Oksidacija toluena na perovskitnim katalizatorima

Koren, Martina

Undergraduate thesis / Završni 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:149:772541

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Martina Koren

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Martina Koren

OKSIDACIJA TOLUENA NA PEROVSKITNIM KATALIZATORIMA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Vesna Tomašić

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

dr. sc. Karolina Maduna, zn. suradnica

prof. dr. sc. Sandra Babić

Zagreb, rujan 2017.

Zahvaljujem svojoj mentorici, prof. dr. sc. Vesni Tomašić te Marini Duplančić, dipl. kem. inž. na pomoći i savjetima pri izradi ovog završnog rada.

Zahvaljujem i svojoj obitelji na velikoj moralnoj podršci.

Sažetak

OKSIDACIJA TOLUENA NA PEROVSKITNIM KATALIZATORIMA

Emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu predstavlja veliki problem u zaštiti okoliša, jer dovodi do ugrožavanja ekosustava, kao i do narušavanja zdravlja ljudi i životinja. Stoga se brojna znanstvena istraživanja odnose na razvoj novih metoda i tehnika kojima bi se smanjile njihove emisije u okoliš. To je sve teže ostvariti zbog sve brojnijih izvora njihovih emisija, a kao jedna od najučinkovitijih metoda ističe se katalitička oksidacija.

U teorijskom dijelu ovog završnog rada dan je pregled literature vezane uz temu, s posebnim naglaskom na katalitičku oksidaciju te perovskite kao potencijalne katalizatore koji se koriste za tu svrhu. U eksperimentalnom dijelu rada prikazani su rezultati istraživanja katalitičke oksidacije toluena primjenom praškastih perovskitnih katalizatora ($LaFeO_3$ i $LaMnO_3$). Perovskitni katalizatori pripremljeni su primjenom citratne metode, a mjerenja su provedena u laboratorijskom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora. Toluen je izabran kao predstavnik aromatskih hlapljivih organskih spojeva. Reakcija katalitičke oksidacije toluena na $LaFeO_3$ katalizatoru provedena je pri različitim temperaturama (100-300 °C) i prostornim vremenima. Prostorna vremena mijenjana su promjenom ukupnog protoka reakcijske smjese uz konstantnu masu katalizatora (0,05 g). Sva mjerenja su provedena uz konstantnu početnu koncentracijau toluena (210,43 ppm u dušiku) i konstantan volumni omjer reakcijske smjese i zraka koji je korišten kao oksidans (20:3). U cilju usporedbe aktivnost $LaFeO_3$ uspoređena je s aktivnošću ranije izučavanog $LaMnO_3$ u istom eksperimentalnom sustavu.

Nađeno je da oba katalizatora pokazuju zadovoljavajuću aktivnost i stabilnost, međutim $LaMnO_3$ pokazao se boljim katalizatorom, jer se njegovom primjenom mogu postići vrlo velike konverzije već pri relativno niskim temperaturama (< 280 ^oC).

Ključne riječi: hlapljivi organski spojevi, katalitička oksidacija, perovskitni katalizatori, $LaFeO_3$, $LaMnO_3$

Summary

TOLUENE OXIDATION OVER PEROVSKITE CATALYSTS

Emission of volatile organic compounds (VOCs) into the atmosphere is a great environmental issue because it has harmful effects on the ecosystems, the human health and animals. Hence, numerous scientific researches relate to the development of new methods and techniques to reduce their emissions into the environment. It is difficult to achieve this goal because of the increasing number of their emissions and catalytic oxidation is one of the most effective methods for this purpose.

In the theoretical part of this work a review of literature related to the topic is given with particular emphasis on catalytic oxidation and perovskites as potential catalysts used for this purpose. The experimental part of the paper presents the results of the catalytic oxidation of toluene over an powdered perovskites catalysts ($LaFeO_3$ and $LaMnO_3$). Perovskite catalysts were prepared using citric method, while experimental measurements were done in the laboratory fixed bed reactor. Toluene was chosen as the representative of aromatic volatile organic compounds. Catalytic oxidation of toluene over $LaFeO_3$ as a catalyst was preformed under various temperatures (100-300 °C) and space times. Space times inside the reactor were changed by changing the total flow rate of reaction mixture under constant mass of the catalyst (0.05 g). All measurements were performed at the constant initial concentration of toluene (210.43 ppm in nitrogen) and constant volume ratio of reaction mixture and air which was used as an oxidant (20:3). For comparison purpose, the activity of $LaFeO_3$ was compared to the activity of $LaMnO_3$ which was previously investigated in the same experimental system.

It was found out that both catalysts show satisfactory activity and stability. However, $LaMnO_3$ was found to be better catalyst because it allowed very high conversions at relatively low temperatures (< 280 °C).

Key words: volatile organic compounds, catalytic oxidation, perovskite catalysts, $LaFeO_3$, $LaMnO_3$

SADRŽAJ:

Sažetak

Summary

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 3

2.1. Hlapljivi organski spojevi 3

2.1.1. Definicije i podjele 3

2.1.2. Izvori emisija VOC-a 4

2.1.3. Utjecaj VOC-a na okoliš i zdravlje ljudi 6

2.1.4. Toluen 9

2.2. Katalitička oksidacija VOC-a 11

2.2.1. Osnovne značajke komercijalnih katalitičkih procesa 11

2.2.2. Pregled potencijalnih katalizatora za oksidaciju 11

2.3. Perovskitni katalizatori 13

2.3.1. Definicije i značajke 13

2.3.2. Razvoj i primjena perovskita u zaštiti okoliša 13

3. EKSPERIMENTALNI DIO 15

3.1. Korištene kemikalije i ostali materijali 15

3.2. Priprema praškastog perovskitnog katalizatora 16

3.3. Opis aparature i provedba mjerenja 17

3.4. Analiza produkata reakcije 20

4. REZULTATI 21

5. RASPRAVA 24
6. ZAKLJUČAK 31
7. LITERATURA 32
8. SIMBOLI I SKRAĆENICE 33
Životopis 35

1. UVOD

U današnje vrijeme u okoliš se ispušta sve više štetnih spojeva. Razlog tome je nagli razvoj industrijskih (proizvodnja kemikalija) i gospodarskih djelatnosti (cestovni promet, distribucija fosilnih goriva i dr.). Upravo zbog toga njihova koncentracija u atmosferi, tlu i vodama kontinuirano raste te nastaju sve veći problemi vezani uz onečišćenje okoliša. U namjeri da se smanji utjecaj na okoliš i na zdravlje ljudi, razvijaju se brojne tehnologije kojima je cilj omogućiti smanjenje emisija štetnih spojeva, a posebice hlapljivih organskih spojeva (engl. *volatile organic compounds,* VOC). Opasnost takvih spojeva očituje se u pojavi zdravstvenih problema kod ljudi koji su dugotrajno ili kratkotrajno bili izloženi povišenim koncentracijama VOC-a. Simptomi mogu biti kratkotrajni, poput glavobolje, mučnine ili vrtoglavice, ali i vrlo ozbiljni, poput tumora, oštećenja živčanog sustava i sličnog.

Najznačajniji predstavnik aromatskih VOC-a je toluen koji često dolazi u kombinaciji s benzenom i ksilenom (engl. *benzene, toluene and xylene,* BTX). Toluen je u novije vrijeme zamijenio opasniji i otrovniji benzen. Do trovanja toluenom može doći gutanjem, udisanjem para te apsorpcijom kroz kožu. Ukoliko do trovanja dolazi udisanjem, pare iritiraju dišne organe, a osim toga, visoka koncentracija para toluena iritira oči i sluznicu nosa. Međutim, osnovno djelovanje toluena očituje se na središnjem živčanom sustavu, a sam utjecaj i konačni simptomi ovise o koncentraciji para toluena. Toluen ima veliku komercijalnu i industrijsku primjeru te je iz tog razloga potrebno nadzirati njegovu koncentraciju u okolišu, a prema potrebi i primjenjivati odgovarajuće postupke za njegovo uklanjanje iz otpadnih plinova prije njihovog ispuštanja u okoliš.

U današnje vrijeme, sve je teže osigurati zadovoljavajuću čistoću atmosfere. U urbanim područjima na to najviše utječu različiti segmenti kemijske i petrokemijske industrije te ispušni plinovi iz prijevoznih i ostalih motornih vozila, čiji se broj neprestano povećava. Postoje brojne tehnologije koje se mogu primijeniti za uklanjanje VOC-a iz otpadnih i ispušnih plinova, a kao jedna od najprikladnijih ističe se se katalitička oksidacija/spaljivanje. Uz sve veću potražnju za jeftinijim i ekološki prihvatljivijim katalitičkim materijalima, izbjegava se primjena plemenitih metala, a sve se više koriste alternativne vrste katalizatora. Posebnu pozornost privukli su različiti metalni oksidi kao što su oksidi prijelaznih metala, perovskiti i slični materijali, posebice radi veće dostupnosti, ali i zadovoljavajuće aktivnosti.

Cilj ovog rada je detaljno ispitati i usporediti katalitičke značajke dvaju perovskitnih katalizatora ($LaFeO_3$ i $LaMnO_3$) pri katalitičkoj oksidaciji toluena. Prvi dio eksperimentalnog istraživanja obuhvaća pripremu perovskitnog katalizatora $LaFeO_3$ primjenom citratne metode. U ranijim istraživanjima [1] istom metodom pripremljen je $LaMnO_3$ i provedeno je testiranje njegovih katalitičkih značajki, stroga je u ovom radu poslužio za usporedbu. Reakcija katalitičke oksidacije toluena na navedenim katalizatorima provedena je u reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora pri različitim radnim uvjetima, a praćena je mjerenjem konverzije toluena.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Hlapljivi organski spojevi

2.1.1. Definicije i podjele

Postoji više definicija kojima se mogu opisati hlapljivi organski spojevi. Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (engl. *World Health Organization*, WHO), hlapljivi organski spojevi definiraju se kao organski spojevi s vrelištem u rasponu od (50°C - 100°C) do (240°C - 260°C) te tlakom para većim od 100 kPa pri sobnoj temperaturi od 25°C [2].

Hlapljivi organski spojevi mogu se definirati i kao plinovi koji nastaju hlapljenjem iz određenih tekućina ili krutina. VOC uključuju različite kemikalije, koje mogu imati kratkoročne ili dugoročne učinke na ljudsko zdravlje. Koncentracije hlapljivih organskih spojeva veće su u zatvorenim prostorima (čak do 10 puta veće) nego na otvorenim prostorima. Te se organske kemikalije naveliko koriste u kućanstvima. Sadržane su, primjerice, u bojama i lakovima, vosku, sredstvima za čišćenje i dezinfekciju, kozmetičkim proizvodima i sl. proizvodima. Svi navedeni proizvodi mogu oslobađati organske spojeve tijekom njihove primjene, kao i prilikom skladištenja. Istraživanja Američke agencije za zaštitu okoliša (EPA) iz 1985. pokazala su da je koncentracija VOC-a 2 do 5 puta veća u zatvorenim prostorima, bez obzira jesu li ti prostori smješteni u ruralnom ili urbanom području. Također, čovjek se izlaže utjecaju štetnih kemikalija tijekom njihove primjene, a povišene koncentracije mogu se zadržati u zraku i dugo nakon završetka primjene [3].

S obzirom na postojanje širokog spektra hlapljivih organskih spojeva, oni se mogu klasificirati u nekoliko grupa, prema određenim svojstvima. Primjerice, prema kemijskim svojstvima (alkani, aldehidi, aromatski ugljikovodici), prema fizikalnim svojstvima (broj ugljikovih atoma, tlak para) ili prema učincima na ljudsko zdravlje (toksičnost, kancerogenost). Svjetska zdravstvena organizacija dijeli hlapljive organske spojeve u sljedeće tri kategorije: jako hlapljivi, hlapljivi i slabo hlapljivi (tablica 2.1.)

Tablica 2.1. Klasifikacija hlapljivih organskih spojeva prema WHO klasifikaciji [4]

Opis	**Temperatura vrelišta (°C)**	**Primjer VOC-a**
Jako hlapljivi organski spojevi	<0 to 50-100	propan, metilklorid
Hlapljivi organski spojevi	50-100 to 240-260	formaldehid, d-limonen, etanol, 2-propanol
Slabo hlapljivi organski spojevi	240-260 to 380-400	pesticidi

Što je veća hlapljivost (niže vrelište), veća je vjerojatnost da će se VOC emitirati s odgovarajuće površine u zrak. Slabo hlapljivi organski spojevi vrlo malo su zastupljeni u zraku zatvorenih prostora, dok je jako hlapljive spojeve ponekad teško mjeriti, a često su raspršeni kao plinovi u zraku [4].

2.1.2. Izvori emisija VOC-a

Različiti su izvori emisija hlapljivih organskih spojeva. Možemo ih podijeliti na biogene i antropogene. Biogeni hlapljivi organski spojevi (BHOS) su aromatske, mirisne tvari. Nije ih moguće sve prepoznati njuhom. To su spojevi biogenog podrijetla, dakle potječu od živih organizama, a ponajviše od drveća. Budući da imaju značajnu reaktivnost s glavnim oksidansima, snažno reagiraju u atmosferi te je njihova koncentracija veća od koncentracije antropogenih hlapljivih organskih spojeva (AHOS). BHOS u atmosferi prolaze kroz brojne transformacije. Između ostalog, uz prisutnost svjetla, u reakcijama s dušikovim oksidima dovode do nastajanja troposferskog ozona, koji dovodi do smanjenih poljoprivrednih prinosa, jer utječe na fotosintezu i usporava rast biljaka. Također, troposferski ozon je štetan za dišne organe ljudi i životinja. To se posebno odnosi na urbane sredine [5].

Antropogeni izvori emisija VOC-a se mogu podijeliti na izvore u zatvorenom prostoru i vanjske izvore. U zatvorenom prostoru obuhvaćaju potrošne proizvode u kućanstvima (sredstva za čišćenje, otapala, deterdženti i sl.), građevinske materijale (tepisi, izolacije, boje), proizvode

za osobnu njegu (šamponi, sapuni), procese izgaranja u kućanstvima (pušenje, kuhanje, grijanje), komunalnu vodu i slično. Ti izvori mogu ispuštati hlapljive organske spojeve tijekom same primjene i nakon primjene. Vanjski izvori emisija VOC-a uglavnom se odnose na promet, industriju i slične gospodarske aktivnosti [6].

Tablica 2.2. Prikaz emisija hlapljivih organskih spojeva u 2014. prema pojedinim aktivnostima [5]

Aktivnost	**Emisija hlapljivih organskih spojeva, tone/godišnje**
Nanošenje ljepila (adheziva)	270,10
Proizvodnja drvenih i plastičnih laminata	50,25
Procesi premazivanja u različitim industrijskim djelatnostima	2 435,06
Kemijsko čišćenje	9,01
Proizvodnja obuće	108,64
Proizvodnja premaza, lakova, boja i ljepila	52,86
Proizvodnja farmaceutskih proizvoda	254,95
Tiskanje	1 102,20
Površinsko čišćenje	24,52
Završna obrada automobila (lakiranje)	56,63
UKUPNO	**4 364,2**

Podaci navedeni u tablici 2.2. daju pregled različitih izvora emisije hlapljivih organskih spojeva u Republici Hrvatskoj za 2014. godinu. Prema navedenom izvoru, najveća emisija hlapljivih organskih spojeva ostvarena je u Brodsko – posavskoj županiji (1 155,97 tona), a iza nje slijede Međimurska (419,10 tona) te Primorsko – goranska županija (573,37 tona). Nasuprot tome, najmanju emisiju hlapljivih organskih spojeva ima Zadarska županija (0,08 tona) [5].

2.1.3. Utjecaj VOC-a na okoliš i zdravlje ljudi

Hlapljivi organski spojevi imaju nepovoljan utjecaj na zdravlje ljudi, kao i na okoliš. Utjecaj VOC-a na zdravstveno stanje ljudi ovisi o tome koliko se dugo štetni spoj nalazi u zraku te koliko ga dugo osoba udiše. Istraživanja pokazuju da VOC posebno štetno utječu na ljude koji boluju od astme ili su posebno osjetljivi na kemikalije. Važno je naglasiti da VOC uključuje skupinu spojeva te da svaki od njih ima individualnu toksičnost i utjecaj na zdravlje ljudi.

Tablica 2.3 prikazuje neke simptome akutnog (kratkotrajnog) te kroničnog (dugotrajnog) izlaganja ljudi hlapljivim organskim spojevima.

Tablica 2.3. *Simptomi izlaganja ljudi djelovanju hlapljivih organskih spojeva*

Akutno/kratkotrajno izlaganje (satima dnevno)	**Kronično/dugotrajno izlaganje (godinama)**
Iritacija grla, nosa, očiju	Rak
Glavobolja	Oštećenje jetre i bubrega
Mučnina	Oštećenje središnjeg živčanog sustava
Vrtoglavica	
Pogoršanje simptoma astme	

Trovanju toluenom, kao najvažnijem predstavniku hlapljivih organskih spojeva, najviše su izloženi kemičari te djelatnici petrokemijske, tekstilne i srodnih industrija. To ukazuje na potrebu za posebnim oprezom i znanjem djelatnika da bi se izbjegle ili ublažile teške posljedice. Toksičnost, kao i rizici obolijevanja, ovise o načinu izloženosti toluenu. Primjerice, gutanje može uzorkovati bolove u trbuhu ili hematemezu (povraćanje krvi), udisanjem može doći do akutne ozljede pluća, naknadne hipoksije pneumonitisa, kao i do oštećenja dišnih puteva odgovornih za indukciju i aspiraciju bronhospazma. Izloženost trovanju toluenom također može dovesti i do nekroze koagulacije. Osim toga, važno je da oboljela osoba obavi fizički pregled koji može prvi dovesti do odgovarajućih dijagnoza. Što se tiče vitalnih funkcija, pacijenti mogu biti hipoksični ili pokazivati znakove tahikardije ili hipotenzije, uz moguću groznicu. Kosa, dah ili odjeća mogu ukazati na miris otapala. Također, na koži se može pojaviti „Hufferov ekcem“, dermatitis, no koža može pokazivati i osip ili svrbež i opekline. Pacijent može pokazivati i neurološke znakove, poput zbunjenosti, halucinacija ili problema s ravnotežom. Može se javiti i slabost u mišićima, žutica, bol u trbuhu ili povraćanje. Dakle, radu u takvim sredinama treba pristupati posebno pažljivo i s oprezom. Osim toga, potrebno je razmotriti i druge supstance koje se mogu pronaći u organizmu, poput alkohola ili droge, jer, primjerice, alkohol inhibira metabolizam toluena, pa se njegova koncentracija u krvi može čak i udvostručiti [7].

Republika Hrvatska bilježi slučaj trovanja toluenom koji se dogodio u jednoj zgradi zagrebačkog kvarta Vrbani. 2006. godine pronađena su mineralna ulja u vodi za piće. Budući da prethodno nisu poduzete nikakve mjere, stanari su zgradu počeli naseljavati prije odgovarajućih dozvola. Kasnije je bilo prekasno za poduzimanje odgovarajućih mjera. Kada su provedena istraživanja o tom slučaju, utvrđeno je da nema prisutnosti benzena, što je olakšalo slučaj te smanjilo brigu u navedenom slučaju. Ipak, problem je predstavljao upravo toluen, predstavnik VOC-a [8].

Administracija za sigurnost i zdravljena radu, OSHA (engl. *The Occupational Safety and Health Administration*) odredila je prihvatljivu razinu izloženosti ljudi toluenu na radnom mjestu. Dopuštena granica iznosi 220 ppm te je referentna za vremenski period od 8 radnih sati dnevno. Vrijednosti iznad 500 ppm smatraju se opasnima po život [7].

Hlapljivi organski spojevi imaju značajan utjecaj na nastajanje troposferskog ozona, tzv. „lošeg“ ozona. Ozon pojačava učinak staklenika, a u obliku fotokemijskog smoga smanjuje vidljivost i narušava zdravlje ljudi. Troposferski ozon nastaje reakcijama oksidacije u kojima

sudjeluju hlapljivi organski spojevi (uglavnom ugljikovodici) i dušikovi oksidi, NO_x) i koje se odigravaju pod utjecajem ultraljubičastog Sunčevog (UV) zračenja:

$$NO + HC + O_2 + h\nu \rightarrow NO_2 + O_3 \quad (1)$$

Ozon u atmosferi reagira s dušikovim oksidima:

$$NO_2 + h\nu \rightarrow O + NO \quad (2)$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \quad (3)$$

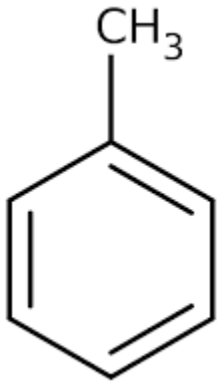
$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (4)$$

Hlapljivi organski spojevi omogućavaju pretvorbu NO u NO_2 bez sudjelovanja molekule ozona, što na kraju ukupnog procesa također dovodi do akumulacije ozona [9].

Republika Hrvatska od 8. listopada 1991. godine vodi evidenciju o emisiji štetnih tvari u atmosferu, a ulaskom u Europsku uniju ratificirala je i Protokol o nadzoru emisija hlapljivih organskih spojeva ili njihovih prekograničnih strujanja/prijenosa u okolišu. Cilj toga Protokola je smanjiti emisije hlapljivih organskih spojeva da bi se smanjilo njihovo prekogranično strujanje i strujanje nastalih produkata, kao i sekundarnih fotokemijskih oksidanata, a sve s ciljem zaštite okoliša i ljudskog zdravlja. Protokol obvezuje na primjenu odgovarajućih nacionalnih i međunarodnih emisijskih standarda kojima bi se postojeći glavni nepokretni izvori rekonstruirali i poboljšali, a postoji i potreba za poboljšanjima na novim pokretnim i nepokretnim izvorima. Osim toga, učinkovito je i ograničiti sastojke u proizvodima za industriju ili kućnu njegu koji potencijalno mogu biti izvor emisija hlapljivih organskih spojeva, pa se na taj način njihova emisija također može kontrolirati i smanjiti.

2.1.4. Toluen

Najznačajniji predstavnici hlapljivih organskih spojeva s kojima se susrećemo u svakodnevnom životu su etilen glikol, formaldehid, metilen klorid, ksilen, 1,3-butadien, tetrakloretilen te posebice toluen [10].



Slika 2.1. Strukturna formula toluena [11]

Toluen (slika 2.1.), odnosno metilbenzen, prema IUPAC-ovoj nomenklaturi, je aromatski ugljikovodik formule C_7H_8 (poznatiji kao C_6H_5-CH_3). Njegova svojstva slična su svojstvima benzena [12].

Toluen je bezbojna, slatka, mirisna tekućina molarne mase 92,14 $gmol^{-1}$. Temperatura vrelišta mu iznosi 111°C, dok je temperatura ledišta -95°C. Tlak para toluena pri 20°C iznosi 2.8 kPa, a topljivost u vodi pri istoj temperaturi je 0,52 g/dm^3. Toluen je prvi put u povijesti izoliran postupkom destilacije borovog ulja 1837. godine. Godine 1841. francuski kemičar Henri Étienne Sainte-Claire Deville izolirao je ugljikovodik iz balzama Tolua. To je aromatski ekstrakt iz tropskog kolumbijskog drveta *Myroxylon balsamum*. Deville je prepoznao svojstva toluena slična benzenovim. Tek 1850. godine Auguste Cahours destilacijom drveta izolirao je ugljikovodik koji je po svojstvima bio sličan Devilleovom otkriću te je ovaj spoj nazvao toluen.

Toluen se proizvodi uglavnom industrijski zbog niskih troškova proizvodnje, stoga je njegova laboratorijska proizvodnja minimalna. Reagira u reakcijama elektrofilne aromatske supstitucije te je reaktivniji od benzena, jer metilna grupa sadržana u toluenu lakše otpušta

elektrone nego vodik iz benzena [13]. S obzirom da je toluen blagootrovan i manje opasan od benzena, ima veliku važnost te široku primjenu. Manje je hlapljiv od benzena te je lakše održati zrak čistim u radu s njim [7].

Toluen ima veliku industrijsku i komercijalnu primjenu. Koristi se u lakovima, bojama, ljepilima, u procesima tiskanja, za proizvodnju lijekova i sl.. Koristi se i kao oktansko pojačalo za benzinska goriva; može se koristiti kao gorivo u dvotaktnom i četverotaktnom motoru s unutrašnjim izgaranjem. Široka primjena toluena uključuje i njegovu primjenu u kućanstvima, gdje se, u okviru proizvoda za osobnu njegu, koristi kao odstranjivač laka s noktiju. Biološka upotreba toluena podrazumijeva razbijanje ili razaranje crvenih krvnih stanica da bi se u biokemijskim eksperimentima izdvojio hemoglobin [14].

2.2. Katalitička oksidacija VOC-a

2.2.1. Osnovne značajke komercijalnih katalitičkih procesa

Primjenom strogog zakonodavstva prati se kvaliteta atmosfere, međutim teško je postići sve strožije kriterije kvalitete atmosfere. Urbana i industrijska područja opterećena su velikim koncentracijama para različitog podrijetla, primjerice iz ispušnih plinova ili industrije, koje odlaze u atmosferu i odgovorne su za globalno zatopljenje. Budući da je nemoguće izbjeći ili u potpunosti smanjiti proizvodnju CO_2 kao rezultat procesa izgaranja, cilj je potpuna oksidacija plinovitih onečišćujućih tvari do manje štetnih spojeva. Postupak izravnog toplinskog ili visoko-temperaturnog izgaranja nije prihvatljiv u potpunosti, jer dovodi do nastajanja neželjenih dušikovih oksida (NO_x), pa se stoga koristi samo za koncentriranije sustave za čiju obradu nije moguće primijeniti druge postupke uklanjanja.

Katalitičko izgaranje pokazalo se kao prikladna tehnologija za smanjenje neželjenih emisija i sprječavanje daljnjeg onečišćenja okoliša. Kao katalizatori u postojećim komercijalnim katalitičkim sustavima uglavnom se koriste plemeniti metali. Oni su djelotvorni pri relativno niskim temperaturama, međutim postoje i ograničavajući čimbenici, od kojih treba istaknuti njihovu visoku cijenu koštanja, njihovu podložnost hlapljenju i slično [15].

2.2.2. Pregled potencijalnih katalizatora za oksidaciju

Postoji više alternativnih tehnologija koji se mogu koristiti za uklanjanje hlapljivih organskih spojeva iz otpadnih plinova. Svaka od njih ograničena je na određena svojstva tvari. Npr. kondenzacija je energetski intenzivna metoda koja se provodi pri niskim temperaturama, no ograničena je na primjenu jako hlapljivih otapala. Biokemijske su metode selektivne i ograničene na točno određeni raspon koncentracija VOC-a koje se pomoću njih mogu ukloniti. Tehnike adsorpcije primjenjuju se za obradu visoko razrijeđenih otpadnih tokova koji sadrže hlapljive organske spojeve. Katalitičko izgaranje jedna je od najučinkovitijih i ekonomski najprihvatljivih metoda za uklanjanje VOC-a, jer katalitička oksidacija nije osjetljiva na temperaturu poput toplinskog spaljivanja, pa se može provoditi i pri nižim temperaturama. Katalitička oksidacija također se može primijeniti za obradu jako razrijeđenih otpadnih plinova (<1% VOC), što im

daje prednost pred ostalim metodama. Cilj katalitičkog izgaranja je razgradnja samog onečišćivala, a ne njegova pretvorba te prijenos u drugu fazu, što je slučaj kod adsorpcije, apsorpcije i kondenzacije.

Postoje različite izvedbe katalizatora koji se koriste za katalitičku oksidaciju VOC-a. Jedna od njih odnosi se na miješane metalne okside. Katalizatori iz ove skupine često se zasnivaju na ceriju (Ce) i/ili njegovim miješanim oksidima, a mehanizam reakcije oksdiacije najčešće se zasniva na redoks principu. Poznati katalizator iz ove skupine je CeO_2, koji se često priprema termičkom razgradnjom cerijevog nitrata te njegovom naknadnom toplinskom obradom (kalciniranjem). Iako je navedeni katalizator aktivan pri oksidaciji određenih spojeva, toplinski je nestabilan, što motivira istraživanja u kojima se CeO_2 zamjenjuje s drugim metalnim oksidima s potencijalnom aktivnošću za oksidaciju VOC-a. Istraživanja provedena na miješanim oksidima, tj. $Ce_{0.5}Zr_{0,5}O_2$ i $Ce_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ pokazala su da se aktivnost takvih katalizatora poboljšava s povećanjem sadržaja cirkonijeva oksida u reakcijama potpune oksidacije n-heksana, 1,2-dikloretana i trikloretana u zraku. Moguće objašnjenje takvog poboljšanja aktivnosti je velika mobilnost kisika unutar kristalne rešetke. Također, kombinacijom različitih oksida dobivaju se odgovarajući kiseli centri na površini cerij-cirkonija, a samim time poboljšava se i mobilnost kisika. Miješani oksidi mangana s 40 mol % mangana također su učinkoviti katalizatori za izgaranje/oksidaciju hlapljivih organskih spojeva. Primjerice, takvim kombinacijama može se postići 100%-tna konverzija 1,2-dikloretana (DCE) i trikloretilena, pri 450 °C i 550 °C. Iako mangan pokazuje visoku učinkovitost pri oksidaciji VOC-a, od oksida se koristi i Al_2O_3, kao i manganski oksidi modificirani s Zr, Fe, Co i Cu. Spomenuti oksidi pokazali su se jako djelotvornim katalizatorima za oksidaciju toluena.

Drugu vrstu katalizatora čine katalizatori koji sadrže plemenite metale, npr. zlato (Au), platinu (Pt), paladij (Pd) i sl. koji najčešće dolaze uz odgovarajući nosač katalitički aktivne komponente te u različitim kombinacijama. Uobičajeno u kombinaciji sa zlatom dolaze metalni oksidi kao što su: Fe_2O_3, Co_3O_4, TiO_2, Mn_2O_3 i dr.. Nađeno je da Au dovodi do povećanja mobilnosti kisika na odgovarajućem metalnom nosaču. U usporedbi s ranije spomenutim cerijevim oksidom, kombinacija zlata i cerijevog oksida pokazuje veću aktivnost i učinkovitost prilikom katalitičke oksidacije toluena.

Posebno značajnu katalizatora za oksidaciju VOC-a čine perovskiti, koji će biti detaljno objašnjeni u tekstu koji slijedi u nastavku [16].

2.3. Perovskitni katalizatori

2.3.1. Definicije i značajke

Perovskitni katalizatori ubrajaju se u skupinu intenzivno proučavanih i primjenjivanih katalizatora u različitim reakcijama oksidacije. Perovskiti mogu kristalizirati u kubičnoj strukturi ili u rompskom, romboedralnom, tetragonskom, monoklinskom ili triklinskom sustavu. Sadržaj kisika varira ovisno o sastavu i strukturi. Opća formula perovskita je ABO_3. *A* predstavlja veći kation, najčešće su to karakteristični zemnoalkalijski metali (Sr, Ba, Ca), alkalijski metali (Na, K) te La, Sm, Pr. Kation *B* obično je manji prijelazni metalni kation.

Stabilnost perovskita definirana je geometrijom, što možemo prikazati sljedećim izrazom:

$$t = \frac{(r_A + r_0)}{\sqrt{2}(r_B + r_0)} \tag{5}$$

gdje *t* predstavlja Goldsmidtov faktor tolerancije, a r_A, r_B i r_0 su odgovarajući radijusi A, B i kisikovih iona. Vrijednost tog faktora mora biti u rasponu 0,75 do 1,00 da bi se dobila odgovarajuća perovskitna struktura. Također, kationi A i B mogu dolaziti u različitim kombinacijama i na taj način mogu nastati vrlo stabilne perovskitne strukture. Osim toga, kationi te anioni kisika mogu biti i djelomično supstituirani drugim pogodnim elementima. Prisutnost različitih oksidacijskih stanja jedna je od glavnih značajki perovskitnih tipova katalizatora. Osim toga, ovi katalizatori pokazuju različita svojstva, poput magnetizma, supravodljivosti i slično, što se može prilagoditi željama i specifičnim zahtjevima odgovarajućeg procesa odnosno područja njihove primjene [17].

2.3.2. Razvoj i primjena perovskita u zaštiti okoliša

Perovskiti su materijali karakteristični po svojoj strukturi, koji posjeduju brojna poželjna svojstva poput supravodljivosti, magnetske rezonancije i sl. Lako ih je sintetizirati, pa predstavljaju budućnost solarnih ćelija jer posjeduju idealnu strukturu koja će omogućiti razvoj učinkovitih fotonaponskih sustava vrlo niske i prihvatljive cijene. Osim toga, smatra se da će

upravo perovskiti biti ključni za razvoj budućih generacija električnih baterija, senzora, lasera, itd. [18].

Perovskitna solarna ćelija naziva se fotonaponskom ćelijom treće generacije, a odnosi se na fotonaponske sustave koji su učinkovitiji od postojećih fotonaponskih (PV) sustava, jer se zasnivaju na novim, boljim materijalima. Navedena treća generacija sadrži osim perovskita i organsku fotonaponsku ćeliju (OPV) te kvantnu točku (QD). Perovskitna solarna ćelija vrsta je solarne ćelije koja sadrži strukturu perovskitng spoja, a najčešće je to organsko-anorganski hibrid ili halid na bazi kositra, koji aktivno apsorbira svjetlo. Perovskitni materijali, poput metalamonijevih halogenida na bazi olova, jeftiniji su za proizvodnju i relativno su jednostavni. Ranije je spomenuto da perovskitni materijali imaju brojne povoljne značajke. Imaju dug životni vijek, mogu apsorbirati svjetlost u širokom području (mogu apsorbirati svjetlost gotovo svih vidljivih duljina), jednostavne su izrade i zbog svega navedenog smatraju se obećavajućim materijalima u području prethodno opisane tehnologije. Velika prednost perovskitnih PV-a jeste u tome što mogu reagirati na različite valne duljine svjetlosti, što im omogućuje intenzivniju pretvorbu sunčeve energije u električnu energiju, što i predstavlja njihov osnovni zadatak. Fleksibilni su, transparetni, male su mase i prilagodljivog su oblika. Jednostavno rečeno, perovskitne solarne ćelije primjenjuju se u cilju povećanja učinkovitosti te smanjenja troškova proizvodnje solarne energije.

Osim prethodno opisanih potencijalnih područja primjene perovskitnih materijala u zaštiti okoliša, velik broj istraživanja posvećen je izučavanju perovskitnih matarijala kao potencijalnih katalizatora za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada opisan je postupak priprave praškastog perovskitnog katalizatora ($LaFeO_3$) uz popis kemikalija koje su pritom korištene. Također, opisana je provedba katalitičkih mjerenja, dan je opis aparature i reaktora s nepokretnim slojem praškastog katalizatora te je opisan postupak analize produkata reakcije.

3.1. Korištene kemikalije i ostali materijali

Popis kemikalija korištenih za pripremu $LaFeO_3$ katalizatora i ispitivanje njegovih katalitičkih značajki nalazi se u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Popis kemikalija i materijala korištenih tijekom rada

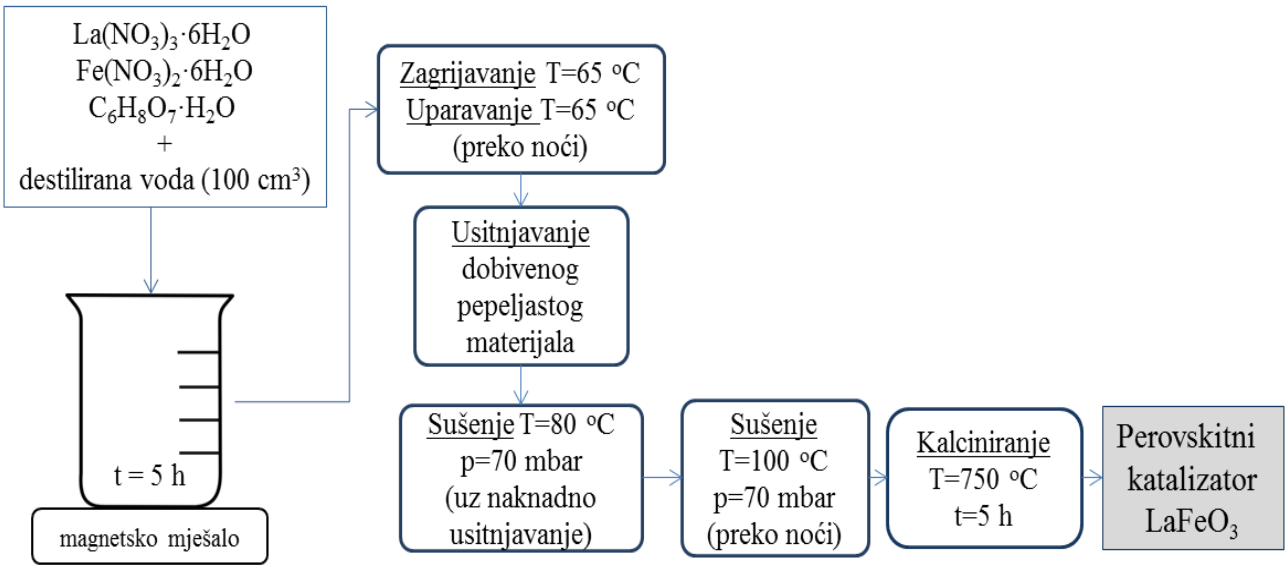
Kemikalije/materijali
MATERIJALI POTREBNI ZA PRIPREMU KATALIZATORA ($LaFeO_3$, $LaMnO_3$*)**:
Deionizirana voda
*Željezo(II)-nitrat-heksahidrat, $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, **
*Lantan(III)-nitrat-heksahidrat, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2$, **
*Limunska kiselina, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, **
***MATERIJALI POTREBNI ZA PROVEDBU KINETIČKIH MJERENJA**:*
Mješavina toluen/dušik, (ca. 242 ppm toluena), The Linde Group
Sintetski zrak (20,5 vol.% O_2 u N_2), (UTP)
Dušik (N_2), čistoće 5.0, (UTP)
Vodik (H_2), čistoće 5.0, (UTP)

*Rezultati dobiveni primjenom $LaMnO_3$ preuzeti su iz [1].

**Praškasti perovskiti pripremljeni su u inozemnoj instituciji (Dept. of Chemical and Process Engineering, Bilecik Seyh Edebali University) u okviru znanstvenog usavršavanja suradnice (Rahmiye Zerrin YARBAY-ŞAHİN)

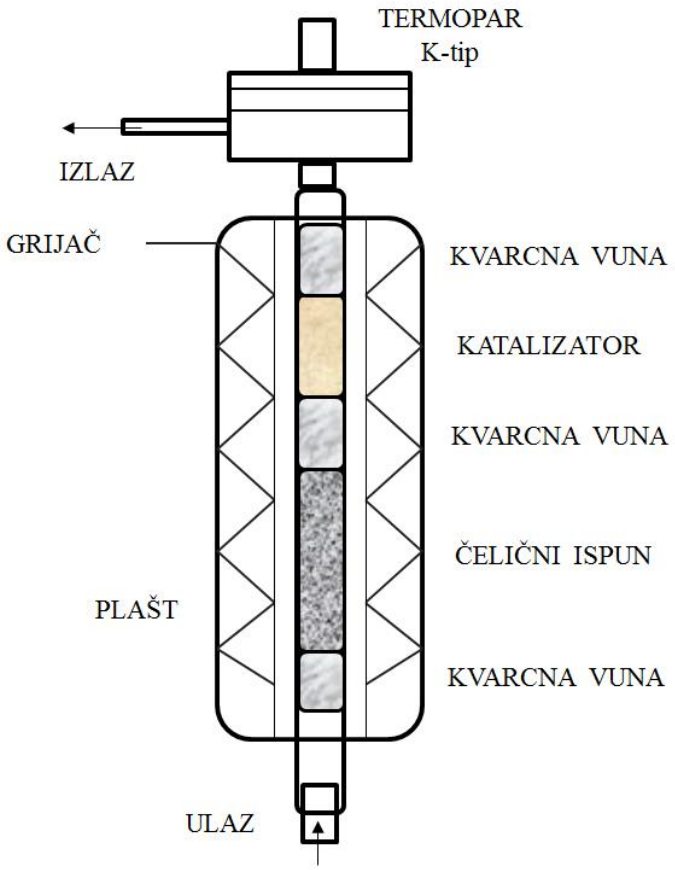
3.2. Priprema praškastog perovskitnog katalizatora

Uzorak praškastog perovskitnog katalizatora, $LaFeO_3$ pripremljen je citratnom metodom primjenom nitratnih otopina lantana (0,0043 mol $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (1,8808 g) i željeza (0,0043 mol $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1,0793 g) uz prisutnost otopine limunske kiseline (0,0205 mol $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (4,3078 g)). Navedene kemikalije otopljene su u 100 cm^3 destilirane vode. Tako pripremljena otopina miješana je u vremenu od 5 sati. Potom, otopina se zagrijavala na 65 °C, nakon čega je tijekom noći provedeno uparavanje pri temperaturi od 65 °C. Pepeljasti materijal je usitnjen i postavljen u vakuumsku peć pri 80 °C i 70 mbar, gdje je u periodičnim vremenima (svakih sat vremena) provedeno naknadno usitnjavanje, a potom je tako pripremljen materijal ostavljen preko noći pri temperaturi od 100 °C i tlaku od 70 mbar. Nakon sušenja, dobiveni prah je kalciniran 5 sati pri 750 °C, uz brzinu grijanja od 10 °C/min u suhoj atmosferi zraka (100 cm^3/min). Shema opisanog postupka pripreme dana je na slici 3.1. Na isti način pripremljen je i uzorak praškastog $LaMnO_3$.



Slika 3.1. Shematski prikaz postupka pripreme praškastog perovskitnog katalizatora, $LaFeO_3$ primjenom citratne metode

Pripremljeni katalizator smješten je u cijevni reaktor između dva sloja kvarcne vune, a reakcijska smjesa je prolazila od dna prema vrhu reaktora. Shematski prikaz reaktora dan je na slici 3.2.



Slika 3.2. Shematski prikaz cijevnog reaktora s nepokretnim slojem katalizatora

3.3. Opis aparature i provedba mjerenja

U tablici 3.2. dan je pregled radnih uvjeta pri kojima je provedena reakcija katalitičke oksidacije toluena. Reakcija je provedena u reaktoru s nepokretnim slojem praškastog perovskitnog katalizatora ($LaFeO_3$). S ciljem usporedbe katalitičkih značajki praškastih perovskitnih $LaFeO_3$ i $LaMnO_3$ katalizatora, iz ranijih istraživanja provedenih u istom eksperimentalnom sustavu preuzeti su rezultati o katalitičkoj aktivnosti i stabilnosti $LaMnO_3$ [1].

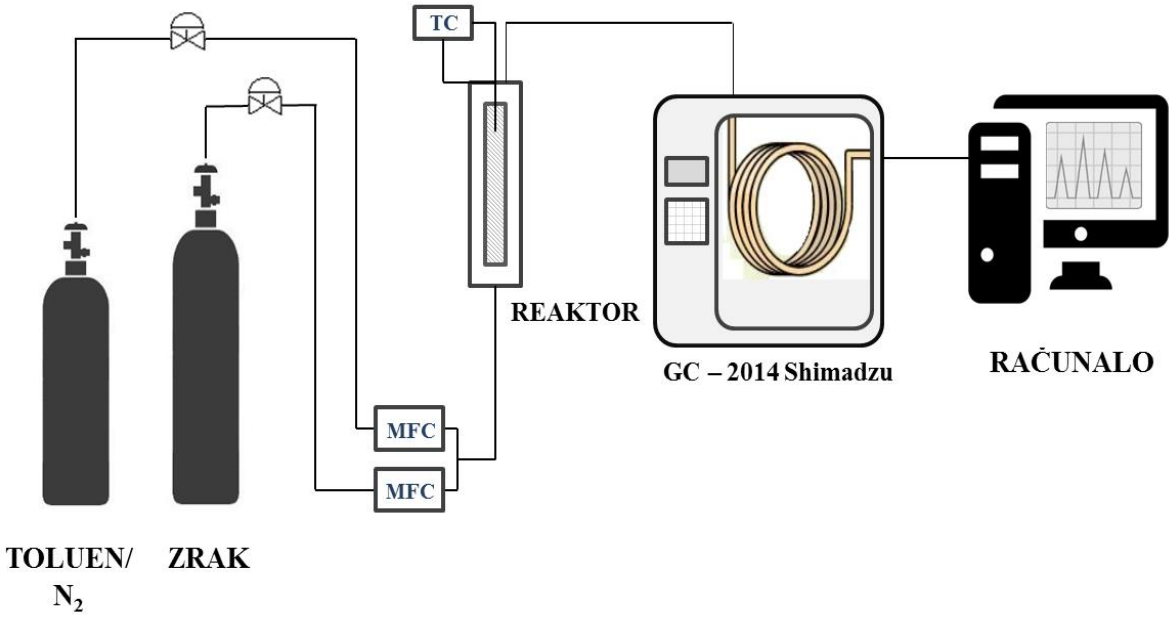
Tablica 3.2. Pregled radnih uvjeta pri kojima je provedena reakcija

RADNI UVJETI	**Cijevni reaktor s nepokretnim slojem perovskitnog katalizatora**	
katalizator	**$LaFeO_3$**	**$LaMnO_3$**
temperatura, T/°C	100-300	100-300
tlak, p/Pa	101 325	101 325
koncentracija toluena, φ/ppm	210,43	210,43
ukupni protok reakcijske smjese, v_0/mL min^{-1}	23-138	23-138
masa katalizatora, m/g	0,0504	0,0500

Eksperimentalna aparatura za ispitivanje katalitičkih značajki sastojala se od:

- laboratorijskog cijevnog reaktora s nepokretnim slojem katalizatora,
- dva masena mjerila protoka (MFC, 2x4800 Series i 1xSLA 5850),
- sustava za mjerenje i vođenje temperature (TC208 Series),
- plinskog kromatografa za analizu produkta reakcije (GC – 2014, Shimadzu),
- odgovarajuće programske podrške Shimadzu GCSolution (program za analizu i obradu podataka).

Na slici 3.3. prikazan je shematski prikaz aparature i njezinih dijelova, a na slici 3.4. prikazana je fotografija eksperimentalne aparature.



Slika 3.3. Shematski prikaz eksperimentalne aparature

Slika 3.4. Eksperimentalna aparatura

Katalitička oksidacija toluena provedena je u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem praškastog perovskitnog $LaFeO_3$, odnosno $LaMnO_3$, katalizatora pri atmosferskom tlaku te uz

konstantnu masu katalizatora (0,05 g). Reakcija je provedena u izotermnim uvjetima pri različitim prostornim vremenima i temperaturama te uz konstantan volumni omjer mješavine toluena u dušiku (210,43 ppm toluena u N_2) i sintetskog zraka (oksidans) (20:3). Rad pri različitim prostornim vremenima omogućen je promjenom ukupnog volumnog protoka smjese u reaktoru uz konstantnu masu katalizatora (0,05 g). Temperatura u reaktoru praćena je pomoću termopara (K-tip) smještenog u centralnom dijelu reaktora iznad katalitičkog sloja, povezanog sa sustavom za mjerenje i regulaciju temperature. Katalitički sloj bio je smješten između dva sloja kvarcne vune: gornji sloj sprječavao je odnošenje katalizatora iz reaktora zajedno sa smjesom reaktanata, a donji sloj omogućavao je smještaj katalitičkog sloja unutar reaktora.

3.4. Analiza produkata reakcije

Sastav plinske smjese na izlazu iz reaktora analiziran je primjenom plinske kromatografije. Korišten je plinski kromatograf s plameno ionizacijskim detektorom (Shimadzu model GC-2014). U okviru programske podrške *Shimadzu GC Solution* ® nalazi se program za mjerenje i obradu podataka pomoću kojeg je analizirana plinska smjesa. U tablici 3.3. navedeni su uvjeti kromatografske analize.

Tablica 3.3. Uvjeti kromatografske analize

GC/FID	Shimadzu 2014
Kolona	Carbowax 20M
Dimenzije punila	60/80 mesh (250/177μm)
Volumen petlje za uzimanje uzorka	0,5 cm^3
Plin nosilac	dušik, N_2
Temperatura detektora	523 K

4. REZULTATI

U ovom dijelu bit će tablično prikazani rezultati dobiveni tijekom mjerenja.

Tablica 4.1. Utjecaj temperature i vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru perovskitnim katalizatorom $LaFeO_3$ na konverziju toluena uz konstantnu početnu koncentraciju.

V_0 (toluen+N_2) mL/min	V_0 (zrak) mL/min	V_{uk} mL/min	φ(toluen) ppm	T °C	X_A %
120	18	138	210,43	100	0,00
				150	1,58
				175	1,04
				200	7,57
				215	18,92
				230	48,17
				250	66,91
				275	93,39
				300	99,51
80	12	92	210,43	100	0,00
				150	0,59
				175	0,58
				200	9,56
				215	25,22
				230	52,36
				250	76,67
				275	98,08
				300	99,93
40	6	46	210,43	100	0,00
				150	2,17
				20175	2,16

				200	17,86
				215	42,19
				230	70,34
				250	93,36
				275	99,82
20	3	23	210,43	100	0,00
				150	4,76
				175	4,70
				200	31,35
				215	64,42
				230	88,59
				250	99,30

Tablica 4.2. Utjecaj temperature i vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru perovskitnim katalizatorom $LaMnO_3$ na konverziju toluena uz konstantnu početnu koncentraciju (podaci preuzeti iz [1]).

V_0 (toluen+N_2) mL/min	V_0 (zrak) mL/min	V_{uk} mL/min	φ (toluen) ppm	T °C	X_A %
120	18	138	210,43	100	0,00
				150	7,22
				175	7,72
				200	35,67
				215	60,56
				230	82,50
				250	94,92
				300	99,62
80	12	92	210,43	100	0,00
				150	4,10
				175	6,49

				200	42,64
				215	79,54
				230	93,57
				250	98,48
40	6	46	210,43	100	0,00
				150	4,77
				175	16,38
				200	73,80
				215	95,07
				230	98,83
20	3	23	210,43	100	0,00
				150	7,73
				175	29,64
				200	94,41
				215	98,44

5. RASPRAVA

Prekomjerna emisija hlapljivih organskih spojeva (VOC) u atmosferu predstavlja izuzetno velik problem današnjice, ponajviše zbog sudjelovanja VOC-a u nastajanju kiselih kiša, fotokemijskog smoga i učinka staklenika. Zbog štetnih posljedica emisija VOC-a na okoliš i ljudsko zdravlje, kao i zbog sve strožih zakonskih propisa kojima se određuje maksimalno dozvoljena koncentracija navedenih spojeva u okolišu, znanstvenici teže razvoju novih naprednih metoda za smanjenje njihovih emisija u sve segmente okoliša, a posebice u atmosferu [2].

Do danas su razvijene različite metode i tehnologije, od kojih se posebno izdvaja katalitička oksidacija kao jedna od najučinkovitijih tehnologija koje se mogu primijeniti za navedenu svrhu. Kod katalitičkih sustava, onečišćeni plin prolazi kroz odgovarajući katalitički sloj, što omogućava provedbu reakcije oksidacije pri znatno nižim temperaturama u odnosu na nekatalitičke postupke oksidacije. Na taj način postiže se i značajna ušteda energije, što je jedan od ključnih zahtjeva svih modernih tehnologija. Osim o ukupnim volumnim protocima, sastavu i koncentraciji VOC-a prisutnih u otpadnim plinskim smjesama, učinkovitost katalitičkog sustava u velikoj mjeri zavisi o fizikalno-kemijskim, mehaničkim, toplinskim i katalitičkim značajkama odabranog katalizatora.

Za provedbu katalitičke oksidacije u postojećim komercijalnim procesima uglavnom se koriste dvije skupine katalizatora: a) plemeniti metali sa ili bez odgovarajućeg nosača katalitički aktivne komponente i b) metalni oksidi koji dolaze kao pojedinačne komponente ili kao smjese metalnih oksida (najčešće kombinacija oksida prijelaznih metala s drugim plemenitim ili prijelaznim metalima ili pripadajućim oksidima). U novije vrijeme se kao alternativni katalizatori često koriste oksidi i miješani oksidi prijelaznih metala. U usporedbi s plemenitim metalima, oksidi prijelaznih metala znatno su jeftiniji i dostupniji, pa stoga i ekonomski prihvatljiviji, ukoliko su dovoljno stabilni u realnim uvjetima rada. Međutim, metalni oksidi koji su do sada izučavani uglavnom pokazuju nešto manju aktivnost u odnosu na plemenite metale. Kao najaktivniji katalizatori iz ove skupine pokazali su se oksidi mangana i kobalta.

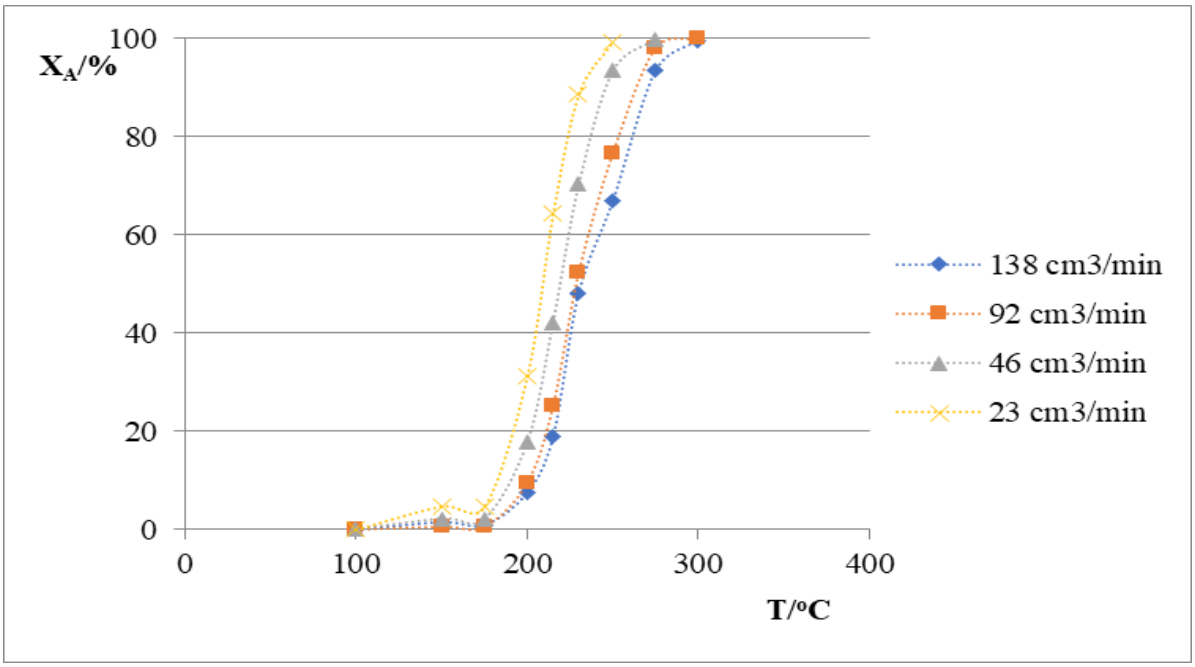
Zanimljivu grupu metalnih oksida čine oksidi perovskitne strukture. Perovskiti su miješani oksidi opće formule ABO_3, gdje je A obično lantanoidni i/ili zemnoalkalijski ion, a B je najčešće ion prijelaznih metala. Zahvaljujući dobrim katalitičkim i fizikalno-kemijskim

značajkama, poput ionske provodljivosti i visoke toplinske stabilnosti u oksidirajućoj atmosferi, perovskiti također predstavljaju dobru alternativu plemenitim metalima [3]. Perovskiti su se pokazali kao učinkoviti katalizatori u različitim reakcijama, kao što su redukcija NO_x, oksidacija CO, VOC-a i čađe te u različitim fotokatalitičkim sustavima [19]. Jedan od glavnih njihovih nedostataka je relativno mala specifična površina (obično < 5 m^2 g^{-1}) što otežava njihovu širu primjenu u katalitičkim sustavima. Međutim, posebno su zanimljivi kao potencijalni katalizatori za katalitičko spaljivanje (plinske turbine, katalitičke peći i sl.) zbog toplinsko-kemijske stabilnosti u atmosferi koja sadrži kisik i vodenu paru pri povišenim temperaturama. U skladu s prethodno navedenim, cilj ovog rada bio je razvoj praškastog perovskitnog katalizatora s potencijalnom primjenom za katalitičku oksidaciju toluena. Toluen je izabran kao uobičajeni predstavnik aromatskih organskih hlapljivih spojeva čija povećana koncentracija u atmosferi predstavlja velik problem u zaštiti okoliša. Kao katalitički aktivna komponenta izabran je perovskit $LaFeO_3$ pripremljen primjenom citratne metode. Tako pripremljen perovskitni katalizator uspoređen je s ranije izučavanim perovskitnim katalizatorom $LaMnO_3$ s ciljem usporedbe njihovih katalitičkih značajki. Katalitička oksidacija toluena provedena je u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora, pri čemu je reakcija praćena mjerenjem konverzije toluena zavisno o radnoj temperaturi i prostornom vremenu uz konstantnu početnu koncentraciju toluena u reakcijskoj smjesi (210,43) i konstantan omjer volumnih protoka reaktanta i oksidansa. Prilikom testiranja aktivnosti katalizatora korišteni su katalizatori vrlo malih dimenzija zrna (ca. 0,01-0,0315 mm) da bi se osigurala provedba reakcije u kinetičkom području.

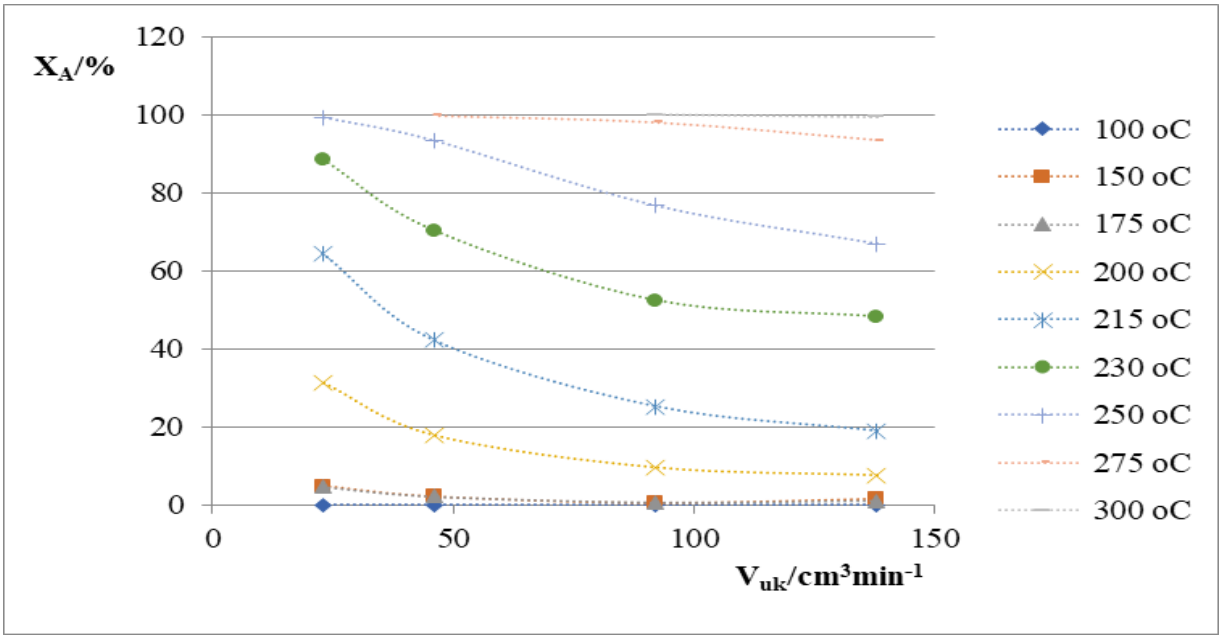
Priprema i testiranje aktivnosti praškastog perovskitnog $LaFeO_3$ katalizatora

Kao što je navedeno u eksperimentalnom dijelu praškasti perovskitni katalizator pripremljen je primjenom citratne metode u inozemnoj instituciji. Preliminarnim eksperimentima potvrđeno je da su u promatranom eksperimentalnom sustavu dobiveni pouzdani i reproducibilni rezultati. Također je utvrđeno da je katalizator izuzetno stabilan (nakon ponavljanja mjerenja u identičnim uvjetima) te da se stacionarno stanje postiže već nakon ca. 15 minuta od početka reakcije. Katalizatori su također pokazivali izuzetno veliku stabilnost, tj. tijekom ponovljenih eksperimenata nije utvrđena pojava deaktivacije katalizatora, što je od velike važnosti za njegovu praktičnu primjenu. Na slici 5.1. prikazan je utjecaj temperature na konverziju toluena na $LaFeO_3$ katalizatoru, pri čemu je reakcija provedena pri različitim prostornim vremenima

(vremenima zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru). Kao što se može uočiti, konverzija toluena raste s porastom radne temperature u području radnih uvjeta primijenjenih u ovom radu. Pri manjim ukupnim protocima reakcijske smjese postignuta su veća prostorna vremena, pa je logično da su pritom ostvarene i veće konverzije toluena, X_A. Maksimalna konverzija toluena postignuta je pri najmanjem protoku (23 cm^3 min^{-1}) te pri temperaturi od 250 ºC, a iznosila je 99,30 %. Dobivene su identične krivulje zavisnost konverzije toluena o temperaturi neovisno o ukupnom protoku reakcijske smjese, pri čemu je s porastom ukupnog protoka reakcijske smjese uočen pomak karakterističnih krivulja u desno, tj. prema višim temperaturama. Prema tome, ukoliko se oksidacija toluena provodi u uvjetima većih ukupnih volumnih protoka reakcijske smjese za postizanje zadovoljavajućih konverzija potrebno je raditi pri višim radnim temperaturama.Vidljivo je da su dobivene krivulje S-oblika koje ukazuju da konverzija toluena naglo raste s porastom temperature do postizanja točke infleksije kod temperature od približno 200 ºC, a nakon toga dolazi do sporijeg porasta konverzije toluena s porastom temperature. Takav oblik krivulje naziva se ponekad „krivulja samozagrijavanja“ (ili samozapaljenja), a karakterističan je za egzotermne reakcije oksidacije pri kojima dolazi do naglog oslobađanja reakcijske topline i prijelaza iz kinetičkog u difuzijsko područje tijekom reakcijskog puta. Jako egzotermne reakcije često su prisutne u industrijskoj praksi, a potrebno im je posvetiti veliku pažnju tijekom same izvedbe reaktora zbog potencijalne mogućnosti da se reakcija izmakne kontroli i da se cijeli proces dovede u stanje opasnosti. Na slici 5.2. prikazana je promjena konverzije toluena s promjenom ukupnog protoka reakcijske smjese pri konstantnim temperaturama reakcije te identičnim radnim uvjetima (kao na slici 5.1.). Može se vidjeti da s porastom volumnog protoka pri konstantnoj temperturi dolazi do smanjenja konverzije toluena, pri čemu je trend smanjenja konverzije najviše izražen u području temperatura koje se nalaze blizu točkama infleksije na krivuljama prikazanim na slici 5.1., tj. pri temperaturama od ca. 200-230 ºC.



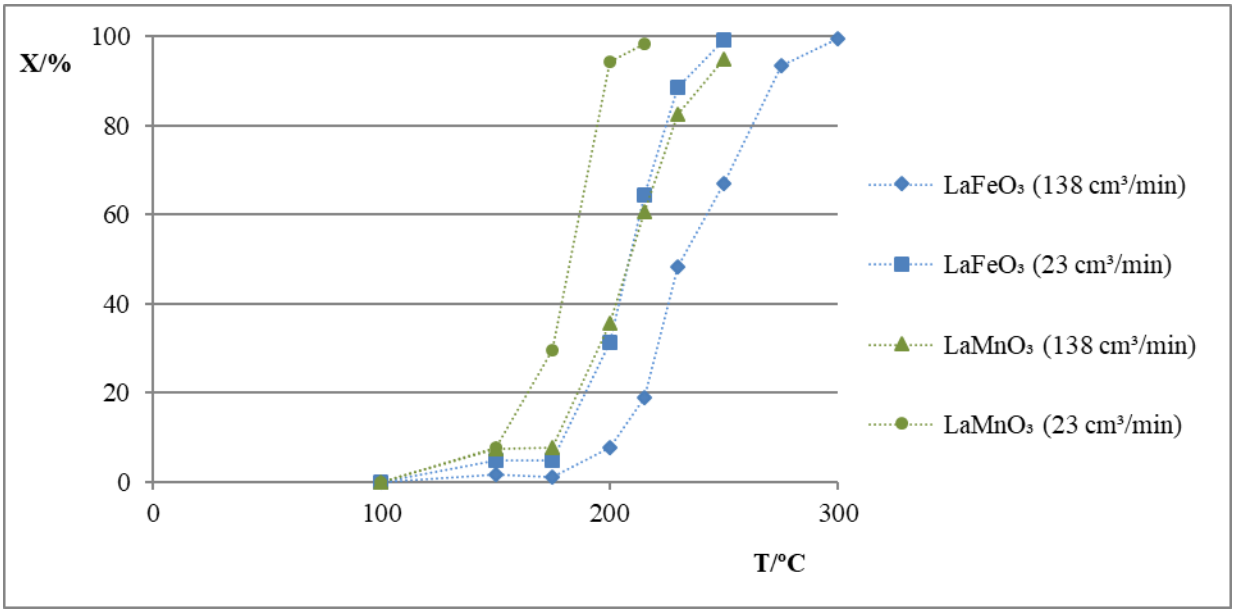
Slika 5.1. Utjecaj temperature na konverziju toluena na $LaFeO_3$ kao katalizatoru (korišteni podaci iz tablice 4.1.)



Slika 5.2. Utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena na $LaFeO_3$ kao katalizatoru (korišteni podaci iz tablice 4.1.)

Usporedba katalitičke aktivnosti perovskitnih katalizatora, $LaFeO_3$ i $LaMnO_3$

Na slici 5.3. dana je usporedba katalitičke aktivnosti praškastih perovskita $LaFeO_3$ i $LaMnO_3$ pri najmanjem i najvećem ukupnom protoku reakcijske smjese (23 *vs* 138 cm^3 min^{-1}).



Slika 5.3. Usporedba rezultata dobivenih u cijevnim reaktorima s nepokretnim slojem $LaFeO_3$ i $LaMnO_3$ katalizatora pri konstantnoj početnoj koncentraciji toluena (210,43 ppm), pri najvećem i najmanjem ukupnom protoku (v_{uk1}=138 cm^3/min, v_{uk2}=23 cm^3/min) te pri različitim temperaturama (korišteni podaci iz tablica 4.1. i 4.2.)

Vidljivo je da se $LaMnO_3$ pokazao učinkovitijim katalizatorom, jer su uz njegovu primjenu prihvatljive konverzije toluena ostvarene pri nižim radnim temperaturama. Primjerice, uz $LaMnO_3$ maksimalna konverzija od 98,43% postiže se već pri temperaturi od 215 °C, dok se primjenom $LaFeO_3$ pri spomenutoj temperaturi postiže konverzija od tek 64,42%. Dobiveni rezultati mogu se kvantitativno potvrditi određivanjem temperature pri kojoj se ostvaruje 50%-tna konverzija toluena, X_{50}. Vidljivo je da se primjenom $LaMnO_3$ X_{50} postiže pri temperaturama od ca. 200-215 °C, dok se uz $LaFeO_3$ kao katalizator to postiže pri 200-250 °C, zavisno o protocima reakcijske smjese, odnosno prostornim vremenima. Prosječna razlika u temperaturama potrebnim za postizanje 50%-tne koverzije u zadanom radnom području temperatura iznosi oko 45 °C, što može značajno utjecati na ekonomičnost komercijalnih sustava. Na temelju nagiba

krivulja koje se odnose na $LaMnO_3$ i $LaFeO_3$ u području oko T_{50} (temperatura pri kojoj se postiže X_{50}) može se zaključiti da promjena katalizatora ($LaMnO_3$ u odnosu na $LaFeO_3$) ne dovodi do promjene reakcijskog područja, tj. do prijelaza iz kinetičkog u difuzijsko područje (što bi bio slučaj da su nagibi krivulja u području T_{50} različiti), a pomak prema višim temperaturama uočen kod $LaFeO_3$ vjerojatno je rezultat manje prihvatljivih elektronskih značajki (i kemijskog sastava) $LaFeO_3$.

U tablici 5.1. navedeni su karakteristični parametri, kao što su T_{20}, T_{50} i T_{90} (temperature pri kojima su ostvarene 20 %-tna, 50 %-tna i 90 %-tna konverzija) pomoću kojih se mogu usporediti $LaMnO_3$ i $LaFeO_3$ s cerijevim oksidom dopiranim s niklom kao katalizatorom (CeO_2-Ni) pri identičnim uvjetima rada. Cerij i njegovi oksidi često se primjenjuju za modifikaciju katalitičkih značajki manganovih oksida (MnO_x) koji su u novije vrijeme poprimili pažnju brojnih istraživača, a sinegistično djelovanje CeO_2 i MnO_x još uvijek nije u potpunosti ispitan. Kao što se može uočiti perovskitni izučavani u ovom radu pokazali su se puno boljim katalizatorima od CeO_2-Ni.

Tablica 5.1. Usporedba aktivnosti perovskitnih katalizatora ($LaFeO_3$ i LaMnO3) te CeO_2-Ni pri maksimalnom protoku (138 cm^3/min)

Katalizator	**T_{20}/ °C**	**T_{50}/ °C**	**T_{90}/ °C**
$LaFeO_3$	217	235	273
$LaMnO_3$	185	210	240
CeO_2-Ni*	235	275	375

*U cilju usporedbe podaci za CeO_2-Ni preuzeti su iz [20].

U literaturi je nađeno da maksimalna prosječna temperatura otpadnih plinova iz nepokretnih izvora emisija u kojima se pojavljuju VOC-spojevi iznosi prosječno 400 °C [20]. Na temelju rezultata dobivenih u ovom radu može se zaključiti da perovskitni katalizatori osiguravaju 100%-tnu konverziju toluena pri temperaturama manjim od ca. 280 °C. S obzirom da

je iz teorije poznato da su perovskiti izuzetno stabilni pri visokim temperaturama u oksidirajućim uvjetima rada, pa čak i u prisutnosti vodene pare, za očekivati je da bi se mogli primjenjivati kao alternativa za znatno skuplje katalizatore koji sadrže plemenite metale kao aktivnu komponentu. Međutim, prije donošenja konačne odluke o prihvatljivosti perovskita kao potencijalnih katalizatora za oksidaciju VOC-a bilo bi poželjno ispitati njihovu toplinsku stabilnost u uvjetima dugotrajnog izlaganja zahtjevnim uvjetima rada karakterističnim za sustave u kojima se provodi katalitička oksidacija.

6. ZAKLJUČAK

U teorijskom dijelu ovog rada dan je pregled literature vezane uz zadanu temu, uz poseban naglasak na katalitičku oksidaciju toluena i perovskite kao potencijalne katalizatore. U eksperimentalnom dijelu rada opisan je postupak pripreme perovskitnog katalizatora te su prikazani rezultati ispitivanja katalitičke oksidacije toluena pri različitim radnim uvjetima. Reakcija je provedena u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora, primjenom dvaju različitih perovskita kao potencijalnih katalizatora ($LaFeO_3$ i $LaMnO_3$). Ispitan je utjecaj radne temperature i prostornog vremena na konverziju toluena uz konstantnu masu katalizatora i početnu koncentraciju toluena (210,43 ppm toluena u dušiku) te uz konstantan volumni omjer reakcijske smjese i oksidansa (20:3). Cilj ovog rada bio je utvrđivanje aktivnosti i stabilnosti testiranih perovskitnih katalizatora prilikom katalitičke oksidacije toluena te njihova usporedba. Na temelju dobivenih rezultata i provedene rasprave može se zaključiti:

- Primjenom citratne metode pripremljeni su stabilni praškasti $LaFeO_3$ i $LaMnO_3$ perovskiti. S porastom radne temperature raste konverzija toluena neovisno o primijenjenom perovskitnom katalizatoru, a pritom su dobivene krivulje zavisnosti konverzije toluena o temperaturi koje su poprimale karakterističan S-oblik.
- Smanjenjem volumnog protoka reakcijske smjese povećava se prostorno vrijeme u reaktoru, što rezultira s porastom konverzije toluena.
- Oba katalizatora pokazala su prihvatljivu aktivnost za oksidaciju toluena (100%-tnu konverziju) pri $T< 280\ ^oC$, međutim uz primjenu $LaFeO_3$ temperatura pri kojoj se ostvaruje 50%-tna konverzija toluena pomaknuta je za približno 45 ^oC u područje viših temperatura (ovisno o prostornim vremenima), što je manje prihvatljivo s obzirom na potencijalnu primjenu u realnim sustavima. Perovskitni katalizatori pokazali su bolje katalitičke značajke od CeO_2-Ni.

7. LITERATURA

1. Užar, S., Razvoj i primjena višefaznih monolitnih reaktora, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, rujan 2016.

2. http://www.eurofins.com/consumer-product-testing/services/testing/voc-testing/what-means-voc/ (pristup 23.06.2017.)

3. https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality (pristup 23.06.2017.)

4. https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds (pristup 24.06.2017.)

5. Agencija za zaštitu okoliša, Izvješće o praćenju emisija hlapivih organskih spojeva u zrak, Hrvatska agencija za okoliš i prirodu, Zagreb, 2015.

6. Wolkoff, P., Volatile organic compounds sources, measurements, emissions, and the impact on indoor air quality, Indoor air, **Suppl 3** (1995) 5-73.

7. http://emedicine.medscape.com/article/818939-clinical (pristup 30.06.2017.)

8. Plavšić, F., Bojite li se otrova?, Zagreb, 2009., str. 227.

9. https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Zrak.pdf (pristup 15.07.2017.)

10. http://www.health.state.mn.us/divs/eh/indoorair/voc/vocsfactsheet.pdf (pristup 15.07.2017.)

11. http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.1108.html (pristup 20.07.2017.)

12. https://hr.wikipedia.org/wiki/Toluen (pristup 30.06.2017.)

13. https://en.wikipedia.org/wiki/Toluene (pristup 12.07.2017.)

14.http://www.worldofchemicals.com/422/chemistry-articles/toluene-biodegration-using-jet-loop-reactor.html (pristup 01.08.2017.)

15. Alifanti, M., Florea, M., Somacescu, S., Parvulescu, V. I., Supported perovskites for total oxidation of toluene, Appl. Catal., B **60** (2005) 33-39.

16. Li, W. B., Wang, J. X., Gong, H., Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts, Catal. Today, **148** (2009) 81-87.

17. Keav, S., Matam, S. K., Ferri, D., & Weidenkaff, A., Structured perovskite-based catalysts and their application as three-way catalytic converters, Catalysts, **4** (2014) 226-255.

18. https://www.perovskite-info.com/perovskite-solar (pristup 19.08.2017.)

19. Wachs, I.E., Routray, K., ACS Catal. 12 (2012) 1235-1246.

20. Kolesarić, P., Katalitička oksidacija toluena na dopiranim CeO_2 praškastim katalizatorima, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, rujan 2017.

21. Xiang, W., Han, X., Astorsdotteer, J., Farrauto, R., Catalysts promoted with niobium oxide for air pollutionn abatement, Catalysts (7)(144)(2017) 1-13.

8. SIMBOLI I SKRAĆENICE

Popis simbola

M – molekula kisika ili dušika

hν - foton s energijom zavisnom o frekvenciji svjetlosti (ν)

X_A – konverzija, %

v_0- protok reaktanta, $mLmin^{-1}$

v_{uk}- protok reakcijske smjese, $mLmin^{-1}$

T- temperatura, °C

φ – koncentracija, ppm

Popis skraćenica

AHOS – antropogeni hlapljivi organski spojevi (engl. *Anthropogenic Volatile Organic Compounds*)

BHOS – biogeni hlapljivi organski spojevi (engl. *Biogenic Volatile Organic Compounds*)

DCE – 1,2-dikloretan

EPA – Američka agencija za zaštitu okoliša (engl. *Enviromental Protection Agency*)

GC – plinski kromatograf (engl. *gas chromatograph*)

VOC – hlapljivi organski spojevi (engl. *Volatile organic compounds*)

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

Životopis

Osobni podaci:

Ime i prezime: Martina Koren

[redacted]

Obrazovanje:

2013. – 2017. Preddiplomski studij, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu; smjer: Kemijsko inženjerstvo

2009. – 2013. VII gimnazija, Zagreb

2001. – 2009. Osnovna škola Antuna Branka Šimića, Zagreb