

# Katalitička oksidacija toluena na dopiranim CeO<sub>2</sub> praškastim katalizatorima

---

**Kolesarić, Petra**

**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:149:640267>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-17**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Petra Kolesarić

# ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Petra Kolesarić

KATALITIČKA OKSIDACIJA TOLUENA NA DOPIRANIM  $\text{CeO}_2$   
PRAŠKASTIM KATALIZATORIMA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof.dr.sc. Vesni Tomašić

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

dr. sc. Karolina Maduna, zn. suradnik

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

Zagreb, rujan 2017.

*Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Vesni Tomašić na savjetima i strpljenju pri izradi ovog rada. Također se zahvaljujem kolegici Marini Duplančić, dipl. kem. inž na pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada.*

*Na kraju, zahvaljujem se svojim prijateljima i obitelji na velikoj moralnoj podršci tijekom studiranja.*

## Sažetak

### KATALITIČKA OKSIDACIJA TOLUENA NA DOPIRANIM CeO<sub>2</sub> PRAŠKASTIM KATALIZATORIMA

Emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu predstavlja jedan od najznačajnijih izvora globalnog onečišćenja zraka, a povezuje se s klimatskim promjenama zbog njihovog sudjelovanja u fotokemijskim reakcijama koje rezultiraju nastajanjem organskih aerosola, ozona i smoga. Najvažniji antropogeni izvori emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš su brojne kemikalije, farmaceutici, biomasa, postrojenja za proizvodnju energije, kao i sredstva za čišćenje, uredska oprema i sl. Zbog zdravstvenih problema vezanih uz većinu hlapljivih organskih spojeva, njihove emisije zakonski su regulirane, što uvjetuje primjenu različitih tehnologija za njihovo uklanjanje iz otpadnih plinova.

U radu je izučavana katalitička oksidacija toluena na dopiranim CeO<sub>2</sub> praškastim katalizatorima. Reakcija je provedena u laboratorijskom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora uz konstantnu početnu masu katalizatora (0,05 g), konstantnu početnu koncentraciju toluena (210,43 ppm), konstantan volumni omjer smjese toluena i dušika te zraka korištenog kao oksidans (20: 3). Katalitička oksidacija toluena provedena je pri različitim temperaturama (100-500 °C) i ukupnom volumnom protoku reakcijske smjese (23-138 ml min<sup>-1</sup>). Uspoređene su katalitičke značajke CeO<sub>2</sub> u kojima je 10% cerija zamijenjeno s ionom odgovarajućeg metala (Cu, Mn, Al, Cd, Fe, Ni, Zn i Co). Katalizator koji se pokazao najučinkovitijim detaljno je ispitan pri različitim prostornim vremenima.

Nađeno je da dopiranje cerijevog (IV) oksida s manganom, bakrom te djelomično sa niklom i cinkom dovodi do poboljšanja aktivnosti katalizatora u odnosu na čisti (nedopiran) CeO<sub>2</sub>, što se očituje u relativno niskim temperaturama pri kojima se postiže 20 %-tna, 50 %-tna, 90 %-tna i maksimalna konverzija (T<sub>20</sub>, T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub> i T<sub>maks.</sub>). Dopiranje s aluminijem, željezom, kobaltom i cinkom rezultiralo je smanjenjem toplinske stabilnosti katalizatora odnosno sinteriranjem.

Ključne riječi: hlapljivi organski spojevi, VOC, praškasti katalizatori, CeO<sub>2</sub>

## Summary

### CATALYTIC OXIDATION OF TOLUENE OVER DOPED CeO<sub>2</sub> POWDER CATALYSTS

Emission of volatile organic compounds into the atmosphere is one of the most significant sources of global air pollution and is linked to climate change due to participation in photochemical reactions resulting in the formation of organic aerosols, ozone and smog. The most important anthropogenic sources of volatile organic compounds in the environment are numerous chemicals, pharmaceuticals, biomass, power generation plants, cleaning agents, office equipment, etc. Because of the health problems associated with most volatile organic compounds, their emissions are legally regulated, which requires the application of various technologies for their removal from the waste gases.

In this paper, catalytic oxidation of toluene was studied over doped CeO<sub>2</sub> powder catalysts. The reaction was carried out in a laboratory fixed bed reactor at a constant initial catalyst mass (0.05 g), constant initial concentration of toluene (210.43 ppm), and at a constant volume ratio of toluene in nitrogen and air used as oxidant (20:3). Catalytic oxidation of toluene was carried out at various temperatures (100-500 °C) and total volume flow of the reaction mixture of (23-138 ml min<sup>-1</sup>). The catalytic properties of CeO<sub>2</sub> in which 10% of cerium was replaced with ion of the corresponding metal (Cu, Mn, Al, Cd, Fe, Ni, Zn and Co) were compared. The catalyst that proved to be the most effective was tested in various spatial times.

It was found out that dopping of ceria oxide with mangane and copper and in small extent with nickel and zinc leads to the increase of the catalytic activity in relation to undopped CeO<sub>2</sub>, which is reflected in relatively low temperatures at which the 20%, 50%, 90% and maximum conversions (T<sub>20</sub>, T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub> and T<sub>max</sub>) are achieved. Dopping with aluminum, iron, cobalt and zinc resulted in the decreasing of the catalyst thermal stability or catalyst sintering.

Keywords: volatile organic compounds, VOC, powder catalysts, CeO<sub>2</sub>

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1. Hlapljivi organski spojevi .....	3
2.1.1. Izvori emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš .....	3
2.1.2. Utjecaj hlapljivih organskih spojeva na zdravlje ljudi i okoliš .....	4
2.1.3. Toluen .....	6
2.2. Postupci za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš .....	7
2.3. Katalitička oksidacija .....	8
2.3.1 Plemeniti metali.....	10
2.3.2. Oksidi i miješani oksidi prijelaznih metala .....	10
2.3.3. Cerijev (IV) oksid.....	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	15
3.1. Popis kemikalija i ostalih materijala.....	15
3.2. Priprava praškastih katalizatora .....	15
3.3. Izvedba mjerenja i opis aparature .....	16
3.4. Analiza produkata reakcije.....	20
4. REZULTATI MJERENJA.....	22
5. RASPRAVA .....	32
6. ZAKLJUČAK.....	38
7. LITERATURA .....	40
8. SIMBOLI I KRATICE.....	42

ŽIVOTOPIS

## 1. UVOD

Rješavanje problema vezanih uz emisiju onečišćujućih tvari u okoliš jedan je od najzahtjevnijih zadataka suvremenog čovjeka. Ekonomski čimbenici ključni su za odabir pogodnih rješenja, uz istovremeno ispunjavanje ekoloških standarda. Hlapljivi organski spojevi (engl. *Volatile organic compounds*, VOC) uključuju brojne kemikalije, kao što su alkoholi i ugljikovodici, uglavnom s nekoliko karakterističnih funkcionalnih skupina, koji potječu iz različitih izvora. Najčešće su emitirani iz vozila i raznih industrijskih procesa (kemijska i petrokemijska industrija, proizvodnja boje i plastičnih proizvoda, itd.) [1]. VOC lako hlape već na sobnoj temperaturi. To su jako rasprostranjeni organski spojevi koji izravno, štetno (čak i kancerogeno) utječu na zdravlje ljudi i uzrokuju negativne posljedice u okolišu. Izloženost ljudi hlapljivim organskim spojevima može dovesti do vrtoglavice, iritacije očiju, probleme s dišnim sustavom, mučninu i slično, dok u okolišu mogu izazvati nastajanje kiselih kiša i fotokemijskog smoga te mogu utjecati na biljni i životinjski svijet. S obzirom na njihove negativne učinke cilj je smanjiti emisiju VOC-a u okoliš primjenom odgovarajućih tehnologija.

Tehnologije za smanjenje emisija VOC-a u okoliš dijele se na primarne i sekundarne. Primarni pristup smanjenju emisija VOC-a podrazumijevaju modifikaciju procesne opreme, a sekundarni se zasniva na dodatnoj obradi otpadnih tokova nakon njihovog nastajanja te prije njihovog ispuštanja u okoliš. Posebno se ističe katalitička oksidacija kao jedna od najperspektivnijih tehnologija, s obzirom da omogućava provođenje odgovarajućih reakcija pri znatno nižim temperaturama u odnosu na toplinsku oksidaciju, što pridonosi uštedi energije i smanjuje potrebu za pomoćnim gorivima. Pri katalitičkoj oksidaciji često se primjenjuju plemeniti metali, međutim sve veću pozornost privlače jeftiniji i dostupniji katalizatori, kao što su cerijevi (IV) oksidi koji se izučavaju u ovom radu. U eksperimentalnom dijelu rada opisana je katalitička oksidacija toluena na dopiranim cerijevim oksidnim katalizatorima u praškastom obliku. Posebna pažnja posvećena je dopiranim cerijevim oksidima u kojima je 10% cerija zamijenjeno s odgovarajućim ionom metala (kao što su Cu, Mn, Al, Cd, Fe, Ni, Zn i Co). Ispitivanje katalitičke reakcije provedeno je u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora pri atmosferskom tlaku.

Cilj rada bilo je ispitivanje katalitičke oksidacije toluena na dopiranim cerijevim oksidima kao katalizatorima te usporedba njihovih katalitičkih značajki s cerijevim oksidom bez provedenih izmjena kemijskog sastava. Pritom se željelo ispitati kako dopiranje  $\text{CeO}_2$  s



odgovarajućim metalnim ionima utječe na katalitičke značajke tako pripremljenog katalizatora.

## **2. TEORIJSKI DIO**

### **2.1. Hlapljivi organski spojevi**

Brzi ekonomski razvoj u današnjem društvu doveo je do povećanja potražnje za energijom te do pogoršanja kvalitete ekosustava. Jedan od najvećih problema u zaštiti okoliša predstavlja onečišćenje atmosfere uslijed emisije hlapljivih organskih spojeva. Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO) hlapljivi organski spojevi su spojevi koji imaju raspon vrelišta od 50-100 °C, pa do 240-260 °C. Najznačajniji u toj skupini su formaldehid, aceton, etanol i toluen [2]. VOC uključuju brojne skupine kemikalija koje mogu biti emitirane kako iz prirodnih, tako i iz antropogenih izvora emisija. Antropogeni VOC uglavnom dopijevaju u atmosferu iz ispušnih plinova automobila te iz različitih procesnih industrija, a biogeni VOC se najčešće emitiraju iz biljaka ili izravno sa Zemljine površine u atmosferu te imaju važnu ulogu u nastajanju ozona [1]. Današnji strogi propisi u Republici Hrvatskoj koji su usklađeni s europskim standardima zahtijevaju smanjenje emisije VOC-a za 50% do 2020. godine u odnosu na baznu 2000. godinu [3].

Od brojnih tehnologija dostupnih za smanjenje emisija VOC-a u okoliš, katalitička oksidacija prepoznata je kao jedna od ekološki najprihvatljivijih metoda [4].

#### **2.1.1. Izvori emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš**

Hlapljivi organski spojevi nalaze se u brojnim proizvodima i sredstvima za svakodnevnu namjenu. Nalazimo ih u pesticidima, bojama i lakovima, sredstvima za čišćenje, razrjeđivačima i drugim kemikalijama, a nakon što dopiju u atmosferu sudjeluju u fotokemijskim reakcijama i pridonose nastanku prizemnog (troposferskog) ozona.

U prirodne izvore VOC-a često se ubrajaju emisije iz vegetacije i tla, dok ostali prirodni izvori uključuju emisije iz vulkana, munje i morsku sol [5]. Antropogeni izvori VOC-a uključuju proizvodnju, distribuciju i sagorijevanje goriva, pri čemu se najveći izvor emisija odnosi na procese sagorijevanja u motornim vozilima, procese isparavanja i/ili nepotpunog izgaranja fosilnih goriva kao i na spaljivanje biomase. U tablici 1 navedene su ključne aktivnosti i djelatnosti i njihov doprinos emisijama VOC-a u Republici Hrvatskoj prema podacima Hrvatske agencije za okoliš i prirodu za 2014. godinu [6]. Kao što se može vidjeti, najveći izvor antropogenih emisija VOC-a u 2014. su bili procesi premazivanja u različitim industrijskim djelatnostima te procesi tisk

**Tablica 1.** Prikaz emisija hlapljivih organskih spojeva u 2014. po aktivnostima (tone) [6]

<b>AKTIVNOST</b>	<b>EMISIJA VOC-a/ tona</b>
<b>1. Nanošenja ljepila (adheziva)</b>	270,10
<b>2. Proizvodnja drvenih i plastičnih laminata</b>	50,25
<b>3. Procesi premazivanja u različitim industrijskim djelatnostima</b>	2 435,06
<b>4. Kemijsko čišćenje</b>	9,01
<b>5. Proizvodnja obuće</b>	108,64
<b>6. Proizvodnja premaza, lakova, boja i ljepila</b>	52,86
<b>7. Proizvodnja farmaceutskih proizvoda</b>	254,95
<b>8. Tiskanje</b>	1 102,20
<b>9. Završna obrada vozila (lakiranje)</b>	56,63

### **2.1.2. Utjecaj hlapljivih organskih spojeva na zdravlje ljudi i okoliš**

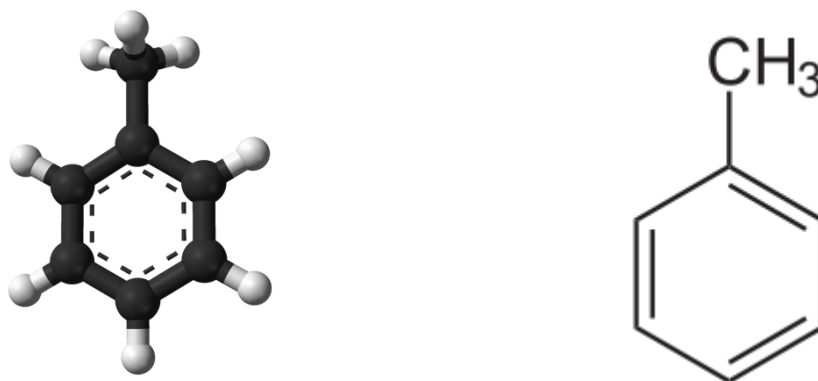
Hlapljivi organski spojevi prisutni u zraku u prekomjernim koncentracijama negativno djeluju na ljudsko zdravlje. Ljudi mogu biti izloženi hlapljivim organskim spojevima putem kože, uslijed gutanja pića i hrane, a najviše su im izloženi putem disanja. VOC spojevi su posebice opasni ukoliko smo im izloženi u zatvorenim prostorima, gdje su prisutni u daleko većim koncentracijama nego na otvorenom, pa , između ostalog, mogu uzrokovati rak pluća. Glavni potencijalni učinci VOC-a na zdravlje ljudi uključuju akutne i kronične respiratorne i neurološke probleme, vrtoglavicu, umor, glavobolju, mučninu i dr. Prema nekim procjenama 70-75% rizika od karcinoma može se pripisati izloženosti ljudi djelovanju policikličkih organskih spojeva 1,3-butadienu, formaldehidu i benzenu.

Istraživanja provedena u Kini pokazala su da su ljudi, koji većinu svoga vremena provode u zatvorenim prostorima, bilo kod kuće ili na poslu, izloženiji djelovanju hlapljivih organskih spojeva. Rezultati su također pokazali da najveći problem uglavnom predstavlja benzen, te toluen koji se sve češće primjenjuje kao zamjena za benzen. S obzirom da se još uvijek povećava koncentracija benzena i srodnih aromatskih spojeva u gradovima, istovremeno raste i rizik za zdravlje ljudi [7]. Hlapljivi organski spojevi prisutni u atmosferi

uzrokuju nastajanje fotokemijskog smoga te pridonose učinku staklenika, zajedno sa skupinom stakleničkih plinova.

### 2.1.3. Toluen

Toluen je aromatski ugljikovodik,  $C_6H_5CH_3$ , bezbojna zapaljiva tekućina, mirisa sličnog razrjeđivačima boje. To je monosupstituirani benzenski derivat, koji se sastoji od  $CH_3$  skupine vezane na benzensku jezgru. Temperatura vrelišta mu iznosi  $111^\circ C$ . Molekulska struktura toluena prikazana je na slici 1 [8]. Nalazi se u nafti i kamenom ugljenu, a dobiva se ekstrakcijom ili destilacijom benzina, suhom destilacijom kamenog ugljena i frakcijskom destilacijom katrana kamenog ugljena. Kao česti sastojak benzina nalazi se i u ispušnim plinovima, međutim u atmosferi se relativno brzo razgrađuje. Rabi se za dobivanje trinitrotoluena, benzena, benzojeve kiseline, fenola te služi kao otapalo umjesto znatno opasnijeg benzena [9].



*Slika 1.* Molekulska i strukturna formula toluena,  $C_6H_5CH_3$

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

Prisutnost toluena u zraku može biti i rezultat uporabe proizvoda kao što su razrjeđivači, boje, lakovi za nokte, umjetne arome te pušenje cigareta u zatvorenim prostorima. Udisanje većih koncentracija toluena u kraćem vremenskom periodu može izazvati akutne simptome koji se očituju kao umor, pospanost, glavobolja i mučnina. Toluen napada centralni živčani sustav, a prilikom duljeg izlaganja njegovom djelovanju dolazi do pojave kroničnih simptoma, neuroloških problema, drhtavice, slabljenja osjetila vida i sluha.

Također može izazvati poremećaje u razvoju djece već tijekom trudnoće, ukoliko je majka dulje vrijeme bila izložena djelovanju toluena [10].

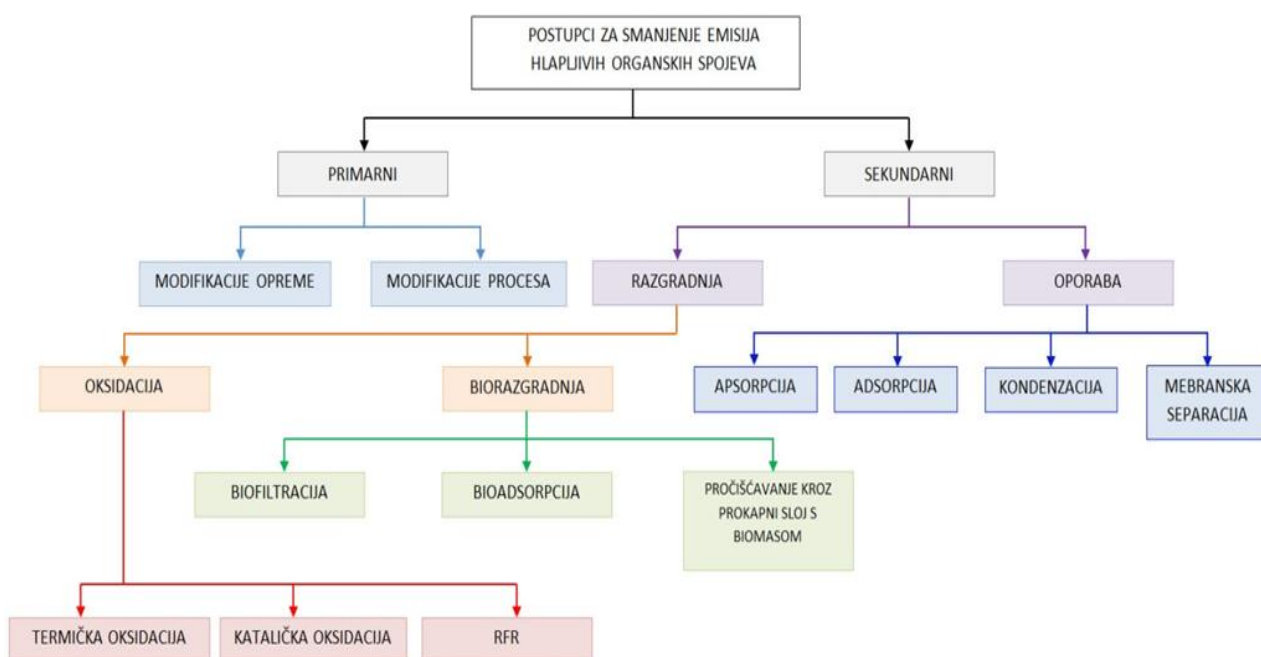
## 2.2. Postupci za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš

Izbor odgovarajućeg postupaka za smanjenje emisije VOC-a ovisi o: izvoru emisije, mjestu ispuštanja u okoliš (zrak, voda, tlo), fizičko-kemijskim značajkama onečišćivala i njihovom agregatnom stanju, koncentraciji, brzini protoka otpadnog toka, stupnju opasnosti za okoliš i dr. Metode za uklanjanje/smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš mogu se podijeliti u dvije skupine, tj. u primarne i sekundarne [11].

Primarne metode podrazumijevaju modifikaciju procesne opreme, sirovina i/ili procesa čime se sprječava ili smanjuje neželjena emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš. Iako su primarne metode najučinkovitije, njihova primjena je ograničena, jer nije uvijek moguće modificirati proces i/ili procesnu opremu ili takve modifikacije ne dovode do željenih rezultata. Modifikacija procesne opreme odnosi se na primjenu alternativnih sirovina da bi se smanjila koncentracija hlapljivih organskih spojeva na ulazu u proces. Izmjena procesa i procesne opreme također je najpoželjnija metoda. VOC se emitira kroz otvore posuda, prilikom raznih ispuštanja na ventilima ili kao rezultat odgovarajućih procesnih uvjeta. Primjerice, spremnici mogu biti opremljeni diskovima ili tlačnim/vakuumskim kapama čija je uloga zadržavanje emisija pare u okoliš. Nadalje, procesi mogu biti ograđeni/izolirani kako bi se smanjila emisija procesnih plinova u okoliš. Ograđivanjem izvora emisija smanjuje se ispuštanje hlapljivih organskih spojeva u okoliš, međutim to ponekad nije dovoljno, ukoliko se ne poduzmu druge mjere, jer će toksični spojevi nakon određenog vremena dospjeti u okoliš. Taj problem se može riješiti usmjeravanjem otpadnih tokova u centralni sustav i primjenom naknadne obrade tako nastalih otpadnih tokova prije njihovog ispuštanja u okoliš [12].

Sekundarni postupci (tzv. *end-of-pipe* tehnologije) ili metode naknadne obrade otpadnih plinova i uklanjanje VOC-a nakon njihovog nastanka u odgovarajućem procesu uključuju **metode uporabe** i **metode razgradnje** (slika 2). Metode uporabe uključuju: adsorpciju, apsorpciju, kondenzaciju i membransku separaciju. Sve sekundarne metode zasnivaju se na primjeni dodatnih tehnologija i postupaka potrebnih za naknadnu obradu otpadnih tokova koji sadržavaju VOC. Ako se određeni spoj želi ponovo koristiti kao polazna sirovina ili ima veliku uporabnu vrijednost, tada se primjenjuju metode uporabe u koje se

ubrajaju prethodno spomenute separacijske metode za koje je uglavnom karakterističan prijenos onečišćivala iz jedne faze (plin) u drugu fazu (npr. krutina, kapljevina i sl.). Ukoliko onečišćivalo nema veću uporabnu vrijednost ili je prisutno u vrlo malim koncentracijama u otpadnim plinskim tokovima primjenjuju se metode razgradnje, kao što su spaljivanje ili oksidacija (koja može biti visoko-temperaturna ili katalitička) te metode biološke razgradnje koje dolaze u različitim izvedbama, najčešće u obliku biofiltracije, iako su moguće i izvedbe koje uključuju bioapsorpciju (ili bioispiranje otpadnih plinova) te pročišćavanje kroz prokapni sloj s biomasom. U nastavku teksta bit će detaljnije opisana katalitička oksidacija s obzirom na problematiku ovog rada.



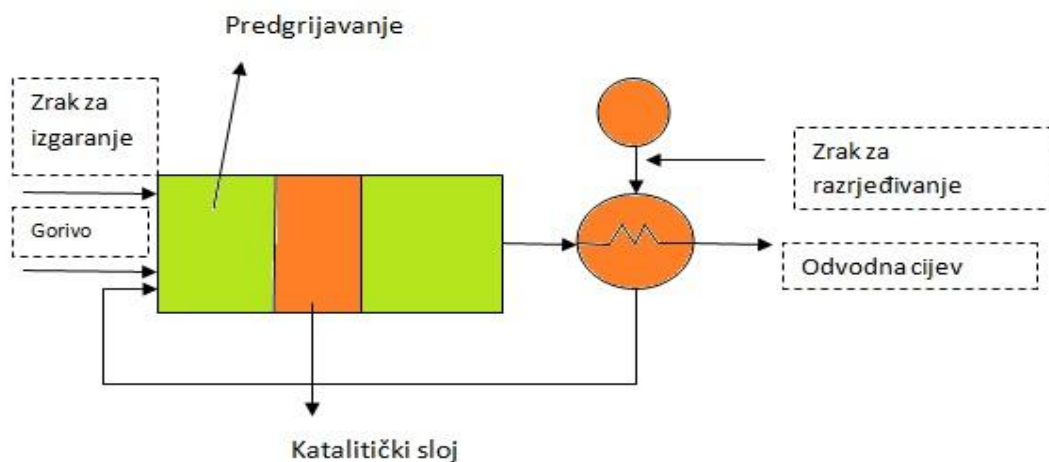
*Slika 2.* Postupci smanjenja emisije VOC-a. (Modificirano prema [12]).

### 2.3. Katalitička oksidacija

Katalitička oksidacija primjenjuje se za naknadno pročišćavanje otpadnih plinskih i tekućih tokova i smatra se najperspektivnijom metodom za uklanjanje VOC-a. Plemeniti metali uobičajeni su katalizatori koji se primjenjuju za katalitičku oksidaciju hlapljivih organskih spojeva [13]. Kako bi se razgradile molekule VOC-a i omogućila njihova oksidacija do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O te svladala energija aktivacije (energetska barijera) potrebno je dovesti određenu količinu energije [14]. Brojne su prednosti katalitičke oksidacije u odnosu

na postupke visoko-temperaturne oksidacije, kao što su rad pri umjerenim temperaturama, toplinska energija nastala oksidacijom koja se može iskoristiti u izmjenjivačima topline za predgrijavanje ulazne reakcijske smjese, veća selektivnost s obzirom na  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , izbjegavanje nastajanja neželjenih sporednih produkata, kao što su dušikovi oksidi ( $\text{NO}_x$ ), dioksini i sl. neželjeni spojevi. Atraktivnost primjene katalitičke oksidacije očituje se u pozitivnim ekonomskim čimbenicima te u mogućnosti provedbe procesa oksidacije pri nižim temperaturama (ca.  $500\text{ }^\circ\text{C}$  vs ca  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  kod visoko-temperaturne oksidacije). Nedostaci vezani uz primjenu katalizatora su cijena njihove nabave te ograničen vijek trajanja katalizatora zbog njihove podložnosti deaktivaciji [15].

Na slici 3. je dan je shematski prikaz katalitičke oksidacije.



**Slika 3.** Shema katalitičke oksidacije

Onečišćeni plin uvodi se u komoru izgaranja u kojoj postiže potrebnu radnu temperaturu. Otpadni plin obično prolazi kroz rekuperativni izmjenjivač topline u kojem se predgrijava toplinom otpadnih plinova nastalih procesom oksidacije. Zagrijani plin provodi se kroz katalitički sloj. Organski spojevi iz struje plina zajedno s kisikom prenose se difuzijom iz plinske faze do površine katalizatora, gdje se vežu na aktivna mjesta na kojima dolazi do njihove oksidacije. Produkti oksidacije desorbiraju se s aktivnih mjesta i procesom difuzije prenose se natrag u struju plina. S vremenom može doći do deaktivacije katalizatora, jer se krute čestice nastale spaljivanjem/oksidacijom ugljikovodikovih spojeva prisutnih u sustavu izgaranja talože na aktivnim centrima katalizatora [16]. Treba naglasiti da je izvedba komore za izgaranje vrlo složena, jer mora omogućiti dobar kontakt reaktanata (VOC), oksidansa (zrak) i katalizatora, ali i izuzetno kratko vrijeme zadržavanja reakcijske smjese u komori za izgaranje (nekoliko sekundi) da bi se spriječilo nastajanje tzv. termičkih  $\text{NO}_x$ . Ključne



varijable procesa su tzv. 3T: temperatura (*temperature*), vrijeme zadržavanja (*time*) i turbulencija (*turbulence*).

### 2.3.1 Plemeniti metali

Uloga katalizatora pri provedbi procesa izgaranja vezana je uz snižavanje energije aktivacije. Točnije, snižavanje energetske barijere na reakcijskom putu od polaznih reaktanata do željenih produkata. Energija produkata je tijekom izgaranja uvijek niža od energije reaktanata, pa tijekom izgaranja dolazi do oslobađanje velike količine energije [17].

Katalizatori koji se primjenjuju za smanjenje onečišćenja VOC-a i kloriranih VOC-a zasnivaju se na plemenitim metalima i odgovarajućim pojedinačnim ili kombiniranim metalnim oksidima. Najzastupljeniji su katalizatori koji sadrže plemenite metale, kao što su Pt, Pd, Au i Ag, zbog velike učinkovitosti za uklanjanje VOC-a pri relativno niskim temperaturama, međutim skupi su i mogu se deaktivirati. Dodatni problem veže se uz činjenicu da plemeniti metalni katalizatori nisu uvijek dovoljno selektivni.

### 2.3.2. Oksidi i miješani oksidi prijelaznih metala

Metalni oksidi kao katalizatori imaju brojne prednosti koje ih čine dobrom alternativnom skupim plemenitim metalnim katalizatorima. Metalni oksidi su otporniji na deaktivaciju trovanjem u usporedbi s plemenitim metalima. Ostale njihove prednosti uključuju dugi vijek trajanja, mogućnost regeneracije i velika dostupnost različitih metalnih oksida u brojnim oblicima i veličinama. Međutim, učinkovitost jednokomponentnih metalnih oksida prilikom uklanjanja različitih vrsta nestabilnih organskih spojeva niža je od učinkovitosti katalizatora koji sadrže plemenite metale. Plemeniti metali obično se nanose na odgovarajuće nosače katalitički aktivnih komponenti, a uglavnom su to oksidi različitih prijelaznih i drugih metala:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{CeO}_2$ . Sinergistički učinak dvaju ili više metalnih oksida može rezultirati povećanjem učinkovitosti u usporedbi s učinkovitošću jednometalnih oksidnih katalizatora. Iako je postignut značajan napredak u razvoju katalitičkih tehnologija, još uvijek postoje brojni izazovi koji motiviraju daljnja istraživanja. Deaktivacija katalizatora je jedan od glavnih problema povezanih s katalitičkom oksidacijom. Katalizatori se mogu lako deaktivirati u prisutnosti vodene pare, brojnih međuprodukata i prisutnih nečistoća. Zbog toga se istraživanja u ovom području usmjeravaju na razvoj učinkovitih katalitičkih sustava koji mogu oksidirati različite VOC-spojeve, po

mogućnosti na što nižim temperaturama [18]. Odgovarajući katalizator za uspješno provođenje reakcije mora imati ove kriterije: velika aktivnost, velika selektivnost ( $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  kao konačni produkti oksidacije), stabilnost pri uobičajenim uvjetima rada, toplinska stabilnost, te omogućavanje provedbe katalitičke oksidacije pri što nižim temperaturama [19].

### 2.3.3. Cerijev (IV) oksid

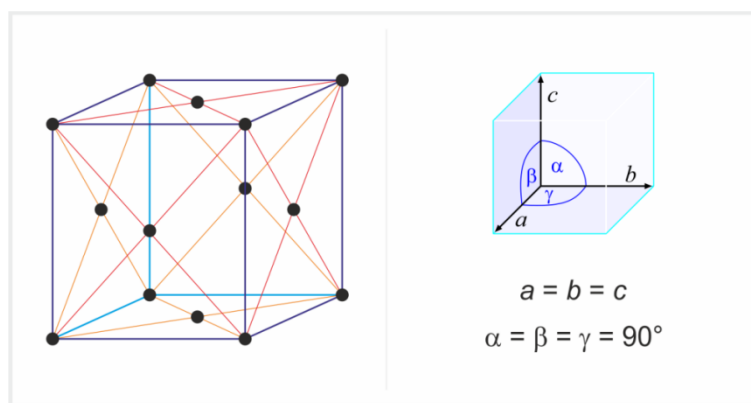
Cerij je kemijski element lantanove serije i ujedno najrašireniji element iz te serije. Najpoznatiji minerali cerija su *alanit*, *monacit*, *samarskit* i *cerit*. Otkrio ga je 1803. Martin Heinrich Klaproth, a neovisno od njega Wilhelm Hisinger i Jöns Jakob Berzelius. Prvi su ga proizveli Hillebrand i Norton 1875., a dobio je ime prema asteroidu Ceresu otkrivenom dvije godine prije elementa [20].

Cerij je mekan, paramagnetičan metal boje i sjaja željeza. Dolazi u različitim kristalnim modifikacijama ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ), a pri standardnim uvjetima stabilan je  $\gamma$ -oblik koji ima kubičnu plošno centriranu kristalnu rešetku (slika 4) [20]. U spojevima je trovalentan (+3) i četverovalentan (+4), a najpoznatiji cerijevi spojevi su: cerijev(III) klorid ( $\text{CeCl}_3$ ), cerijev(IV) oksid ( $\text{CeO}_2$ ) i cerijev(IV) sulfat ( $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ). Metalni cerij zagrijan u struji kisika na 150 °C daje cerijev(IV) oksid,  $\text{CeO}_2$ , koji se primjenjuje kao sredstvo za poliranje optičkoga stakla, za bojenje stakla, kao prevlaka infracrvenih filtara, kao adsorbens, senzor za plinove te kao katalizator u organskoj sintezi, brojnim industrijskim procesima (uglavnom reakcijama oksidacije) i zaštiti okoliša. Istraživanja su pokazala da nanostrukturirani cerijev (IV) oksid posjeduje bolje katalitičke značajke od  $\text{CeO}_2$  čije su čestice znatno većih dimenzija. Postoje različite metode kojima je moguće sintetizirati nanočestice cerijeva (IV) oksida, a najpoznatije su: sol-gel sinteza, sonokemijska sinteza, toplinska razgradnja, mikroemulzijska sinteza i hidrotermalna sinteza [21].

Metalni oksidi poput  $\text{CeO}_2$  i  $\text{ZrO}_2$  često se koriste kao nosači katalitički aktivne komponente da bi se postignule odgovarajuće interakcije između katalitički aktivne komponente i samog nosača. Općenito se izraz *nosač* rabi za onu komponentu katalizatora koja služi kao podloga ili vezivo za katalitički aktivnu tvar, a glavna funkcija nosača je najčešće povećanje površine aktivne komponente te stabilizacija strukture i površine, a nosač ponekad djeluje i kao promotor (u tom slučaju dodaju se u malim količinama, najviše do 10 %). Prethodno spomenutim interakcijama moguće je poboljšati rad katalizatora zbog poboljšanog prijenosa kisika i/ili elektrona s katalizatora na adsorbat (molekula/e reaktanta) ili obratno, što može biti rezultat promjene elektronske strukture katalizatora odnosno promjene broja, raspodjele i vrste katalitički aktivnih mjesta (slobodnih elektrona ili elektronskih praznina) na površini katalizatora. Aktivnost katalizatora i energija aktivacije za određenu kemijsku reakciju mogu se dovesti u vezu s dimenzijama kristalne rešetke odnosno s razmakom atoma u kristalnoj rešetki nekih metala. Različiti strukturni defekti, tj. nepravilnosti na kristalografski formiranim plohama, bridovima i uglovima, također mogu biti

nosioci katalitičke aktivnosti. To je osobito važno kad je za adsorpciju neke molekule reaktanta (kao ključnog stupnja u ukupnom heterogeno-katalitičkom procesu) potrebno više od jednog adsorpcijskog centra na površini katalizatora, jer u tom slučaju udaljenost između atoma na površini katalizatora utječe na aktivnost katalizatora. Problem je tim veći što elektronska struktura površine krutog katalizatora ne mora biti ista kao elektronska struktura unutrašnjosti tog istog krutog katalizatora. U nekim metalnim oksidima koji su pretežno ionskog karaktera, atomi kisika se relativno lako uklanjaju iz kristalne rešetke ili se lako ugrađuju u kristalčnu rešetku, primjerice u uvjetima povećanog tlaka kisika u plinskoj fazi. U takve okside ubrajaju se katalizatori koji lako odstupaju od stehometrijskog sastava te oni koji pokazuju poluvodička svojstva. Takvi katalizatori se pri višim temperaturama često korse u reakcijama oksidacije, dehidriranja i dehidrociklizacije.

Cerij se u novije vrijeme intenzivno izučava zbog velikog kapaciteta pohranjivanja kisika te zbog njegovih redoks značajki, zahvaljujući mogućnosti prijelaza iz  $Ce^{4+}$  u  $Ce^{3+}$  oblik u oksidirajućim odnosno reducirajućim uvjetima [22,23]. Zahvaljujući tome  $CeO_2$  pospješuje oksidaciju NO u  $NO_2$  što rezultira porastom aktivnosti katalizatora tijekom selektivne katalitičke redukcije dušikovih oksida (SCR  $NO_x$ ) [24]. Primjena odgovarajuće metode sinteze  $CeO_2$  kao i njegova modifikacija (izmjena kemijskog sastava odnosno elektronskih značajki) dopiranjem s različitim metalima može značajno utjecati na disperziju katalitički aktivne komponente i utjecati na katalitičke značajke u izučavanom katalitičkom procesu.



**Slika 4.** Kubična plošno centrirana kristalna rešetka  $CeO_2$ .

Nosači katalitički aktivne komponente koji ne sadrže ugljik, kao što su  $CeO_2$  i krute otopine Ce-Zr, često se primjenjuju u kombinaciji s manganovim oksidima ( $MnO_x$ ) koji su poznati kao dobri katalizatori za oksidaciju različitih VOC-a. Pretpostavlja se da u takvim izvedbama katalizatora  $CeO_2$  i krute otopine Ce-Zr osiguravaju dodatne adsorpcijske centre neophodne

za uspješno provođenje odgovarajuće heterogeno-katalitičke reakcije, što posebice dolazi do izražaja u reakcijama oksidacije. Međutim mehanizam takvog sinergističkog djelovanja još uvijek nije u potpunosti istražen [25].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu izučavani su dopirani CeO<sub>2</sub> kao potencijalni katalizatori za katalitičku oksidaciju toluena. Također je provedena usporedba aktivnosti navedenih dopiranih katalizatora s aktivnošću čistog (nedopiranog) CeO<sub>2</sub>. Eksperimentalni dio rada sadrži popis kemikalija, opis pripreme katalizatora te opis aparature i izvedbe mjerenja.

#### 3.1. Popis kemikalija i ostalih materijala

*Tablica 3.1.* Popis kemikalija i materijala korištenih prilikom izrade završnog rada

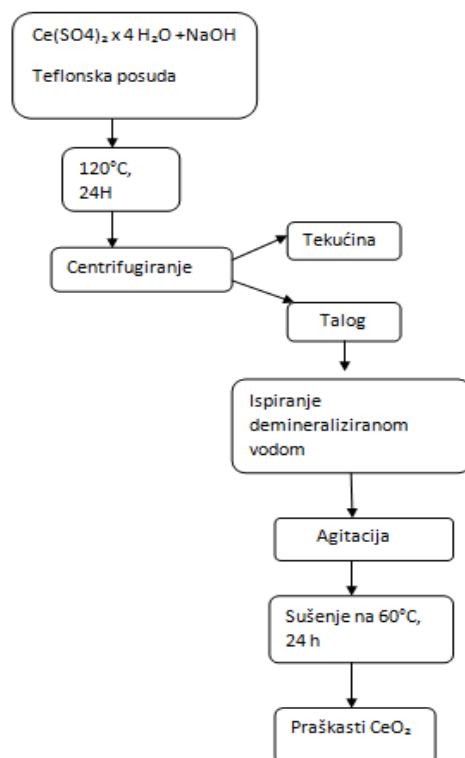
<b>Kemikalije/ materijali</b>
Mješavina toluen/dušik, (ca. 243 ppm toluena), SOL Group, Monza (Italia)
Sintetski zrak (20,5 vol.% O <sub>2</sub> u N <sub>2</sub> ) (Messer)
Dušik (N <sub>2</sub> ), čistoće 5.0 (Messer)
Deionizirana voda
Cerijev (IV) sulfat tetrahidrat, Ce (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> x 4H <sub>2</sub> O (Merck)
Natrijev hidroksid, NaOH (Kemika)
<b>Dopirani CeO<sub>2</sub> katalizatori*</b>

*\*Uzorci čistog i dopiranih CeO<sub>2</sub> pripremljeni su u Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.*

#### 3.2. Priprava praškastih katalizatora

Na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu pripremljeni su uzorci čistog i dopiranog CeO<sub>2</sub> koji su korišteni kao katalizatori za katalitičku oksidaciju toluena. Hidrotermalnom sintezom sintetizirano je osam uzoraka dopiranog CeO<sub>2</sub> i jedan uzorak čistog CeO<sub>2</sub> katalizatora. Uvjeti hidrotermalne sinteze definirali su pomoću Taguchi eksperimentalnog dizajna kojemu je cilj dobiti produkt s najvećim uspjehom i minimalnim varijacijama. Za sve

uzorke, sinteza je provedena u vremenu od 16 sati pri temperaturi od 120 °C. Pojednostavljen prikaz postupka pripreme katalizatora dan je na slici 5.



*Slika 5.* Shematski prikaz pripreme praškastog CeO<sub>2</sub> katalizatora

Završna faza procesa pripreme katalizatora uključivala je kalciniranje pri temperaturi od 500 °C (2 h).

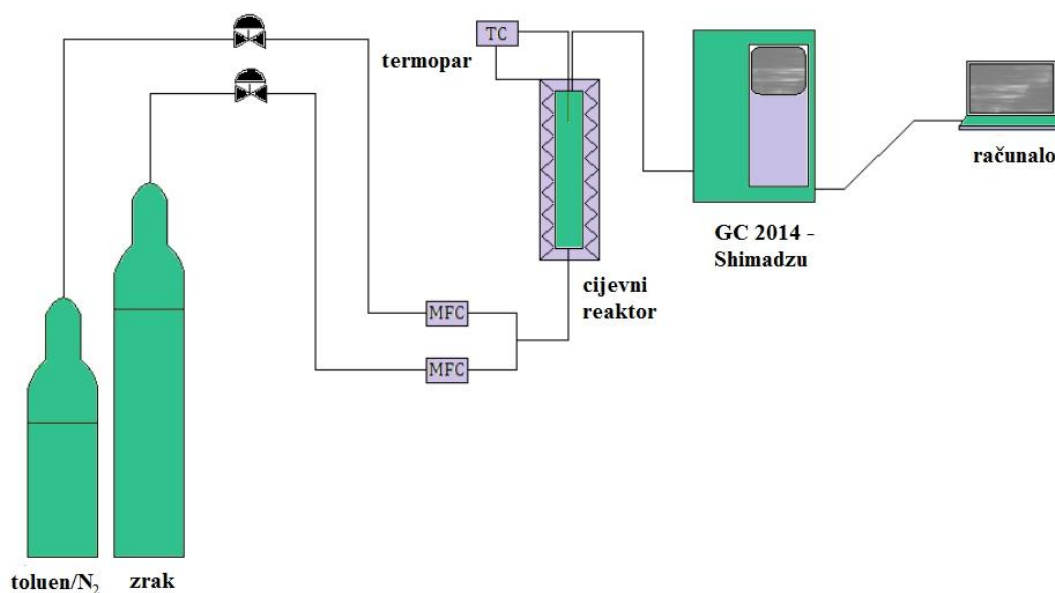
### 3.3. Izvedba mjerenja i opis aparature

Katalitička oksidacija toluena provedena je u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem praškastog katalizatora pri konstantnoj masi katalizatora od 0,05g, uz konstantnu početnu koncentraciju toluena u dušiku (242 ppm) te uz konstantan omjer volumnih protoka reakcijske smjese i oksidansa (sintetski zrak)(20:3). Radni uvjeti pri kojima je provedena reakcija navedeni su u tablici 3.2.

*Tablica 3.2.* Radni uvjeti procesa

<b>Radni uvjeti</b>	
<b>Tlak, p [Pa]</b>	101325
<b>Temperatura, T [°C]</b>	100-500
<b>Koncentracija toluena, <math>\varphi</math> [ppm]</b>	210,43
<b>Protok reakcijske smjese, <math>v_0</math> [mLmin<sup>-1</sup>]</b>	23-138
<b>Masa katalizatora, m [g]</b>	0,05





**Slika 6.** Shematski prikaz aparature

Aparatura se sastojala od:

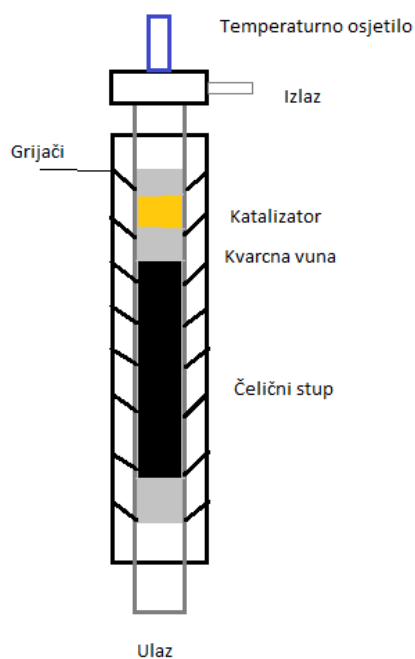
- Cijevnog laboratorijskog reaktora,
- Dva masena mjerila protoka (MFC, 2x4800 Series i 1xSLA 5850),
- Plinskog kromatografa (GC – 2014, Shimadzu),
- Programske podrške Shimadzu GCSolution te
- Sustava za mjerenje i regulaciju temperature (TC208 Series).



**Slika 7.** Eksperimentalna aparatura

Katalitička oksidacija toluena provedena je u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem praškastog dopiranog  $\text{CeO}_2$  katalizatora pri atmosferskom tlaku te uz konstantnu masu katalizatora (0,05 g). Reakcija je provedena u izoternim uvjetima rada pri različitim

prostornim vremenima i temperaturama. Promjenom ukupnog volumnog protoka smjese u reaktoru uz konstantnu masu katalizatora omogućen je rad pri različitim prostornim vremenima. Temperatura u reaktoru mjerena je pomoću termopara (K-tip) smještenog u središnjem dijelu cijevnog reaktora. Termopar je bio povezan sa sustavom za mjerenje i regulaciju temperature. Katalitički sloj je bio smješten između dva kvarcna sloja. Gornji kvarcni sloj sprječavao je odnošenje katalizatora iz reaktora zajedno sa smjesom reaktanata, a donji sloj je omogućavao smještaj katalitičkog sloja unutar reaktora.



**Slika 8.** Shematski prikaz cijevnog reaktora

Shematski prikaz aparature i fotografija eksperimentalnog sustav dani su na slikama 6 i 7, dok je pojednostavljeni prikaz reaktora dan na slici 8.

### **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

<b>GC/FID</b>	<i>Shimadzu 2014</i>
<b>Kolona</b>	<i>Carbowax 20M</i>
<b>Dimenzije punila</b>	60/80 mesh (250/177 $\mu$ m)
<b>Volumen petlje za uzimanje uzorka</b>	0,5 cm <sup>3</sup>
<b>Plin nosilac</b>	dušik, N <sub>2</sub>
<b>Temperatura detektora</b>	523

#### 4. REZULTATI MJERENJA

Tablica 4.1. Utjecaj temperature reakcijske smjese u reaktoru s  $CeO_2$ -Ni katalizatorom na konverziju toluena

$V_o$ (toluen + $N_2$ ) mL/min	$V_o$ (zrak) mL/min	$V_{o\ uk}$ mL/min	$\varphi$ (toluen) ppm	T °C	$X_A$ %
80	12	92	210,43	100	0,00
				150	1,90
				175	4,33
				200	9,25
				250	35,31
				275	50,79
				300	68,39
				330	74,30
				350	86,75
				375	90,46
				400	94,71

Tablica 4.2. Utjecaj temperature reakcijske smjese u reaktoru s  $CeO_2$ -Al katalizatorom na konverziju toluena

$V_o$ (toluen + $N_2$ ) mL/min	$V_o$ (zrak) mL/min	$V_{o\ uk}$ mL/min	$\varphi$ (toluen) ppm	T °C	$X_A$ %
80	12	92	210,43	100	0,00
				150	1,08
				200	6,59
				250	14,21
				300	38,89
				350	64,24
				400	82,46
				450	86,68

Tablica 4.3. Utjecaj temperature reakcijske smjese u reaktoru s  $CeO_2$ -Fe katalizatorom na konverziju toluena

$V_o$ (toluen + $N_2$ ) mL/min	$V_o$ (zrak) mL/min	$V_{o\ uk}$ mL/min	$\varphi$ (toluen) ppm	T °C	$X_A$ %
80	12	92	210,43	100	0,000
				150	6,69
				200	27,19
				250	47,48
				300	72,96
				350	90,99
				400	75,23

Tablica 4.4. Utjecaj temperature reakcijske smjese u reaktoru s  $CeO_2$ -Mn katalizatorom na konverziju toluena

$V_o$ (toluen + $N_2$ ) mL/min	$V_o$ (zrak) mL/min	$V_{o\ uk}$ mL/min	$\varphi$ (toluen) ppm	T $^{\circ}C$	$X_A$ %
80	12	92	210,43	100	0,000
				150	8,015
				175	16,21
				200	31,78
				215	38,50
				230	48,31
				250	72,04
				300	90,22
				350	94,46
				400	95,86

Tablica 4.5. Utjecaj temperature reakcijske smjese u reaktoru s  $CeO_2$ -Zn katalizatorom na konverziju toluena

$V_o$ (toluen + $N_2$ ) mL/min	$V_o$ (zrak) mL/min	$V_{o\ uk}$ mL/min	$\varphi$ (toluen) ppm	T $^{\circ}C$	$X_A$ %
80	12	92	210,43	100	0,000
				150	2,01
				200	12,62
				250	57,85
				300	90,60
				350	93,10
				400	89,55

Tablica 4.6. Utjecaj temperature reakcijske smjese u reaktoru s  $CeO_2$ -Co katalizatorom na konverziju toluena

$V_o$ (toluen + $N_2$ ) mL/min	$V_o$ (zrak) mL/min	$V_{o\ uk}$ mL/min	$\varphi$ (toluen) ppm	T $^{\circ}C$	$X_A$ %
80	12	92	210,43	100	0,000
				200	8,07
				250	24,68
				300	41,25
				350	58,69
				400	74,76
				450	83,63
				500	89,47



Tablica 4.7. Utjecaj temperature reakcijske smjese u reaktoru s  $CeO_2$ -Cu katalizatorom na konverziju toluena

$V_o$ (toluen + $N_2$ ) mL/min	$V_o$ (zrak) mL/min	$V_{o\ uk}$ mL/min	$\varphi$ (toluen) ppm	T °C	$X_A$ %
80	12	92	210,43	100	0,00
				150	6,61
				175	20,78
				200	34,36
				215	49,08
				230	61,26
				250	75,83
				275	92,01
				300	97,86

Tablica 4.8. Utjecaj temperature reakcijske smjese u reaktoru s  $CeO_2$ -Cd katalizatorom na konverziju toluena

$V_o$ (toluen + $N_2$ ) mL/min	$V_o$ (zrak) mL/min	$V_{o\ uk}$ mL/min	$\varphi$ (toluen) ppm	T °C	$X_A$ %
80	12	92	210,43	100	0,000
				200	5,89
				250	29,19
				300	48,08
				350	63,34
				400	78,42
				450	83,67
				500	97,64

Tablica 4.9. Utjecaj temperature reakcijske smjese u reaktoru s CeO<sub>x</sub>-Cu katalizatorom na konverziju toluena

V <sub>o</sub> (toluen+N <sub>2</sub> ) mL/min	V <sub>o</sub> (zrak) mL/min	V <sub>o uk</sub> mL/min	φ (toluen) ppm	T °C	X <sub>A</sub> %
120	18	138	210,43	100	0,00
				150	11,19
				175	13,06
				200	16,16
				215	20,84
				230	26,76
				250	37,05
				275	45,20
				300	56,27
				330	66,64
				350	67,67
				400	86,09
				450	89,47
500	79,83				
100	15	115	210,43	100	0,00
				150	10,27
				175	11,96
				200	17,36
				215	21,98
				230	28,07
				250	38,28
				275	48,18

				300	59,98
				330	69,76
				350	71,96
				400	89,72
				450	91,45
				500	80,75
80	12	92	210,43	100	0,00
				150	11,21
				175	13,59
				200	18,35
				215	24,88
				230	32,42
				250	42,16
				275	53,92
				300	65,38
				330	77,68
				350	78,24
				400	93,36
				450	93,76
				500	83,46
60	9	69	210,43	100	0,00
				150	11,36
				175	13,85
				200	20,63
				215	28,08
				230	36,27

				250	48,21
				275	60,78
				300	72,73
				330	83,64
				350	85,95
				400	96,52
				450	96,15
40	6	46	210,43	100	0,00
				150	14,82
				175	18,91
				200	27,71
				215	34,83
				230	46,41
				250	59,77
				275	72,81
				300	83,00
				330	92,05
				350	94,06
				400	98,83
30	4,5	34,5	210,43	100	0,00
				150	11,37
				175	16,47
				200	27,94
				215	38,68
				230	49,89
				250	64,20

				275	78,26
				300	88,53
				330	95,53
				350	97,05
20	3	23	210,43	100	0,00
				150	8,81
				175	17,25
				200	32,30
				215	46,81
				230	59,27
				250	74,45
				275	86,88
				300	94,94
				330	98,32

Tablica 5. Utjecaj temperature reakcijske smjese u reaktoru s čistim  $CeO_2$  katalizatorom na konverziju toluena pri ukupnom volumnom protoku toluena u zraku od 92 mL/min. Podaci preuzeti iz [23].

$V_o$ (toluen+N <sub>2</sub> ) mL/min	$V_o$ (zrak) mL/min	$V_{o\ uk}$ mL/min	$\varphi$ (toluen) ppm	T °C	$X_A$ %
80	12	92	210,43	100	0,00
				150	5,94
				175	11,05
				200	15,05
				230	29,57
				250	39,09
				275	55,62
				300	70,40
				350	91,82
				400	98,60

## 5. RASPRAVA

Hlapljivi organski spojevi (VOC) su toksični spojevi koji u velikoj mjeri pridonose onečišćenju zraka. Stoga je od velike važnosti razvoj učinkovitih, ekonomski prihvatljivih postupaka za smanjenje njihovih emisija u atmosferu. Od konvencionalnih i novijih metoda katalitička oksidacija pokazala se jednom od najatraktivnijih metoda za smanjenje emisija VOC-a, posebice u uvjetima niskih koncentracija VOC-a u otpadnim plinskim tokovima. U praksi je poželjno da se katalitička oksidacija provodi pri što nižim temperaturama, zbog uštede energije, manjih troškova vezanih uz deaktivaciju i zamjenu katalizatora, kao i zbog veće sigurnosti procesa. Zbog toga je interes brojnih istraživača usmjeren na razvoj učinkovitih i stabilnih katalizatora s prihvatljivim katalitičkim značajkama pri što je moguće nižim radnim temperaturama.

Cilj rada bilo je priprema i ispitivanje katalitičkih značajki dopiranih cerijevih oksida te njihova usporedba s nedopiranim cerijevim oksidom provedbom oksidacije toluena kao modelnog sustava. Toluen je izabran kao predstavnik velike skupine aromatskih hlapljivih organskih spojeva koji se ispuštaju u okoliš iz različitih segmenata kemijske procesne industrije. Posebno se željelo ispitati kako dopiranje s ionima kao što Cu, Mn, Al, Cd, Fe, Ni, Zn i Co utječe na aktivnost i stabilnost cerijevog(IV) oksida.

### *Priprema i testiranje aktivnosti katalizatora*

Kao što je već ranije istaknuto, cilj ovog rada bio je pripremiti i testirati aktivnost dopiranih CeO<sub>2</sub> katalizatora u kojima je 10 % cerija zamijenjeno s ionima sljedećih metala: Cu, Mn, Al, Cd, Fe, Ni, Zn i Co. Uvid u osnovne kemijske značajke cerija i metala korištenih za njegovo dopiranje dan je u tablici 5.1.

**Tablica 5.1.** Osnovne kemijske značajke CeO<sub>2</sub> i metala korištenih za njegovo dopiranje

Metal	Atomski broj	Temperatura tališta, °C	Atomski polumjer, pm	Oksidacijsko stanje
Ce	58	798	183	3,4
Cu	29	1084,62	128	1,2
Mn	25	1246	124	2,3,4,6,7
Ni	28	1451,85	125	2,3
Al	13	660,32	143	3
Co	27	1495	125	2,3
Cd	48	321,07	149	2
Zn	30	419,53	133	2
Fe	26	1538	124	2,3,6

Katalizatori su pripremljeni hidrotermalnom sintezom, koja omogućava pripravu CeO<sub>2</sub> s vrlo malim dimenzijama kristalita (ca. 3 nm). Testiranju katalitičkih značajki tako pripremljenih katalizatora u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora prethodila su preliminarna mjerenja kojima je provjerena ponovljivost rezultata i stabilnost katalizatora pri ponovljenim mjerenjima u identičnim radnim uvjetima. S obzirom da su dobiveni zadovoljavajući rezultati, u nastavku istraživanja pristupilo se testiranju katalizatora pri različitim radnim uvjetima. U početnim fazama istraživanja nađeno je da se stacionarno stanje postiže nakon ca. 10-15 minuta od početka reakcije. Katalitička oksidacija toluena provedena je u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora do postizanja potpune konverzije ( $X_A$ ), tj. po mogućnosti do 100 %-tne konverzije.

Na slikama 9. i 10. prikazani su rezultati mjerenja u kojima je ispitan utjecaj temperature na ukupnu konverziju toluena na dopiranim CeO<sub>2</sub> katalizatorima, uključujući i čisti (nedopirani) CeO<sub>2</sub>, pri čemu je oksidacija toluena provedena pri konstantnom protoku reakcijske smjese od 92 mL/min. Kao što se može vidjeti, u svim slučajevima konverzija toluena raste s porastom temperature do postizanja maksimalne konverzije. Kod svih katalizatora dobiveni su slični trendovi krivulja koje pokazuju zavisnost  $X_A$  o temperaturi, tj. postepen porast konverzije s porastom temperature. Može uočiti da je dobiven oblik tzv. „S“ krivulje koja je karakteristična za sve egzotermne reakcije (uključujući reakcije oksidacije) kod kojih dolazi do oslobađanja reakcijske topline. Takva krivulja naziva se ponekad tzv. *krivulja samozagrijavanja*. Uz primjenu čistog (nedopiranog) CeO<sub>2</sub> maksimalna konverzija od



98,60 % postignuta je pri temperaturi od 400 °C. Uporabom CeO<sub>2</sub>-Mn pri 400°C postignuta je neznatno niža konverzija toluena od 95,86 % u odnosu na čisti CeO<sub>2</sub>, iako su pri temperaturama nižim od 400 °C uz CeO<sub>2</sub>-Mn kao katalizator postignuti znatno bolji rezultati (zadovoljavajuće konverzije pri relativno niskim temperaturama). Vidljivo je da dopiranje s manganom (slika 9) i bakrom (slika 10) te djelomično s niklom i cinkom dovodi do poboljšanja aktivnosti tako dopiranih CeO<sub>2</sub> u odnosu na čisti CeO<sub>2</sub>, što se očituje u pomaku karakterističnih krivulja u lijevo, tj. prema nižim temperaturama (gledano u odnosu na čisti CeO<sub>2</sub>), odnosno na temperaturama pri kojima se postiže 20 %-tna, 50 %-tn, 90 %-tna i maksimalna konverzija, T<sub>20</sub>, T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub> i T<sub>maks.</sub> (tablica 5.2.), kao karakterističnim parametrima tzv. „S“ krivulja,

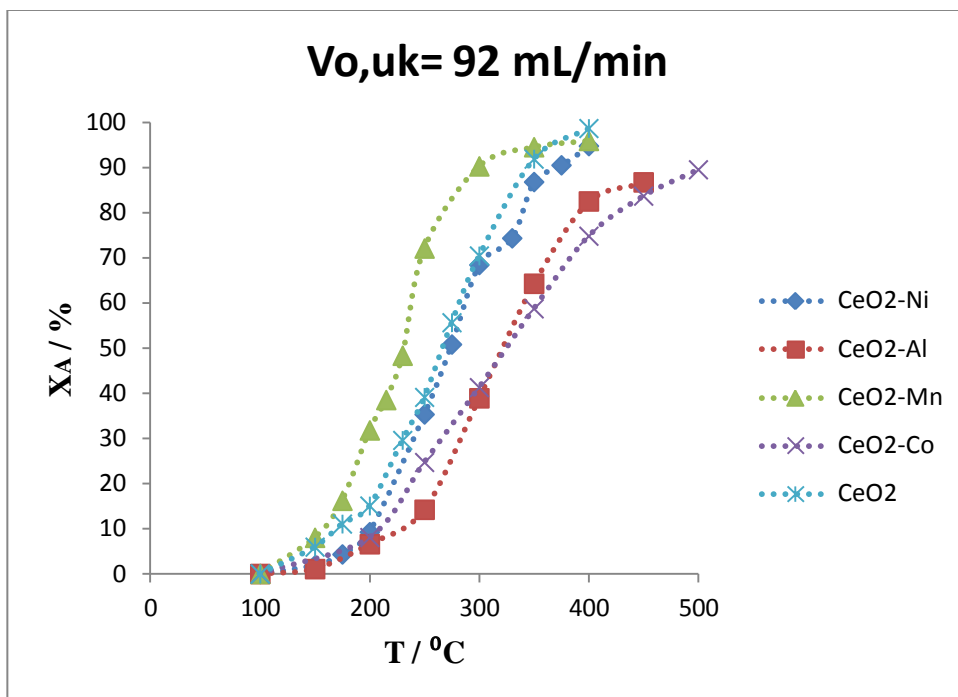
Tablica 5.2. Usporedba aktivnosti dopiranih katalizatora s obzirom na karakteristične vrijednosti temperatura pri kojima se postiže 20 %-tna, 50 %-tn, 90 %-tna i maksimalna konverzija, T<sub>20</sub>, T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub> i T<sub>maks.</sub>

Katalizator	T <sub>20</sub> / °C	T <sub>50</sub> / °C	T <sub>90</sub> / °C	T <sub>maks.</sub> / °C
CeO <sub>2</sub>	210	270	360	400
CeO <sub>2</sub> -Ni	235	275	375	400
CeO <sub>2</sub> -Al	275	330	-	450
CeO <sub>2</sub> -Mn	<b>190</b>	<b>240</b>	<b>300</b>	<b>400</b>
CeO <sub>2</sub> -Co	240	330	-	500
CeO <sub>2</sub> -Fe	185	260	350	400
CeO <sub>2</sub> -Zn	220	240	300	400
CeO <sub>2</sub> -Cd	240	315	480	500
CeO <sub>2</sub> -Cu	<b>175</b>	<b>220</b>	<b>270</b>	<b>300</b>
MnOx [26]	<b>225</b>	<b>240</b>	<b>255</b>	<b>300</b>

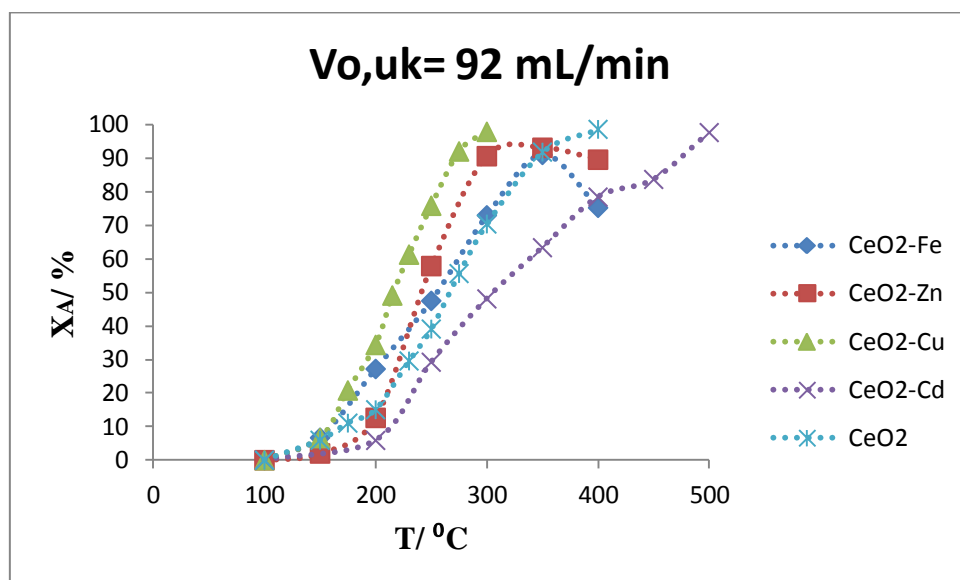
S obzirom na karakteristične atomske polumjere mangana, bakra, nikla i zinka koji se nalaze u području od 124 do 133 pm (tablica 5.1.) u odnosu na atomski promjer cerija (183 pm) moguće je da su se navedeni metali ugradili u osnovnu kristalnu rešetku CeO<sub>2</sub> formirajući pritom stabilnu čvrstu otopinu. S druge strane, dopiranje s ostalim metalima (Al,

Co, Cd) nije dalo zadovoljavajuće rezultate, jer navedeni katalizatori pokazuju prihvatljive konverzije tek pri relativno visokim temperaturama. Detaljnijim uvidom u karakteristične trendove krivulja prikazanih na slikama 9. i 10. moguće je uočiti da je dopiranje s Al i Fe, te u manjoj mjeri dopiranje s Co i Zn u području viših radnih temperatura rezultiralo smanjenjem konverzije s obzirom na maksimalno postignutu konverziju, što je vjerojatno rezultat promjene toplinske stabilnosti tih katalizatora i pojave sinteriranja. Pojava sinteriranja obično se veže uz tzv. Tammanovu temperaturu koja je približno jednaka polovici temperature tališta. Uvidom u temperature tališta prikazane u tablici 5.1 može se uočiti da Al, Cd i Zn imaju znatno nižu temperaturu tališta u odnosu na Ce. Međutim, isto objašnjenje ne može se primijeniti na Fe i Co, kod kojih je ta temperatura znatno viša u odnosu na Ce. Neovisnim XRD mjerenjima (rezultati nisu prikazani u ovom radu) nađeno je da u uzorcima dopiranim s Fe, Co, Ni i Cd dolazi do nastajanja sekundarnih faza koje se razlikuju od faza specifičnih za katalitički materijal koji sadrži samo CeO<sub>2</sub>. Moguće objašnjenje za prisutnost tih faza je da se dio ili cjelokupna količina metala dopanda nije ugradila u kristalnu rešetku CeO<sub>2</sub> (vjerojatno zbog primjene jake baze, NaOH tijekom same sinteze). Uvidom u moguća oksidacijska stanja metala dopanada (tablica 5.2.) vidljivo je da Mn i Ni pokazuju dodatnu sličnost s Ce po tome što mogu doći s istim oksidacijskim stanjem +3, dok Cu (koji se pokazao najboljim dopandom) i Zn (koji se pokazao manje uspješnim) pokazuju međusobnu sličnost po tome što dolaze s oksidacijskim stanjem +2. Najveći broj različitih mogućih oksidacijskih stanja (2,3,4,6,7) karakterističan je za Mn čiji oksidi su prepoznati kao dobri katalizatori za oksidaciju toluena i sličnih ugljikovodika na što ukazuju i karakteristični parametri T<sub>20</sub>, T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub> i T<sub>maks.</sub> prikazani u tablici 5.2.

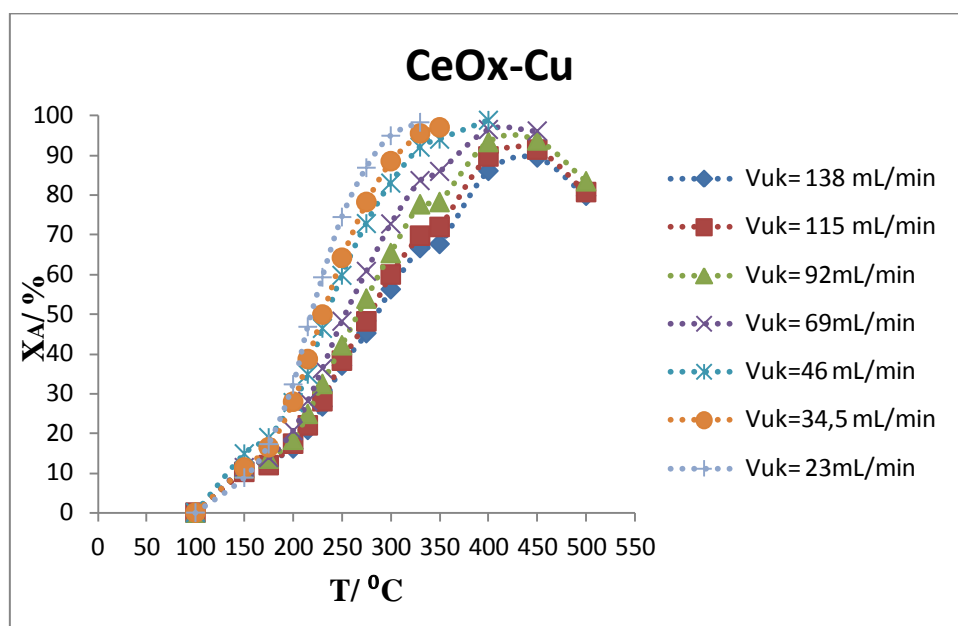
S obzirom da je eksperimentalno potvrđeno da katalizator dopiran bakrom, CeO<sub>2</sub>-Cu već pri 300 °C ostvaruje konverziju od 97,86 %, na navedenom katalizatoru provedena su detaljnija ispitivanja pri različitim ukupnim protocima reakcijske smjese (23-138 mL/min) i različitim temperaturama, a dobiveni rezultati su prikazani na slici 11. Može se vidjeti da s porastom temperature raste konverzija toluena neovisno o protoku reakcijske smjese. U skladu s očekivanjima, nađeno je da sa smanjenjem ukupnog volumnog protoka reakcijske smjese odnosno s povećanjem prostornog vremena raste konverzija toluena te da se najveća konverzija toluena od 98,32 % postiže uz uporabu CeO<sub>2</sub>-Cu pri protoku od 23 mL/min i temperaturi od 330 °C.



**Slika 9.** Utjecaj temperature na konverziju toluena za CeO<sub>2</sub> katalizatore dopirane s Ni, Al, Mn,Co te za čisti (nedopirani) CeO<sub>2</sub> (korišteni su podaci iz tablica 4.1., 4.2, 4.4, 4.6, a za čisti CeO<sub>2</sub> iz tablice 5.)



**Slika 10.** Utjecaj temperature na konverziju toluena CeO<sub>2</sub> katalizatore dopirane s Fe, Zn, Cd i Cu (korišteni su podaci iz tablica 4.3, 4.5, 4.7, 4.8, a za čisti CeO<sub>2</sub> iz tablice 5.).



**Slika 11.** Ovisnost konverzije toluena o temperaturi za CeOx-Cu katalizatore pri protocima od 23-138 mL/min (korišteni su podaci iz tablice 4.9.)

## 6. ZAKLJUČAK

U radu su prikazani rezultati katalitičke oksidacije toluena dobiveni provedbom reakcije primjenom dopiranih praškastih cerijevih oksida. Katalitička oksidacija toluena izučavana je u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora. Usporedba dopiranih uzoraka  $\text{CeO}_2$  provedena je provedbom reakcije pri ukupnom protoku reakcijske smjese od 92 mL/min, pri konstantnoj masi katalizatora od 0,05 g te uz stalnu početnu koncentraciju toluena (210,43 ppm). Cerijev oksid dopiran bakrom koji se pokazao najboljim detaljnije je ispitan provedbom oksidacije toluena pri različitim ukupnim protocima reakcijske smjese (23-138 mLmin<sup>-1</sup>). Cilj rada bio je ispitati utjecaj dopiranja  $\text{CeO}_2$  s različitim metalima (kao što su Cu, Mn, Al, Cd, Fe, Ni, Zn i Co) na njegove katalitičke značajke (aktivnost, stabilnost) te pronaći potencijalni katalizator koji bi mogao poslužiti kao zamjena za skupe katalizatore na bazi plemenitih metala.

Na temelju dobivenih rezultata i provedene rasprave može se zaključiti sljedeće:

- Dopirani  $\text{CeO}_2$  katalizatori pripremljeni hidrotermalnom sintezom pokazali su relativno dobru katalitičku aktivnost tijekom katalitičke oksidacije toluena.
- S porastom temperature raste konverzija toluena na svim katalizatorima, a karakteristična krivulja zavisnosti konverzije toluena o temperaturi poprima tzv. „S“ oblik.
- Utvrđeno je da dopiranje s manganom, bakrom te djelomično sa niklom i cinkom dovodi do poboljšanja aktivnosti u odnosu na čisti (nedopiran)  $\text{CeO}_2$ , što se očituje u relativno niskim temperaturama pri kojima se postiže 20 %-tna, 50 %-tn, 90 %-tna i maksimalna konverzija ( $T_{20}$ ,  $T_{50}$ ,  $T_{90}$  i  $T_{\text{maks.}}$ ). Moguće objašnjenje dobivenih rezultata povezuje se s karakterističnim vrijednostima atomskih promjera navedenih metala (124 do 133 pm) u odnosu na atomski promjer cerija (183 pm), što je rezultiralo nastajanjem povoljne kristalne strukture i prihvatljivih elektronskih značajki.
- Dopiranje s aluminijem, kobaltom i kadmijem nije dalo zadovoljavajuće rezultate, jer navedeni katalizatori pokazuju prihvatljive konverzije tek pri relativno visokim temperaturama.
- Dopiranje s aluminijem i željezom te u manjoj mjeri s kobaltom i cinkom rezultiralo je smanjenjem konverzije toluena u području viših radnim

temperatura s obzirom na maksimalno postignutu konverziju, što je objašnjeno promjenom toplinske stabilnosti navedenih katalizatora odnosno pojavom sinteriranja.

- Najboljim katalizatorom pokazao se  $\text{CeO}_2$  dopiran bakrom s kojim se najveća konverzija toluena od 98,32 % postiže pri protoku od 23 mL/min i temperaturi od 330 °C.

## 7. LITERATURA

1. Colman-Lerner, E., Peluso, M. A., Sambeth, J., Thomas, H., Cerium, manganese and cerium/manganese ceramic monolithic catalysts. Study of VOCs and PM removal, *Journal of rare earths*, **34** (2016) 675-682.
2. <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds> ( pristup 19.srpnja 2017.)
3. 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.
4. Pérez, A., Molina, R., Moreno, S., Enhanced VOC oxidation over Ce/CoMgAl mixed oxides using areconstruction method with EDTA precursors, *Applied Catalysis A: General*, **477** (2014) 109–116.
5. <https://www.epa.gov/air-emissions-modeling/biogenic-emission-sources> ( pristup 19.srpnja 2017.)
6. Hrvatska agencija za okoliš i prirodu, Izvješće o praćenju emisija hlapivih organskih spojeva u zrak u 2014. godini, Hrvatska agencija za okoliš i prirodu, Zagreb, 2015., str.12.
7. Zhou, J., You, Y., Bai, Z., Hu, Y., Zhang, J., Zhang, N., Health Risk Assessment of Personal Inhalation Exposure to Volatile Organic Compounds in Tianjin, *Science of the Total Environment*, **409** (2011) 452-459.
8. <https://en.wikipedia.org/wiki/Toluene> ( pristup 20.srpnja 2017.)
9. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=61647> ( pristup 20.srpnja 2017.)
10. <https://www.epa.gov/haps/health-effects-notebook-hazardous-air-pollutants> ( pristup 23.srpnja 2017.)
11. 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.
12. Khan, F. I., Ghoshal, A. K., Removal of volatile organic compounds from polluted air, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **13** (2000) 527–545.
13. Duplančić, M., Tomašić, V., Katalitička oksidacija toluena na miješanim metalnim oksidima, XXIII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Osijek, Hrvatska, 2013, str. 184.

14. Rusu, A. O., Dumitriu, E., Destruction of Volatile Organic Compounds by Catalytic Oxidation, *Environ. Eng. and Manag. Journ.*, **2** (2003) 273-302.
15. Heck, R.M., Farrauto, R.J., *Catalytic Pollution Control*, 2ed edition, Wiley-Interscience, New York, (2002).
16. Moretti, E. C., Reduce VOC and HAP emissions, *Chem. Eng. Prog.*, **98** (2002) 30-40.
17. Everaert, K., Baeyens, J., Catalytic combustion of volatile organic compounds, *J Hazard Mater*, **B109** (2004) 113-139.
18. Kamal, M. S., Razzak, S. A., Hossain, M. M , Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs), *Atmospheric Environment*, **140** (2016) 117-134.
19. Santos, C. O., *Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds*, Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal (2010) 12-13.
20. Kovačević, Lj., Žugaj, I., *Kemijski elementi, Leksikonski priručnik*, Media SCI, Zagreb (1996).
21. Zhang, D., Qian, Y., Shi, L., Mai, H., Gao, R., Zhang, Y., Cao, W., Cu-doped CeO<sub>2</sub> spheres: synthesis, characterization, and catalytic activity, *Catalysis Communications*, **26** (2012) 164-168.
22. Reddy, B. M., Khan, A., Yamada, Y., Kobayashi, T., Loridan, S., Volta, J. C., *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 5162–5167.
23. Zhang, D. S., Du, X. J., Shi, L. Y., Gao, R. H., *Dalton Trans.*, **41** (2012) 14455–14475
24. Long, R. Q., Yang, R. T., *Appl. Catal.*, **B27** (2000) 87–95
25. Xu, H., Yan, N., Qu, Z., Liu, W., Mei, J., Huang, W., Zhao, S., *Gaseous Heterogeneous Catalytic Reactions over Mn-based Oxides for Environmental Applications : A Critical Review*, *Eng. Sci. Tech.*, (2017).
26. Wang, L., Zhang, C., Huang, H., Li, X., Zhang, W., Lu, M., Li, M., Catalytic oxidation of toluene over active MnO<sub>x</sub> catalyst prepared via an alkali-promoted redox precipitation method , *Akademiai Kiado' , Budapest, Hungary*, **118** (2016) 605–619



## 8. SIMBOLI I KRATICE

Popis simbola

T - temperatura, °C

$V_{o\ uk}$  - volumni protok reakcijske smjese, mL/min

$X_A$  - konverzija, %

$\varphi$  - koncentracija, ppm

$v_o$  - volumni protok, mL/min

Popis kratica

BET – Brunauer- Emmett – Teller

CVOC – klorirani hlapljivi organski spojevi ( engl. *Chlorinated volatile organic compounds*)

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

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

## ŽIVOTOPIS

### Osobni podaci

Ime i prezime: Petra Kolesarić

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

### Obrazovanje

1998.-2006. - I. osnovna škola Bjelovar

2006.-2010. – Medicinska škola Bjelovar, smjer zdravstveno laboratorijski tehničar

- stručna praksa: Opća bolnica Bjelovar, medicinsko-biokemijski laboratorij,

Zavod za javno zdravstvo, odjel mikrobiologija

2010. – upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije na Sveučilištu u Zagrebu,  
preddiplomski studij

- stručna praksa: E.C. Inspekt d.o.o.

- demonstrator: Zavod za industrijsku ekologiju, kolegij Mikrobiologija i Zaštita okoliša