ovom radu također mezoporožan.

EDX analizom određen je kemijski sastav Mn-Cu miješanog oksidnog katalizatora (tablica 4.2.) te je nađeno da maseni udio mangana u katalizatoru iznosi 46,93%, bakra 31,43%, a kisika 21,64%. SEM analizom određena je morfologija katalizatora. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se katalizator sastoji od kuglastih nakupina veličine od oko 2  $\mu\text{m}$  (slika 4.1.). Temperaturno programirana desorpcija  $\text{CO}_2$  provedena je prema postupku opisanom u eksperimentalnom dijelu. Kod ove metode karakteristična je podjela centara na površini katalizatora na slabo bazične (320-500 K), srednje (500-750 K) i jako bazične centre (iznad 750 K). Nađeno je da u katalizatoru dominiraju jako bazični centri (tablica 4.3.). Rezultati TPD- $\text{CO}_2$  analize ukazuju na bimodalnu krivulju s temperaturnim maksimumima pri 958 i 1173 K, tj. na spomenutim temperaturama postignuta je najintenzivnija desorpcija  $\text{CO}_2$ . Kod ove analize potrebno je uzeti u obzir da pri višim temperaturama može doći do strukturnih promjena na katalizatoru te se zbog toga pikovi ne mogu isključivo pripisati desorpciji  $\text{CO}_2$ , nego i eventualnim strukturnim promjenama, otpuštanju kisika i sl. Zbog toga je poželjno rezultate TPD- $\text{CO}_2$  analize kombinirati s rezultatima termičke analize (TGA ili TG-DSC). S obzirom da je katalizator korišten pri temperaturama  $< 275^\circ\text{C}$ , ne postoji opasnost od eventualnih strukturnih promjena na katalizatoru koje bi mogle utjecati na njegove katalitičke značajke.

Na slici 4.4. prikazani su rezultati FTIR analize za miješani oksidni katalizator Mn-Cu prije i nakon provedene reakcije oksidacije toluena. Iz grafičkog prikaza vidljivo je da ne postoji nijedan novi pik nakon provedene reakcije koji bi ukazivao da se na katalizator adsorbirala neka veća količina organskih tvari, tj. ne dolazi do značajnih promjena u strukturi katalizatora.

### *Priprema metalnog monolitnog katalizatora*

U nastavku ispitivanja pripremljen je metalni monolitni reaktor s mješovitim oksidom Mn-Cu kao katalitičkim slojem prema postupku opisanom u eksperimentalnom dijelu rada. Kod nanošenja aktivne faze na metalni monolit metodom uranjanja (eng. *washcoating*) najvažnije je postići homogeni i dobro prijanjajući sloj katalizatora na monolitnim stjenkama. Dobro prijanjanje katalitičkog sloja je izuzetno važno, jer o tome zavisi stabilnost katalizatora u različitim uvjetima rada.

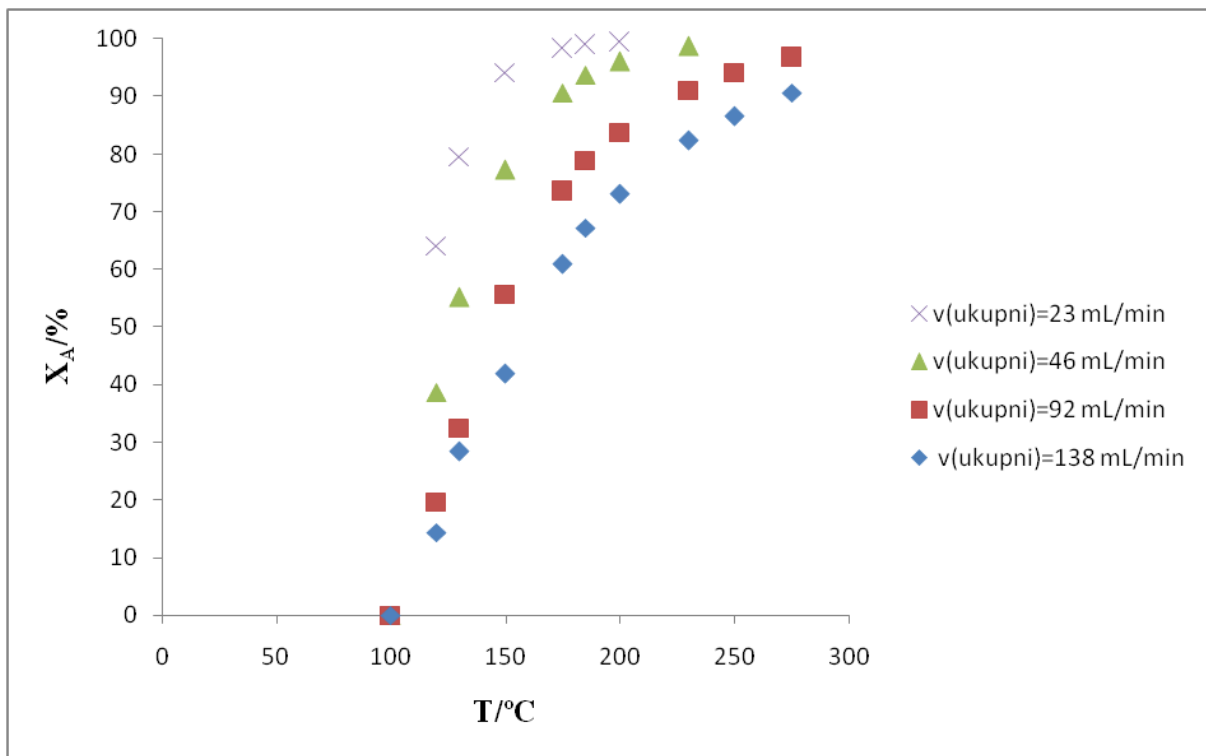
### *Testiranje aktivnosti pripremljenih katalizatora pri različitim uvjetima rada*

Aktivnost praškastog i monolitnog Mn-Cu katalizatora i kinetika reakcije ispitani su pri različitim radnim uvjetima. Ispitivanja su provedena uz konstantnu masu praškastog (0,05 g) i monolitnog (0,0024 g) katalizatora te uz konstantnu početnu koncentraciju toluena na ulazu u reaktor (242 ppm toluena u dušiku). Oksidacija toluena provedena je pri različitim prostornim vremenima mijenjanjem ukupnog protoka smjese dušika i toluena (20-120 mL/min), te sintetskog zraka korištenog kao oksidansa (3-18 mL/min) kroz cijevni reaktor s nepokretnim slojem katalizatora, odnosno u monolitnom reaktoru. Katalitička oksidacija toluena provedena je u cijevnom reaktoru u rasponu temperatura od 100-275°C, a u monolitnom reaktoru u rasponom temperatura od 100-215°C. Sva mjerenja su provedena u stacionarnom stanju, a preliminarnim ispitivanjima je utvrđeno da se stacionarno stanje uspostavlja 15 minuta od početka reakcije. Preliminarnim ispitivanjima utvrđena je i ponovljivost rezultata, kao preduvjet za uspješno provođenje kinetičke analize te je nađeno da katalizator pokazuje veliku i stabilnu aktivnost tijekom istraživanja, tj. da tijekom rada ne dolazi do pada aktivnosti katalizatora.

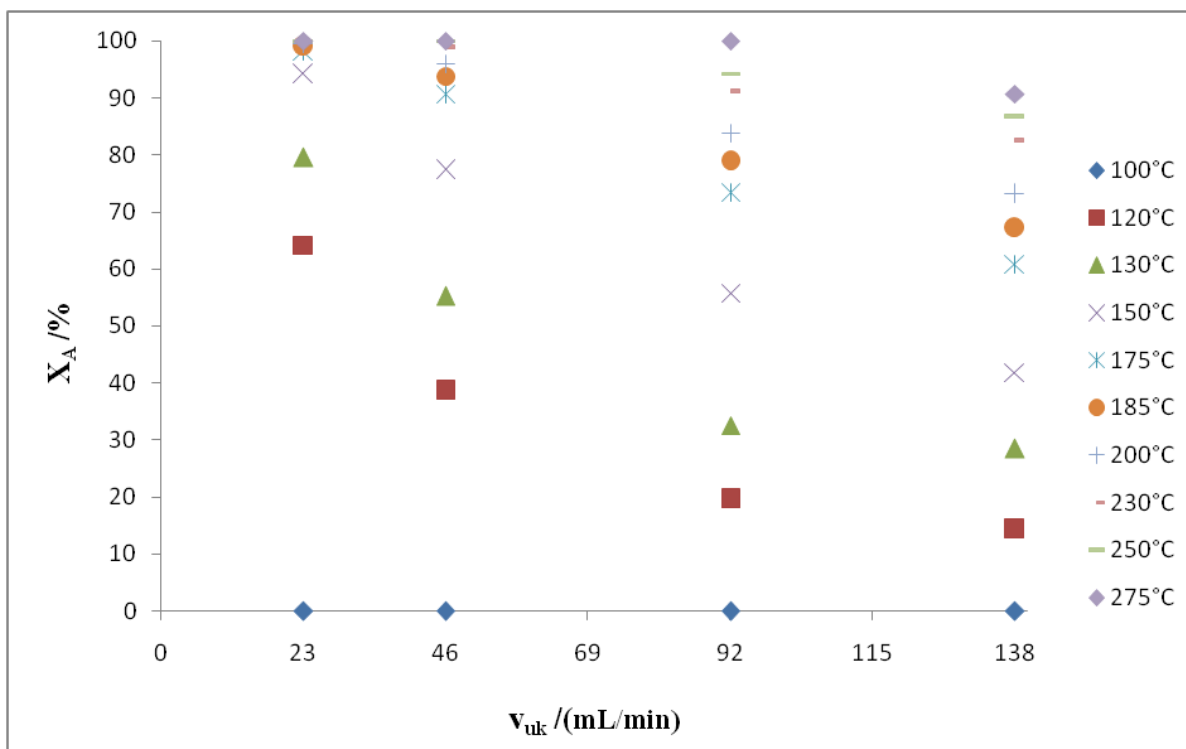
#### a) Reaktor s nepokretnim slojem katalizatora

Utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora uz konstantnu početnu koncentraciju toluena i stalan omjer volumnih protoka reaktanata i oksidansa ( $v(\text{toluen/dušik}):v(\text{zrak})=20:3$ ) grafički je prikazan na slikama 5.1.-5.3. Vidljivo je da s porastom temperature pri svim protocima reakcijske smjese raste konverzija toluena i postiže maksimalnu vrijednost zavisno od uvjeta rada, tj. zavisno o prostornim vremenima. Pri radu s manjim ukupnim protocima reakcijske

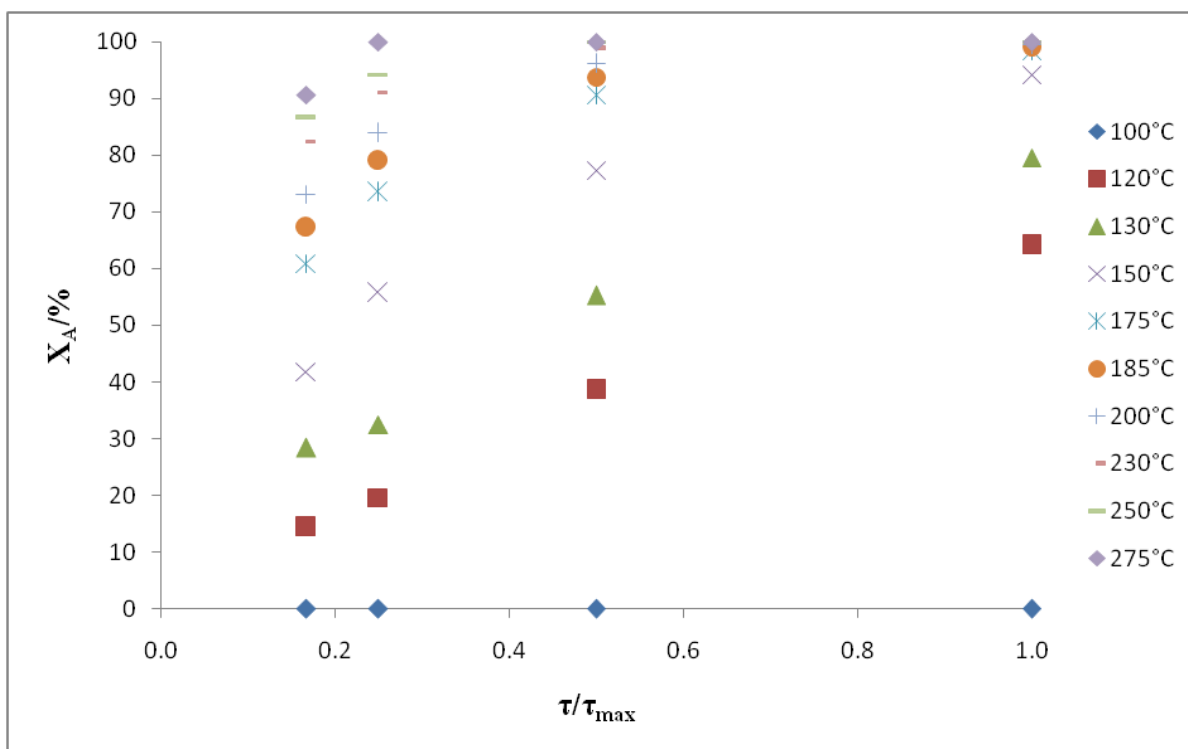
smjese (većim prostornim vremenima) maksimalna konverzija od 100% postiže se pri nižim temperaturama, a sa smanjenjem prostornog vremena temperatura pri kojoj se postiže potpuna konverzija pomiče se prema višim temperaturama. Krivulja koja pokazuje ovisnost konverzije o temperaturi poprimala je karakterističan S-oblik pri svim vrijednostima volumnih protoka. 50%-tna konverzija,  $X_{A,50}$  kao karakteristična vrijednost postiže se otprilike pri temperaturi od 150°C. U skladu s očekivanjima, maksimalna konverzija pri nižim temperaturama postiže se kod manjeg ukupnog protoka reakcijske smjese.



**Slika 5.1.** Utjecaj temperature na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora pri različitim vremenima zadržavanja reakcijske smjese uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (korišteni podaci iz tablice 4.4.)



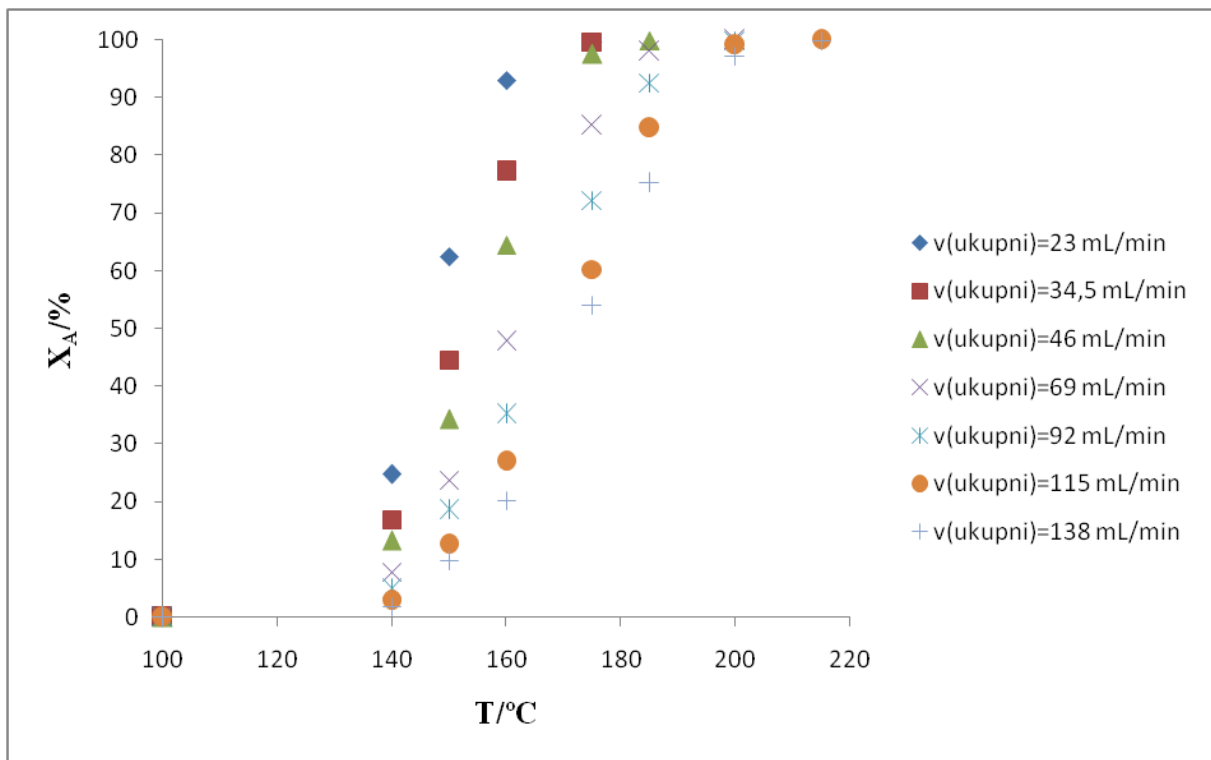
**Slika 5.2.** Utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (korišteni podaci iz tablice 4.4.)



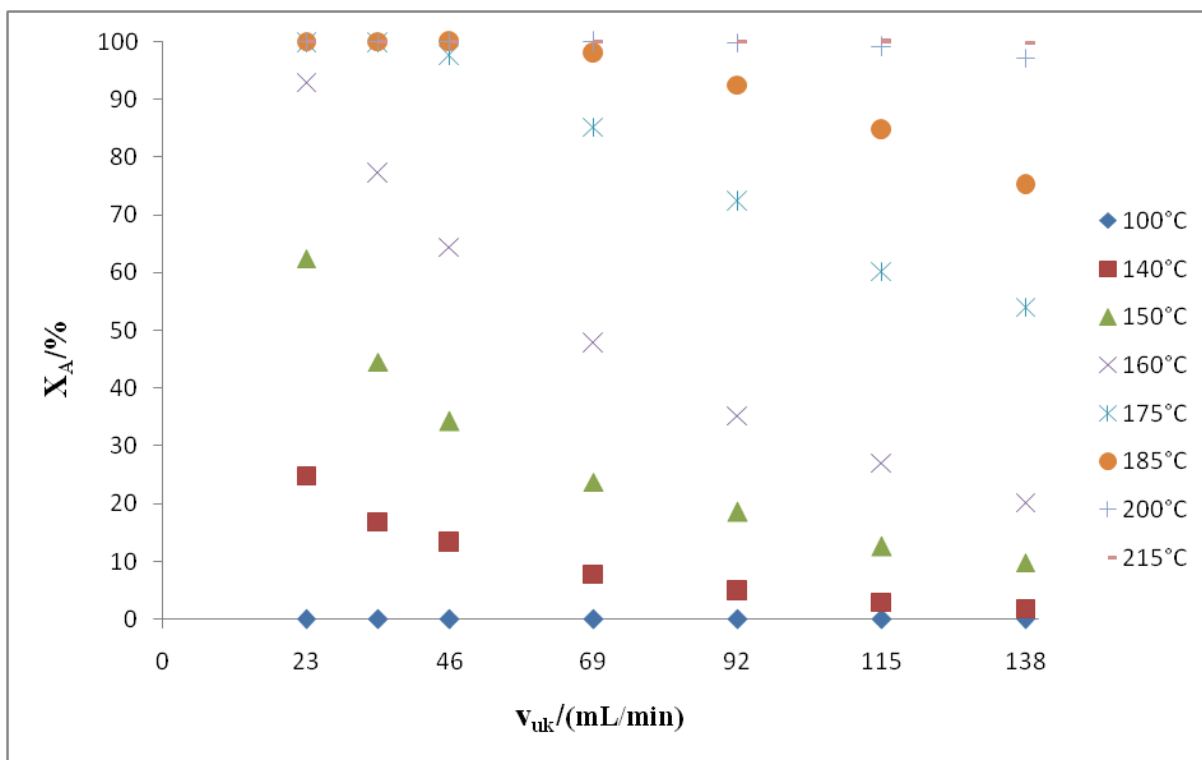
**Slika 5.3.** Utjecaj temperature i normaliziranog prostornog vremena na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (korišteni podaci iz tablice 4.4.)

## b) Monolitni reaktor

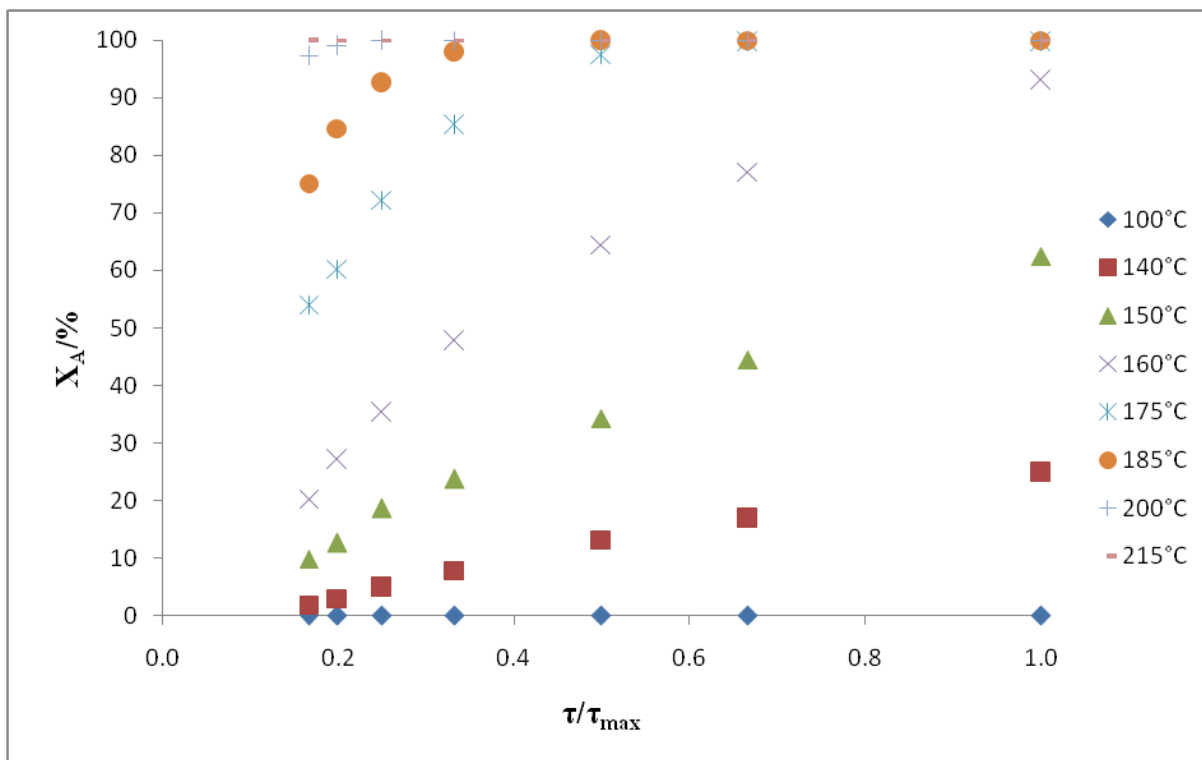
Utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena u monolitnom reaktoru uz konstantnu početnu koncentraciju toluena i stalan omjer volumnih protoka reaktanata i oksidansa ( $v(\text{toluen/dušik}):v(\text{zrak})=20:3$ ) grafički je prikazan na slikama 5.4.-5.6. Dobiveni su slični trendovi krivulja kao i pri radu s praškastim katalizatorom. Vidljivo je da se s porastom temperature i smanjenjem ukupnog volumena reakcijske smjese, odnosno s povećanjem prostornog vremena povećava konverzija. Kod ukupnog protoka reakcijske smjese od 138 mL/min 100%-tna konverzija postiže se već pri 215°C, a kod manjih protoka na još nižim temperaturama.



**Slika 5.4.** Utjecaj temperature na konverziju toluena u monolitnom reaktoru pri različitim vremenima zadržavanja reakcijske smjese uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (korišteni podaci iz tablice 4.5.)

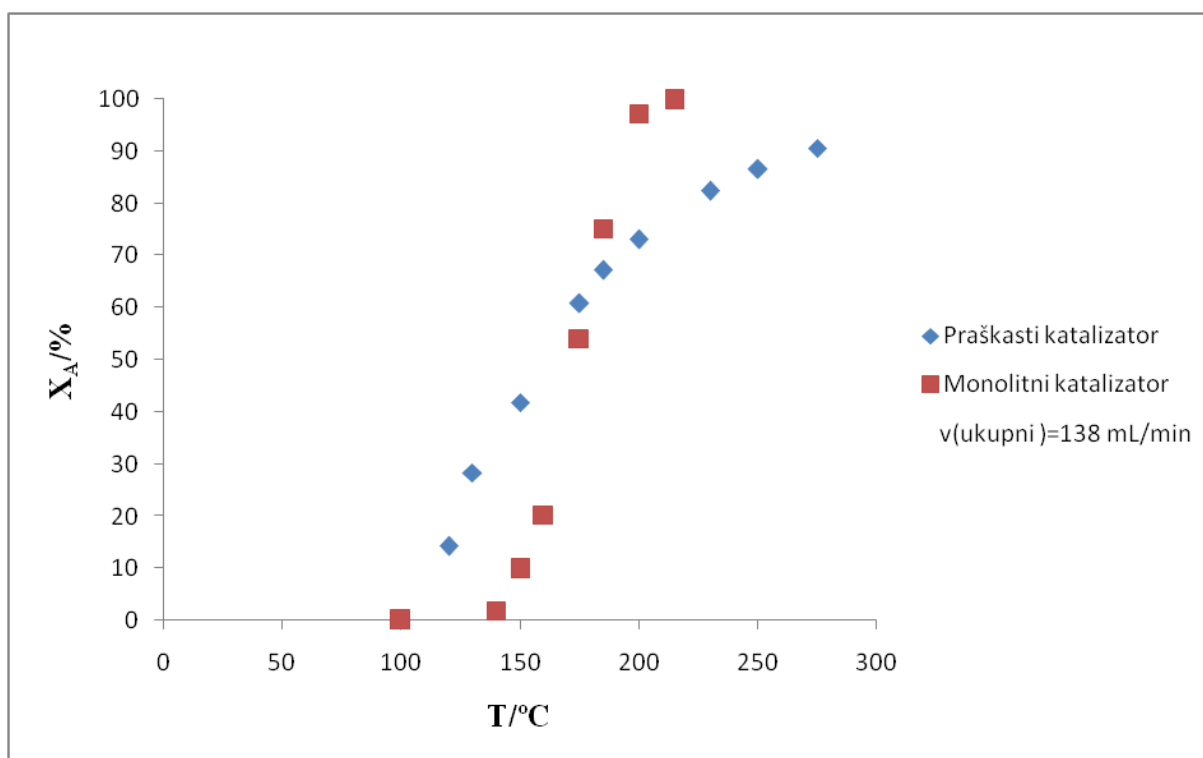


**Slika 5.5.** Utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena u monolitnom reaktoru uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (korišteni podaci iz tablice 4.5.)



**Slika 5.6.** Utjecaj temperature i normaliziranog prostornog vremena na konverziju toluena u monolitnom reaktoru uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (korišteni podaci iz tablice 4.5.)

Na slici 5.7. prikazana je usporedba rezultata dobivenih u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora i monolitnom reaktoru za reakciju oksidacije toluena provedenu pri različitim temperaturama uz konstantnu početnu koncentraciju toluena i  $v_{uk}=138$  mL/min. Iz grafičkog prikaza vidljivo je da se u monolitnom reaktoru pri temperaturama manjim od 175°C postižu nešto niže konverzije nego u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora, dok se pri temperaturama >175°C veća konverzija pri istoj temperaturi postiže u monolitnom reaktoru i brže se postiže 100 %-tna konverzija.



**Slika 5.7.** Usporedba rezultata dobivenih u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora i monolitnom reaktoru pri različitim temperaturama uz konstantnu početnu koncentraciju toluena i  $v_{uk}=138$  mL/min (korišteni su podaci iz tablica 4.4. i 4.5.).



## 5.1. Razvoj matematičkog modela

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

### 5.1.1. Matematičko modeliranje reaktora s nepokretnim slojem katalizatora

Kako je već navedeno u prvom dijelu istraživanja naglasak je bio na provedbi katalitičke oksidacije toluena primjenom praškastog mješovitog oksida mangana i bakra u reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora. Čestice primijenjenog katalizatora su bile relativno malog promjera, ukupna masa katalizatora je također bila malena, pa proizlazi i da je katalitički sloj bio male debljine. Uz takve uvjete rada (velika brzina strujanja reakcijske smjese kroz katalitički sloj, mali promjer čestica katalizatora) mogu se uzeti u obzir sljedeće pretpostavke pri izvođenju modela: idealno strujanje, nepostojanje otpora međufaznom prijenosu tvari i reakcija oksidacije koja se može formalno aproksimirati reakcijom prvog reda.

#### 5.1.1.1. Jednodimenzijски pseudohomogeni model cijevnog reaktora

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

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

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

### 5.1.1.2. Model s unutarfaznom difuzijom

Na temelju ranije provedenih eksperimenata zaključeno je da reakcija uz praškasti katalizator može biti usporena značajnom unutarfaznom difuzijom, čak i uz primjenu relativno malih dimenzija katalizatora. Za provjeru ove tvrdnje može se primijeniti odgovarajući model reaktora uz pretpostavku postojanja značajnog otpora prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom, ali bez značajnog utjecaja otpora međufaznom prijenosu tvari. Takav zaključak može biti opravdan činjenicom da su brzine strujanja kroz sloj čestica vrlo velike. U tom slučaju odgovarajući model dan je sljedećim izrazom:

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

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

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

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

$$\text{za } r = R, \quad c_A(\tau) = c_{As}(\tau, R) \quad (5.4)$$

$$\text{za } r = 0, \quad \frac{dc_{As}}{dr} = 0 \quad (5.5)$$

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

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

$$\text{Početni uvjet:} \quad \tau = 0, \quad c_A(0) = c_{A0} \quad (5.7)$$

Rubni uvjeti su isti kao ranije:

$$r = R, \quad c_A(\tau) = c_{As}(\tau, R) \quad (5.8)$$

$$r = 0, \quad \frac{dc_{As}}{dr} = 0 \quad (5.9)$$

### 5.1.2. Modeliranje metalnog monolitnog reaktora

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

#### *Model s međufaznom difuzijom*

Razvijen je jednodimenzijski (1-D) heterogeni model i izvedeno je odgovarajuće rješenje algoritma za rješavanje jednadžbi modela te procjenu parametara modela. U razvoju modela monolitnog reaktora uzeto je u obzir nekoliko pretpostavki: stacionarno stanje, izotermni uvjeti, zanemariv pad tlaka po dužini monolita i idealno strujanje fluidne faze. Deaktivacija katalizatora nije uzeta u obzir (jer nije uočena), kao ni unutarfazna difuzija. Unutarfazna difuzija je zanemarena zbog vrlo tankog sloja Mn-Cu miješanog oksidnog katalizatora nanesenog na površinu metalnog monolitnog nosača. Razlika između koncentracije toluena u fluidnoj fazi i na površini katalizatora ugrađena je u 1-D heterogeni model, u kojem su odvojene molarne jednadžbe bilance pisane odvojeno za fluidnu i čvrstu fazu. Na temelju navedenih pretpostavki matematički model predstavljen je sljedećim bilancama tvari:

a) bilanca tvari za toluen u plinovitoj fazi:

$$-u \frac{dc_A}{dz} = k_g a_V (c_A - c_A^s) \quad (5.10)$$

b) bilanca tvari za krutu fazu (površina katalizatora)

$$r_s \rho_b = k_g a_V (c_A^s - c_A) \quad (5.11)$$

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

$$z = 0, \quad c_A = c_{A0}, \quad c_A^s = c_{A0} \quad (5.12)$$

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

$$k_g = \frac{Sh D_f}{d} \quad (5.13)$$

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

### 5.1.3. Kinetički model

Katalitičko izgaranje toluena promatra se analizirajući koncentracije toluena na ulazu i izlazu iz reaktora. Jednostavan kinetički model prvog reda koji se koristi za opisivanje brzine reakcije dan je sljedećim izrazom:

$$r_s \rho_b = f(c_A^s) = kc_A^s \quad (5.14)$$

Navedeni kinetički model uvršten je u prethodno opisane modele reaktora.

## 5.2. Valjanost modela i numeričko rješenje

### 5.2.1. Pseudohomogeni model i model s međufaznom difuzijom

Predloženi modeli su provjereni usporedbom eksperimentalnih podataka s teorijskim predviđanjima dobivenih primjenom predloženih modela. Numeričko rješenje se temelji na sljedećem postupku. Izračun započinje prevođenjem jednadžbi (5.1), (5.10), (5.11), (5.12) i (5.14) u bezdimenzijski oblik uvođenjem novih varijabli:

$$\begin{aligned} y_A &= c_A / c_{A0} \\ \tau &= \tau^* / \tau_{\max}^* \end{aligned} \quad (5.15)$$

Dobiveni su sljedeći izrazi:

a) za reaktor s nepokretnim slojem katalizatora:

$$-\frac{dy_A}{d\tau} = \tau_{\max}^* \rho_b k y_A \quad (5.16)$$

b) za monolitni reaktor

- bilanca tvari za toluen u fluidnoj fazi

$$-\frac{dy_A}{d\tau} = k_g a_V \tau_{\max}^* (y_A - y_A^s) \quad (5.17)$$

- bilanca tvari za toluen na površini katalizatora:

$$r_s \rho_b = k_g a_V (y_A - y_A^s) \quad (5.18)$$

Rubni uvjeti na ulazu u reaktor:

$$\tau = 0, y_{A0} = 1, y_A^s = 1 \quad (5.19)$$

Odgovarajući kinetički model:

$$r_s \rho_b = k y_A^s \quad (5.20)$$

Jedini procijenjeni parametar u oba modela je konstanta brzine reakcije,  $k$ . Procjena parametara provedena je primjenom modificirane diferencijalne metode analize rezultata te Nelder-Meadove metode nelinearnog optimiranja na temelju srednjeg kvadratnog korijena odstupanja između eksperimentalno izmjerenih koncentracija toluena i vrijednosti predviđenih modelom.

U svakom optimizacijsko-interacijskom ciklusu jednadžbe (5.17), (5.18) i (5.20) rješavaju se istovremeno primjenom trenutne vrijednosti konstante brzine reakcije,  $k$  za dobivanje teorijskih vrijednosti molarnog udjela toluena koji se uspoređuje s vrijednostima dobivenim eksperimentalno. Jednadžba (5.17) riješena je primjenom Runge-Kutta IV metode, a nepoznati molarni udio toluena na površini katalizatora,  $y_A^s$  izračunat je za svaku iteraciju Runge-Kutta pomoću analitičkog rješenja jednadžbe (5.18):

$$y_{A(i)}^s = \frac{k_g a_V y_{A(i-1)}}{k + k_g a_V} \quad (5.21)$$

U svakoj iteraciji izračunata je nova vrijednost  $k_g$ , s obzirom da se ona mijenja s prostornim vremenom u reaktoru (tj. s promjenom brzine protoka reakcijske smjese). Ove vrijednosti su interpolirane iz kalibracijske krivulje ( $k_g$  je izračunat za svaki eksperimentalni protok), jednadžba (5.22):

$$k_g = 8,2609(\tau + \Delta\tau)^{-0,559} \quad (5.22)$$

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

### 5.2.2. Model s unutarfaznom difuzijom

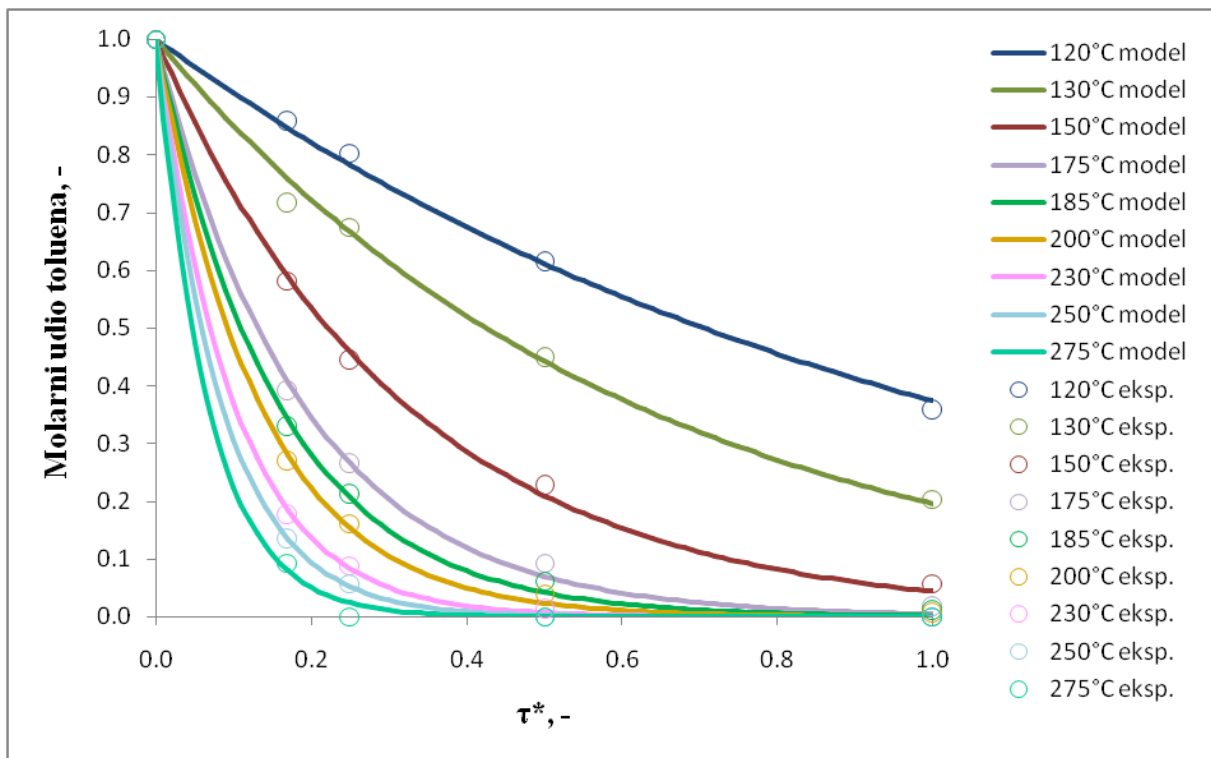
Jednadžba (5.3) rješava se numerički primjenom metode pogađanja (eng. *Shooting method*) te se dobiva profil brzina po polumjeru. Zatim se računa integral na desnoj strani jednadžbe (5.2), a nakon toga i sama jednadžba (5.2) numerički ili analitički. Na taj način dobiva se profil koncentracija u fluidu po vremenu zadržavanja, odnosno po dužini reaktora. Kod primjene jednostavnijeg pristupa bilančna jednadžba može se riješiti numerički metodom linija uz navedene početne i rubne uvjete. U svakoj se iteraciji po vremenu zadržavanja računaju brzine i koncentracije po polumjeru čestice, a također i koncentracija na površini čestice. Ujedno to je i nova vrijednost koncentracije u fluidu s kojom se ulazi u sljedeću iteraciju, što je posljedica rubnog uvjeta, jednadžbe (5.8).

Na slikama 5.8. i 5.9. prikazana je usporedba eksperimentalnih vrijednosti, dobivenih u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem praškastog katalizatora, s vrijednostima dobivenim prema pseudohomogenom modelu i modelu s unutarfaznom difuzijom pri različitim temperaturama (120-275°C), a na slici 5.10 prikazana je usporedba eksperimentalnih vrijednosti, dobivenih u monolitnom reaktoru, s vrijednostima dobivenim prema modelu s međufaznom difuzijom pri različitim temperaturama (140-200°C). U tablicama 5.1.-5.3. navedeni su procijenjeni kinetički parametri te vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja koji se koristi kao uobičajeni kriterij slaganja eksperimentalnih podataka s vrijednostima dobivenim prema modelu, a definiran je izrazom:

$$SD = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_1^N (y_e - y_t)^2} \quad (5.23)$$

gdje su  $y_e$  i  $y_t$  eksperimentalne i teorijski izračunate vrijednosti određene zavisne varijable  $y$ , a  $N$  je broj eksperimentalnih točaka. Iz tablica je vidljivo da konstanta brzine reakcije  $k$  raste s porastom temperature, što je u skladu sa očekivanjima, tj. ukazuje na uobičajenu ovisnost brzine reakcije o temperaturi. Također su uočene razlike u konstantama brzine reakcije za praškasti i monolitni katalizator, što se može pripisati manjoj promjeni strukture što može utjecati na aktivnost katalizatora. Na slikama 5.8.-5.10. može se vidjeti da molarni udio toluena na izlazu iz reaktora opada s povećanjem bezdimenzijskog/normaliziranog vremena zadržavanja. Najveći pad molarnog udjela (ili najveća aktivnost) javlja se kod najveće

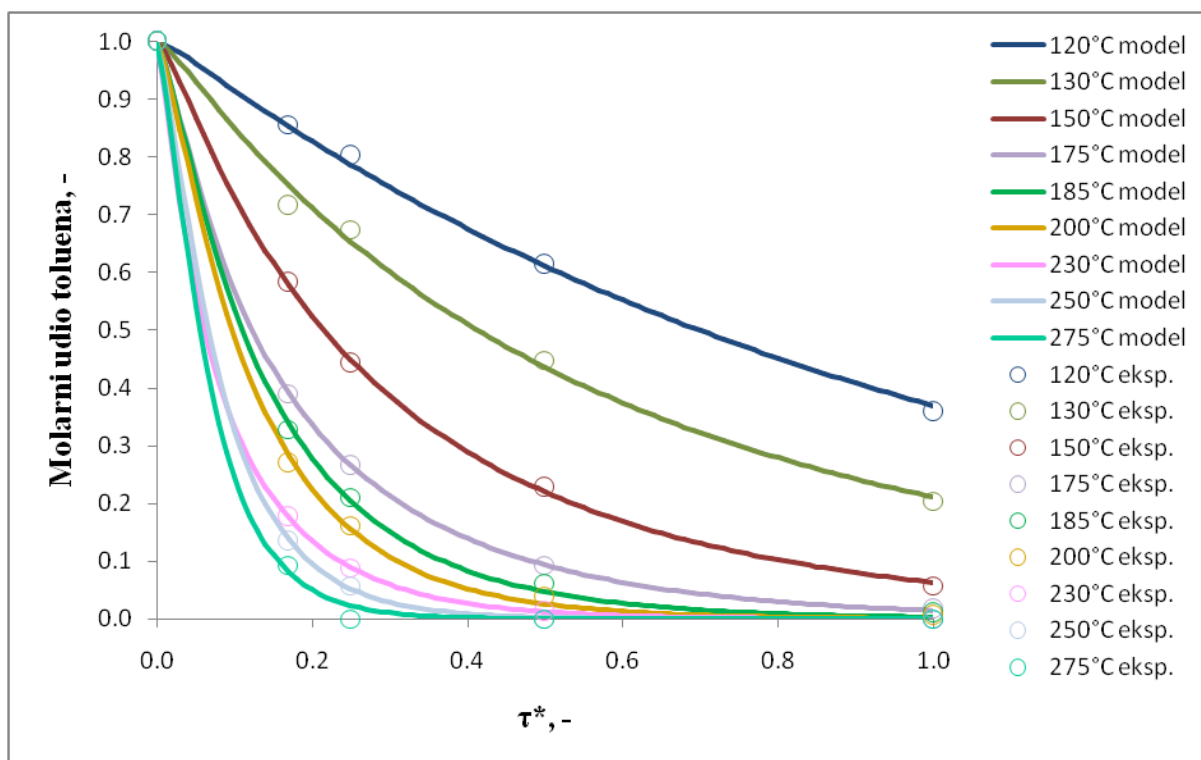
temperature, odnosno najmanji kod najniže temperature. Na temelju rezultata prikazanih na slikama i vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja navedenih u tablicama može se zaključiti da je postignuto vrlo dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenim modelima, što ukazuje na prihvatljivost predloženih modela za opisivanje promatranog sustava.



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

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

Temperatura, °C	$k, \text{min}^{-1}$	$SD \cdot 10^3$
120	567,20	5,35
130	939,56	8,32
150	1800,84	6,49
175	3059,13	5,92
185	3649,16	4,57
200	4321,64	4,44
230	5727,33	1,73
250	6807,81	1,73
275	8597,01	5,27
		$\overline{SD} = 4,87 \cdot 10^{-3}$

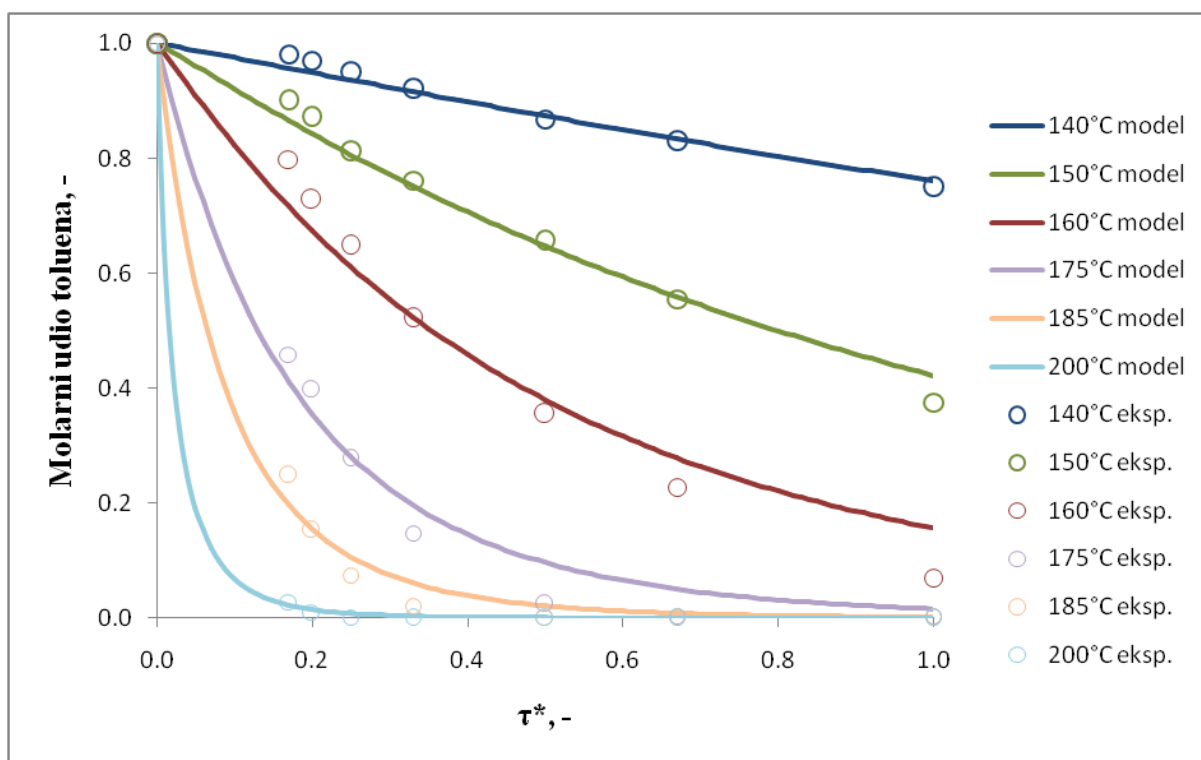


**Slika 5.9.** Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke), dobivenih u cijevnom reaktoru sa nepokretnim slojem praškastog katalizatora, s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu s unutarfaznom difuzijom (linije) za različite temperature



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

Temperatura, °C	$k, \text{min}^{-1}$	$SD \cdot 10^3$
120	0,89	4,06
130	0,88	8,58
150	1,74	2,21
175	2,91	0,65
185	4,33	4,04
200	5,46	4,33
230	7,20	0,09
250	9,51	1,43
275	12,73	5,25
		$\overline{SD} = 3,41 \cdot 10^{-3}$

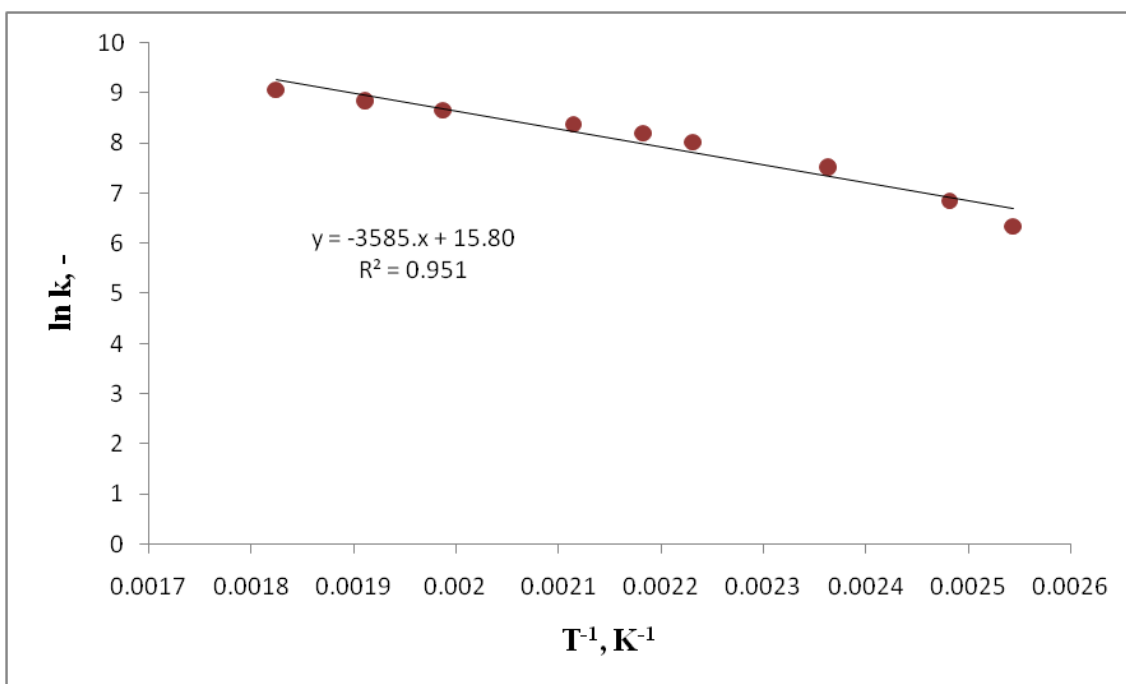


**Slika 5.10.** Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke), dobivenih u monolitnom reaktoru, s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu s međufaznom difuzijom (linije) za različite temperature

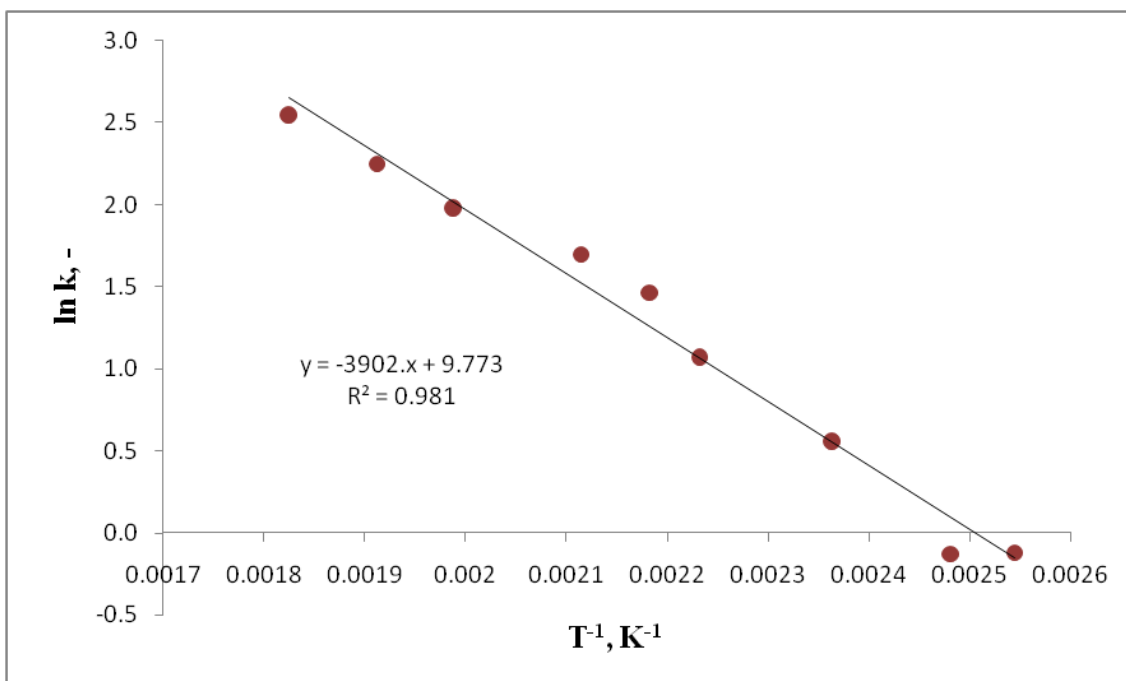
**Tablica 5.3.** Procijenjeni parametri modela ( $k$ ) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja ( $SD$ ) za model s međufaznom difuzijom

Temperatura, °C	$k, \text{min}^{-1}$	$SD \cdot 10^3$
140	5,44	4,50
150	18,41	7,83
160	44,83	18,49
175	140,53	14,66
185	331,65	10,02
200	2784,38	1,58
		$\overline{SD} = 9,51 \cdot 10^{-3}$

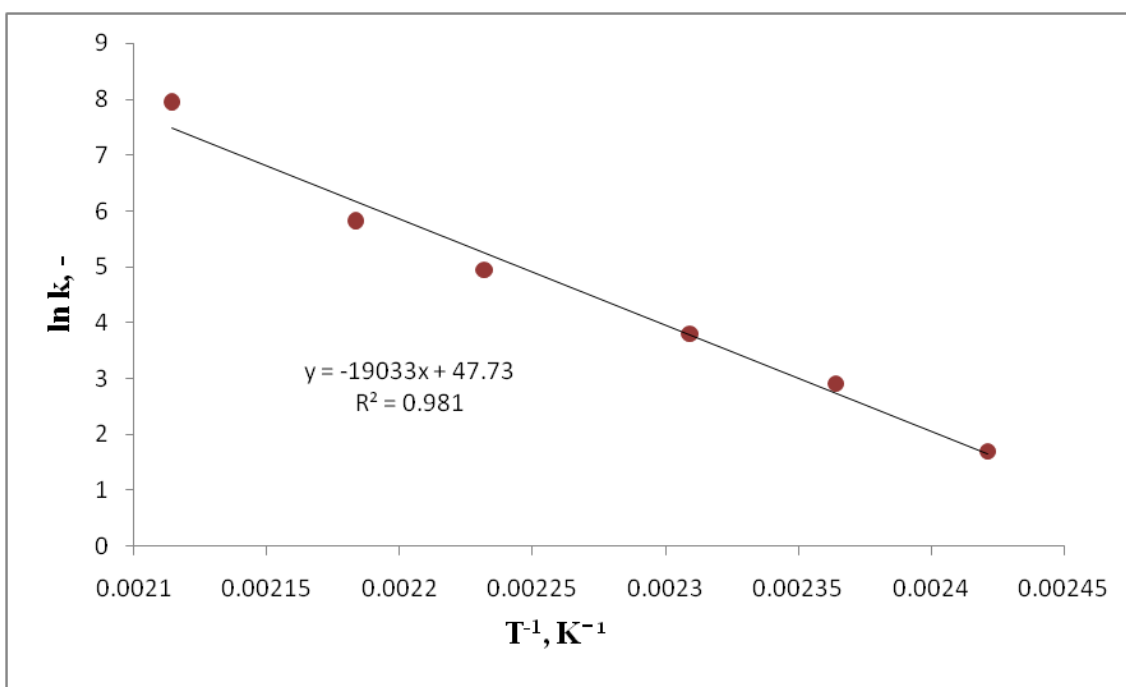
Energije aktivacije i Arrheniusove značajke određene su iz grafičkog prikaza ovisnosti  $\ln k$  o  $1/T$ , tj. iz grafičkog testa Arrheniusovog izraza, kao što je prikazano na slikama 5.11.-5.13., a dobivene vrijednosti su date u tablici 5.4. Različite vrijednosti energije aktivacije za praškasti i monolitni katalizator mogu biti posljedica različite strukture katalizatora, kao i utjecaja unutarfazne difuzije na ukupnu brzinu reakcije.



**Slika 5.11.** Grafički test Arrheniusovog izraza za pseudohomogeni model



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



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

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

Pseudohomogeni model		Model s unutarfaznom difuzijom		Model s međufaznom difuzijom	
$E_A$ , kJ mol <sup>-1</sup>	$A_r$ , min <sup>-1</sup>	$E_A$ , kJ mol <sup>-1</sup>	$A_r$ , min <sup>-1</sup>	$E_A$ , kJ mol <sup>-1</sup>	$A_r$ , min <sup>-1</sup>
29,805	7275331,956	32,441	17553,348	158,24	$5,356 \cdot 10^{20}$

## 6. ZAKLJUČAK

U ovom radu prikazani su rezultati izučavanja katalitičke oksidacije toluena. Reakcija je provedena u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora te u monolitnom reaktoru. U oba slučaja kao katalizator je korišten miješani oksid mangana i bakra. Istraživanja su provedena pri različitim temperaturama i vremenima zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru te uz konstantnu masu katalizatora i početnu koncentraciju toluena. Cilj ovog rada bio je razvoj metalnog monolitnog katalizatora za katalitičku oksidaciju toluena, a posebna pozornost je usmjerena na analizu rada i modeliranje metalnog monolitnog reaktora te cijevnog reaktora s nepokretnim slojem katalizatora.

Na temelju provedenih eksperimenata i dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Metoda koprecipitacije, koja je korištena za sintezu praškastog Mn-Cu miješanog oksida, te metoda uranjanja aluminijevog metalnog nosača prethodno anodiziranog u oksalnoj kiselini, pokazale su se kao primjerene metode za dobivanje katalizatora s odličnom katalitičkom učinkovitošću u reakciji oksidacije toluena.
- Utvrđeno je da se s porastom temperature i smanjenjem ukupnog volumena reakcijske smjese, odnosno povećanjem prostornog vremena povećava konverzija.
- Potpuna konverzija toluena uz praškasti katalizator postignuta je pri temperaturama manjim od 275°C, a uz monolitni katalizator pri temperaturama manjim od 215°C, ovisno o vremenu zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru.
- Modeliranje je provedeno u cilju analize rada reaktora i utvrđivanja ključnih parametara koji utječu na njihovu učinkovitost. U cilju boljeg razumijevanja složene interakcije između kemijske reakcije i procesa prijenosa tvari, eksperimentalni podaci su analizirani i opisani s tri različita matematička modela. Općenito je dobiveno dobro slaganje eksperimentalnih rezultatima s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenim matematičkim modelima, tj. pseudohomogenom modelu, modelu s unutarfaznom difuzijom i modelu s međufaznom difuzijom. Stoga se može zaključiti da se predloženi modeli mogu uspješno primijeniti za opisivanje rada eksperimentalnih reaktora pri uklanjanju toluena iz ispušnih ili otpadnih plinova, zavisno od osnovne izvedbe katalizatora.

## 7. SIMBOLI I KRATICE

### Popis simbola:

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

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

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

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

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

$d$  – srednji promjer pore, m

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

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

$k$  – konstanta brzine reakcije, dimenzija ovisi o stehiometriji reakcije

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

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

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

$r$  – radijalna koordinata, m

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

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

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

$R$  – polumjer reaktora ili čestice, m

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

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

$Sh$  – Sherwoodov broj

$T$  – temperatura, °C

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

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

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

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

$V_r$  – volumen reaktora,  $m^3$

$w$  – maseni udio, ppm

$X_A$  – konverzija, %

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

$y_A$  – koncentracija tvari A, bezdimenzijska veličina

$y_A^s$  – molarni udio toluena na površini katalizatora

$z$  – aksijalna koordinata, m

$\theta_A, \theta_B$  – udio površine katalizatora zauzet adsorbiranom tvari A, B

$\rho$  – gustoća,  $\text{kg m}^{-3}$

$\rho_b$  – nasipna gustoća katalizatora,  $\text{kg m}^{-3}$

$\tau$  – prostorno vrijeme,  $V/v_0$ , s

$\tau^*$  – prostorno vrijeme, bezdimenzijska veličina

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

### ***Popis kratica:***

BET – Brunauer-Emmet-Tellerov model

BTX – Benzen, toluen i ksilen

Cl-VOC – Klorirani hlapljivi organski spojevi (eng. *Chlorinated volatile organic compounds*)

EDTA – Etilendiamintetraoctena kiselina

EDX – Energetska disperzija rentgenskih zraka

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

FID – Plameno ionizacijski detektor

FTIR – Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala

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

HAP – Opasni zagađivači zraka (eng. *Hazardous air pollutant*)

HC – Ugljikovodici (eng. *Hydrocarbons*)

LEL – Donja granica eksplozivnosti (eng. *Lower explosive limit*)

MFC – Uređaj za mjerenje masenog protoka

POCP – Potencijal fotokemijskog stvaranja ozona (eng. *Photochemical Ozone Creativity Potential*)

SEM – Pretražna elektronska mikroskopija

TC – Sustav za mjerenje i vođenje temperature

TGA – Termogravimetrijska analiza

TOC – Ukupna suma organskih spojeva (eng. *Total organic compounds*)

TPD – Temperaturno programirana desorpcija

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

YSC – Itrij-stabiliziranim sa cirkonijem, (eng. *Yttrium-stabilized zirconia*)



## 8. LITERATURA

- [1] Łojewska, J., Kołodziej, A., Dynarowicz-Łątka, P., Wesełucha-Birczyńska, A., Engineering and chemical aspects of the preparation of microstructured cobalt catalyst for VOC combustion, *Catal. Today*, **101** (2005) 81-91.
- [2] Huang, H., Xu, Y., Feng, Q., Leung, D. Y. C., Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review, *Catal. Sci. Technol.*, **5** (2015) 2649–2669.
- [3] Scirè, S., Liotta, L. F., Supported gold catalysts for the total oxidation of volatile organic compounds, *Appl. Catal. B: Environ.*, **125** (2012) 222-246.
- [4] Zhou, J., Wu, D., Jiang, W., Li, Y., Catalytic Combustion of Toluene over a Copper-Manganese-Silver Mixed-Oxide Catalyst Supported on a Washcoated Ceramic Monolith, *Chem. Eng. Technol.*, **32** (2009) 1520–1526.
- [5] Avila, P., Montes, M., Miro, E. E., Monolithic reactors for environmental applications, A review on preparation technologies, *Chem. Eng. Journ.*, **109** (2005) 11-36.
- [6] [https://en.wikipedia.org/wiki/Volatile\\_organic\\_compound](https://en.wikipedia.org/wiki/Volatile_organic_compound) (19.03.2016.)
- [7] Berenjian, A., Chan, N., Malmiri, H.J., Volatile organic compounds removal methods: a review, *Am. Journ. of Biochem. and Biotech.*, **8** (2012) 220-229.
- [8] <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds> (19.03.2016.)
- [9] Ghoshal, A. K., Manjare, S. D., Selection of appropriate adsorption technique for recovery of VOCs: an analysis, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **15** (2002) 413–421.
- [10] Khan, F. I., Ghoshal, A. K., Removal of volatile organic compounds from polluted air, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **13** (2000) 527-545.
- [11] Rusu, A. O., Dumitriu, E., Destruction of volatile organic compounds by catalytic oxidation, *Environ. Eng. and Manag. Journ.*, **2** (2003) 273-302.
- [12] <https://www.shodor.org/os411/index.html> (14.03.2016)
- [13] Agencija za zaštitu okoliša, Godišnji izvještaj o praćenju emisija hlapivih organskih spojeva u zrak u 2012. godini u Republici Hrvatskoj, Zagreb, 2013., str. 5-6.
- [14] Tomašić, V., Jović, F., Emisija hlapljivih organskih spojeva (VOC) u okoliš. I dio: Izvori i posljedice emisija, *Tehnoeko*, **2** (2008) 56-58.
- [15] 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
- [16] Moretti, E. C., Reduce VOC and HAP Emissions, *Chem. Eng. Prog.*, **98** (2002) 30-40.

- [17] Everaert, K., Baeyens, J., Catalytic combustion of volatile organic compounds, *Journ. of Hazardous Materials*, **B109** (2004) 113-139.
- [18] Geus, J., W., Giezen J. C., Monoliths in catalytic oxidation, *Catal. Today*, **47** (1999) 169-180.
- [19] Costa Oliveira Santos, V., P., Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds, PhD, Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal (2010).
- [20] Vu, V. H., Belkouch J., Ould-Dris, A., Taouk, B. Removal of hazardous chlorinated VOCs over Mn–Cu mixed oxide based catalyst, *Journ. of Hazardous Materials*, **169** (2009) 758–765.
- [21] Ferrandon, M., Mixed metal oxides-noble metal catalysts for total oxidation of volatile organic compounds and carbon monoxide, PhD, Royal Institute of Technology, Stockholm (2001).
- [22] Ihm, S., Design of environmental catalysts for VOC removal, *Environ. Eng. Res.*, **5** (2000) 213-222.
- [23] Li, W. B., Wang, J. X., Gong, H., Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts, *Catal. Today*, **148** (2009) 81–87.
- [24] Duprez, D., Cavani, F., *Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis. From Laboratory to Industry*, Imperial College Press, London, 2014., str. 66.
- [25] Wang, C., Lin, S., Chen, C., Weng, H., Performance of the supported copper oxide catalysts for the catalytic incineration of aromatic hydrocarbons, *Chemosphere*, **64** (2006) 503–509.
- [26] Agüero, F. N., Barbero, B. P., Almeida, L. C., Montes, M., Cadús, L. E., MnO<sub>x</sub> supported on metallic monoliths for the combustion of volatile organic compounds, *Chem. Eng. Journ.*, **166** (2011) 218–223.
- [27] Fierro, J. L. G., *Metal Oxides: Chemistry and Applications*, CRC Press, SAD, 2005., str. 235.
- [28] Morales, M. R., Barbero, B. P., Cadus, L. E., Total oxidation of ethanol and propane over Mn-Cu mixed oxide catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.*, **67** (2006) 229-236.
- [29] Kapteijn, F., Heiszwolf, J. J., Nijhuis, T. A., Moulijn, J. A., Monoliths in multiphase catalytic processes – aspects and prospects, *CATTECH*, **3** (1999) 24–41.
- [30] Tomašić, V., Jović, F., State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors, *Applied Catalysis A: General*, **311** (2006) 112–121.
- [31] Manfe, M. M., Kulkarni, K. S., Kulkarni, A. D., Industrial application of monolith catalysts/reactors, *IJAERS*, **1** (2011) 1-3.

- [32] Tomašić, V., Monolitni katalizatori i reaktori, *Kemija u industriji*, **53** (2004) 567-578.
- [33] [https://www.dieselnet.com/tech/cat\\_substrate.php](https://www.dieselnet.com/tech/cat_substrate.php) (15.04.2016.)
- [34] Heck, R. M., Gulati, S., Farrauto, R. J., The application of monoliths for gas phase catalytic reactions, *Chem. Eng. Journ.*, **82** (2001) 149–156
- [35] Morales, M. R., Barbero, B. P., Cadús, L. E., MnCu Catalyst Deposited on Metallic Monoliths for Total Oxidation of Volatile Organic Compounds, *Catal Lett*, **141** (2011) 1598-1607.
- [36] Williams, J. L., Monolith structures, materials, properties and uses, *Catal. Today*, **69** (2001) 3–9.
- [37] Carty, W. M., Lednor, P. W., Monolithic ceramics and heterogeneous catalysts: honeycombs and foams, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **1** (1996) 88-95.
- [38] Nijhuis, T. A., Beers, A. E. W., Vergunst, T., Hoek, I., Kapteijn, F., Moulijn, J. A., Preparation of monolithic catalysts, *Catal. Rev.*, **43** (2001) 345-380.
- [39] Nair, N., A Computationally Efficient Model for the Simulation of Catalytic Monolith Reactors with Detailed Chemistry, Graduate Program in Mechanical Engineering, The Ohio State University, 2013.
- [40] Zrnčević, L., Brajdić, T., Tomašić, V., Razgradnja dušikovog monoksida u katalitičkom monolitnom reaktoru, *Kem. Ind.*, **52** (2003) 421–426.
- [41] Chen, J., Yang, H., Wang, N., Ring, Z., Dabros, T., Mathematical modeling of monolith catalysts and reactors for gas phase reactions, *Appl. Catal. A: General*, **345** (2008) 1–11.
- [42] Tomašić, V., Gomzi, Z., Zrnčević, S., Analysis and Modelling of a Monolithic Reactor, *Chem. Eng. Technol.*, **29** (2006) 59-65.
- [43] TRC Environmental Corporation, Final report for U.S. EPA, Locating and estimating air emissions from sources of toluene, Chapel Hill, 1994.
- [44] <https://en.wikipedia.org/wiki/Toluene> (04.05.2016.)
- [45] Hoorn, J. A. A., Alsters, P. L., Versteeg, G. F., A Kinetic Model for Toluene Oxidation Comprising Benzylperoxy Benzoate Ester as Reactive Intermediate in the Formation of Benzaldehyde, *IJCRE*, **3** (2005) 1-19.
- [46] Zhang, T., Mao, L., Liu, W., Gas phase selective catalytic oxidation of toluene to benzaldehyde on  $V_2O_5$ - $Ag_2O/\eta$ - $Al_2O_3$  catalyst, *Journal of natural gas chemistry J. Nat. Gas Chem.* **13** (2004) 238-243.

- [47] Boikov, E. V., Vishnetskaya, M. V., Emel'yanov, A. N., Tomskii, I. S., Scherbakov, N. V., The selective oxidation of toluene, Russian journal of physical chemistry A, **82** (2008) 2233-2237.
- [48] Zrnčević, S., Kataliza i katalizatori, Hinus, Zagreb, 2005., str. 10.
- [49] Herbschleb, C. T., ReactorSTM : imaging catalysts under realistic conditions, Doctoral thesis, Faculteit der Wiskunde en Natuurwetenschappen, Leiden University, Nizozemska (2011)
- [50] Morales, M. R., Barbero, B. P., Cadus, L. E., Combustion of volatile organic compounds on manganese iron or nickel mixed oxide catalysts, Appl. Catal. B: Environ., **74** (2007) 1-10.
- [51] Burgos, N., Paulis, M., Gil, A., Gandia, L. M., Montes, M., New alumina/aluminium monoliths for the catalytic elimination of VOCs, Studies in Surface Science and Catalysis, **130** (2000) 593-598.
- [52] Barbero, B. P., Costa-Almeida, L., Sanz, O., Morales, M. R., Cadus, L. E., Montes, M., Washcoating of metallic monoliths with a MnCu catalyst for catalytic combustion of volatile organic compounds, Chem. Eng. Journ., **139** (2008) 430-435.
- [53] Balzer, R., Probst, L. F. D., Drago, V., Schreiner, W. H., Fajardo, H. V., Catalytic oxidation of volatile organic compounds (n-hexane, benzene, toluene, o-xylene) promoted by cobalt catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>, BRAZ J CHEM ENG, **31** (2014)757–769.

## 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podaci:

Ime i prezime:	Anita Pavlič
Datum i mjesto rođenja:	02.08.1991.
Mjesto rođenja:	Varaždin
Adresa:	Jelačićeva 49, Kunovec
Br. mobitela:	099/596 9318
e-mail:	anchi.pavlic@gmail.com

### Obrazovanje:

2014. – 2016.	Diplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb; smjer: Kemijsko procesno inženjerstvo
2010. – 2014.	Preddiplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb; smjer: Kemijsko inženjerstvo
2006. – 2010.	Gimnazija Fran Galović, Koprivnica
1998. – 2006.	Osnovna škola Braće Radić, Kunovec