

# Utjecaj sastava i debljine katalitičkog sloja na aktivnost monolitnog katalizatora/reaktora

---

**Kovačev, Nikolina**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2017**

*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:149:872072>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-18**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Nikolina Kovačev

**UTJECAJ SASTAVA I DEBLJINE KATALITIČKOG  
SLOJA NA AKTIVNOST MONOLITNOG  
KATALIZATORA/REAKTORA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Članovi ispitnog povjerenstva: Prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Dr. sc. Karolina Maduna, znanstveni suradnik

Zagreb, rujan 2017.

*Zahvaljujem se mentorici, prof.dr.sc. Vesni Tomašić na uloženom trudu, strpljenju i savjetima. Zahvaljujem se i asistentici Marini Duplančić, dipl. kem. inž. na pomoći pri izradi eksperimentalnog rada. Najveće zahvale pripadaju mojim roditeljima koji su me podržavali tijekom cijelog mog obrazovanja te mi isto omogućili.*

## SAŽETAK

Hlapljivi organski spojevi (engl. *Volatile organic compounds*, VOC) toksični su spojevi koji sudjeluju u onečišćenju zraka te imaju nepovoljan utjecaj na ljudsko zdravlje. Zbog toga su razvijeni različiti postupci i tehnologije za uklanjanje VOC-a iz otpadnih plinova i smanjenje njihovih emisija u okoliš. U novije vrijeme u strategijama zaštite okoliša sve veću važnost poprimaju katalitički postupci.

U ovom radu izučavana je katalitička oksidacija toluena. Za tu svrhu primijenjen je metalni monolitni katalizator/reaktor. Posebna pozornost posvećena je izučavanju utjecaja kemijskog sastava i debljine katalitičkoga sloja nanešenog na inertnu monolitnu strukturu na ukupnu konverziju toluena. Toluen je izabran kao modelna komponenta, odnosno kao predstavnik hlapljivih aromatskih spojeva koji su postojani te nisu podložni katalitičkoj razgradnji zbog stabilnosti benzenske strukture.

Katalitička oksidacija toluena provedena je pri atmosferskim uvjetima rada, uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (210,43 ppm) te pri različitim temperaturama (100-300 °C) i prostornim vremenima. Prostorna vremena mijenjana su promjenom ukupnog protoka reakcijske smjese (23-138 mL min<sup>-1</sup>) uz konstantnu masu katalizatora. Kao katalitički aktivna komponenta korišten je miješani oksid mangana i bakra (MnCuO<sub>x</sub>) koji je nanesen na obostrano anodiziranu i prethodno oblikovanu inertnu monolitnu strukturu izrađenu iz aluminijske pločice (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al). Da bi se ispitaio utjecaj kemijskog sastava katalizatora na brzinu reakcije, pripremljen je i monolitni katalizator koji je sadržavao isključivo manganov oksid kao aktivnu komponentu. Također je ispitan utjecaj debljine katalitičkog sloja (odnosno ukupne mase katalitički aktivne komponente po jediničnoj površini monolitnog nosača) na konverziju toluena.

**Ključne riječi:** VOC, katalitička oksidacija toluena, MnCuO<sub>x</sub> katalizator, MnO<sub>x</sub> katalizator, monolitni reaktor

## SUMMARY

Volatile organic compounds (VOCs) are toxic compounds that are involved in the air pollution and have undesirable influence on the human health. For that reason various processes and technologies have been developed to remove VOCs from the waste gases and reduce their emissions into the environment. More recently, catalytic procedures have become increasingly important in environmental protection strategies.

In this paper the catalytic oxidation of toluene has been studied. For this purpose, a metal monolithic catalyst/reactor was used. Particular attention was paid to the influence of the chemical composition and thickness of the catalytic layer loaded to the inert monolithic support on the total toluene conversion. Toluene was chosen as a model component, i.e. as a representative of volatile aromatic compounds that are stable and resistant to the catalytic degradation due to stability of the benzene structure.

Catalytic oxidation of toluene was carried out at atmospheric conditions, with a constant initial concentration of toluene (210.43 ppm), at different temperatures (100-300 °C) and at various space times. Space times were changed by changing the total flow of the reaction mixture (23-138 mL min<sup>-1</sup>) at the constant mass of the catalyst. As a catalytically active component, mixed manganese and copper oxide (MnCuO<sub>x</sub>) was applied to an anodised, inert monolithic structure made of aluminum alloy (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al). To examine the influence of the chemical composition of the catalyst on the reaction rate, a monolithic catalyst containing exclusively manganese oxide as an active component was prepared. The effect of the catalytic layer thickness (or total mass of the catalytically active component) on toluene conversion was investigated, too.

**Keywords:** VOC, Catalytic oxidation of toluene, MnCuO<sub>x</sub> catalyst, MnO<sub>x</sub> catalyst, monolithic reactor

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	3
2.1. Hlapljivi organski spojevi (VOC) .....	3
2.1.1. Osnovna definicija, podjela i izvori hlapljivih organskih spojeva .....	3
2.1.2. Benzen, toluen i izomeri ksilena (BTX).....	5
2.1.3. Utjecaj BTX-a na okoliš i ljudsko zdravlje.....	6
2.1.4. Toluen.....	7
2.2. Postupci za smanjenje emisija VOC-a u atmosferu .....	9
2.2.1. Postupci oporabe .....	10
2.2.2. Postupci razgradnje .....	11
2.3. Katalitička oksidacija .....	12
2.4. Monolitni katalizatori/reaktori .....	17
2.4.1. Keramički monoliti .....	19
2.4.2. Metalni monoliti.....	20
2.4.3. Priprema monolita.....	20
2.4.4. Priprema monolitnih katalizatora/reaktora.....	21
2.4.5. Prednosti i nedostaci monolitnih reaktora.....	22
2.4.6. Primjena monolitnih reaktora.....	23
2.5. Modeliranje katalitičkih monolitnih reaktora.....	24
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	26
3.1. Kemikalije potrebne za pripremu monolitnih katalizatora.....	26
3.2. Priprema metalnih monolita.....	27
3.2.1. Priprema monolitnog katalizatora MnO <sub>x</sub> .....	27
3.2.2. Priprema monolitnog katalizatora MnCuO <sub>x</sub> .....	28
3.3. Izvedba mjerenja i opis aparature.....	29
4. REZULTATI.....	32

5. RASPRAVA .....	39
5.1. Priprema i karakterizacija metalnih monolitnih katalizatora .....	41
5.2. Testiranje aktivnosti pripremljenih katalizatora pri različitim uvjetima rada .....	42
5.3. Modeliranje monolitnih reaktora.....	47
5.4. Numeričko rješavanje jednadžbi modela i ocjena prihvatljivosti predloženog modela monolitnog reaktora .....	49
6. ZAKLJUČAK .....	57
7. SIMBOLI I KRATICE.....	58
8. LITERATURA.....	60
9. ŽIVOTOPIS .....	64

## 1. UVOD

Lako hlapljivi organski spojevi s karakterističnim temperaturama vrenja između sobne temperature i 260 °C u velikoj mjeri pridonose globalnom onečišćenju zraka. Mnogi lako hlapljivi organski spojevi, poput toluena i benzena, imaju izrazito štetan utjecaj na zdravlje ljudi zbog njihove mutagene i kancerogene prirode. Glavni izvori onečišćenja uključuju razne ljudske i gospodarske aktivnosti, poput prometa, industrije, elektrana, benzinskih postaja, printanja, proizvodnje namještaja i dr. Izvori su emisije lako hlapljivih organskih tvari u atmosferu također ljepila, izolacijski materijali te cigarete [1]. U Hrvatskoj su donesene odgovarajuće uredbe o dozvoljenim emisijama onečišćujućih tvari u zrak iz različitih izvora emisija u skladu s nacionalnim zakonodavstvom i zakonodavstvom Europske unije. Hlapljivi organski spojevi (engl. *Volatile organic compounds*, VOCs) definirani su kao organski spojevi čiji tlak pare iznosi 0,01 kPa ili više pri temperaturi od 293,15 K ili spojevi koji imaju odgovarajuću hlapljivost pod određenim uvjetima upotrebe. *Uredbom o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zraku iz stacionarnih izvora* propisane su granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora, praćenje i vrednovanje emisija, definirani su proizvodi koji sadrže hlapljive organske spojeve te način smanjivanja onečišćujućih tvari u zrak [2].

**Najbolje raspoložive tehnike (NRT)** za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva iz glavnih nepokretnih izvora u atmosferu općenito se mogu svrstati u dvije skupine: u primarne i sekundarne postupke. Primarni se postupci odnose na optimiranje procesa i modifikaciju procesne opreme što uglavnom nije zadovoljavajuće rješenje problema, jer su procesni uvjeti često ograničenog opsega. Zbog toga se koriste i sekundarni postupci, koji se odnose na naknadnu obradu otpadnih plinova, odnosno toplinsku ili katalitičku razgradnju, adsorpciju, apsorpciju i biološke postupke obrade (najčešće biofiltraciju VOC-a).

Katalitička je oksidacija napredna metoda uklanjanja hlapljivih organskih spojeva iz zraka, kojom se opasne hlapljive organske tvari iz zraka prevode u ugljikov dioksid i vodu. Katalizatori za oksidaciju VOC-a obično imaju monolitnu strukturu, a glavne prednosti takve strukture su nizak pad tlaka, velika specifična površina te jednolika raspodjela protoka fluida unutar monolitne matrice [3]. Monolitna izvedba reaktora rezultat je primjene metodologije intenzifikacije procesa, a jedna od ključnih značajki takve izvedbe kemijskog reaktora je ublažavanje ili čak izostanak uobičajene razlike između katalizatora kao mikro- i/ili mezo razine djelovanja i reaktora kao makro razine djelovanja (što nije slučaj kod uobičajenih izvedbi kemijskih reaktora). Prvi uspješno primijenjeni monolitni reaktori korišteni su u automobilskoj industriji za obradu ispušnih plinova



iz automobila. Katalizatori koji se upotrebljavaju za katalitičku oksidaciju VOC-a mogu biti različitog sastava, a najčešće se koriste plemeniti materijali na odgovarajućim poroznim nosačima. Takvi katalizatori su vrlo aktivni, međutim skupi su i podložni su deaktivaciji trovanjem. U praksi se također koriste katalizatori na bazi prijelaznih metalnih oksida (Ni, Cu, Co, Cr, Mn, i Fe) koji pokazuju manju aktivnost od plemenitih metala. U cilju daljnjeg poboljšanja katalitičkih značajki postojećih katalizatora za oksidaciju VOC-a sve više se izučavaju različiti metalni oksidi i odgovarajuće kombinacije metalnih oksida, npr. miješani oksidi mangana i bakra koji pokazuju prihvatljivu aktivnost pri oksidaciju različitih VOC-a [4], a istraživani su i u ovome radu.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Hlapljivi organski spojevi (VOC)

#### 2.1.1. Osnovna definicija, podjela i izvori hlapljivih organskih spojeva

Hlapljivi organski spojevi (engl. *Volatile organic compounds*, VOCs) su kemijski spojevi čija je točka vrelišta manja ili jednaka 260 °C izmjereno pri standardnom tlaku od 101,3 kPa. Pri normalnim atmosferskim uvjetima temperature i tlaka imaju visok tlak para, nisku točku vrelišta i podložni su isparavanju [2,5].

Emisije VOC-a potječu iz prirodnih i antropogenih izvora. U prirodne se izvore ubrajaju šume, vulkani, močvare i oceani. Antropogeni izvori pak uključuju ljudske aktivnosti te različite industrijske procese kao što su proizvodnja hrane, automobila, namještaja, tisak, benzinske crpke, rafinerije nafte i dr.

Neželjeni utjecaji VOC-a obično se razlikuju s obzirom na prostore u kojima dolazi do njihovih emisija (zatvoreni i otvoreni prostori). U otvorenim prostorima (vanjska atmosfera) VOC-evi su prekursori ozona, fotokemijskog smoga i sekundarnih aerosola, a u zatvorenim prostorima (unutarnja atmosfera) najčešće štetno djeluju na ljudsko zdravlje. Unutarnji izvori emisija VOC-a su kućanski proizvodi, sredstva za čišćenje, drveni štednjaci, itd., a vanjski izvori emisija VOC-a su različiti industrijski procesi, procesi vezani uz uporabu različitih otapala i ostalih kemikalija, procesi pridobivanja, transporta i primjene goriva, ispušni plinovi iz različitih vrsta vozila i dr..

Svjetska zdravstvena organizacija (engl. *World Health Organisation*, WHO) dijeli hlapljive organske spojeve koji se pojavljuju u zatvorenim prostorima u sljedećih nekoliko skupina:

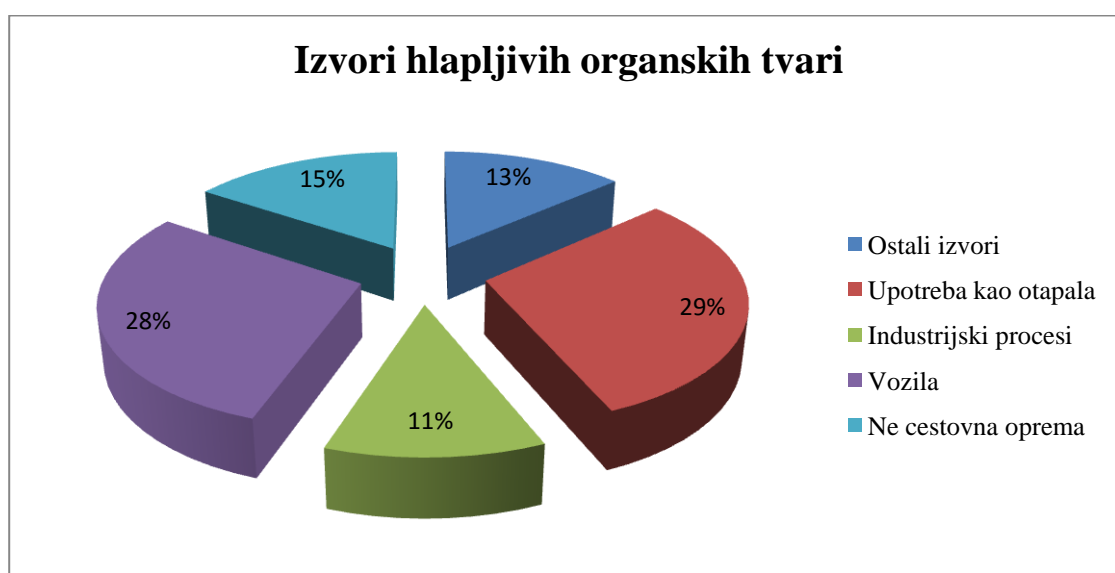
- jako hlapljive organske spojeve,
- poluhlapljive organske spojeve,
- hlapljive organske spojeve.

Osnovne značajke i primjeri karakterističnih skupina VOC-eva prikazani su u tablici 1.

**Tablica 1.** Podjela hlapljivih organskih spojeva [5]

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

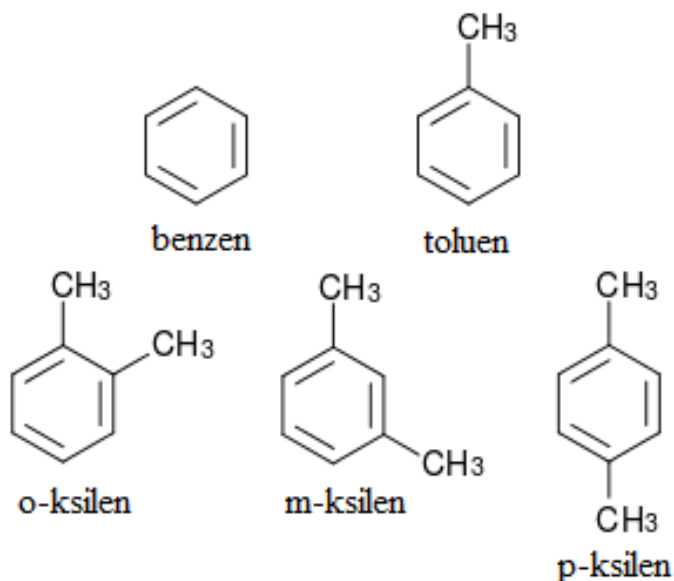
Prema istraživanju Američke agencije za zaštitu okoliša (engl. *Environmental Protection Agency*, EPA) razine hlapljivih organskih spojeva u zatvorenim prostorima mogu biti tisuću do dvije tisuće puta veće nego na otvorenom prostoru. U bilo kojem trenutku, u zatvorenom prostoru može biti od pedeset do stotinu vrsta različitih hlapljivih organskih spojeva. Neki VOC-evi mogu proizvesti neugodne mirise već pri vrlo niskim koncentracijama, dok drugi VOC-evi ne posjeduju izrazit miris [6]. Na slici 1. prikazani su izvori emisija hlapljivih organskih tvari u atmosferu. Kao što se može vidjeti, najveći udio emisija VOC-a odnosi se na vozila (promet) i upotrebu VOC-a kao otapala.



**Slika 1.** Prikaz izvora emisija hlapljivih organskih tvari u atmosferu [7].

### 2.1.2. Benzen, toluen i izomeri ksilena (BTX)

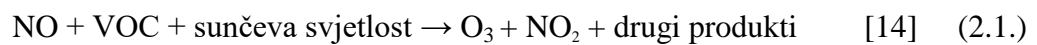
Aromatski su ugljikovodici posebna skupina cikličkih organskih spojeva koji obično imaju šesteročlane prstene te se prikazuju naizmjeničnim dvostrukim i jednostrukim vezama. Nalaze se svugdje oko nas, upotrebljavaju se u industriji, kućanstvu i gotovo je nemoguće u potpunosti izbjeći njihov utjecaj. BTX (benzen, toluen i izomeri ksilena) aromatski su ugljikovodici koji pripadaju hlapljivim organskim spojevima [8]. Strukture benzena, toluena i izomera ksilena prikazane su na slici 2. U prirodi se pojavljuju kao sastojci nafte i njezinih derivata, a pri sobnoj su temperaturi i atmosferskom tlaku bezbojne tekućine. Karakterističnog su mirisa, imaju relativno nisku temperaturu vrelišta i visok tlak para [9]. Benzen je sastavni dio sirove nafte i nastaje u velikim koncentracijama tijekom petrokemijskih procesa. Toluen nastaje prilikom katalitičke konverzije benzina i aromatizacije ugljikovodika te kao produkt tijekom izgaranja koksa u pećima. Ksilena obično dolazi u obliku smjese triju aromatskih ugljikovodika i služi kao otapalo u različitim industrijskim procesima (guma, koža, tisak), kao sredstvo za čišćenje čelika te kao početni kemijski spoj za sintezu drugih kemijskih spojeva [10].



Slika 2. Prikaz kemijskih struktura BTX-a.

### 2.1.3. Utjecaj BTX-a na okoliš i ljudsko zdravlje

Glavni izvor izloženosti ljudi BTX-u u okolišu su ispušni plinovi iz vozila, a jedan od važnijih izvora izloženosti ovim spojevima je duhanski dim. Antropogeni i prirodni hlapljivi ugljikovodici značajni su za fotokemijske reakcije u atmosferi te su podložni procesima razgradnje putem reakcija s hidroksilnim radikalima, pri čemu pretežno nastaje troposferski ozon u urbanim sredinama, koji je odgovoran za nastajanje fotokemijskog smoga [11]. Zaštitni ozonski sloj koji štiti od ultraljubičastog zračenja nastaje u stratosferi na oko 50 km iznad površine zemlje [12]. Glavni prekursori nastajanja ozona u troposferi su hlapljivi organski spojevi i dušikovi oksidi ( $\text{NO}_x$ ) te jako reaktivni ugljikovodici [13]. Hlapljive organske tvari sa dušikovim oksidima u prisutnosti sunčeva svjetla dovode do nastajanja ozona prema reakciji:



Ozon iz troposfere također utječe na usjeve i biljke, ulazi kroz pore na listovima i izaziva oksidaciju unutarnjih stanica, a povećana koncentracija ozona u tlu dovodi do smanjenih prinosa u poljoprivredi [12,15].

BTX se u atmosferi zadržavaju od nekoliko sati do nekoliko dana. Toluen, etilbenzen i izomeri ksilena se zbog niske topljivosti u vodi, u zraku zadržavaju duže od benzena, a iz atmosfere se uklanjaju oksidacijom. BTX u ljudski organizam mogu ući preko pluća, kože i probavnog sustava. U biološkim uzorcima razine izloženosti pojedine osobe onečišćivalima iz okoliša procjenjuju se mjerenjem karakterističnih pokazatelja- biološkim monitoringom [9]. Dugotrajno izlaganje hlapljivim organskim spojevima može uzrokovati oštećenje jetre, bubrega i središnjeg živčanog sustava, dok kratkoročno izlaganje može izazvati iritaciju očiju, dišnog sustava, glavobolje, vrtoglavicu, vizualne poremećaje, umor, gubitak koordinacije, alergijske reakcije kože, mučninu i oštećenje pamćenja [8]. U tablici 2. prikazan je utjecaj koncentracije hlapljivih organskih tvari na ljudsko zdravlje.

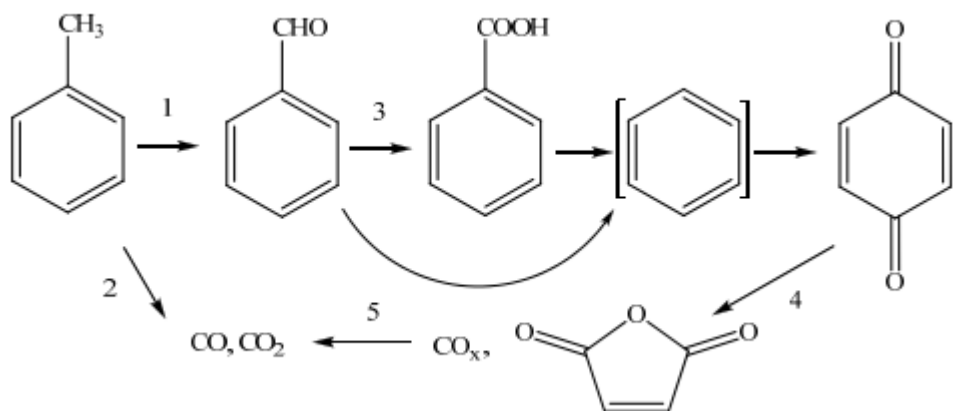
**Tablica 2.** Utjecaj koncentracije hlapljivih organskih tvari na zdravlje [7]

Koncentracija	Utjecaj
< 1,0 ppm	beznačajan utjecaj na zdravlje
1,0-10 ppm	manji zdravstveni problemi
>10 ppm	ozbiljne zdravstvene posljedice

#### 2.1.4. Toluen

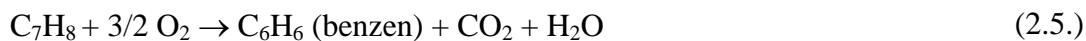
U ovom radu kao predstavnik hlapljivih organskih spojeva izabran je toluen zbog njegove stabilne benzenske strukture. Toluen je bezbojna, zapaljiva tekućina molekularne mase od 92,15 g mol<sup>-1</sup> i kemijske formule C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>. Nije korozivan i ne reagira kemijski s razrijeđenim kiselinama ili lužinama [16, 17]. U zraku reagira s hidroksilnim radikalima (OH•), atomnim kisikom (O), ozonom (O<sub>3</sub>) i peroksilnim radikalima (RO<sub>2</sub>•) (gdje je R - alkilna ili arilna skupina), pri čemu nastaju različiti oksidacijski produkti. Koristi se u proizvodnji industrijskih kemikalija (benzen, fenol, benzil i derivati benzena, benzojeva kiselina, vinil toluen, saharin....) te je sporedni sprodukt proizvodnje stirena i koksa, a također se koristi i kao otapalo za boje, lakove i adhezive. Srednje koncentracije toluena u okolnom zraku u ruralnim područjima općenito su manje od 5 µg m<sup>-3</sup> [18], dok je u urbanim područjima razina toluena u okolnom zraku od 0,0001 do 0,204 mg m<sup>-3</sup>. Toluen je također nađen u vodi za piće (0,005-0,1 mg L<sup>-1</sup>) te u vodi u okolišu (0,001-0,015 mg L<sup>-1</sup>). Fotoliza toluena u zraku, koji također sadrži druga onečišćivala, npr. dušikove okside i ozon, može doprinositi nastanku smoga [17]. Najveći rizik od trovanja ljudi toluenom nalazi se pri transportu, proizvodnji i upotrebi različitih otapala. Pri dugotrajnijim izlaganjima toluenu 75 do 80 % inhalirane doze odmah se apsorbira u ljudskom tijelu. Vrijeme poluraspada toluena u ljudskoj krvi iznosi 3 do 4 sata [19]. Primarni učinak toluena očituje se u središnjem živčanom sustavu - u indukcijskoj fazi javlja se depresija ili euforija koje prati dezorijentacija, drhtavica, gubitak raspoloženja, halucinacije, ataksije, konvulzije i koma [17]. Zbog navedenih utjecaja na okoliš i ljudsko zdravlje, toluen je potrebno ukloniti iz odgovarajuće atmosfere, što se obično postiže oksidacijom.

Oksidacija toluena može biti potpuna, pri čemu uglavnom nastaju CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O te nepotpuna ili djelomična, pri čemu većinom nastaje benzaldehid uz druge slične produkte (benzojeva kiselina, maleinski anhidrid i dr.) [20].



**Slika 3.** Pojednostavljeni prikaz različitih stupnjeva oksidacije toluena.

Glavne reakcije do kojih dolazi tijekom selektivne katalitičke oksidacije toluena u plinskoj fazi navedene su jednadžbama:



Zbog prethodno spomenutih negativnih učinaka hlapljivih organskih spojeva na ljudsko zdravlje i okoliš, razvijeni su mnogi postupci i tehnologije za smanjenje njihovih emisija u okoliš, što je detaljnije opisano u sljedećem poglavlju.

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

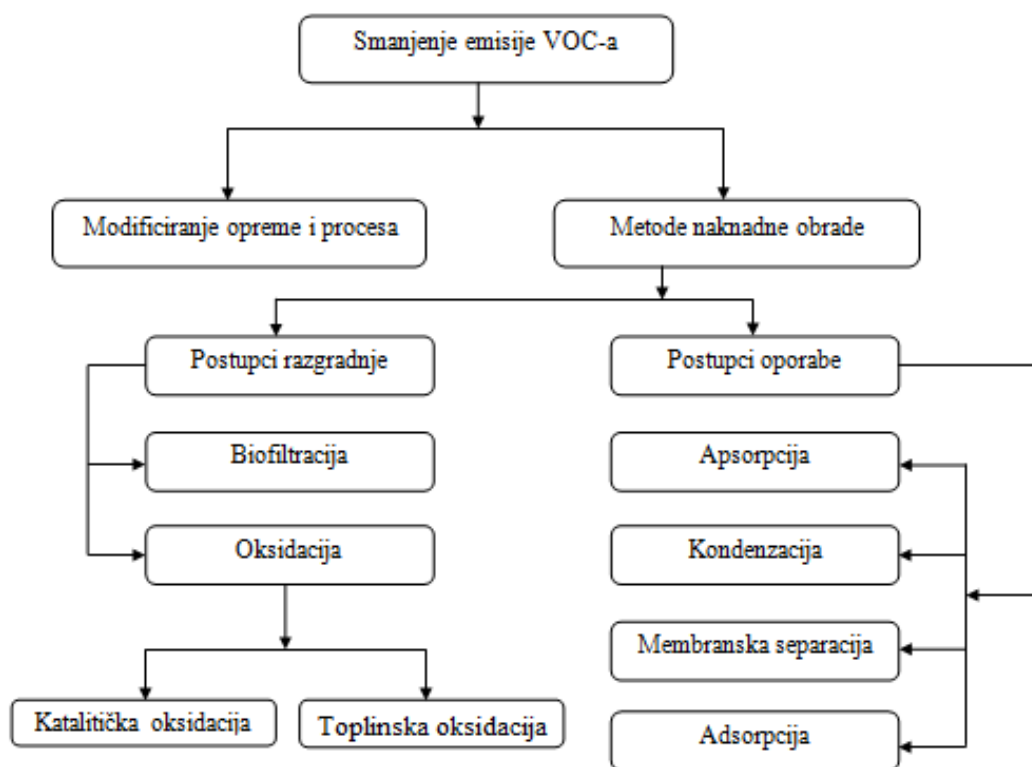
Do danas su razvijeni brojni postupci za smanjenje emisija VOC-a u okoliš ovisno o glavnom izvoru njihove emisije i značajkama sustava na koje se postupak primjenjuje, mjestu ispuštanja u okoliš i njihovom agregatnom stanju, stupnju disperzije onečišćivala u okolišu, koncentraciji, protocima otpadnih struja, stupnju opasnosti i drugim čimbenicima [21]. Postupci za smanjenje emisija VOC-a u atmosferu uglavnom se dijele u dvije skupine:

- preventivni postupci (izmjena procesne opreme i/ili optimiranje procesa)
- sekundarni postupci (naknadna obrada otpadnih plinova)

Kod **preventivnih postupaka** smanjenje emisije VOC-a postiže se izmjenom procesne opreme, promjenom ulaznih sirovina i procesnih medija i/ili izmjenom/optimiranjem samog procesa. Ukoliko preventivni postupci ne osiguravaju očekivane zakonski propisane razine emisija (što je većinom slučaj), potrebno je primijeniti neku od raspoloživih metoda naknadne obrade otpadnih procesnih tokova. Osnovni je cilj preventivnih postupaka smanjiti nastajanje (generiranje) otpadnih tokova neposredno na samom izvoru, odnosno prije ispuštanja u okoliš, što im daje prednost u odnosu na sekundarne postupke ukoliko postoji mogućnost da se takva prednost iskoristi.

**Sekundarni postupci** uključuju uporabu različitih metoda i postupaka naknadne obrade otpadnih tokova, a razlikuju se dvije skupine sekundarnih postupaka: a) postupci kojima se hlapljivi organski spojevi uklanjaju iz procesnih tokova prije ispuštanja u okoliš, tj. *postupci oporabe*, gdje se pojedini sastojci iz otpadnih plinova uklanjaju i recikliraju u izvorni proces ili se ponovno upotrebljavaju u drugim procesima u obliku polaznih sirovina ili kao izvori energije te b) *postupke razgradnje* za uklanjanje VOC-a iz otpadnih tokova bez pronalaženja njihove ponovne uporabne vrijednosti [22,23].





**Slika 4.** Pregled postupaka za smanjenje emisija VOC u atmosferu [22].

### 2.2.1. Postupci uporabe

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

*Kondenzacija* je postupak kojim se uklanjaju pare otapala iz otpadnog plina snižavanjem njihove temperature ispod temperature kapljišta. Fazno stanje onečišćivala pritom se mijenja iz plinovitog u tekuće (hlađenje) ili kruto (zamrzavanje, kriogeni sustavi). Kondenzacija VOC-a najznačajnija je metoda za VOC sa točkom vrelišta iznad 38 °C pri visokim koncentracijama (više od 5000 ppm). Nedostaci kondenzacije su u tome što za VOC s niskim točkama vrelišta mogu zahtjevati veliko hlađenje ili tlak, što povećava operativne troškove i zahtjeva rad s visokim koncentracijama onečišćenja [21,22].

*Apsorpcija* je jedan od najznačajnijih procesa za smanjenje emisija u atmosferu, a koristi se za uklanjanje VOC-a iz plinovite otpadne struje s odgovarajućim otapalom, najčešće s vodom. Na proces apsorpcije utječu brojni parametri kao što su: velika površina kontakata, velik volumni omjer kapljevina-plin, visoka koncentracija onečišćenja prisutnog u plinskoj smjesi i niska temperatura. Učinkovitost uklanjanja VOC-a može biti i do 98 %. Apsorpcijski sustav može biti dizajniran za rukovanje s VOC-om koncentracije od 500 do 5000 ppm [22].

*Adsorpcija* se koristi za uklanjanje plinova i para malih koncentracija iz otpadnih plinova primjenom odgovarajućeg adsorbensa. Učinkovitost sustava adsorpcije obično iznosi do 95 %. Postupak adsorpcije može uključivati fizičku adsorpciju i kemisorpciju. Fizička se adsorpcija provodi kada su na površini adsorbensa organske molekule vezane slabim Van der Waalsovima silama i općenito je karakterizirana niskom toplinom adsorpcije [24]. Kemisorpcija je apsorpcija plinovitih ili otopljenih tvari na površini čiste tvari (adsorbensa) pri čemu dolazi do stvaranja kemijskih veza [25].

*Membranska separacija* plinova zasniva se na selektivnoj permeabilnosti organskih para pri njihovom prolazu kroz odgovarajuću membranu, a koristi se pri malim protocima i visokim koncentracijama otpadnih plinovitih struja. Učinkovitost uklanjanja VOC-a iznosi od 90 do 99 %. Membranski separacijski sustav sastoji se uglavnom od sljedećih dijelova: membranskog modula, kompresora, procesne jedinice za oporabu (kondenzator, adsorber i sl.), ispuha i cjevovoda te ponekad od procesnih jedinica za daljnju obradu. Membranska separacija upotrebljava se za uklanjanje VOC-a koji se ne mogu učinkovito ukloniti postupcima adsorpcije i kondenzacije [21,24].

### **2.2.2. Postupci razgradnje**

Biorazgradnja VOC-a može se provesti digestijom VOC-a s mikrobima u aerobnim uvjetima rada. Biofiltracija je vrlo učinkovita i ekonomski prihvatljiva metoda za uklanjanje VOC-a, a temelji se na sposobnosti mikroorganizama (bakterija) da u aerobnim uvjetima prevedu organska onečišćivala u vodu, CO<sub>2</sub> i biomasu. Onečišćeni zrak prolazi kroz porozni medij koji podržava uspješnost populacije mikroorganizama. Onečišćivala se najprije adsorbiraju iz zraka prolazeći kroz vodu/bio-film fazu medija, a zatim se prevode u ugljikov dioksid, vodu, anorganske produkte i biomasu [24].

Osim navedenog postupka biorazgradnje, od postupaka razgradnje najviše se primjenjuje spaljivanje (oksidacija), a pritom se razlikuje toplinska (visoko-temperaturna) i katalitička oksidacija. U suvremenim postrojenjima za spaljivanje VOC se spaljuje pri temperaturama od 704 do 982 °C, a razgradnja VOC-a se provodi do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Reakcija je egzotermna te se rezultirajuća toplina može koristiti za zagrijavanje struje ulaznog plina prije ulaska u zonu izgaranja, što smanjuje operativne troškove.

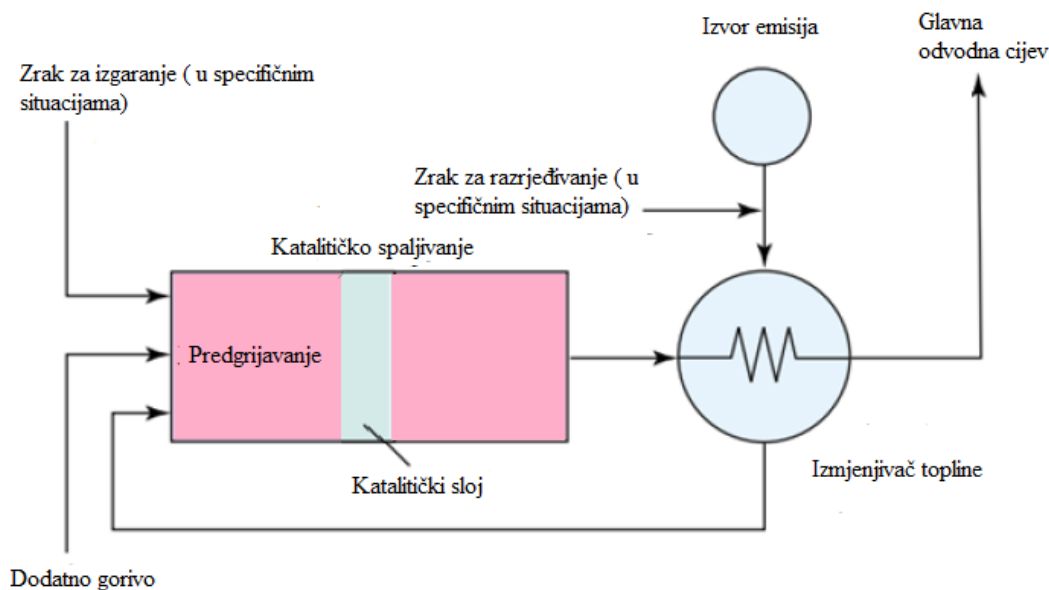
Suvremena postrojenja za visoko-temperaturnu oksidaciju dizajnirana su za razgradnju od 95 % do 99 % svih VOC-a koji se nalaze u otpadnim tokovima, a mogu razgraditi VOC u širokom rasponu koncentracija (od 100 do 2000 ppm). Pri temperaturama blizu 982 °C može doći do

nastajanja dušikovih oksida (tzv. visoko-temperaturnih  $\text{NO}_x$ ) te do nastajanja drugih neželjenih sekundarnih onečišćujućih tvari [24, 26]. U tom smislu znatno je prihvatljiviji postupak katalitičke oksidacije o kojem će biti govora u nastavku teksta.

### **2.3. Katalitička oksidacija**

Katalitička oksidacija je obećavajuća metoda za razgradnju VOC-a koja osigurava visoku učinkovitost razgradnje VOC-a pri znatno nižim radnim temperaturama, nižim početnim troškovima te uz manju veličinu postrojenja [27]. Primjenjuje se za uklanjanje mirisa, obradu plinova koji sadrže hlapljiva otapala i obradu niskih koncentracija VOC-a prisutnih u zraku u unutarnjim prostorima, a također se može primijeniti za smanjenje emisija VOC-a iz pokretnih izvora. Radne temperature niže su nego kod toplinske oksidacije, čime se štedi energija, a moguće je i izbjeći neželjene sporedne produkte poput dioksina i termičkih dušikovih oksida te je viša selektivnost s obzirom na  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  [26]. Za razliku od toplinske oksidacije, pri katalitičkoj oksidaciji primjenjuje se katalizator koji ubrzava oksidaciju tako da adsorbira kisik i organske spojeve na svoju površinu, što dovodi do snižavanja temperature reakcije na 320 do 540 °C [28].

Na slici 5. prikazana je shema katalitičke oksidacije. 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 toplinom plinova nastalih izgaranjem. Zagrijani plin prolazi kroz katalitički sloj. Kisik i smjesa plinova za izgaranje prenose se prema površini katalizatora difuzijom iz struje plina i adsorbiraju se na aktivna mjesta na površini katalizatora na kojima se provodi oksidacija. Potom se produkti oksidacije desorbiraju s aktivnih mjesta i difundiraju natrag u struju plina [22].



**Slika 5.** Shematski prikaz katalitičke oksidacije [22].

Zbog niže temperature u katalitičkom reaktoru niže su i emisije  $\text{NO}_x$ , a uslijed velikog intenziteta reakcije u poroznom katalizatoru, proces također rezultira nižim emisijama CO i ugljikovodika. Glavni čimbenik ključan za učinkovitost procesa katalitičke oksidacije izbor je katalizatora, a koji ovisi o tipu i protoku VOC-a, prisutnosti otrova i/ili inhibitora u struji plina i ograničenjima ulazne temperature. Katalizator mora biti vrlo aktivan i selektivan, mora biti postojan u ekstremnim uvjetima rada, mora biti toplinski stabilan i omogućiti provedbu katalitičke oksidacije pri relativno niskim temperaturama jer o tome značajno zavisi ekonomičnost procesa. Brojna istraživanja odnosila su se na odabir najučinkovitijeg katalizatora, a provode se još od 70-ih godina prošlog stoljeća s ciljem pronalaženja optimalnog katalizatora [27].

Kao što je poznato, katalizator je tvar koja dovodi do ubrzanja kemijske reakcije, a da se sam pritom ne promijeni. Katalizator mijenja reakcijski mehanizam i usmjerava na reakcijske puteve za koje je potrebna niža energija aktivacije.

Priprema bilo kojeg katalizatora uključuje slijed od nekoliko vrlo složenih procesa, a svaka promjena u tom slijedu može rezultirati velikim promjenama u značajkama konačnog katalizatora. Svojstva dobrog katalizatora za industrijsku uporabu dijele se u dvije skupine:

- 1) svojstva koja određuju izravnu katalitičku aktivnost i selektivnost, npr. kemijski sastav, volumen, lokalna mikrostruktura i sastav faza i sl.,
- 2) svojstva ključna za uspješnu primjenu katalizatora u katalitičkom procesu, toplinska i mehanička stabilnost, poroznost, oblik i dimenzija čestica katalizatora i dr.

Najznačajnije područje primjene katalizatora odnosi se na katalitičke pretvornike (tzv. konvertere), koji služe za smanjenje emisija onečišćujućih i/ili otrovnih plinova, a koriste se i u mnogim industrijskim sektorima, npr. pri proizvodnji električne energije, u automobilskoj industriji i dr. U automobilima i ostalim motornim vozilima, katalitički pretvornici omogućavaju pretvorbu ekološki štetnih spojeva zaostalih nakon izgaranja goriva u spojeve koji su manje štetni za okoliš [26]. Općenito se katalizatori za katalitičku oksidaciju dijele u dvije skupine: a) katalizatore koji sadrže plemenite metale na odgovarajućem nosaču katalitički aktivne komponente, b) katalizatore koji sadržavaju prijelazne metale na odgovarajućem nosaču i/ili metalne okside te različite kombinacije metalnih oksida (u obliku zrna, granula ili na odgovarajućem nosaču).

### *Plemeniti metali*

Plemeniti metali imaju veliku aktivnost i manje su podložni trovanju sumporom nego katalizatori na bazi metalnih oksida. Upotrebljavaju se za smanjenje emisija plinova VOC-a, CO i raznih ugljikovodika. Općeniti mehanizam oksidacije VOC-a na plemenitim metalima uključuje disocijativnu adsorpciju kisika



gdje [ ] predstavlja aktivno mjesto na površni katalizatora. Nakon tog koraka organski reaktant slijedi ili Langmuir-Hinshelwood mehanizam ili Elley-Ridealov mehanizam ovisno o karakteru nukleofila [27].

Najčešće primjenjivani plemeniti metali za potpunu oksidaciju su platina i paladij. Paladij je do ranih 1990-ih bio manje upotrebljavan od platine, jer je osjetljiviji na trovanje spojevima olova i sumpora u ispušnim plinovima iz automobila, no zbog smanjenja razine olova u gorivu ponovno raste interes za paladij kao katalizator za oksidaciju. Platinski katalizatori najaktivniji su za izgaranje ugljikovodika s više atoma ugljika, dok je paladij aktivniji katalizator za oksidaciju CO i CH<sub>4</sub> i otporniji je na trovanje sumporom [29].

Drugi plemeniti metali, kao što su srebro i zlato, nisu prihvatljivi za rad pri visokim temperaturama i velikim prostornim brzinama. Katalitička učinkovitost zlata ovisi o veličini čestica zlata i prirodi nosača [1]. Upotreba rodija također nije moguća, jer masa potrebnog rodija daleko nadmašuje njegove zalihe u rudnicima. Osim što su podložni sinteriranju pri visokim temperaturama, plemeniti metali mogu rezultirati i nastajanjem hlapljivih oksidnih spojeva plemenitih metala. Zbog visoke cijene i ograničene dostupnosti te osjetljivosti plemenitih metala

na visoke temperature, provedena su brojna istraživanja usmjerena na pronalazak zamjenskih katalizatora, uglavnom prijelaznih metalnih oksida na odgovarajućem nosaču.

### *Metalni oksidi*

Metalni oksidi sve više se izučavaju kao zamjena za plemenite metale kao katalizatore za potpunu oksidaciju VOC-a. Na nižim temperaturama imaju nižu aktivnost od plemenitih metala, a na višim temperaturama aktivnost im je približno jednaka. Zbog fizikalno-kemijskih i katalitičkih svojstava, kao što su ionska vodljivost, pokretljivost kisika unutar rešetke i dobra stabilnosti pri visokim temperaturama, predstavljaju dobru alternativu jako aktivnim plemenitim metalnim oksidnim katalizatorima [26].

Tijekom reakcije na metalnim oksidima, kisik može biti aktiviran međudjelovanjem sa površinom oksida. Dva stanja aktiviranog kisika su adsorbirani kisik ( $O^-$ ) i 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  $O^-$ , dok je aktivnost n-tipa poluvodiča obično vezana uz kisik ugrađen u odgovarajuću kristalnu rešetku (Mars Van Krevelenov mehanizam). Na nižim temperaturama oksidacijska se reakcija odvija uz adsorbirani kisik na površini, dok na višim temperaturama dominira kisik ugrađen u kristalnu rešetku [27].

Metalni oksidni katalizatori s najvišom aktivnošću za potpunu oksidaciju različitih spojeva su Ag, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Za vanadij je poznato da prevodi sumpor u sumporov oksid, što može predstavljati problem kada se koristi  $Al_2O_3$  kao nosač, jer mogu nastati sulfati. Pojedini metalni oksidi imaju dobru otpornost na trovanje sumporom, no podložniji su trovanju sumpornim spojevima nego plemeniti metali. Kod nekih primjena visok udio metalnih oksida u katalizatoru čini ih otpornijim na otrove u odnosu na plemenite metale, jer neki spojevi čak i pri niskim koncentracijama mogu dovesti do deaktivacije plemenitih metala. Od prijelaznih oksida metala oksidi mangana jako su aktivni za potpunu oksidaciju CO i ugljikovodika te se smatraju prihvatljivima za okoliš.

Perovskiti također su jako učinkoviti tipovi katalizatora za katalitičku oksidaciju VOC-a. Kod perovskita predstavljenih općom formulom  $ABO_3$  (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  $AB_yB'_{1-y}O_3$ ) može poboljšati stabilnost ili redoks učinkovitost katalizatora [30].

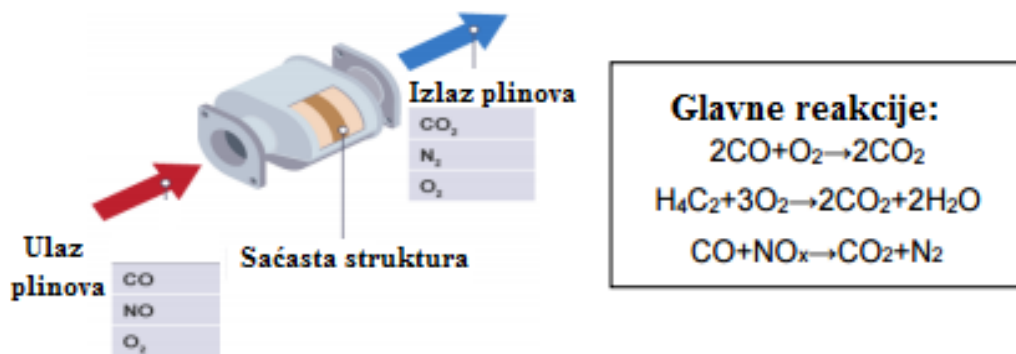
Manganovi se oksidi pojavljuju u različitim oksidacijskim stanjima, pa su redoks reakcije katalizatora od velike važnosti za njihovu primjenu. Kada se manganovi oksidi ( $MnO_x$ )

zagrijavaju u atmosferi zraka, može doći do različitih promjena faza, tj. pri temperaturama između 500 i 600 °C MnO<sub>2</sub> konvertira u Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a pri temperaturama višim od 890 °C u Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [29]. Manganovi oksidi sastoje se od velikog raspona jednostavnih i mješanih kompozita s atomima mangana u različitim oksidacijskim stanjima, kao npr. β-MnO<sub>2</sub>, γ-MnO<sub>2</sub>, α-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, α-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Sposobnost promjene oksidacijskog stanja vrlo je značajna za visoku mobilnost kisika i njegovu pohranu unutar kristalne rešetke [29]. Redoslijed katalitičke aktivnosti Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> za oksidaciju toluena i benzena slijedi sljedeći niz: Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > MnO<sub>2</sub>. Dodatak kalija, kalcija ili magnezija pojačava katalitičku aktivnost Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [1]. Zbog labilnog oksidacijskog stanja Mn može poprimiti ulogu redukcijskog sredstva ( $\text{Mn}^{2+} - \text{e}^- = \text{Mn}^{3+} - \text{e}^- = \text{Mn}^{4+}$ ) ili oksidacijskog sredstva ( $\text{Mn}^{4+} + \text{e}^- = \text{Mn}^{3+} + \text{e}^- = \text{Mn}^{2+}$ ), a u oba slučaja djeluje kao aktivna komponenta redoks sustava [31]. Obično se manganovi oksidi nanose na nosače kako bi se povećala njihova katalitička učinkovitost, a pritom vrsta nosača utječe na disperziju metala i kristalni oblik mangana na nosaču, a prisutnost nosača ujedno poboljšava redukciju MnO<sub>x</sub> faze. Prema rezultatima istraživanja objavljenim u literaturi najprikladniji nosači su aluminijev oksid i itrij-stabilizirani sa cirkonijem [27]. MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> katalizatori, pripremljeni metodom sagorijevanja uree, bolji su za oksidaciju toluena nego Mg/Mn/Al katalizatori, jer se potpuna konverzija toluena postiže već pri 260 °C. Potpuna konverzija etanola u CO<sub>2</sub> na MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> katalizatoru postignuta je pri 200 °C, što je usporedivo s aktivnošću 0,3 mas % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora, gdje je potpuna konverzija postignuta pri 270 °C [30].

Kombinacije oksida, npr. kombinacije bakra i mangana (MnCuO<sub>x</sub>), pokazuju veću toplinsku stabilnost i aktivnost u usporedbi s pojedinačnim komponentama. Miješani oksidi mangana i bakra (Mn-Cu) posjeduju veliku aktivnost koja se pripisuje nazočnosti redoks sustava u obliku:  $\text{Cu}^{2+} + \text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Cu}^+ + \text{Mn}^{4+}$ . Udio bakra utječe na učinkovitost katalizatora, a pritom mali udjeli bakra sprečavaju nastanak viših kristalnih oblika manganovih oksida poboljšavajući na taj način i učinkovitost katalizatora. Miješani oksidi Mn-Zr učinkoviti su za izgaranje kloriniranih VOC-a, zbog povećane kiselosti površine katalizatora i veće dostupnosti aktivnih kisikovih atoma [27,30]. Potvrđeno je kako Mn-Cu oksidi pokazuju bolju katalitičku aktivnost od Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i CuO pri katalitičkoj oksidaciji propana i etanola [32].

## 2.4. Monolitni katalizatori/reaktori

Riječ **monolit** potječe od grčkih riječi *mono* - jedan i *lithos* - kamen, a kao sinonim za monolitnu strukturu rabi se i pojam „*honeycomb*“, što u prijevodu s engleskog znači *saće meda*. U tehničkoj se literaturi pojam monolit odnosi na tvorevine pravilne i nepromjenjive geometrije, koje uglavnom služe kao nosači katalitički aktivne komponente, odnosno kao katalizatori [33]. Monolitni katalizatori razvijeni su 1970-ih godina za potrebe automobilske industrije, tj. za uklanjanje NO<sub>x</sub>, CO i ugljikovodika iz automobilskih ispušnih plinova. U motornim vozilima katalitički pretvornici pomažu pri pretvorbi ekološki štetnih spojeva nastalih izgaranjem goriva. Štetni spojevi uz pomoć katalizatora prolaze kroz razne pretvorbe, oksidaciju, disocijaciju ili kombinaciju navedenih stupnjeva što rezultira nastajanjem ugljikovog dioksida, dušika i vode kao konačnih produkata oksidacije.



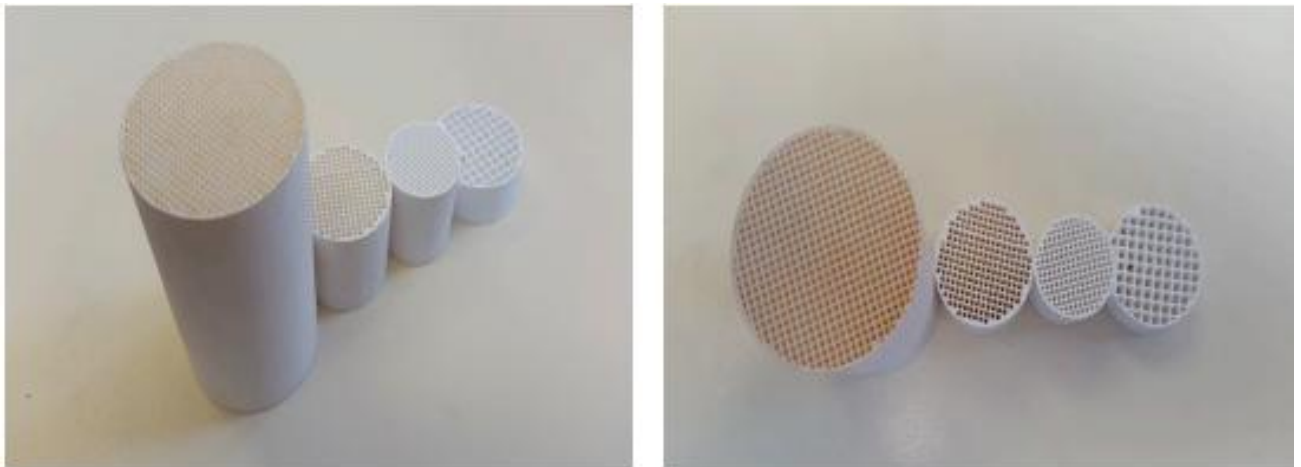
**Slika 6.** Pojednostavljena shema rada automobilskog katalitičkog pretvornika [34].

Sustav katalitičkoga pretvornika sastoji se od keramičke ili metalne monolitne strukture (nosača) s promjerom kanala od 1-2 mm (metalni monoliti) ili nešto većim promjerom u slučaju keramičkih monolita. Monolit se uglavnom nalazi unutar čeličnoga kućišta koji pruža dodatnu podršku i zaštitu od okoline [34].

U usporedbi s tradicionalnim katalizatorima korištenim za reakcije u plinskoj fazi, monoliti omogućavaju rad pri znatno nižem padu tlaka te višu selektivnost i znatno veću učinkovitost [35]. Monoliti su strukture koje sadrže različite tipove međusobno povezanih ili odvojenih kanala (ravni, valoviti ili uvijeni) u jednom bloku materijala (saće, pjena ili međusobno povezana vlakna). Kanali najčešćih sačastih monolita uobičajeno imaju kružni, kvadratni ili trokutni presjek. Mogu se proizvoditi različiti oblici i veličine monolitnih katalizatora. Geometrija kanala može utjecati na prijenos mase i topline unutar takve strukture. U procesu katalitičkoga sagorijevanja, kružni i kvadratni kanali pokazuju bolje značajke s obzirom na prijenos mase i topline u odnosu na

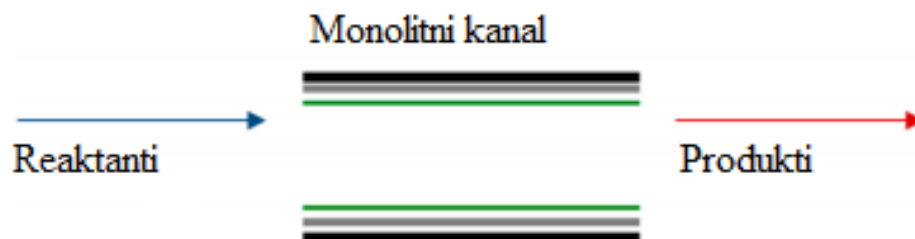


monolite trokutnog presjeka. Monoliti s heksagonalnim kanalima također se ponekad primjenjuju u katalitičkim pretvornicima.



**Slika 7.** Prikaz monolita različitih geometrija [36].

Za mnoge potencijalne primjene monolitnih struktura ključno je da specifična površina katalizatora ( $S_{\text{BET}}$ ; BET-Brunauer-Emmett-Teller) iznosi okvirno  $50\text{-}300\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . Viša specifična površina rezultira izradom kompaktnijeg reaktora što smanjuje ukupne troškove reaktorskog sustava [36]. Keramički i metalni monoliti obično imaju nisku specifičnu površinu, pa je potreban dodatni sekundarni nosač koji se nanosi na monolit prije aktivne faze, kako bi se poboljšala disperzija i prijanjanje/adhezija sloja katalitički aktivne komponente. Reaktanti prolaze kroz paralelne kanale monolita, reagiraju s aktivnom fazom nanesenom na sekundarnom nosaču i izlaze iz monolitnog kanala u obliku odgovarajućega produkta (slika 8.)



**Slika 8.** Reaktanti prolaze kroz jedan monolitni kanal i izlaze kao produkti. Monolitni zid: crno, sekundarni nosač: sivo, sloj katalizatora: zeleno [36].

Monolite uobičajeno dijelimo s obzirom na osnovni konstrukcijski materijal na keramičke i metalne monolite čija se fizikalna svojstva znatno razlikuju. Prednosti keramičkih monolita u odnosu na metalne monolite su bolja poroznost, manji pad tlaka, veća mehanička stabilnost, veća

debljina stijenke i veći ukupni volumen, a iako su toplinski stabilni, može doći do njihovog pucanja ili krekiranja pri većim promjenama radnih temperatura. Metalni monoliti postali su jako popularni u novije vrijeme, iako se pri njihovom radu ponekad javljaju problemi vezani uz adheziju (prijanjanje) katalitičkog sloja na inertnu monolitnu podlogu.

#### **2.4.1. Keramički monoliti**

Keramički monoliti anorganski su materijali visoke toplinske stabilnosti (stabilni na temperaturama do 700 °C). Za razliku od metalnih monolita, keramički monoliti većeg su toplinskog širenja. Razlikuju se dvije vrste keramičkih monolita: monoliti saćaste strukture (engl. *honeycomb*) i keramičke pjene. Saćasta se struktura (struktura koja najčešće obuhvaća snop ravnih paralelnih kanala) dobiva ekstruzijom ili nabiranjem različitih materijala. Konačni rezultat je primjerice keramički kordijerit ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}$ ) sa BET specifičnom površinom manjom od  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Kompoziti izrađeni od kordijerita posjeduju specifične značajke: zbog niskog koeficijenta toplinskog širenja otporni su na toplinski šok, što je važno za rad automobilskih pretvornika; pokazuju veliku mehaničku stabilnost neophodnu za rad u ispušnom sustavu automobila; kompatibilni su s katalizatorima; imaju visoku točku taljenja (1450 °C). Posebna je prednost jednostavno nanošenje katalitičkog sloja na takvu strukturu. Keramičke se pjene koriste u reakcijama kod kojih je potreban malen pad tlaka, turbulentni tok koji poboljšava prijenos mase i konvekcija topline kroz poroznu stijenku koja rezultira dobrim radijalnim miješanjem i poboljšanim prijenosom topline u radijalnom smjeru [37].

### **2.4.2. Metalni monoliti**

Metalni monoliti počeli su se upotrebljavati još 50-tih godina prošlog stoljeća za uklanjanje mirisa iz pećnica za sušenje emajla i drugih materijala. 1975. godine razvijen je metalni katalizator otporan na visoke temperature s paladijem i platinom kao aktivnim komponentama u metalnoj leguri sačinjenoj od željeza, kroma i aluminijske. Materijali za pripremu metalnih monolita najčešće su legure nikla i kroma te nehrđajuće željezo. Aluminij je posebno zanimljiv materijal za izradu metalnih monolita ukoliko radna temperatura nije visoka, kao što je slučaj u automobilskoj industriji, a pokazuje i odlična mehanička te toplinska svojstva. Može se anodizirati čime se dobivaju dobro prijanjajući slojevi aluminijskog oksida s odgovarajućim značajkama. Metalni monoliti pokazuju visoku mehaničku otpornost i toplinsku provodljivost te imaju tanje debljine stijenki u odnosu na keramičke monolite (25-50  $\mu\text{m}$ ), što rezultira i nižim padom tlaka [4]. Nedostaci metalnih monolita su manja specifična površina, rijetko se primjenjuju kao nosači za konvencionalne katalizatore i skuplji su od keramičkih monolita [38]. Predstavljaju dobar izbor za katalitičke reakcije koje se provode pri blažim temperaturama i reakcijskim toplinama, no i dalje postoji problem vezan uz prijanjanje (adheziju) katalizatora na površinu metalnog supstrata [39].

### **2.4.3. Priprema monolita**

Keramički monoliti obično se dobivaju postupcima ekstruzije, a rjeđe postupcima nabiranja. Proces ekstruzije sastoji se od pet koraka i uključuje: sušenje čvrstih oksida, dodatak plastifikatora ili drugih organskih/anorganskih aditiva, uporabu kalupa za dobivanje željenog oblika, sušenje za dobivanje jednolične strukture bez pukotina i na kraju kalciniranje [36].

Metalni se monoliti gotovo isključivo dobivaju postupcima nabiranja (savijanja) ravnih i valovitih metalnih ploča i/ili traka [33]. Materijali koji se koriste za proizvodnju metalnih katalizatora su nikal, legura FeCr koja sadrži aluminij, aluminijske pjene i dr. Željezo i aluminij dodaju se u cilju poboljšanja toplinske stabilnosti, dok se ostali metali dodaju zbog poboljšanja adhezije aktivnog sloja katalizatora na površinu metalnog monolita [36].

#### 2.4.4. Priprema monolitnih katalizatora/reaktora

Priprema monolitnih katalizatora uglavnom se svodi na: a) odabir materijala osnovne strukture (metal ili keramika), b) nanošenja sekundarnog nosača ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , C, zeoliti i dr.) i c) nanošenja sloja aktivne komponente (Pt, Pd, Rh, zeoliti i sl.) na monolitnu podlogu [33,36,40]. Postoje različite metode nanošenja sekundarnog nosača na keramičku monolitnu strukturu. Najčešće upotrebljavana metoda je tzv. *wash-coating* metoda ili metoda uranjanja koja se zasniva na primjeni otopine ili kolodne suspenzije koja sadrži prekursore jednog ili više metalnih oksida. Za istu svrhu koristi se i sol-gel metoda (nosač je u tekućoj fazi), pri čemu se sol nanosi na monolitnu strukturu „*metodom uranjanja*“, a nakon određenog vremena ukloni se višak soli s monolita te zatim slijedi sušenje i kalciniranje. Kod pripreme metalnih monolita primjenjuju se toplinski, kemijski i elektrokemijski postupci nanošenja nosača i katalitički aktivne komponente na metalnu monolitnu strukturu. Zbog težeg prijanjanja katalitičke tvari na metalni monolit potrebno je provesti odgovarajuću predobradu. Za austenitne i feritne nehrđajuće čelike primjenjuju se toplinske metode predobrade, a za aluminij se uglavnom primjenjuje anodizacija za poboljšanje adhezije katalitičke aktivne tvari na monolitnu strukturu [39].

Pri nanošenju sekundarnog nosača katalitički aktivne komponente, neophodno 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 [33]. Katalitički materijali, za čije nanošenje na osnovnu monolitnu strukturu nije neophodan sekundaran nosač (npr. zeoliti), mogu biti izravno nanoseni na monolit iz odgovarajuće otopine/suspenzije ili mogu biti izravno sintetizirani na površini monolita (*in situ* kristalizacija) [1].

Na sekundarni nosač može se nanositi jedna ili više katalitički aktivnih komponenti primjenom uobičajenih metoda, kao što su: impregnacija, adsorpcija, ionska izmjena, (ko)precipitacija (ili sutaloženje), depozicija-precipitacija, sol-gel metoda, metoda uranjanja u odgovarajuću suspenziju te *in situ* kristalizacija. Nakon toga provodi se sušenje, kalciniranje i redukcija, tj. primjenjuju se postupci koji se ne razlikuju od uobičajenih postupaka pri pripravi katalizatora [33].

#### 2.4.5. Prednosti i nedostaci monolitnih reaktora

Treba naglasiti da se monolitni reaktori razlikuju od tradicionalnih reaktora po tome što kod njih nestaju uobičajene razlike između mikro- i mezo razine djelovanja koja se odnosi na sam katalizator i makro razine djelovanja koja se odnosi na reaktor. Zbog toga se pojmovi kao što su monolitni katalizator i monolitni reaktor ponekad primjenjuju kao istoznačnice (ukoliko nisu prisutna difuzijska ograničenja).

Monolitni reaktori u usporedbi s reaktorima s nepokretnim slojem katalizatora (pri čemu katalizator dolazi u obliku zrna, granula i sl.) pokazuju mnoge prednosti [35] :

- mali pad tlaka, posebice u uvjetima velikih protoka fluida,
- veliku specifičnu vanjsku površinu katalizatora dostupnu za prijenos tvari i kemijsku reakciju,
- malen otpor međufaznom prijenosu tvari u višefaznim sustavima i odsutnost otpora prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom zbog tankih stijenki monolita i tankog katalitičkog sloja,
- neznatna aksijalna disperzija i povratno miješanje, a time i velika selektivnost s obzirom na produkt,
- dugi vijek trajanja katalizatora,
- lakoća regeneracije i uklanjanja nečistoća nakupljenih na stijenkama kanala te jednostavno prenošenje na veće mjerilo.

Potencijalni nedostaci monolitnih reaktora zavisno o njihovom području primjene su [35]:

- mala brzina radijalnog prijenosa topline, a time i poteškoće vezane uz održavanje temperature u reaktoru,
- mogućnost pojave nejednolike raspodjele fluida, a time i manja učinkovitost reaktora,
- teškoće i veći trošak pripreme primjenom postupka ekstruzije te
- nedostatak iskustva s obzirom na njihovu primjenu u komercijalnim procesima, tj. u visoko-tonažnim procesima.

#### 2.4.6. Primjena monolitnih reaktora

Monolitni katalizatori/reaktori najčešće se primjenjuju za smanjenje emisija onečišćenja iz pokretnih izvora kao i za smanjenje emisija onečišćujućih tvari iz nepokretnih izvora. Najčešće upotrebljavan keramički materijal je kordijerit, a glavno područje njegove primjene je u automobilskom katalitičkom pretvorniku (zbog dobre mikrostrukture, visoke poroznosti, niskog toplinskog širenja i visokog otpora na temperaturni šok). Također se primjenjuje u procesima uklanjanja čađe iz ispušnih plinova dizel motora (engl. *diesel particulate filter*). Razvijeni su i monolitni katalizatori za redukciju NO<sub>x</sub> s ciljem smanjenja njihove emisije u ispušnim plinovima i smanjenja potrošnje goriva u motornim vozilima.

Brzim razvojem informacijske tehnologije i računala, a time i odgovarajućih numeričkih metoda i programa za modeliranje/simulacije procesa, moguće je optimirati dizajn monolitnih reaktora radi povećanja njihove učinkovitosti. Intenzivno se proučava i mogućnost primjene monolitnih reaktora kao zamjene za višefazne reaktore u procesima hidriranja u tekućoj fazi, procesima oksidacije organskih i anorganskih spojeva u vodenim otopinama te u biokemijskim procesima [34,40]. Jedna od uspješnih primjena monolitnih reaktora kao zamjene za višefazne reaktore je komercijalna proizvodnja vodikovog peroksida katalitičkim hidriranjem antrakinona u odgovarajuće hidrokinone, a primjenom paladija kao katalitički aktivne komponente i SiO<sub>2</sub> kao nosača [35,38]. Multifazni monoliti koriste se u Fischer-Tropschovoj sintezi, pri čemu se monolit sastoji od  $\gamma$ -aluminija, SiO<sub>2</sub>, zeolita ili TiO<sub>2</sub> i konvencionalnog Fischer-Tropsch katalizatora u kombinaciji s plemenitim metalom. Visoka egzotermnost navedene reakcije zahtijeva učinkovit prijenos topline za uspješan rad reaktora. Također se primjenjuju u reakcijama dehidriranja etilbenzena u stiren u plinovitoj fazi. Ugljikovi monoliti imaju potencijalnu primjenu za pročišćavanje vode, kao i za pročišćavanje zraka u zatvorenim prostorima. Prirodni i sintetički zeoliti u monolitnom obliku upotrebljavaju se za uklanjanje NO<sub>x</sub>. Zeoliti se također mogu kombinirati s vanadijem/ titanijem i koristiti za pripremu katalizatora otpornijih na deaktivaciju [41].

## 2.5. Modeliranje katalitičkih monolitnih reaktora

Modeliranje katalitičkog reaktora složen je zadatak, a točnost modela i simulacije ovisi o brojnim čimbenicima. Pri izboru matematičkog modela potrebno je uzeti u obzir: način prijenosa tvari do i kroz katalitički sloj, način strujanja reakcijske smjese kroz kanale, toplinski učinak reakcije, geometriju kanala monolitnog katalizatora, pad tlaka kroz kanale monolita, kinetički model reakcije, a važno je i poznavanje potrebnih parametara [42].

U praksi postoje tri tipa matematičkih modela: 1-D (jednodimenzijski), 2-D (dvodimenzijski) i 3-D (trodimenzijski) model. Modeli se najčešće izvode za jedan kanal monolita, pri čemu se pretpostavljaju jednaki uvjeti u svim kanalima monolita i odsutnost interakcije između susjednih kanala ili se model izvodi za cijeli monolitni reaktor (i sve kanale), a pri tome se uzima u obzir prijenos topline između susjednih kanala.

1-D heterogeni model najjednostavniji je oblik modela koji pojednostavljuje složenost unutarfaznog prijenosa tvari u radijalnom smjeru. Koeficijenti prijenosa tvari i topline obično se izračunavaju primjenom Sherwoodove (Sh) i Nusseltove (Nu) značajke. Sherwoodova i Nusseltova značajka mogu se neposredno izračunati iz odgovarajućih koncentracijskih i temperaturnih profila primjenom 2-D ili 3-D simulacija. Pritom se obično podrazumijeva promjena koncentracije i temperature u aksijalnom smjeru strujanja [43]. 1-D heterogeni model primjenjuje se za vođenje procesa, preliminarne proračune, kinetička ispitivanja, kao i za kvalitativna parametarska ispitivanja.

2-D model zasniva se na aproksimacijama s obzirom na x-os te na dodatnim pretpostavkama, a primjenjuje se za dimenzioniranje i optimiranje reaktora i predviđanje prostornih profila varijabli [43].

3-D model osigurava veliku točnost s manje pretpostavki, ukoliko se zasniva na detaljnom razumijevanju fizičkih i kemijskih procesa, a podrazumijeva detaljne proračune. Primjenjuje se za dimenzioniranje i optimiranje reaktora i za predviđanje prostornih profila varijabli, a predstavlja najbolji izbor prilikom dizajniranja reaktora [43].

Prijenos tvari u monolitnom reaktoru moguć je unutarfaznom difuzijom ili međufaznom difuzijom. 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 °C) ograničenje brzine reakcije zbog unutarfazne difuzije može biti značajno, čak i uz vrlo tanak katalitički sloj [43]. Strujanje fluida u kanalima monolita uglavnom je laminarno. Reakcije u plinskoj fazi koje se odigravaju u monolitnom reaktoru uglavnom su relativno brze (reakcije oksidacije i slično). Prema tome, ključan je prijenos tvari iz kanala do površine monolitne stijenske

procesom molekularne difuzije, što određuje tijek reakcije u određenim uvjetima rada i pri određenim izvedbama monolitnog reaktora. Rezultati 2-D modeliranja i simulacije procesa pokazali su da do prijelaza iz kinetičkog područja u područje određeno fizičkim procesom prijenosa tvari u monolitnom reaktoru s laminarnim strujanjem, dolazi zavisno o radnim uvjetima, kinetici reakcije, odgovarajućim koeficijentima difuzije te veličini i dužini kanala [43].



### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom je radu izučavan utjecaj kemijskog sastava monolitnog katalizatora i debljine katalitičkoga sloja na konverziju toluena pri provođenju katalitičke oksidacije toluena u širokom rasponu radnih uvjeta. Za tu svrhu pripremljeni su monolitni katalizatori  $MnCuO_x$  i  $MnO_x$  na obostrano anodiziranoj monolitnoj strukturi izrađenoj iz aluminijske pločice ( $Al_2O_3/Al$ ). U nastavku je naveden popis kemikalija korištenih prilikom pripreme katalizatora i provedbe reakcije. Također su opisani postupci pripreme metalnog monolitnog katalizatora te provedba katalitičkih mjerenja, uključujući opis eksperimentalne aparature te radnih uvjeta pri kojima je provedena reakcija.

#### 3.1. Kemikalije potrebne za pripremu monolitnih katalizatora

Popis kemikalija i materijala korištenih u radu dan je u tablicama 3. i 4.

**Tablica 3.** Popis kemikalija za pripremu monolitnih katalizatora  $MnO_x$  i  $MnCuO_x$

Kemikalije	Kemijska formula/proizvođač
Deionizirana voda	$H_2O$
Limunska kiselina	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ /Gram-Mol
Mangan(2)-nitrat-tetrahidrat	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ /Acros Organics
Bakrov (2)- Nitrat- Tetrahidrat	$Cu(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ /Acros Organics
Aluminijske metalne pločice obostrano anodizirane u oksalnoj kiselini pri 40 °C	Al/ $Al_2O_3$ /Cinkarna Celje

**Tablica 4.** Popis plinova za provedbu i praćenje reakcije oksidacije toluena

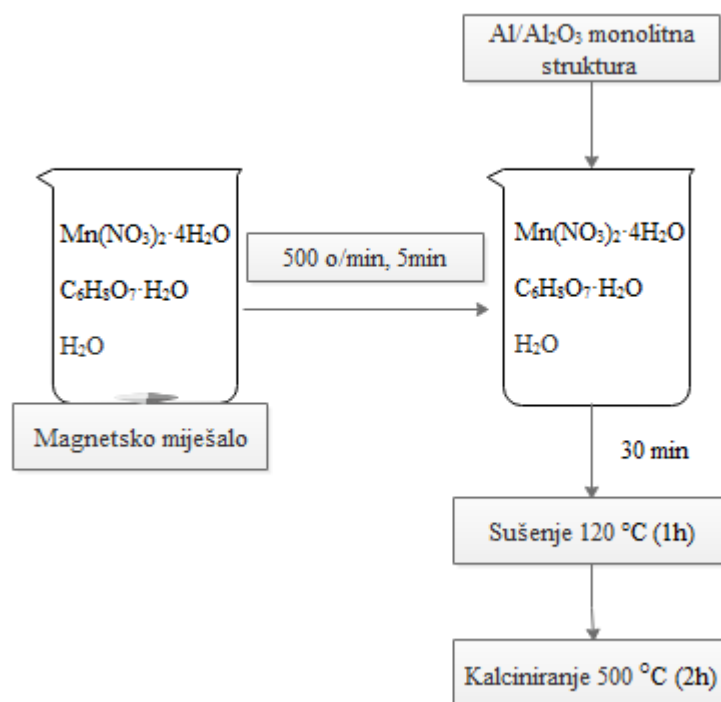
Plinovi	Kemijska formula/proizvođač
Sintetski zrak	20,5 vol. % $O_2$ u $N_2$ /SOL Group
Dušik	$N_2$ , čistoće 5.0/ SOL Group
Vodik	$H_2$ čistoće 5.0/ SOL Group
Mješavina toluena u dušiku	242 ppm toluena u $N_2$ /SOL Group

### 3.2. Priprema metalnih monolita

Prvi je korak pripreme metalnih monolita uključivao oblikovanje obostrano anodiziranih  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  metalnih pločica u oksalnoj kiselini pri  $40\text{ }^\circ\text{C}$  i njihovo prevođenje u monolitnu strukturu. Sljedeći korak uključivao je obradu metalnih pločica s  $\text{HNO}_3$  (65%) te ispiranje s destiliranom vodom. Slijedi sušenje na  $120\text{ }^\circ\text{C}$  (1h+1h) te kalciniranje na  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (200 min +8h).

#### 3.2.1. Priprema monolitnog katalizatora $\text{MnO}_x$

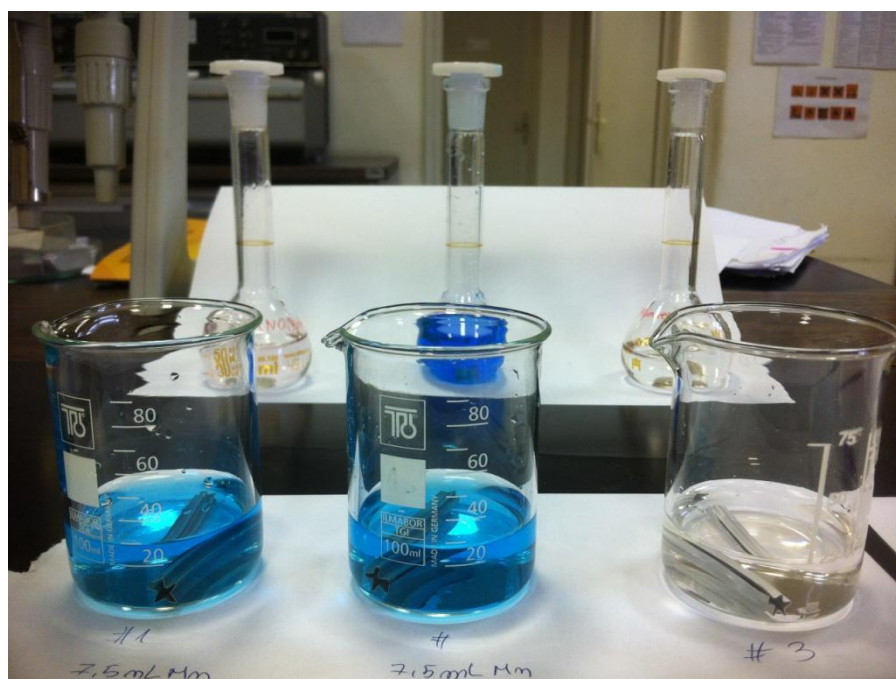
Za pripravu  $\text{MnO}_x$  monolitnog katalizatora bilo je potrebno pomiješati 7,5mL 1 M  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i 7,5 mL deonizirane vode sa 10 mL 0,5 M  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Nakon toga je provedeno miješanje na magnetskom miješalu pri 500 o/min u vremenu od 5 minuta. Osušene i kalcinirane monolitne strukture uronjene su u prethodno pripremljenu otopinu (30 min), a zatim je provedeno sušenje pri  $120\text{ }^\circ\text{C}$  (1 h) i kalciniranje pri  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (2 h). Masa katalitičkog sloja ( $\text{MnO}_x$ ) iznosila je 0,0011 g.



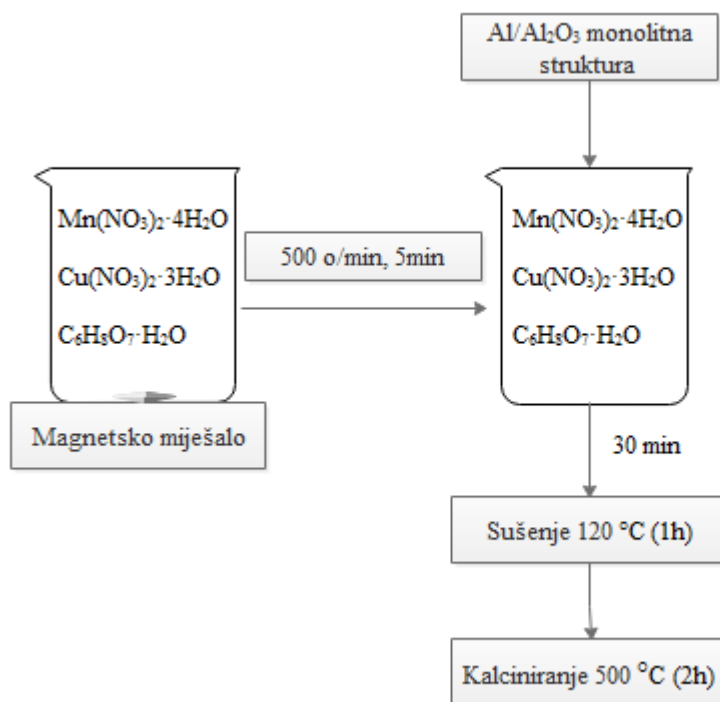
**Slika 9.** Shematski prikaz postupka pripreme monolitnog katalizatora  $\text{MnO}_x$ .

### 3.2.2. Priprema monolitnog katalizatora MnCuO<sub>x</sub>

Za pripremu MnCuO<sub>x</sub> monolitnog katalizatora bilo je potrebno pomiješati 7,5 mL 1M Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O i 7,5 mL Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O s 10 mL 0,5M C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O. Nakon toga je provedeno miješanje na magnetskom miješalu pri 500 o/min (5 minuta). Osušena i kalcinirana monolitna struktura uronjena je u prethodno pripremljenu otopinu (30 min). Nanošenje katalitičkog sloja na monolitnu podlogu provedeno je na dva načina. Prvi je postupak uključivao uzastopno nanošenje katalitičkog sloja i sušenje pri 120 °C (1 h), a postupak je ponovljen pet puta. Na kraju je provedeno kalciniranje pri 500°C (2 h). Drugi postupak pripreme uključivao je uranjanje monolitne strukture u prethodno opisanu otopinu u vremenu od 30 minuta, zatim sušenje pri 120 °C (1 h) i kalciniranje pri 500°C (2 h). Navedeni postupak uranjanja, sušenja i kalciniranja ponovljen je pet puta. S obzirom da je ovim postupkom pripremljen monolit MnCuO<sub>x</sub> koji je sadržavao veću ukupnu masu katalitičkog sloja (0,0040 g vs 0,0030 g) (koja je izračunata iz razlike u odvagama prije i nakon provedenih postupaka uranjanja), a samim time i katalitički sloj veće debljine- tako pripremljen monolitni katalizator korišten je u nastavku istraživanja.



Slika 10. Prethodno oblikovane pločice Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u otopinama za pripremu monolitnih katalizatora.



**Slika 11.** Shematski prikaz postupka pripreme monolitnog katalizatora  $\text{MnCuO}_x$ .

### 3.3. Izvedba mjerenja i opis aparature

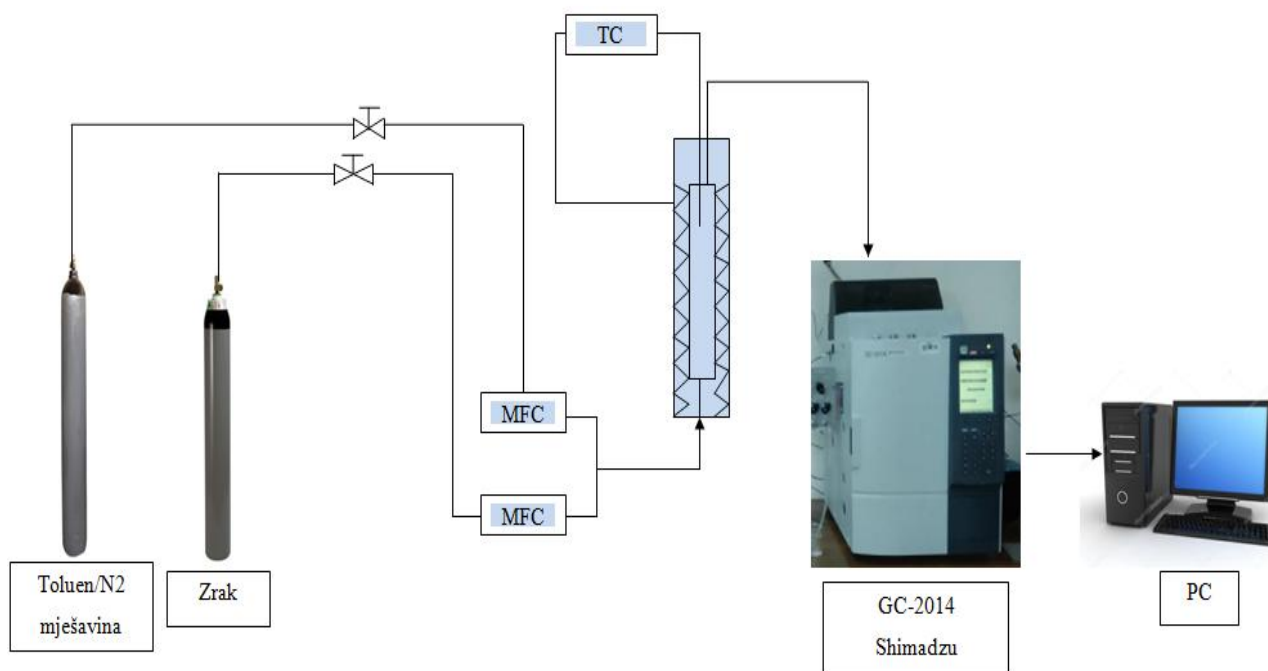
Analiza plinske smjese na izlazu iz reaktora provedena je pomoću plinskog kromatografa s plameno ionzacijskim detektorom (FID) proizvođača Shimadzu (model GC-2014). Ispitana je katalitička oksidacija toluena u monolitnom reaktoru pri atmosferskom tlaku, uz konstantnu masu katalizatora ( $\text{MnO}_x$ ,  $m=0,0011$  g i  $\text{MnCuO}_x$ ,  $m=0,0040$  g), a za usporedbu su korišteni podaci za  $\text{MnCuO}_x$ ,  $m=0,0024$  g, iz ranijih istraživanja [45].

Reakcija je provedena uz konstantan volumni omjer mješavine toluen/dušik i zraka (20:3), pri različitim prostornim vremenima i temperaturama reakcije (100-300 °C) u izotermnim uvjetima rada. Prostorna vremena mijenjana su promjenom ukupnog protoka reakcijske smjese (23-138  $\text{mL min}^{-1}$ ) uz konstantnu masu katalitičkog sloja (0,0011 g odnosno 0,0040 g), odnosno duljinu monolitnog kanala. Monolitni katalizator smješten je između dva sloja kvarcne vune, a reakcijska smjesa prolazila je od dna prema vrhu reaktora. Temperatura u reaktoru mjerena je pomoću termopara smještenog u centralnom dijelu reaktora te povezanog sa sustavom za mjerenje i regulaciju temperature. Katalitička oksidacija toluena provedena je u eksperimentalnoj aparaturi prikazanoj na slikama 12. i 13. primjenom sintetskoga zraka kao oksidansa. U tablici 5. dani su radni uvjeti pri kojima je provedena reakcija, a uvjeti kromatografske analize navedeni su u tablici 6. Analiza reakcijske smjese na ulazu i izlazu iz reaktora provedena je pomoću programske

podrške *Shimadzu GCSolution*® u okviru koje se nalazio program za mjerenje i obradu kromatografskih podataka.



Slika 12. Eksperimentalna aparatura



Slika 13. Shematski prikaz eksperimentalne aparature

Ekperimentalna aparatura prikazana na slikama 12. i 13. sastojala se od:

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

**Tablica 5.** Radni uvjeti provedbe reakcija

Varijable	Monolitni reaktor
Temperatura, T/°C	100-300
Tlak, p/Pa	101 325
Koncentracija toluena, c/ ppm	242
Ukupni protok reakcijske smjese, $v_0/\text{mL min}^{-1}$	23-138
Masa katalizatora MnO <sub>x</sub> , m/g	0,0011
Masa katalizatora MnCuO <sub>x</sub> , m/g	0,0040
Masa katalizatora MnCuO <sub>x</sub> , m/g	0,0024

**Tablica 6.** Uvjeti plinsko-kromatografske analize

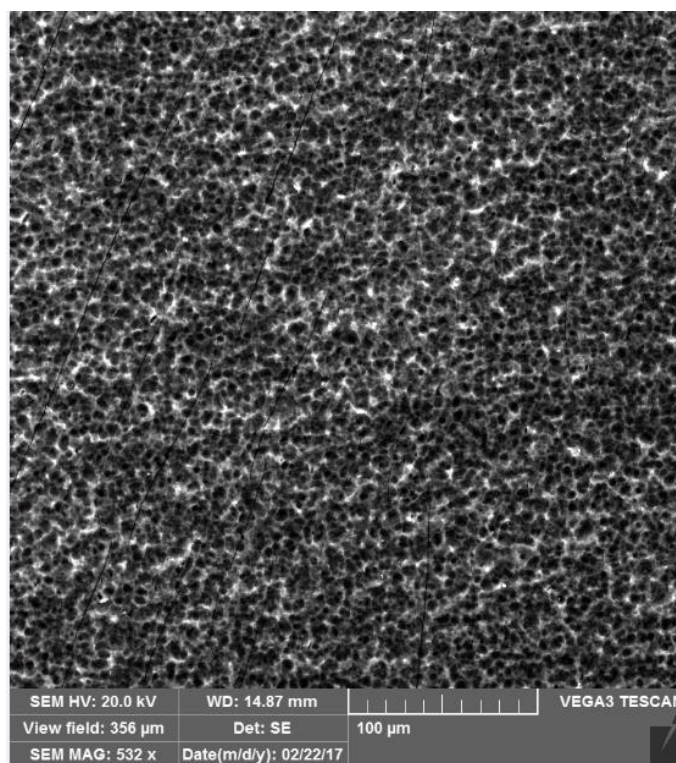
GC/FID	Shimadzu 2014
Kolona	Carbowax 20M
Dimenzije zrna punila	60/80 mesh (250/177 μm)
Volumen petlje za uzimanje uzoraka/cm <sup>3</sup>	0,5
Temperatura FID detektora/ °C	250
Plin nosilac	N <sub>2</sub>

## 4. REZULTATI

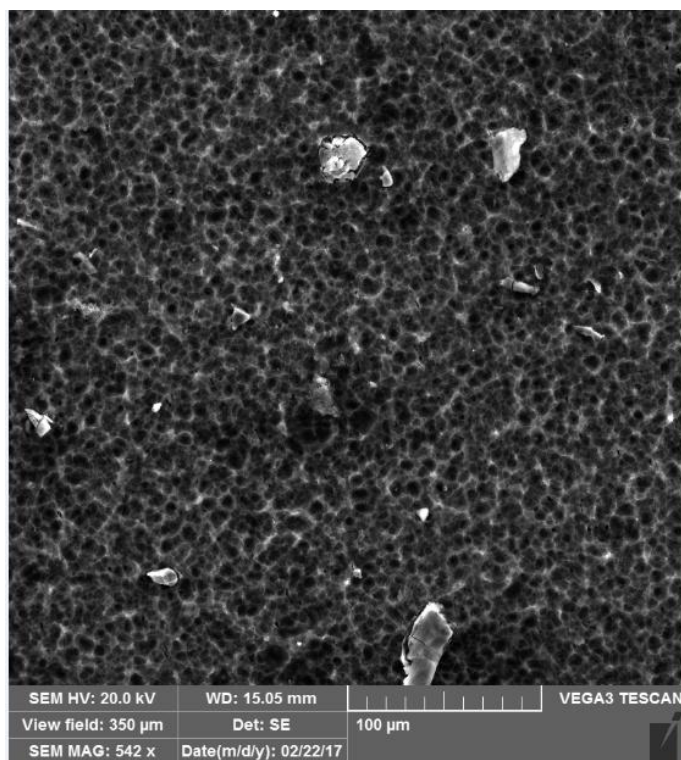
U nastavku su tablično prikazani rezultati dobiveni tijekom eksperimentalnih mjerenja. Morfologija površine i EDX analiza monolitnog katalizatora  $\text{MnCuO}_x$  provedena je na Vega 3. Tescan pretražnom elektronskom mikroskopu. Rezultati su prikazani na slikama 14-16 i u tablici 7. Rezultati mjerenja katalitičke aktivnosti pojedinih monolitnih reaktora prikazane su u tablicama 8. i 9.

**Tablica 7.** Rezultati EDX analize  $\text{MnCuO}_x$  katalizatora

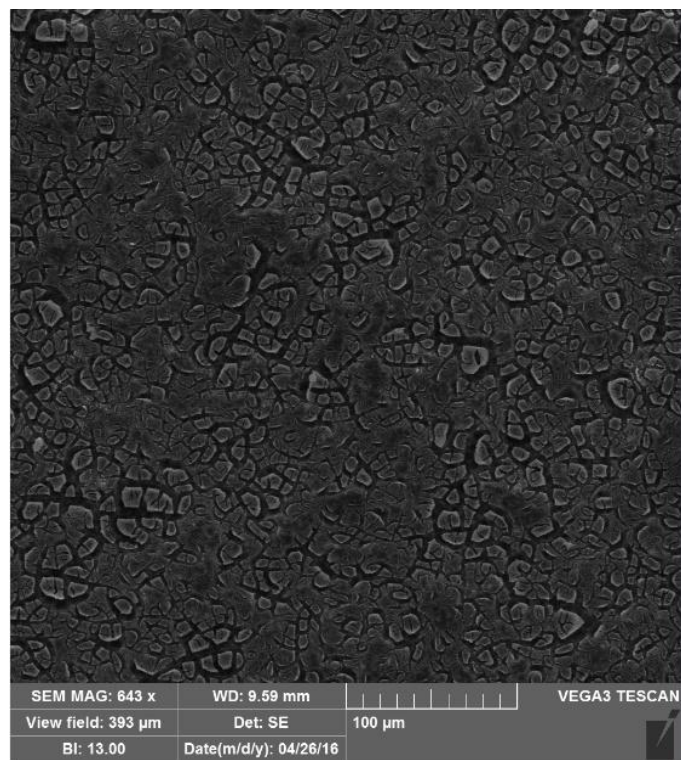
Elementi	Postoci/ %
O <sub>2</sub>	44,18
Al	35,72
Cu	8,48
Mn	8,17
Nečistoće	3,45



**Slika 14.** Rezultat analize nosača ( $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) katalizatora dobiven primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM) pri uvećanju od 100  $\mu\text{m}$ .



**Slika 15.** Rezultat analize katalizatora (Mn) dobiven primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM) pri uvećanju od 100 µm.



**Slika 16.** Rezultat analize katalizatora (MnCu) dobiven primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM) pri uvećanju od 100 µm.



**Tablica 8.** Utjecaj temperature na konverziju toluena uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (210,43 ppm): a) MnCuO<sub>x</sub> m=0,0040 g i b) MnCuO<sub>x</sub> m=0,0024 g.

a) MnCuO<sub>x</sub>, m<sub>MnCuO<sub>x</sub></sub> = 0,0040 g

$V_{(\text{Toluen})}/\text{mL min}^{-1}$	$V_{(\text{zrak})}/\text{mL min}^{-1}$	$V_{(\text{ukupni})}/\text{mL min}^{-1}$	$\gamma(\text{toluen})/\text{ppm}$	$T_{(\text{reaktor})}/^{\circ}\text{C}$	Konverzija/%
120	18	138	210,43	100	0,0
				150	9,1
				160	8,4
				175	5,2
				185	19,1
				200	26,2
				215	41,8
				230	65,4
				250	87,8
				300	99,4
100	15	115	210,43	100	0,0
				150	9,3
				160	7,7
				175	5,5
				185	18,4
				200	26,2
				215	49,0
				230	72,3
				250	91,4
				300	99,7
80	12	92	210,43	100	0,0
				150	9,5
				160	6,8
				175	7,0
				185	19,6
				200	34,5
				215	56,6
				230	80,2
				250	94,9
				300	99,8
60	9	69	210,43	100	0,0
				150	11,2
				160	9,9
				175	10,4
				185	24,7
				200	43,0
				215	69,4
				230	88,9
				250	97,9
				300	99,9

40	6	46	210,43	100	0,0
				150	11,9
				160	12,2
				175	12,7
				185	30,6
				200	55,7
				215	83,6
				230	95,9
				250	99,6
30	4,5	34,5	210,43	100	0,0
				150	11,8
				160	12,3
				175	14,8
				185	37,2
				200	66,3
				215	90,8
				230	98,5
20	3	23	210,43	100	0,0
				150	12,3
				160	14,9
				175	21,5
				185	47,9
				200	81,3
				215	97,3
				230	99,6

b)  $\text{MnCuO}_x$ ,  $m_{\text{MnCuO}_x} = 0,0024 \text{ g}$

$V_{(\text{Toluen}/\text{N}_2)}/\text{mL min}^{-1}$	$V_{(\text{zrak})}/\text{mL min}^{-1}$	$V_{(\text{ukupni})}/\text{mL min}^{-1}$	$\gamma(\text{toluen})/\text{ppm}$	$T_{(\text{reaktor})}/^\circ\text{C}$	Konverzija/%
120	18	138	210,43	100	0,00
				140	3,00
				150	12,60
				160	27,00
				175	60,30
				185	84,70
				200	99,00
				215	100,00
100	15	115	210,43	100	0,00
				140	4,90
				150	18,60
				160	35,20
				175	72,20
				185	92,60
				200	99,90
80	12	92	210,43	100	0,00
				150	2,73
				160	2,58
				175	7,04
				185	11,77
				200	39,44
				215	53,23
				230	76,78
				250	92,66
				275	97,04
				300	99,69
60	9	69	210,43	100	0,00
				140	7,80
				150	23,80
				160	47,70
				175	85,20
				185	97,90
				200	100,00
40	6	46	210,43	100	0,00
				140	13,20
				150	34,20
				160	64,40
				175	97,50
				185	99,90

30	4,5	34,5	210,43	100	0,00
				140	16,90
				150	44,50
				160	77,20
				175	99,70
20	3	23	210,43	100	0,00
				140	24,80
				150	62,50
				160	93,00
				175	99,70

**Tablica 9.** Utjecaj temperature na konverziju toluena uz konstantnu početnu koncentraciju toluena uz MnO<sub>x</sub> kao katalitički aktivnu komponentu.

**MnO<sub>x</sub>, m<sub>MnO<sub>x</sub></sub>=0,0011 g**

$V_{(\text{Toluen}/\text{N}_2)}/\text{mL min}^{-1}$	$V_{(\text{zrak})}/\text{mL min}^{-1}$	$V_{(\text{ukupni})}/\text{mL min}^{-1}$	$\gamma(\text{toluen})/\text{ppm}$	$T_{(\text{reaktor})}/^{\circ}\text{C}$	Konverzija/%
120	18	138	210,43	100	0,00
				150	2,81
				160	2,05
				175	6,90
				185	6,56
				200	26,22
				215	38,67
				230	66,48
				250	81,97
				275	89,75
				300	98,17
100	15	115	210,43	100	0,00
				150	1,71
				160	1,12
				175	5,54
				185	8,13
				200	31,48
				215	43,60
				230	70,99
				250	85,79
				275	92,95
				300	99,21
80	12	92	210,43	100	0,00
				150	2,73
				160	2,58
				175	7,04
				185	11,77

80	12	92	210,43	200	39,44
				215	53,23
				230	76,78
				250	92,66
				275	97,04
				300	99,69
60	9	69	210,43	100	0,00
				150	3,72
				160	2,18
				175	9,89
				185	17,91
				200	50,66
				215	62,48
				230	86,29
				250	96,66
				275	99,28
40	6	46	210,43	100	0,00
				150	4,22
				160	3,45
				175	16,07
				185	26,87
				200	65,59
				215	75,22
				230	96,14
250	99,50				
30	4,5	34,5	210,43	100	0,00
				150	3,82
				160	2,90
				175	20,96
				185	35,47
				200	76,12
				215	83,97
				230	98,85
				250	99,75
20	3	23	210,43	100	0,00
				150	3,04
				160	4,71
				175	32,58
				185	34,34
				200	88,91
				215	94,50
230	99,57				

## 5. RASPRAVA

Prekomjerna koncentracija hlapljivih organskih spojeva u unutarnjoj i vanjskoj atmosferi predstavlja opasnost za zdravlje ljudi i narušava kvalitetu ekosustava. Previsoka koncentracija VOC-a u atmosferi uzrokuje oštećenje stratosferskog ozona, nastanak troposferskog ozona te u konačnici uzrokuje globalno zatopljenje i velike klimatske promjene [11,13]. Osim njihovog štetnog utjecaja na atmosferu i ostale segmente ekosustava, posebno je zabrinjavajući njihov utjecaj na ljudsko zdravlje i kvalitetu života. Posebno štetni hlapljivi organski spojevi za čovjeka su toluen i benzen, koji su ujedno i najznačajniji predstavnici aromatskih hlapljivih organskih spojeva. Toluenu se pridaje velika važnost zbog njegove intenzivne uporabe, iako je, u suštini, manje štetan od benzena. Treba naglasiti da su i maksimalno dozvoljene koncentracije toluena znatno veće od maksimalno dozvoljenih koncentracija benzena, a prema sigurnosno-tehničkim listovima granična vrijednost izlaganja ljudi toluenu tijekom vremena od 8 sati iznosi  $192 \text{ mg m}^{-3}$ , dok granična vrijednost za izlaganje tijekom vremena od 15 minuta iznosi čak  $384 \text{ mg m}^{-3}$  [47]. Nažalost, gotovo je nemoguće u potpunosti izbjeći negativan utjecaj VOC-a, jer se nalaze svuda oko nas. Međutim, u novije vrijeme na raspolaganju su nam različite mjere i postupci za smanjenje emisija VOC-a u atmosferu iz pokretnih i nepokretnih izvora, kao što su automobili, toplinska i energetska postrojenja te različiti procesi i brojne ljudske djelatnosti koje uključuju izgaranje fosilnih goriva [44]. Do danas su razvijeni različiti postupci i tehnologije uklanjanja nepoželjnih VOC-a iz zraka i otpadnih plinova. Osim uobičajenih postupaka uklanjanja VOC-a iz otpadnih plinskih struja, kao što su biofiltracija, apsorpcija, kondenzacija, membranska separacija i adsorpcija, katalitička oksidacija pokazala se kao jedan od najprihvaljivijih. Posebna je prednost tog postupka visoka ekonomičnost jer se može provoditi s velikom učinkovitošću već pri relativno blagim temperaturama (od  $320$  do  $540 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [22,28]. Osim toga, katalitička oksidacija podrazumijeva relativno mala postrojenja i niže početne troškove [27]. Za uspješnu je provedbu katalitičke oksidacije presudan izbor katalizatora koji ubrzava kemijsku reakciju i omogućava rad pri nižim radnim temperaturama u odnosu na postupke koji ne uključuju primjenu katalizatora. Izbor prikladnoga katalizatora uglavnom se svodi na plemenite metale i prijelazne metale te na kombinacije različitih metalnih oksida. Iako su plemeniti metali, poput platine i paladija, najaktivniji za smanjenje emisija VOC-a, skupi su i ograničena im je dostupnost, stoga se kao alternativni katalitički materijali često primjenjuju metalni oksidi zbog dobrih fizikalnih i kemijskih svojstava poput ionske vodljivosti, pokretljivosti kisika unutar rešetke i dobre stabilnosti pri visokim temperaturama [26].

U usporedbi s pojedinačnim komponentama, kombinacije oksida, kao na primjer kombinacije bakra i mangana, pokazuju znatno veću toplinsku stabilnost i aktivnost, a udjel bakra u katalizatoru često utječe na ukupnu učinkovitost katalizatora.

Svrha ovoga rada bila je priprema metalnih monolitnih katalizatora/reaktora za katalitičku oksidaciju toluena te ispitivanje utjecaja parametara pripreme katalizatora, kao što su debljina i kemijski sastav katalitičkog sloja na aktivnost monolitnog katalizatora/reaktora izučavanog u promatranom eksperimentalnom sustavu. Za provedbu katalitičke oksidacije toluena izabran je monolitni katalizator čiji je kemijski sastav uključivao miješani oksid mangana i bakra. Da bi se dobio bolji uvid u aktivnost katalizatora s obzirom na kemijski sastav i sagledala uloga bakra pripremljen je i monolitni katalizator koji je sadržavao isključivo manganov oksid kao aktivnu komponentu. Kao nosač je primijenjena obostrano anodizirana i prethodno oblikovana inertna monolitna struktura izrađena iz aluminijske pločice ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ). Postupkom anodizacije dobiven je tanak sloj aluminijevog oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) koji je omogućavao dobro prijanjanje/adheziju katalitički aktivne komponente na površinu inertne monolitne strukture. Metalni je nosač odabran zbog boljih svojstava u odnosu na keramičke monolitne nosače koji se često primjenjuju u sličnim sustavima. Poznato je kako je metalni monolitni nosač mikroporozan s velikom specifičnom površinom te da je prikladan kao podloga za katalitički aktivnu fazu, a za razliku od keramičkih nosača trajniji je i rezultira manjim padom tlaka, što je izuzetno važno za primjenu u stvarnim sustavima [26,44]. Izrada monolita iz tankih metalnih listova/pločica omogućuje postizanje većeg omjera geometrijske površine i ukupnog volumena, što ujedno povećava ukupnu učinkovitost po jedinici volumena katalizatora. Prema tome, aluminijev je oksid imao ulogu sekundarnoga nosača koji je omogućivao dobro vezanje katalitički aktivne komponente - miješanog oksida mangana i bakra odnosno oksida mangana kao pojedinačne katalitički aktivne komponente.

## 5.1. Priprema i karakterizacija metalnih monolitnih katalizatora

Prethodno je spomenuto da su pripremljena dva tipa monolitnog reaktora: a) metalni monolitni reaktor s  $\text{MnCuO}_x$  kao katalitičkim slojem i b) metalni monolitni reaktor s  $\text{MnO}_x$  kao katalitički aktivnim slojem. Monolitni katalizatori pripremljeni su modifikacijom postupaka dostupnih u literaturi [3,4], kao što je opisano u eksperimentalnom dijelu rada. Katalitički aktivne komponente nanosene su na anodizirani aluminijev monolitni nosač *metodom uranjanja* u suspenziju katalitički aktivne komponente. Osim navedene metode uranjanja, za istu su svrhu dostupne i druge metode, npr. metode adsorpcije, ionske izmjene, sol-gel metoda i „*in situ*“ kristalizacija. Pri nanošenju aktivne faze na metalni monolit jedan od glavnih izazova je postići homogeni sloj na monolitnom nosaču i pritom ostvariti dobru adheziju katalitičkog sloja.

U literaturi se kao nedostatak metode uranjanja bez kalciniranja u završnoj fazi pripreme nakon svakog uranjanja navodi mogućnost otapanja sloja katalizatora pri sljedećem uranjanju u suspenziju, što rezultira nanošenjem manje ukupne mase katalitički aktivne komponente [38]. Prema tome, proces toplinske obrade, odnosno kalciniranja izuzetno je važan, jer izravno utječe na adheziju katalitičkog sloja na nosač. Uvidom u literaturu nađeno je da i temperatura kalciniranja ima važnu ulogu pri pripremi monolitnog katalizatora i nanošenju katalitički aktivne komponente. Poznato je da s porastom temperature kalciniranja uglavnom opada specifična površina katalizatora, jer se povećava veličina kristala katalitički aktivne komponente. Duran i sur. [32] objavili su rezultate istraživanja provedenih sa mješanim FeMn katalizatorima koje su koristili za uklanjanje etanola. Zaključili su da se povećanjem temperature kalciniranja s 500 °C na 650 °C smanjuje specifična površina katalizatora za 80 %. S daljnjim povećanjem temperature kalciniranja na 800 °C dobiva se specifična površina koja iznosi tek 6-8 % površine izmjerene na katalizatoru kalciniranom pri 500 °C. Iz toga se može zaključiti da na aktivnost katalizatora značajno utječe temperatura kalciniranja te da povećanje temperature kalciniranja uzrokuje sinteriranje čestica i razaranje osnovne porozne strukture katalitičkog sloja [32,46]. Imajući u vidu prethodno spomenute rezultate istraživanja, u ovome je radu velika pozornost posvećena pripremi katalitičkog sloja i ulozi kalciniranja, međutim nisu provedene detaljne analize kojima bi se to potvrdilo.

Morfologija katalizatora korištenih u ovom radu određena je primjenom SEM analize. Na slikama 14. i 15. prikazani su rezultati SEM analize inertnog nosača bez nanosene katalitički aktivne komponente ( $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i SEM analize uzorka koji je sadržavao mangan nanosen na anodiziranu aluminijsku pločicu, tj.  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Kao što se može vidjeti, nanošenjem se mangana ne mijenja značajno morfologija, uz izuzetak izdvojenih kristalita koji vjerojatno potječu od mangana i eventualno prisutnih nečistoća. Na slici 16. prikazani su rezultati SEM analize uzorka



katalizatora koji je sadržavao miješani oksid mangana i bakra na inertnom nosaču. Vidljivo je da je dobiven homogeniji katalitički sloj s boljom adhezijom na inertni nosač, uz manje pukotine koje vjerojatno nastaju tijekom sušenja i kalciniranja, zbog različitih toplinskih značajki mangana i bakra. Rezultati EDX analize (tablica 7.) pokazuju da je u katalitičkom sloju koji je predstavljao miješani oksid mangana i bakra dobiven karakterističan omjer mangana i bakra 1:1. S obzirom da tijekom izrade ovog rada nismo imali na raspolaganju odgovarajuću analitičku opremu koja bi omogućila precizno određivanje debljine katalitičkog sloja, usporedba pripremljenih monolitnih katalizatora koji su sadržavali različitu masu katalitički aktivne komponente provedena je izračunavanjem omjera mase katalitički aktivne komponente po jediničnoj površini nosača, a dobivene vrijednosti navedene su u tablici 10.

**Tablica 10.** Usporedna monolitnih katalizatora s obzirom na sadržaj katalitički aktivne komponente

Uzorak	Masa katalitički aktivne komponente po jedinici površine nosača
MnO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al (m=0,0011 g)	$5,5 \cdot 10^{-5} \text{ g cm}^{-2}$
MnCuO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al (m=0,0024 g)	$1,2 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-2}$
MnCuO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al (m=0,0040 g)	$2,0 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-2}$

## 5.2. Testiranje aktivnosti pripremljenih katalizatora pri različitim uvjetima rada

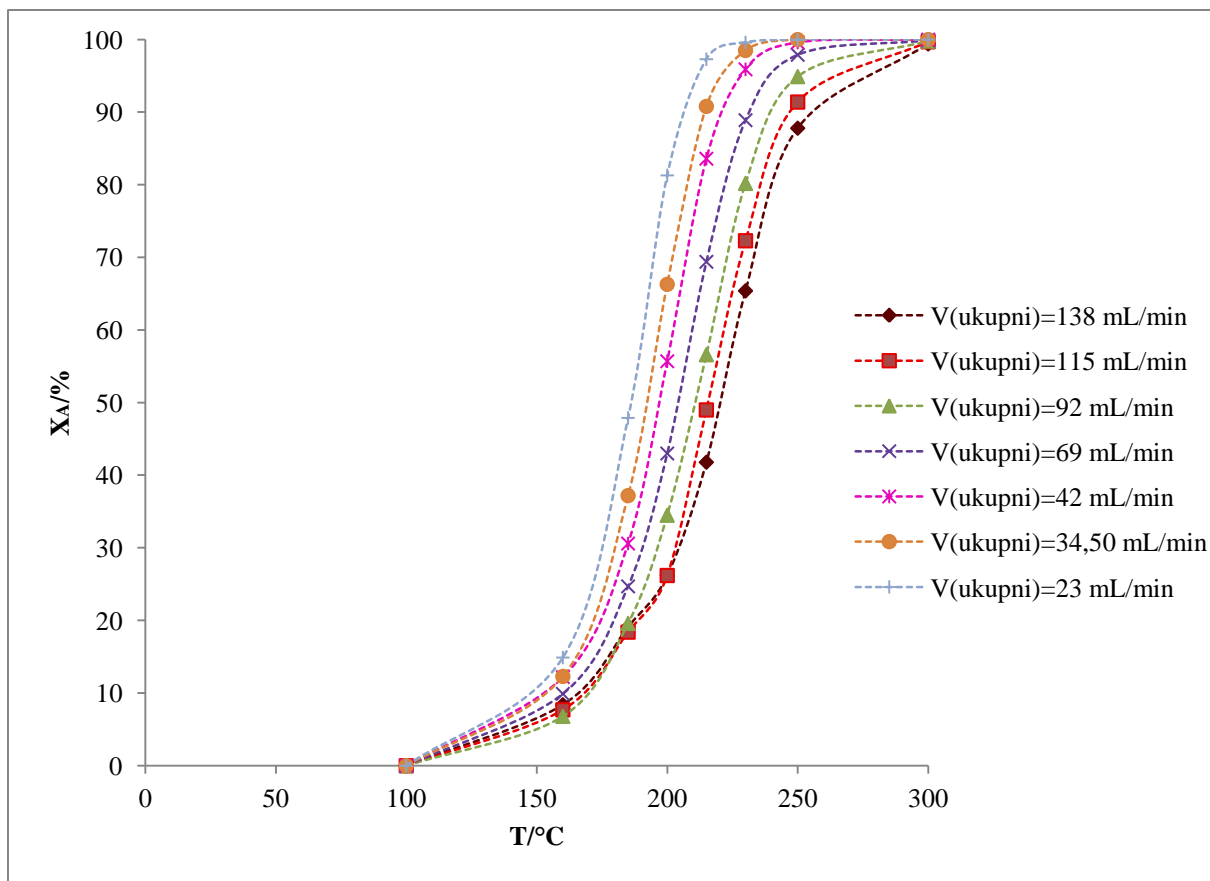
Na slikama 17-19 prikazan je utjecaj temperature na konverziju toluena primjenom pripremljenih monolitnih katalizatora pri različitim ukupnim volumnim protocima reakcijske smjese te uz konstantan volumen reaktanta i oksidansa (volumni omjer mješavine toluen/dušik i zraka iznosio je 20:3 u svim provedenim eksperimentima). Može se vidjeti da su dobivene karakteristične krivulje S-oblika koje prikazuju zavisnost konverzije o temperaturi. Takve krivulje specifične su za oksidaciju CO i različitih ugljikovodika, a obično ukazuju na promjenu reakcijskog područja pri provedbi reakcije oksidacije u širokom rasponu radnih temperatura. Može se vidjeti da se s porastom ukupnog protoka (odnosno sa smanjenjem prostornog vremena) krivulje pomiču u desno, tj. u područje viših temperatura. Drugim riječima, pri provođenju reakcije pri manjim prostornim vremenima (vremenima zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru) potrebne su više temperature za postizanje odgovarajuće konverzije.

Na slici 20. uspoređene su konverzije toluena dobivene primjenom različitih monolitnih katalizatora uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (210,43 ppm) pri ukupnom volumnom

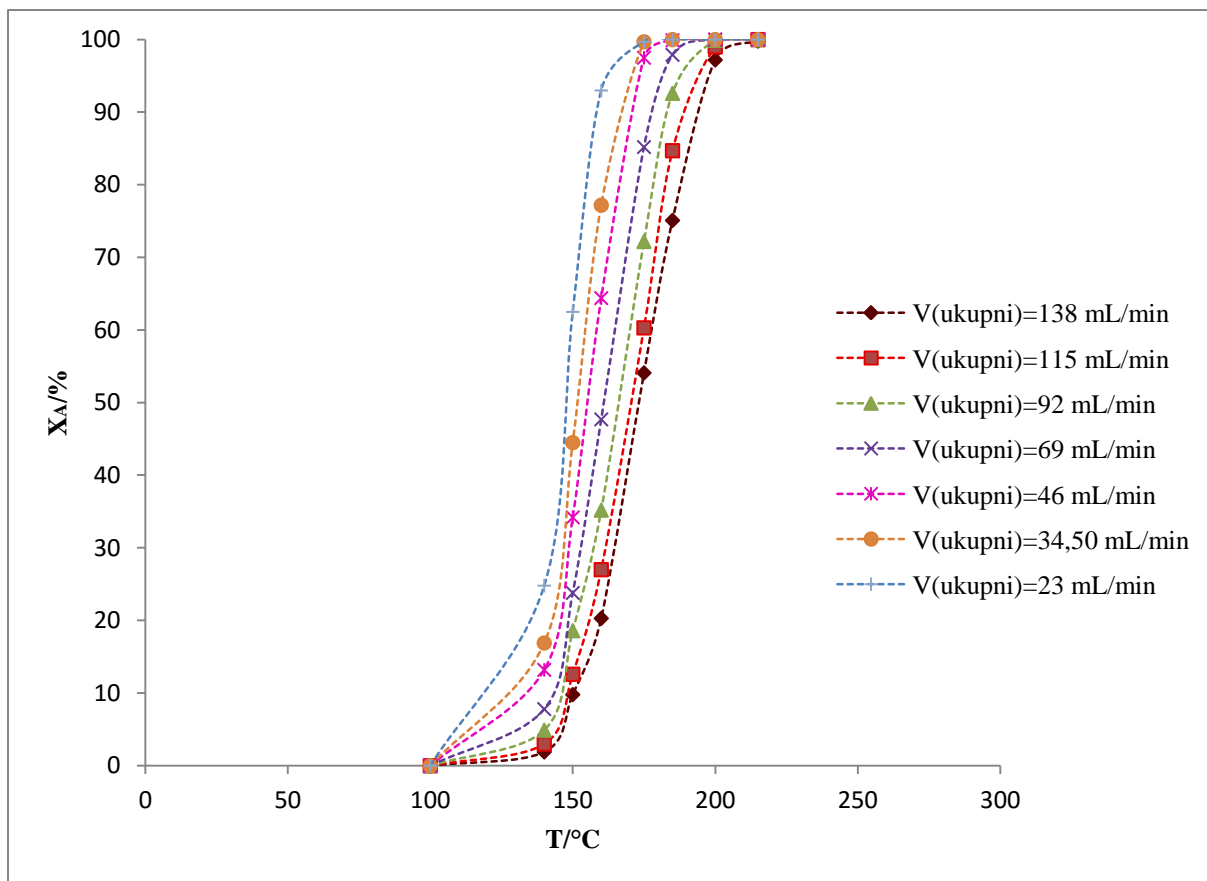
protoku reakcijske smjese od  $138 \text{ mL min}^{-1}$ . Kao što se može vidjeti, 100% konverzija toluena primjenom  $\text{MnCuO}_x$  ( $m= 0,0024 \text{ g}$ ) postiže se već pri temperaturi od  $215 \text{ }^\circ\text{C}$ , dok su se uz monolitni katalizator  $\text{MnCuO}_x$  veće mase katalitičkog sloja ( $m=0,0040 \text{ g}$ ) i monolit koji je sadržavao isključivo  $\text{MnO}_x$  kao aktivnu komponentu ( $m= 0,0011 \text{ g}$ ), 100% konverzije postizale pri nešto višim temperaturama ( $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Usporedbe radi, pri najnižem ukupnom volumnom protoku od  $23 \text{ mL min}^{-1}$ , potpuna konverzija uz  $\text{MnCuO}_x$  ( $m=0,0040 \text{ g}$ ) i  $\text{MnO}_x$  ( $m= 0,0011 \text{ g}$ ), postiže se pri  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ , a kod  $\text{MnCuO}_x$  ( $m= 0,0024 \text{ g}$ ), pri  $175 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na temelju dobivenih rezultata slijedi da miješani oksid mangana i bakra uz identičnu masu katalitički aktivne komponente po jediničnoj površini monolitnog nosača pokazuje veću aktivnost od pojedinačnog metalnog oksida ( $\text{MnO}_x$ ). Rezultate dobivene uz  $\text{MnCuO}_x$  s većom masom aktivne komponente po jediničnoj površini odnosno pomak karakteristične krivulje  $X_A$  vs  $T$  u desno (područje viših temperatura) moguće je objasniti difuzijskim ograničenjima, zbog porasta otpora prijenosu tvari do odgovarajućeg katalitički aktivnog mjesta unutar katalitičkog sloja [36]. Usporedba katalizatora, čije su aktivnosti predočene odgovarajućim S-krivuljama, obično se vrše s obzirom na iznose temperatura pri kojima se ostvaruje 10%-tna, 50%-tna, 90 %-tna i 100 %-tna konverzija. Reakcijska temperatura  $T_{50}$ , pri kojoj se postiže 50 %-tna konverzija toluena za  $\text{MnO}_x$  ( $m= 0,0011$ ) g i  $\text{MnCuO}_x$  ( $m= 0,0040 \text{ g}$ ), iznosila je  $T_{50}=185\text{-}215 \text{ }^\circ\text{C}$ , dok je za  $\text{MnCuO}_x$  ( $m=0,0024 \text{ g}$ ), iznosila  $T_{50}=150\text{-}215 \text{ }^\circ\text{C}$ . 90 %-tna konverzija toluena postignuta je pri temperaturama  $T_{90}=200\text{-}250 \text{ }^\circ\text{C}$  za  $\text{MnCuO}_x$  ( $m=0,0040 \text{ g}$ ) i  $T_{90}=160\text{-}250 \text{ }^\circ\text{C}$  za  $\text{MnCuO}_x$  ( $m=0,0024 \text{ g}$ ), dok su za  $\text{MnO}_x$  te temperature bile znatno veće ( $T_{90}=200\text{-}275 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Kao što je i očekivano, pri većim prostornim vremenima, odnosno manjim volumnim protocima, 90 %-tna konverzija postiže se pri nižim temperaturama. U tablici 11. prikazana je usporedba rezultata ispitivanja katalitičke aktivnosti iz literature i provedenog eksperimenta.

**Tablica 11.** Usporedba rezultata ispitivanja katalitičke aktivnosti

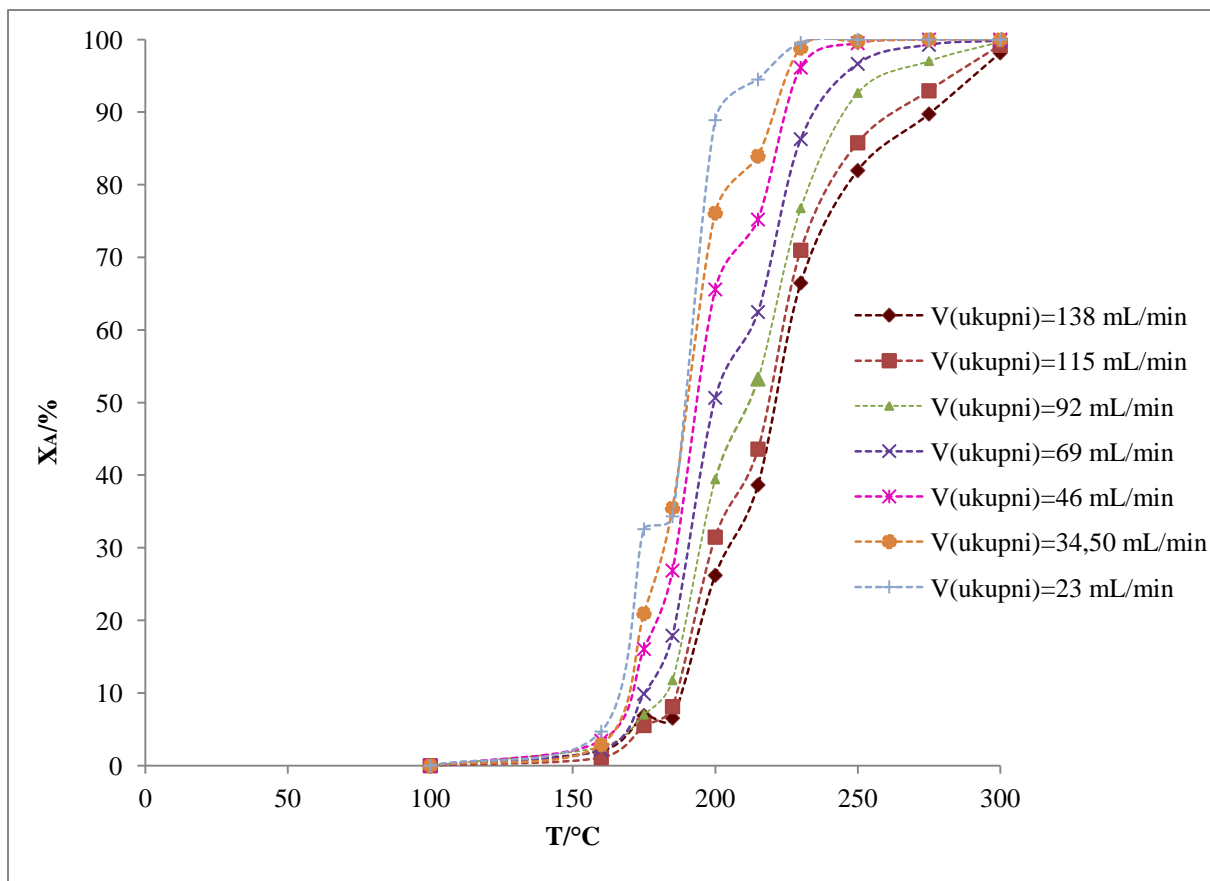
Katalizator	Koncentracija toluena/ ppm	Temperatura postizanja potpune konverzije/ $^\circ\text{C}$	Volumni protok/ $\text{mL min}^{-1}$
$\text{Mn-Cu/Al}_2\text{O}_3$ <sup>48</sup>	1000	320	200
$\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>49</sup>	10000	380	100
$\text{MnCuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ( $m=0,0040\text{g}$ )	210,43	300	138
$\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ( $m=0,0011\text{g}$ )	210,43	300	138
$\text{MnCuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ( $m=0,0024\text{g}$ )	210,43	215	138



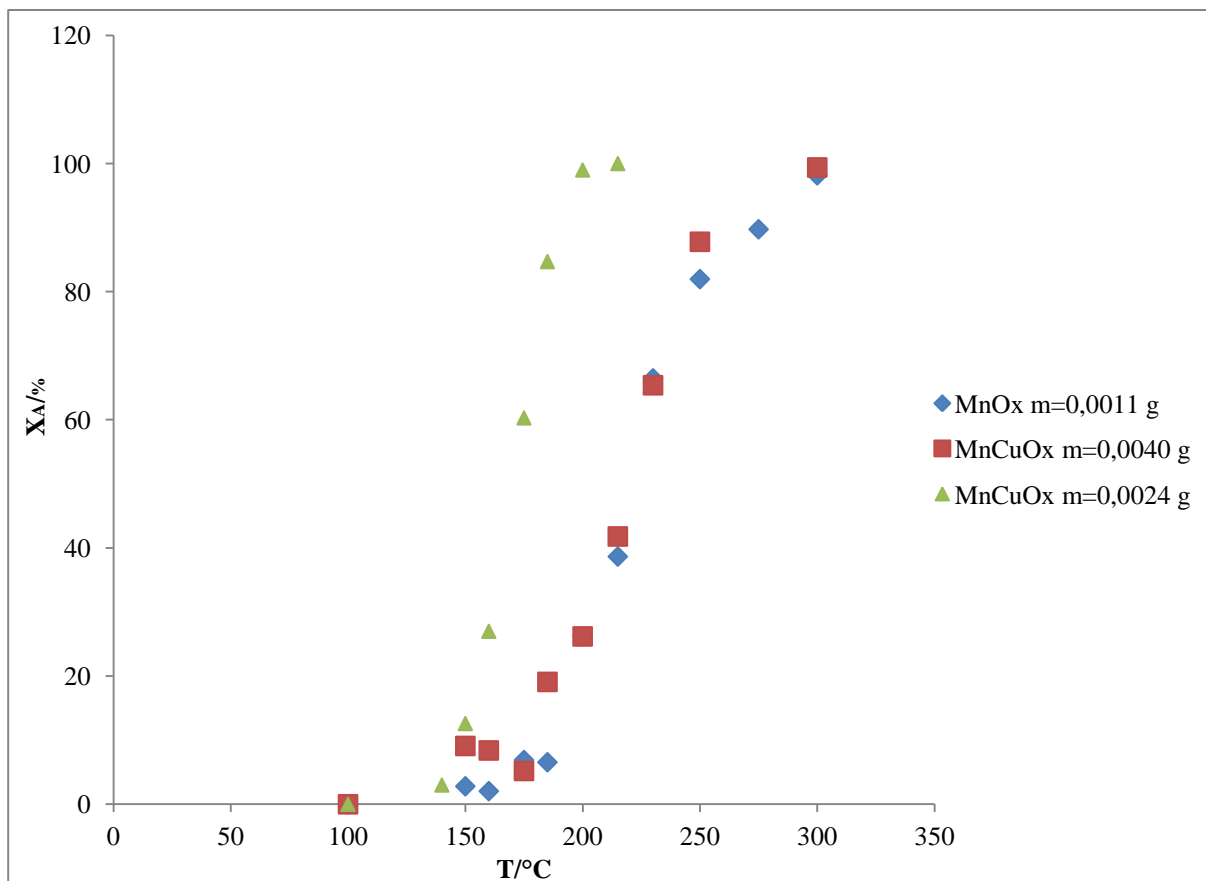
**Slika 17.** Utjecaj temperature na konverziju toluena u monolitnom reaktoru s  $\text{MnCuO}_x$  ( $m=0,0040$  g) pri različitim vremenima zadržavanja reakcijske smjese uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (podaci iz tablice 8. a ).



**Slika 18.** Utjecaj temperature na konverziju toluena u monolitnom reaktoru s  $\text{MnCuO}_x$  ( $m=0,0024$  g) pri različitim vremenima zadržavanja reakcijske smjese uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (podaci iz tablice 8. b ).



**Slika 19.** Utjecaj temperature na konverziju toluena u monolitnom reaktoru sa  $\text{MnO}_x$  ( $m=0,0011$  g) pri različitim vremenima zadržavanja reakcijske smjese uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (podaci iz tablice 9.).



**Slika 20.** Usporedba monolitnih katalizatora uz konstantnu početnu koncentraciju toluena pri ukupnom volumnom protoku reakcijske smjese od  $138 \text{ mL min}^{-1}$ .

### 5.3. Modeliranje monolitnih reaktora

#### *Model s međufaznom difuzijom*

U cilju matematičkoga opisivanja monolitnih reaktora izučavanih u ovome radu, razvijen je jednodimenzijski (1-D) heterogeni model utemeljen na sljedećim pretpostavkama: stacionarno stanje, izotermni uvjeti, zanemariv pad tlaka po dužini monolita, idealno strujanje fluidne faze, zanemaren otpor prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom (zbog relativno tankog sloja katalizatora na površini metalnog monolitnog nosača) i zanemarena deaktivacija katalizatora. Odgovarajuće bilance tvari potrebno je napisati odvojeno za fluidnu (reakcijska smjesa) i čvrstu fazu (katalitički sloj) zbog razlike u koncentracijama toluena u fluidnoj fazi i na površini katalizatora odnosno katalitičkog sloja.

Uz pretpostavku izotermnih uvjeta odgovarajuće bilance tvari dane su sljedećim izrazima

a) bilanca tvari za toluen u plinskoj fazi:

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

b) bilanca tvari za krutu fazu ( površina katalizatora):

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

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

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

Bilanca je za plinsku fazu povezana s bilancom za krutu fazu preko odgovarajućeg člana kojim se opisuje prijenos tvari međufaznom difuzijom. Odgovarajući koeficijent prijenosa tvari,  $k_g$ , izračunat je na temelju izraza koji ga povezuje sa Sherwoodovom značajkom,  $Sh$ :

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

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

### *Kinetički model*

Katalitička oksidacija toluena u monolitnom reaktoru, kao i u svakom drugom tipu kemijskog reaktora promatra se analizirajući koncentracije toluena na ulazu i izlazu iz reaktora. U ovom je radu za tu svrhu primijenjen jednostavan kinetički model prvog reda koji je dan sljedećim izrazom:

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

Navedeni kinetički model uvršten je u prethodno opisani model monolitnog reaktora, koji je definiran odgovarajućim bilancama tvari i pripadajućim početnim uvjetima (jedn. 5.1-5.3).

#### 5.4. Numeričko rješavanje jednadžbi modela i ocjena prihvatljivosti predloženog modela monolitnog reaktora

Numeričko rješavanje jednadžbi modela započinje prevođenjem navedenih jednadžbi u bezdimenzijski oblik uvođenjem novih varijabli:

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

Na taj način jednadžbe modela monolitnog reaktora dane izrazima 5.1-5.3. se prevode u bezdimenzijski oblik:

- bilanca tvari za toluen u plinskoj fazi:

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

- bilanca tvari za toluen na površini katalizatora:

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

Rubni uvjeti na ulazu u reaktor:

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

Odgovarajući kinetički model:

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

Procjena parametara modela, tj. konstante brzine reakcije,  $k$ , provedena je primjenom modificirane diferencijalne metode analize te Nelder-Meadove metode nelinearnog optimiranja uz korijen srednjeg kvadratnog odstupanja,  $SD$  između eksperimentalno izmjerenih koncentracija toluena i teorijskih vrijednosti predviđenih modelom kao kriterij slaganja. U svakom optimizacijsko-interacijskom ciklusu jednadžbe (5.7.), (5.8.) i (5.10.) rješavaju se istovremeno primjenom trenutne vrijednosti konstante brzine reakcije,  $k$  za dobivanje teorijskih vrijednosti molarnog udjela toluena, koje se uspoređuju s eksperimentalnim vrijednostima. Jednadžba je (5.7.) riješena 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 (5.8.):



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

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

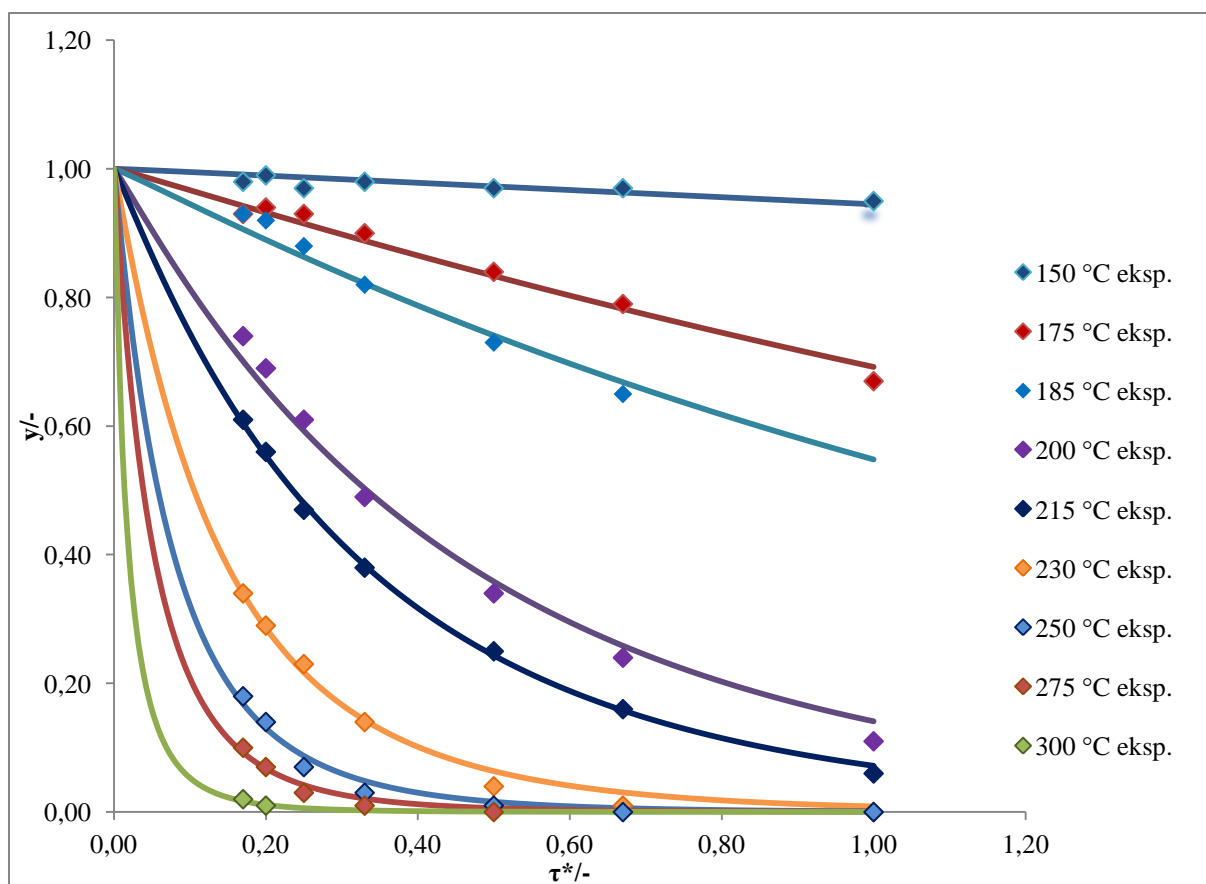
$$k_g = 8,2609(\tau + \Delta\tau)^{-0,559} \quad (5.12.)$$

Za izračunavanje koeficijenta prijenosa tvari,  $k_g$ , kao što je već ranije spomenuto, primijenjena je Hawthornova korelacija. Kao kriterij slaganja eksperimentalnih vrijednosti i podataka dobivenih na temelju modela, korišten je korijen srednjeg kvadratnog odstupanja,  $SD$  definiran izrazom:

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

gdje su  $y_e$  i  $y_t$  eksperimentalne i teorijski izračunate vrijednosti određene zavisne varijable  $y$ , a  $N$  je broj eksperimentalnih točaka.

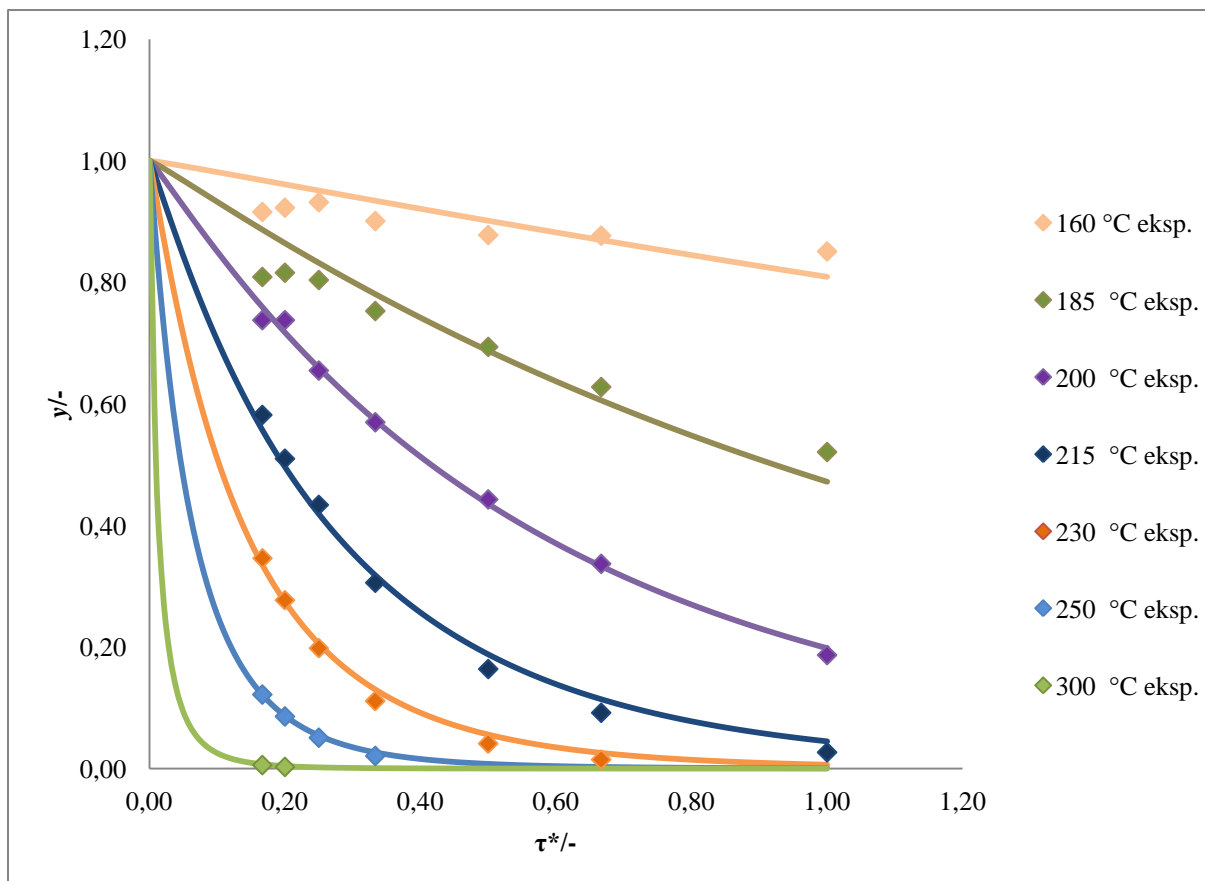
Usporedba eksperimentalnih vrijednosti i podataka dobivenih na temelju modela prikazana je na slikama 21-23. U tablicama 12-14 prikazani su kinetički parametri i vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja. Prema očekivanjima, konstanta brzine reakcije,  $k$  raste s temperaturom. Može se zaključiti da je postignuto dobro slaganje između rezultata predviđenih modelom i eksperimentalnih rezultata, jer su dobivene vrlo male vrijednosti  $SD$ -a.



**Slika 21.** Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke) s vrijednostima dobivenim prema modelu koji uključuje međufaznu difuziju (linije) pri različitim temperaturama u monolitnom reaktoru s  $\text{MnO}_x$  kao katalitički aktivnom komponentom ( $m=0,0011$  g).

**Tablica 12.** Procijenjeni parametri modela ( $k$ ) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja ( $SD$ ) za model monolitnog reaktora koji uključuje međufaznu difuziju uz  $\text{MnO}_x$  kao katalitički aktivnu komponentu ( $m=0,0011$  g)

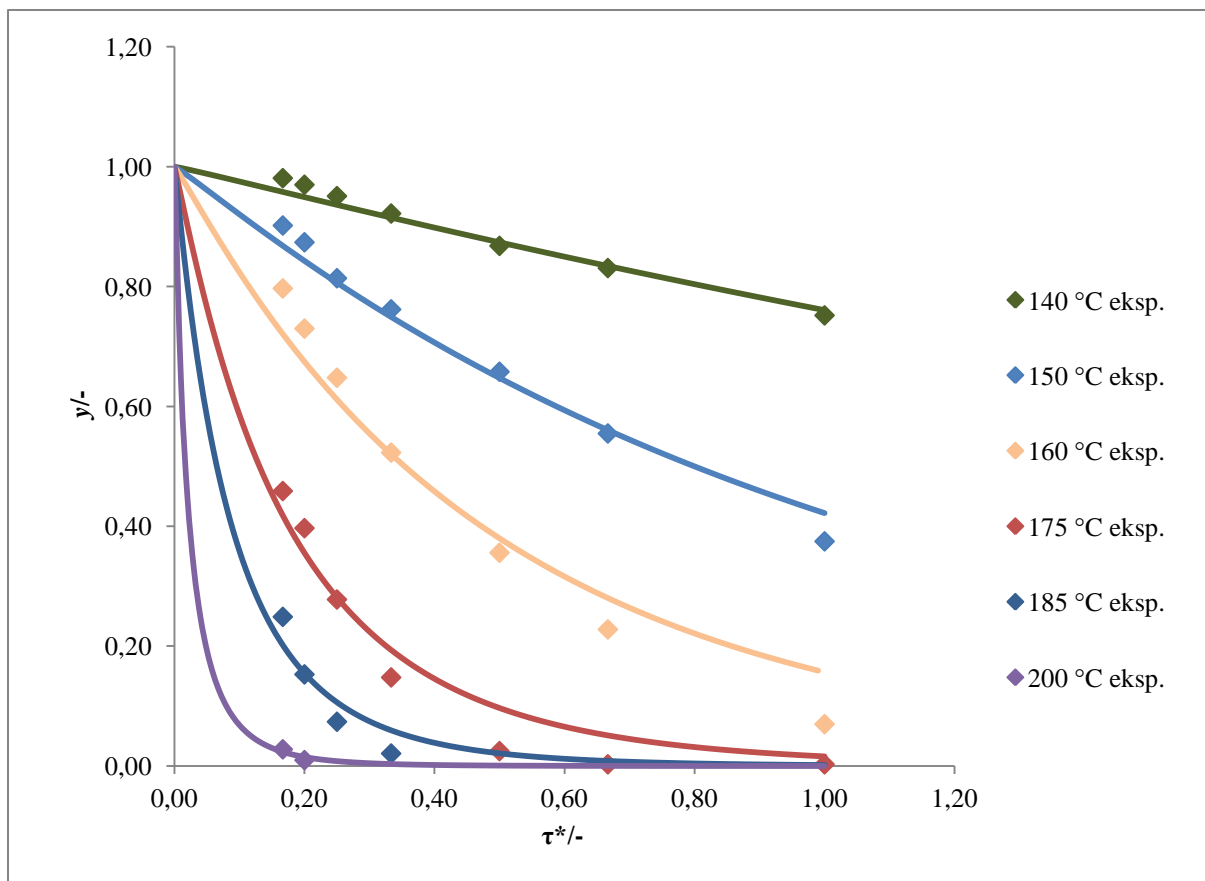
Temperatura, °C	$k, \text{min}^{-1}$	$SD \cdot 10^3$
150	1,10	5,73
175	7,41	4,58
185	12,43	6,77
200	48,04	8,56
215	70,94	2,40
230	181,93	4,38
250	386,30	3,85
275	671,38	2,35
300	4309,29	0,90



**Slika 22.** Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke) s vrijednostima dobivenim prema modelu s međufaznom difuzijom (linije) za različite temperature monolitnog reaktora s  $\text{MnCuO}_x$  ( $m=0,0040$  g).

**Tablica 13.** Procijenjeni parametri modela ( $k$ ) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja ( $SD$ ) za model s međufaznom difuzijom za  $\text{MnCuO}_x$  ( $m=0,0040$  g)

Temperatura, °C	$k, \text{min}^{-1}$	$SD \cdot 10^3$
160	3,81	11,03
185	14,30	13,98
200	33,96	4,00
215	78,23	6,69
230	168,47	4,62
250	457,45	1,54
300	1264,16	0,71

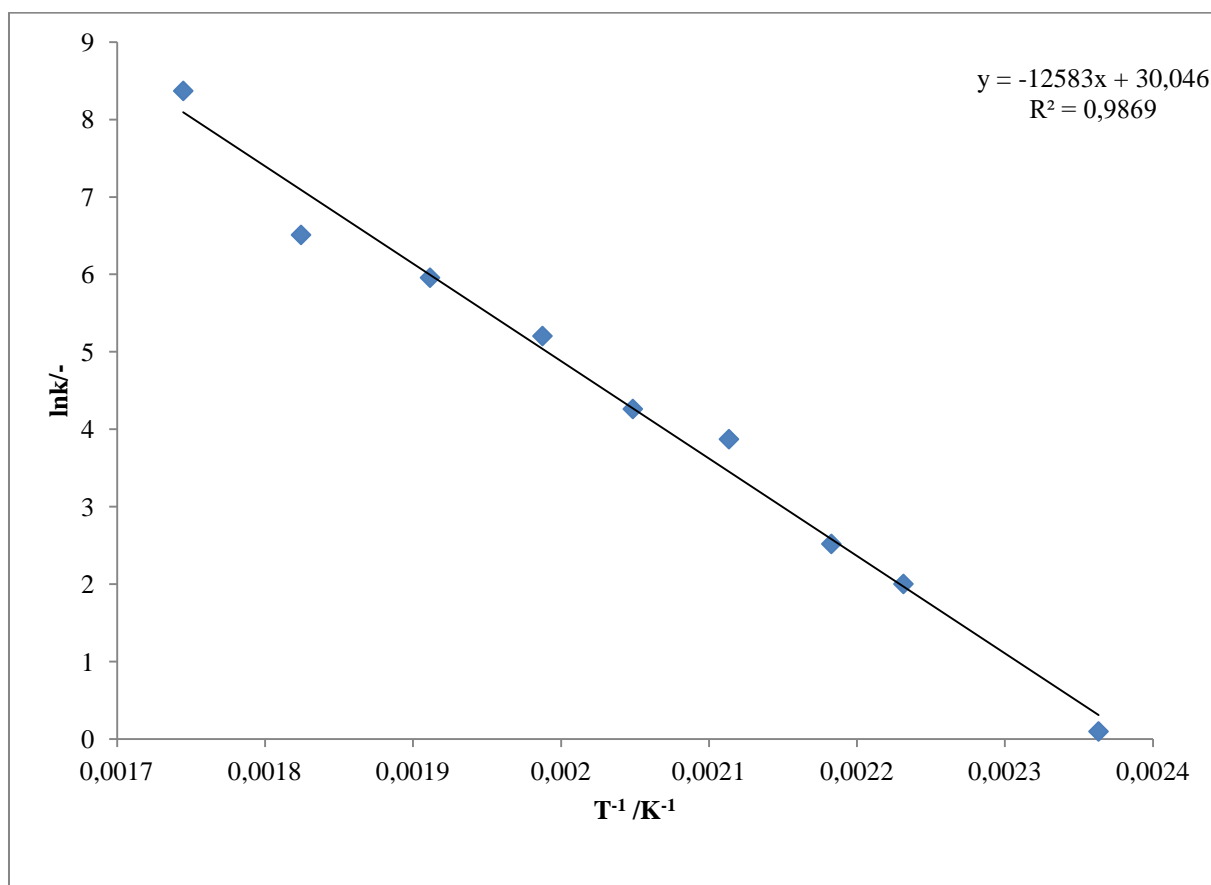


**Slika 23.** Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke) s vrijednostima dobivenim prema modelu s međufaznom difuzijom (linije) za različite temperature monolitnog reaktora s  $\text{MnCuO}_x$  ( $m=0,0024$  g).

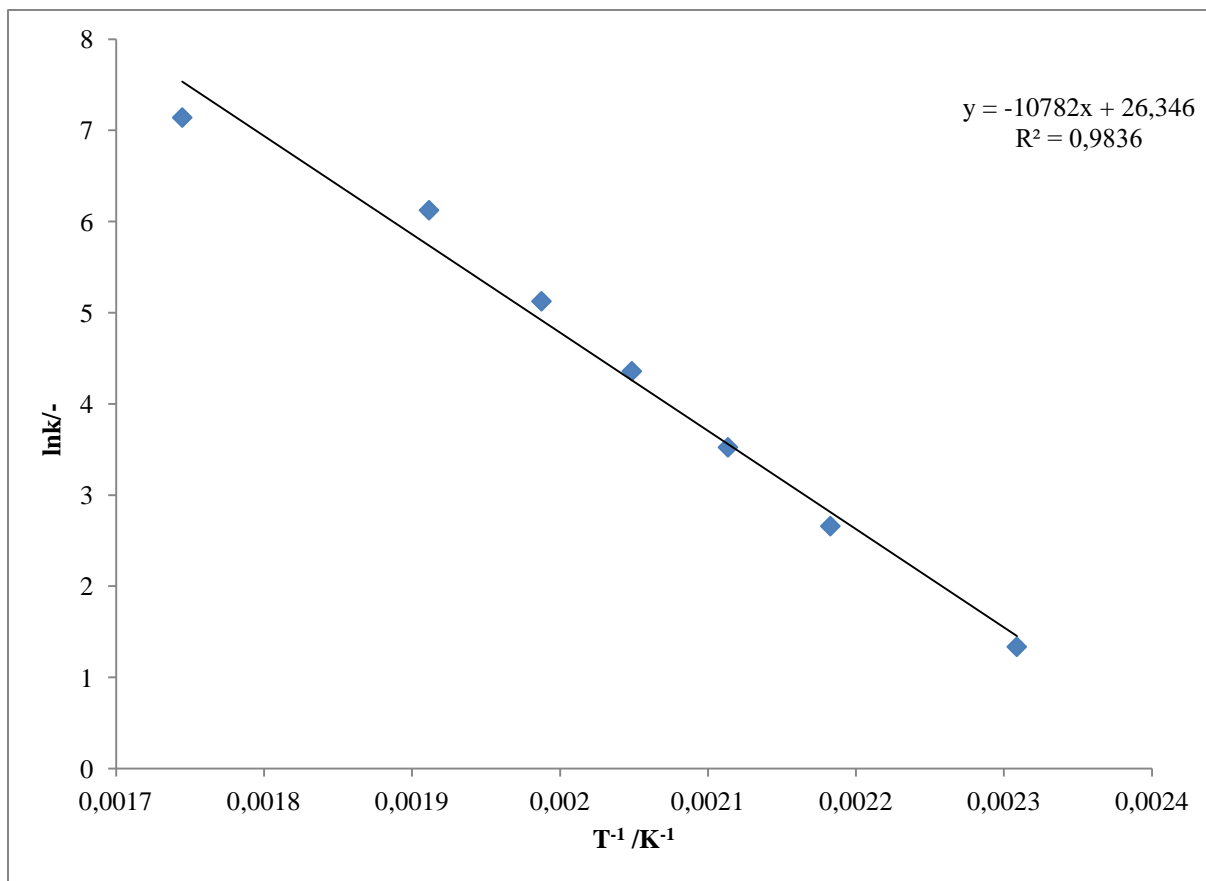
**Tablica 14.** Procijenjeni parametri modela ( $k$ ) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja ( $SD$ ) za model s međufaznom difuzijom za  $\text{MnCuO}_x$  ( $m=0,0024$  g)

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

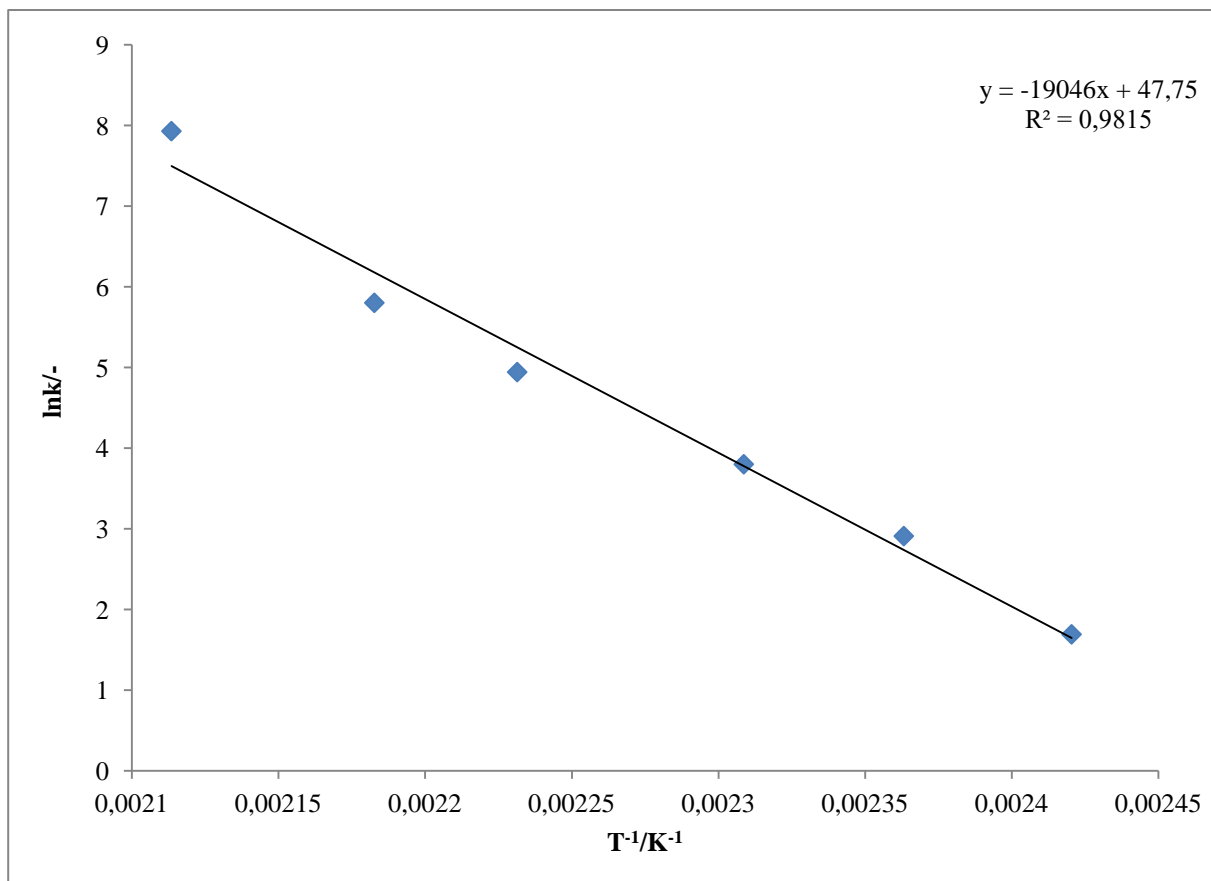
Na slikama 24-26 prikazane su ovisnosti  $\ln k$  o  $1/T$  iz kojih je moguće izračunati karakteristične energije aktivacije,  $E_a$  i Arrheniusove značajke,  $A_r$ . Dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 15.



**Slika 24.** Grafički test Arrheniusovog izraza za monolitni reaktor s  $MnO_x$  ( $m=0,0011$  g) kao katalitički aktivnom komponentom.



**Slika 25.** Grafički test Arrheniusovog izraza za monolitni reaktor s MnCuO<sub>x</sub> (m=0,0040 g) kao katalitički aktivnom komponentom.



**Slika 26.** Grafički test Arrheniusovog izraza za monolitni reaktor s  $MnCuO_x$  ( $m=0,0024$  g) kao katalitički aktivnom komponentom.

**Tablica 15.** Usporedba vrijednosti energija aktivacije,  $E_a$  i Arrheniusovih značajki,  $A_r$  za različite monolitne reaktore

Monolitni reaktor	$MnO_x$ $m=0,0011$ g	$MnCuO_x$ $m=0,0024$ g	$MnCuO_x$ $m=0,0040$ g
$E_a, kJ mol^{-1}$	104,615	158,349	89,642
$A_r, min^{-1}$	$1,119 \cdot 10^{13}$	$5,465 \cdot 10^{20}$	$2,767 \cdot 10^{11}$

## 6. ZAKLJUČAK

U radu je izučavana katalitička oksidacija toluena u metalnom monolitnom reaktoru s ciljem usporedbe katalitičke aktivnosti i utvrđivanja utjecaja debljine i sastava katalitičkog sloja na konverzije toluena. Kao katalizatori upotrebljavani su miješani oksidi mangana i bakra različitih masa, odnosno debljina katalitičkog sloja te oksid mangana kao pojedinačna katalitički aktivna komponenta. Katalitički eksperimenti provedeni su pri različitim temperaturama i vremenima zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru uz konstantnu masu katalizatora, početnu koncentraciju toluena i konstantan omjer reakcijske smjese i oksidansa.

Na temelju dobivenih rezultata moguće je zaključiti sljedeće:

- Metoda pripreme monolitnoga reaktora uzastopnim uranjanjem aluminijevog metalnog nosača u odgovarajuće suspenzije i kalciniranjem nakon svakog postupka uranjanja pokazala se učinkovitom metodom za pripremu izuzetno aktivnih katalizatora za uklanjanje toluena iz plinskih smjesa katalitičkom oksidacijom.
- Rezultati provedenih ispitivanja katalitičke aktivnosti usporedivi su s rezultatima objavljenim u dostupnoj literaturi, a zadovoljavajuće konverzije dobivene su čak i pri relativno niskim temperaturama.
- S porastom temperature i smanjenjem ukupnoga protoka reakcijske smjese raste ukupna konverzija toluena.
- Najbolju aktivnost pokazuje metalni monolitni katalizator koji sadrži miješani oksid mangana i bakra,  $MnCuO_x$ , kod kojeg se potpuna konverzija toluena postiže već pri temperaturama od 175 do 215 °C, zavisno o prostornim brzinama.
- Katalizator sa tankim slojem miješanog oksida  $MnCuO_x$  kao katalitički aktivne komponente pokazao se izuzetno aktivnim za uklanjanje toluena, dok je kod katalizatora s debljim slojem katalitički aktivne komponente bila potrebna viša reakcijska temperatura za postizanja odgovarajuće konverzije toluena.
- Postignuto je dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s vrijednostima predviđenima prema predloženom modelu monolitnog reaktora koji je uključivao međufaznu difuziju. Prema tome, predloženi model može se uspješno primijeniti za opisivanje metalnih monolitnih reaktora s potencijalnom primjenom za katalitičko uklanjanje sličnih VOC spojeva iz otpadnih plinova.



## 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,  $mol dm^{-3}$

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

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

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

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

$\rho_b$ - gustoća katalizatora,  $g m^{-3}$

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

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

$SD$  – normalizirano srednje kvadratno odstupanje, bezdimenzijska veličina

$Sh$  - Sherwoodov broj

$T$  – temperatura, °C

$v_0(toluen)$  - volumni protok toluena,  $mL min^{-1}$

$v_0(zrak)$  - volumni protok zraka,  $mL min^{-1}$

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

$\gamma$ - koncentracija toluena, ppm

$X_A$  – konverzija, %

$y$ - molarni udio toluena,-

$y_A^s$ - molarni udio toluena na površini katalizatora, -

$y_A$ - koncentracija tvari A, bezdimenzijska veličina, -

$z$  - aksijalna koordinata, m

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

$\tau^*$  - normalizirano prostorno vrijeme, bezdimenzijska veličina

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

*Popis kratica:*

BET – Brunauer-Emmet-Tellerov model

BTX – Benzen, toluen i ksilen

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

FID – Plameno ionizacijski detektor (engl. *Flame ionization detector*)

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

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

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

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

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

WHO- Svjetska zdravstvena organizacija (engl. *World health organisation*)

## 8. LITERATURA

1. 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.
2. Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zraku iz stacionarnih izvora, *Narodne novine*, 21/07 i 150/08.
3. Burgos, N., Paulis, M., Gil, A., Gandia, L. M., Montes, M., New alumina/aluminium monoliths for the catalytic elimination of VOCs, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**(2000) 593-598.
4. 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. J.*, **139**(2008) 430-435.
5. [www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds](http://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds) (pristup 18.07.2017.)
6. [http://greenguard.org/en/indoorAirQuality/iaq\\_chemicals.aspx](http://greenguard.org/en/indoorAirQuality/iaq_chemicals.aspx) (pristup 18.07.2017.)
7. <http://www.e-inst.com/voc-monitoring/> (pristup 18.07.2017.)
8. [https://toxtown.nlm.nih.gov/text\\_version/chemicals.php?id=31](https://toxtown.nlm.nih.gov/text_version/chemicals.php?id=31) (pristup 18.07.2017.)
9. Brčić, I., Izloženost aromatskim ugljikovodicima, *Arh. Hig. Rada. Toksikol.*, **55** (2004) 291-300.
10. Poplašen, D., Aromatski ugljikovodici-izloženost i utjecaj na zdravlje, *Sigurnost*, **57** (2015) 65-67.
11. Atkinson, R., Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>, *Atmos. Environ.*, **34**(2000) 2063-2101.
12. Yongfeng, L., Li, Y., Yu, Q., Yu, L., The catalytic oxidation of toluene over Pd-based FeCrAl wire mesh monolithic catalysts prepared by electroless plating method, *Catal. Commun.*, **29**(2012) 127-131.
13. Seinfeld, J. H., Padis, S. N., *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2006
14. Berenjian, A., Chan, N., Malmiri, H.J., Volatile organic compounds removal methods: A review, *Am. Journ. of Biochem. and Biotech.*, **8**(2012) 220-229.
15. Mutters, R., Soret, S., Statewide potential crop losses from ozone exposure, Final Report to California Air Resources Board on Contract, 1998, str. 94-345.
16. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/toluene.pdf> (pristup 18.07.2017.)

17. WHO, Toluene, Environmental Health Criteria. No. 52., World Health Organization. Geneva, 1986.
18. WHO, Air Quality Guidelines for Europe, Second Edition, WHO Regional Publications, European Series, No. 91, 2000.
19. Donald, J.M., Hooper, K., Hopenhayn-Rich, C., Reproductive and Developmental Toxicity of Toluene: A Review, *Environ. Health. Perspect.*, **94**(1991) 37-244.
20. 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.
21. 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
22. Moretti, E., Reduce VOC and HAP Emissions, *Chem. Eng. Prog.*, **98**( 2002) 30-40.
23. Tomašić, V., Jović, F., Emisija hlapljivih organskih spojeva (VOC) u okoliš. I dio: Izvori i posljedice emisija, *Tehnoeko*, **2**(2008) 56-58.
24. Khan, F. I., Goshal, A. K., Removal of volatile organic compounds from polluted air, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **13**(2000) 527-545.
25. Generalić, E., Englesko-hrvatski kemijski rječnik i glosar, KTF Split, 2017
26. Rusu, A. O., Dumitriu, E., Destruction of volatile organic compounds by catalytic oxidation, *Environ. Eng. and Manag. J.*, **2**(2003) 273-302.
27. Costa Oliveira Santos, V., P., Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds, PhD, Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal, 2010.
28. Berenjian, A., Chan, N., Malmiri, H.J., Volatile organic compounds removal methods: a review, *Am. Journ. of Biochem. and Biotech.*, **8**(2012) 220-229.
29. 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.
30. Li, W. B., Wang, J. X., Gong, H., Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts, *Catal. Today*, **148**(2009) 81-87.
31. Fierro, J. L. G., Metal Oxides: Chemistry and Applications, CRC Press, SAD, 2005., str. 235.
32. Duran, F. G. , Cadus, L.E., Barbero, B.P. , Iron-manganese mixed oxide catalysts for ethanol combustion. Influence of the Fe:Mn atomic ratio and calcination temperature, *Latin. Am. Appl. Res.*, **42**(2012) 217-221.

33. Tomašić, V. ,Monolitni katalizatori i reaktori: osnovne značajke, priprava i primjena, *Kem. Ind.*, **53**(2004) 567-578.
34. Carr, C.G., Musico, B.L., Shibata, A.Z., Kemp, W., Materials selection for catalyst supports, University of Tennessee Honors Thesis Projects, 2016.
35. Manfe, M. M., Kulkarni, K. S., Kulkarni, A. D., Industrial application of monolith catalysts/reactors, *IJAERS*, **1**(2011) 1-3.
36. Govender, S. , Friedrich, H.B., Monoliths: A Review of the Basics, Preparation Methods and Their Relevance to Oxidation, *Catalysts*, **7**(2017) 62.
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. Martínez Tejada, L. M., Domínguez, M. I., Sanz, O., Centeno, M. A., Odriozola, J. A., Au/CeO<sub>2</sub> metallic monolith catalysts: influence of the metallic substrate, *Gold Bull.*, **46**(2013) 221-231.
40. Cybulski, A., Moulijn, J.A., Monoliths in heterogeneous catalysis, *Cat. Rev. - Sci. Eng.*, **36**(2006) 179-270.
41. Williams, J. L., Monolith structures, materials, properties and uses, *Catal. Today*, **69** (2001) 3-9.
42. Zrnčević, L., Brajdić, T., Tomašić, V., Razgradnja dušikovog monoksida u katalitičkom monolitnom reaktoru, *Kem. Ind.*, **52**(2003) 421-426.
43. 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.
44. Pratt, A. S., Cairns, J. A., Noble Metal Catalysts on Metallic Substrates, a new generation of cellular monoliths for emission control, *Platinum Metals Rev.*, **21**(1977) 74-84.
45. Pavlič, A., Modeliranje metalnih monolitnih reaktora- ispitivanje otpora prijenosu tvari tijekom katalitičke oksidacije toluena, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016
46. Tomatis, M., Hong-Hui, X., He, J., Zhang X.D., Recent Development of Catalysts for Removal of Volatile Organic Compounds in Flue Gas by Combustion: A Review, *J. Chem.*, **2016**(2016), 1-15.
47. Sigurnosno tehnički list: Toluena- Carl Roth, 2015.

48. Saqer, S. M., Kondarides, D. I., Verykios, X. E., Catalytic oxidation of toluene over binary mixtures of copper, manganese and cerium oxides supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Appl. Catal., B., **103**(2011) 275-286.
49. Agüero, F. N., Barbero, B. P., Gambaro, L., Cadús, L. E., Catalytic combustion of volatile organic compounds in binary mixtures over MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, Appl. Catal., B., **91**(2009) 108–112.

## 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podaci:

Ime i prezime: Nikolina Kovačev

██

██

██

### Obrazovanje:

2/2017. – 5/2017. Erasmus+ studentska razmjena, Politehnoško sveučilište iz Valencije, Španjolska

2015. – 2017. Diplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu; smjer: Kemijske tehnologije i proizvodi

2012. – 2015. Preddiplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb; smjer: Kemijsko inženjerstvo

2009. – 2010.- Rotary razmjena mladih, Westerville North Highschool, Westerville, Ohio, SAD

2008. – 2012. Gimnazija dr. Ivana Kranjčeva, Đurđevac

2000. – 2008. Osnovna škola Grgura Karlovčana, Đurđevac