

Priprema, karakterizacija i stabilnost katalizatora za pročišćavanje otpadnih plinova

Gudelj, Ana

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:149:993334>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

ZAVRŠNI RAD

ANA GUDELJ

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

ANA GUDELJ

**PRIPREMA, KARAKTERIZACIJA I STABILNOST
KATALIZATORA ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH
PLINOVA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr.sc Vesna Tomašić

Članovi ispitnog povjerenstva:
Prof. dr.sc Vesna Tomašić
Doc. dr. sc. Igor Dejanović
Izv. prof.dr.sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2018.

*Zahvaljujem svojoj mentorici, prof. dr. sc. Vesni Tomašič na stručnom vodstvu te pomoći i
susretljivosti pri izradi završnoga rada.*

*Zahvaljujem se roditeljima, obitelji i prijateljima na neiscrpoj podršci i motivaciji tokom
studiranja.*

SAŽETAK:

Katalitički procesi imaju veliku ulogu u zaštiti okoliša, osobito heterogeno-katalitički procesi oksidacije i redukcije kojima se smanjuju emisije neželjenih onečišćujućih tvari prisutnih u otpadnim plinovitim i vodenim tokovima. Cilj ovog rada bio je pregled katalitičkih postupaka i katalizatora koji se primjenjuju u zaštiti zraka, odnosno za smanjenje emisija u atmosferu.

U uvodnom dijelu ovog preglednog rada dan je pregled uobičajenih onečišćivala atmosfere, njihovih izvora te je dan prikaz stanja atmosfere, pri čemu su posebno analizirani dušikovi oksidi i hlapljivi organski spojevi. Za svaku od navedenih skupina spojeva navedeni su uobičajeni predstavnici i dan je pregled postupaka koji se koriste za smanjenje njihovih emisija u atmosferu. U nastavku su detaljnije opisani katalitički postupci koji se primjenjuju u zaštiti okoliša. Posebna pozornost posvećena je procesima katalitičke oksidacije i značajkama katalizatora koji se primjenjuju za tu svrhu. Također je dan detaljan pregled katalizatora za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva.

U raspravi i perspektivnom dijelu rada detaljno su opisane napredne izvedbe monolitnih katalizatora/reaktora koji su danas sastavni dio tehnologija koje se primjenjuju u cilju zaštite zraka, kako za obradu otpadnih i ispušnih plinova iz pokretnih i nepokretnih izvora, tako i za ekološki prihvatljivu proizvodnju energije. S obzirom na veliki potencijal monolitnih izvedbi katalizatora/reaktora očekuje se da će razvoj novih tehnologija za njihovu proizvodnju, poboljšanje značajki postojećih i razvoj novih monolitnih struktura značajno utjecati na stanje okoliša, a time i na kvalitetu ljudskog života.

Ključne riječi: dušikovi oksidi, hlapljivi organski spojevi, katalitička oksidacija/redukcija, monolitni katalizatori/reaktori

ABSTRACT:

Catalytic processes play a big role in environment protection, especially processes of heterogeneous catalytic oxidation and reduction, which can reduce unwanted emissions of pollutants found in waste gases and waste water. Aim of this work was a review of catalytic procedures and catalysts that are applied in environment protection in order to reduce emissions in atmosphere.

In introduction part of the work, a review of usual atmosphere pollutants is given, as well as their sources. State of atmosphere is also shown, with special accent being on nitrogen oxides and volatile organic compounds. For each group mentioned, there are their usual representatives and processes for reduction of emissions in atmosphere named. Moreover, catalytic processes applied in environment protection are described in detail. Special accent is given on processes of catalytic oxidation and features of catalysts used for that process. Detailed review of catalysts used for oxidation of volatile organic compounds is also shown.

Advanced designs of monolithic catalysts and reactors are discussed in the continuation of the work. Today are monolithic catalysts accustomed part of technologies applied for environment protection, precisely for treatment of waste gases and exhaust gases, coming from mobile or stationary sources. Monolithic catalysts are also used for more environmentally acceptable energy production. Because of great potential of monolithic designs of catalysts and reactors, it is expected that development of new technologies for their production, improvement of features of existing structures and development of new ones, will have a significant impact on environment condition, and consequently also on life quality.

Key words: nitrogen oxides, volatile organic compounds, catalytic oxidation/reduction, monolithic catalysts/reactors

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Emisija štetnih plinova i stanje atmosfere.....	3
2.2. Onečišćenje okoliša dušikovim oksidima	5
2.2.1. Izvori i posljedice emisija dušikovih oksida	5
2.2.2. Pregled postupaka za smanjenje emisija dušikovih oksida u atmosferu.....	6
2.2.2.1. Primarni postupci	6
2.2.2.2. Sekundarni postupci	7
2.3. Onečišćenje okoliša hlapljivim organskim spojevima	12
2.3.1. Podjela hlapljivih organskih spojeva.....	12
2.3.2. Utjecaj hlapljivih organskih spojeva na zdravlje ljudi i okoliš	14
2.3.3. Izvori emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš.....	14
2.3.4. Pregled postupaka za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva.....	15
2.4. Katalitički procesi u zaštiti okoliša	16
2.4.1. Katalitička oksidacija	18
2.4.2. Značajke katalizatora za oksidaciju.....	20
2.4.3. Pregled katalizatora za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva.....	22
3. RASPRAVA I PERSPEKTIVNI DIO	27
3.1. Razvoj i osnovne značajke monolitnih katalizatora/reaktora.....	27
3.2. Primjena monolitnih katalizatora u zaštiti okoliša	31
3.3. Priprava monolitnih katalizatora	34
3.3.1. Keramički monoliti	34
3.3.2. Metalni monoliti	36
4. ZAKLJUČAK	38
5. POPIS SIMBOLA I SKRAĆENICA	39
6. LITERATURA.....	40
7. ŽIVOTOPIS	42

1. UVOD

Čovječanstvo je danas, više nego ikada prije, suočeno s izazovima vezanim uz veliko onečišćenje okoliša koje, između ostalog, rezultira globalnim klimatskim promjenama. Veliko povećanje populacije, ubrzana industrijalizacija te poboljšanje uvjeta života u velikoj mjeri utječu na povišenje emisija neželjenih onečišćujućih tvari u okoliš s brojnim dalekosežnim posljedicama, kao što su nastajanje troposferskog ozona, smanjenje stratosferskog ozona (tzv. ozonske rupe), globalno zatopljenje i sl. Povećana svijest ljudi o problemima vezanim uz onečišćenje svih ekosustava, a posebice onečišćenje atmosfere, potiče brojna istraživanja s ciljem pronalaženja novih inženjerskih rješenja koja će rezultirati razvojem novih tehnologija i pristupa s ciljem smanjenja onečišćenja i očuvanja okoliša za buduće generacije. Usprkos velikom napretku postignutom u smislu smanjenja emisija sumpornih spojeva (SO_x) te ispušnih ili dimnih plinova iz motornih vozila u okoliš, sadašnje stanje još uvijek se ne može smatrati zadovoljavajućim. Velik problem još uvijek predstavljaju otpadni plinovi iz različitih industrijskih i termo-energetskih procesnih i proizvodnih postrojenja, posebice ako sadržavaju anorganske plinove (ugljkovi oksidi (CO i CO_2)), okside dušika (NO_x , $x=1,2$), didušikov oksid (N_2O), amonijak (NH_3), sumporove okside (SO_2 i SO_3), organske plinove (različite vrste spojeva uključujući parafine, olefine, aromate, oksidirane ugljikovodike kao što su aldehidi, ketoni, alkoholi, kiseline i sl., halogenirane ugljikovodike (npr. tetraklorugljik, perkloretilen), poliklorirane dibenzo-p-dioksine (PCDD), poliklorirane dibenzo-furane (PCDF) te čestice ili aerosole. Unutar prethodno spomenutih ugljikovodika posebno treba istaknuti veliku grupu onečišćivala koji na različite načine onečišćuju okoliš, a to su hlapljivi organski spojevi (engl. *Volatile organic compounds*, VOC).

Najispravniji pristup problemu onečišćenja zrakaje spriječiti emisiju štetnih plinova u okoliš primarnim postupcima, na samom izvoru, odnosno smanjiti mogućnost nastanka štetnih plinova. Kako to često nije moguće, razvijaju se sekundarni postupci kojima se štetni plinovi obrađuju tijekom procesa ili neposredno prije ispuštanja u okoliš. Važnu ulogu u zaštiti okoliša imaju katalitički procesi odnosno heterogena kataliza koja ima znatan učinak pri smanjenju emisija dušikovih spojeva, pročišćavanju goriva u svrhu smanjenja koncentracije sumpora te smanjenju emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš. Osim za otpadne plinove, odnosno pročišćavanje zraka, katalitički procesi se koriste i za pročišćavanje otpadnih voda, a također i kao napredne metode za proizvodnju energije (npr. katalitičko spaljivanje metana na

hibridnim monolitnim strukturama). Na učinkovitost katalitičkih reakcija znatno utječe odabir i izvedba odgovarajućeg katalizatora. U svrhu povećanja uspješnosti tih reakcija unaprjeđuju se poznate i istražuju nove vrste katalizatora. Najrašireniju upotrebu danas imaju monolitni katalizatori sastavljeni od inertne stijenke (keramičke ili metalne) na koju je nanesen sloj katalitički aktivne komponente. Usprkos velikim dostignućima u tom području istraživanja razvoj monolitnih katalizatora/reaktora i na njima utemeljenim tehnologijama se nastavlja.

U ovom preglednom radu bit će dan uvid u najvažnije skupine onečišćujućih tvari koje dopijevaju u atmosferu. Poseban naglasak bit će dan na katalitičke postupke i napredne izvedbe katalizatora i reaktora kojima se danas u velikoj mjeri rješavaju problemi vezani uz onečišćenje zraka.

2. TEORIJSKI DIO

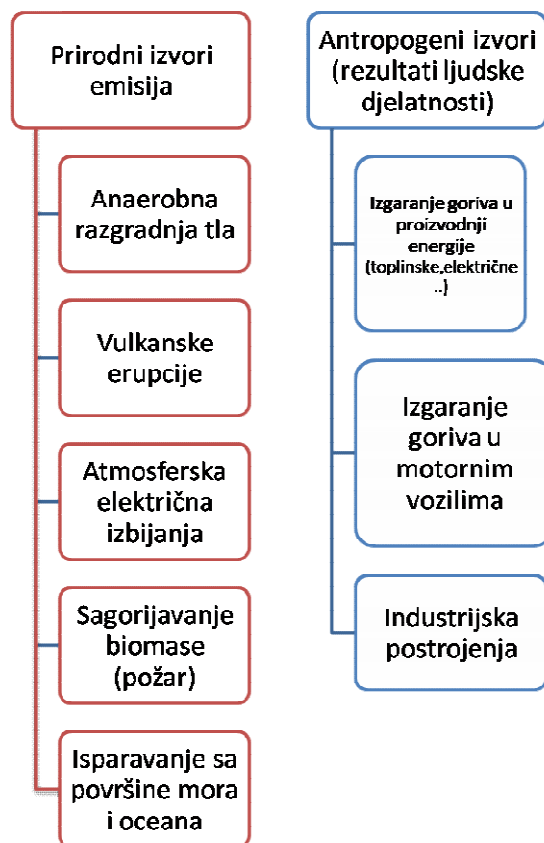
2.1. Emisija štetnih plinova i stanje atmosfere

Onečišćujuće tvari ili onečišćivala definiraju se kao svaka tvar prisutna u okolnom zraku koja može imati štetan učinak na ljudsko zdravlje, kvalitetu življenja i/ili okoliš u cjelini. Onečišćujuće tvari dopijevaju u okoliš iz prirodnih i antropogenih izvora, a uobičajena podjela izvora emisija onečišćujućih tvari u okoliš prikazana je na slici 1.

Općenito govoreći, pojam *emisija* odnosi se na ispuštanje onečišćujućih tvari, mirisa, buke i radijacije u okoliš [1]. Kao što sam naziv govori, prirodni izvori emisija uključuju prirodne procese kao što su anaerobna razgradnja tla, vulkanske erupcije, atmosferska električna izbijanja, sagorijevanje biomase, isparavanje sa površine mora i sl. Kod prirodnih procesa u značajnim koncentracijama mogu nastati CO₂, CH₄ i N₂O, koji su poznati i kao staklenički plinovi koji uzrokuju tzv. učinak staklenika. Za navedene spojeve, kao i za većinu ostalih onečišćujućih tvari (izuzev N₂O), postoje prirodni mehanizmi njihovog uklanjanja iz okoliša (tzv. ponori). Ljudskom djelatnošću (antropogeni izvori) također nastaju onečišćujuće tvari koje narušavaju stabilnost atmosfere. Uobičajeni antropogeni izvori uključuju različite industrijske procese te procese sagorijevanja goriva, kako pri proizvodnji energije u termoenergetskim postrojenjima, tako i pri sagorijavanju goriva u motornim i transportnim vozilima. Sagorijevanje se odnosi na oksidaciju ugljikovih spojeva u gorivu, najčešće s kisikom iz zraka [2]. Glavni produkti sagorijevanja su CO₂ i H₂O.



Reakcija (1) prikazuje potpuno sagorijevanje ugljikovodika, a kod nepotpunog (nedovoljno prisutstvo kisika) dolazi do odstupanja od stehiometrije te do nastajanja drugih neželjenih produkata reakcije, kao što su ugljikov monoksid, alkoholi, aldehidi, aromati i dr. neželjeni spojevi, ovisno o sastavu goriva i uvjetima provedbe procesa izgaranja.



Slika 1- Podjela izvora emisija

Od početka ovog stoljeća do danas uočeno je značajno povišenje emisija onečišćujućih tvari u atmosferu. To se posebice odnosi na emisije dušikovih oksida (NO_x : NO i NO_2) i SO_2 koji većinom nastaju kao rezultat upotrebe fosilnih goriva. U 1990. godini na području Europe najveća emisija NO_x uočena je u razvijenim zemljama zapada (Njemačka, Velika Britanija, zemlje Beneluxa), a gotovo ista situacija je i s emisijama SO_2 , hlapljivim organskim spojevima (VOC) te s ugljikovim dioksidom (CO_2) [1]. Posljednjih 20 godina u Europi opada emisija SO_2 , posebice iz energetskih procesa, cestovnog prometa, što je rezultat uporabe kvalitetnijeg goriva s manjim udjelom sumpora. Emisija NO_x se uglavnom povećava ili ostaje na istoj razini, dok emisija CO_2 iz stacionarnih izvora opada, a iz pokretnih se povećava, no ne značajno.

Na području Republike Hrvatske u posljednjem desetljeću dolazi do izrazitog pada emisija onečišćujućih tvari, što je ishod pada potrošnje energije, zatvaranja onečišćujućih izvora zraka i pada gospodarske aktivnosti [3]. Primjena konkretnih tehnološko-inženjerskih rješenja i mjera u Republici Hrvatskoj još uvijek nije na zavidnoj razini. Od važnijih tehnoloških mjera treba spomenuti financijska ulaganja u Rafineriji nafte Urinj (1996./1997.) za izgradnju

postrojenja HDS/MHC (hidrodesulfurizaciju i blago hidrokrekiranje) te rekonstrukciju Clausovog postrojenja koje se koristi za poboljšanje kvalitete dizel goriva i smanjenje udjela SO_2 i NO_x te primjenu sekundarnih mjera za smanjenje emisija NO_x uporabom katalizatora i uree kao reducensa u Petrokemiji d.d. u Kutini. Trenutno stanje energetskog sustava Republike Hrvatske također je nepovoljno, a sva termoenergetska postrojenja morat će se uskladiti s graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz IE Direktive, odnosno vrijednostima dostižnim primjenom najboljih raspoloživih tehnika, da bi osigurala nastavak rada.

2.2. Onečišćenje okoliša dušikovim oksidima

2.2.1. Izvori i posljedice emisija dušikovitih oksida

Dušikovi oksidi (NO_x) predstavljaju polazne komponente iz kojih različitim kemijskim pretvorbama u atmosferi nastaju ostali dušični spojevi [4]. U posljednje vrijeme pozornost se pridaje dušikovom(I)oksidu zbog njegovog doprinosa globalnom zagrijavanju zoosfere (eng. greenhouse effect), iako se u atmosferi pojavljuje u vrlo malim udjelima (0,25 ppm) [5]. Učinak staklenika tumači se zagrijavanjem Zemljine površine i donjih slojeva Zemljine atmosfere selektivnim propuštanjem toplinskog zračenja.

Izvori dušičnih oksida dijele se na antropogene i prirodne. Od ukupnog NO_x 40% nastaje prirodnim procesima, primjerice anaerobnom mikrobiološkom razgradnjom tla, atmosferskim električnim izbijanjima i šumskim požarima. Većinski udio NO_x ipak nastaje djelatnošću ljudi i to uglavnom sagorijevanjem na visokoj temperaturi. Antropogene izvore dijelimo na stacionarne i pokretne. Neki od pokretnih izvora su: ispušni plinovi iz motornih vozila, nadzvučnih aviona i sl.; dok su stacionarni: energetska postrojenja, industrijski procesi proizvodnje HNO_3 , polimera, umjetnih gnojiva... Ukupni obujam emitiranih plinova iz industrijskih procesa je mnogo manji od obujma plinova emitiranih procesima sagorijevanja [6]. Promet je najveći antropogeni izvor dušikovitih oksida (oko 44%), zatim slijedi proces proizvodnje energije (oko 22%) te različiti procesi sagorjevanja u industriji (10%). Dušikovi oksidi nepovoljno utječu na zdravlje ljudi, vegetaciju, materijalna i kulturna dobra.

Dušikov monoksid primarno je onečišćivalo budući da odlazi izravno u atmosferu gdje sudjeluje u vrlo složenim kemijskim reakcijama u kojima su produkti sekundarni onečišćivači

kao što su ozon, PAN i dr. U atmosferi dušikov monoksid vrlo lako oksidira u dušikov dioksid koji ostaje u atmosferi vrlo kratko, ali izaziva velike probleme u radu respiratornih organa. Dušikov dioksid u dodiru s vlagom daje nitratnu kiselinu te doprinosi nastajanju kiselih kiša. Kisele kiše narušavaju prirodni sklad biološke raznolikosti te na taj način dovodi u opasnost i opstanak ljudi na Zemlji. Osim toga, kisele kiše izazivaju oštećenja vegetacije te kulturnih spomenika i građevina.

2.2.2. Pregled postupaka za smanjenje emisija dušikovih oksida u atmosferu

Postoje razni postupci za smanjenje emisija dušikovih oksida u atmosferu. Ovisno o izvoru energije, ukupnoj količini emitiranih plinova i stupnju redukcije, odabire se odgovarajući postupak. Osnovna podjela je na primarne ili preventivne postupke kod kojih se smanjuje mogućnost nastajanja NO_x na samom izvoru te sekundarne postupke obrade kojima se dušikovi oksidi uklanjaju ili pretvaraju u spojeve koji nemaju nepoželjan učinak.

2.2.2.1. Primarni postupci

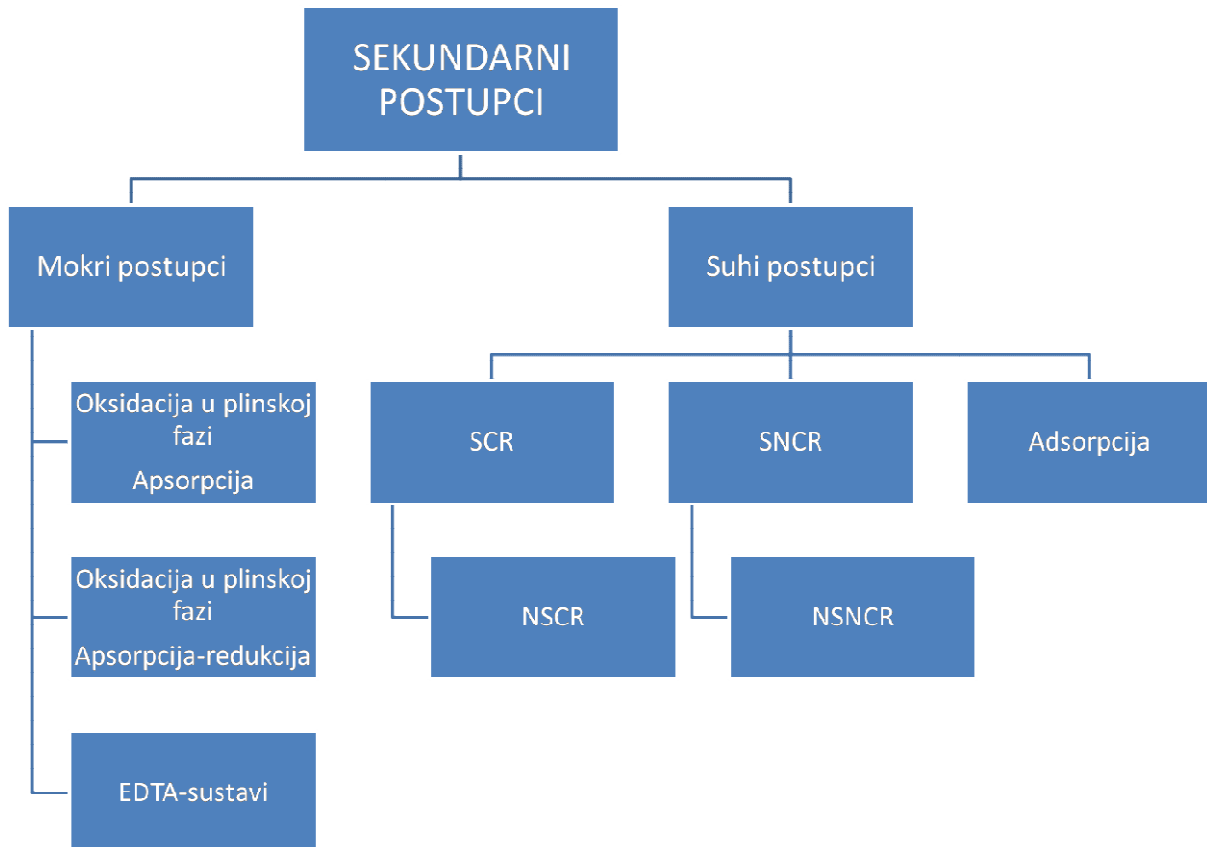
Primarni postupci sprečavaju nastanak NO_x na samom izvoru i to tako da se kontrolira udio dušika u gorivu, modificiraju se uređaji uključeni u procese sagorijevanja i izmjenjuju se radni uvjeti pri kojima se provodi sagorijevanje. Jedna od važnijih preventivnih metoda je rafinerijski postupak hidrogenitrogenacije (HDN) koji se primjenjuje za uklanjanje dušika tijekom procesa prerade nafte. Koncentracija "gorivih" dušikovih oksida može se smanjiti primjenom alternativnih goriva, koja u sebi sadrže manju količinu dušika. Tako se uporabom prirodnog plina, umjesto nafte, emisija NO_x smanjuje i do 75%. Nedostaci takve zamjene su: prodajna cijena prirodnog plina koja je znatno viša, smanjenje toplinskog učinka te je primjena ograničena na sustave kod kojih je zamjena moguća [5]. Kod sagorijevanja nastajanje termičkih NO_x ovisi o radnim uvjetima. Tako se koncentracija NO_x u dimnim plinovima može znatno smanjiti izmjenom procesnih parametara, tj. smanjenjem temperature i vremena zadržavanja plinovitih produkata u zoni sagorijevanja, smanjenjem koncentracije kisika te odabirom optimalnog omjera gorivo/zrak.

Osim toga, niske emisije NO_x mogu se postići izmjenom kritičnih veličina pri izvedbi kotlova, plamenika, ložišta i ostalih uređaja. Konstruktivnim izmjenama tih uređaja omogućuje se odgovarajući protok zraka u komori sagorijevanja te ujednačeno miješanje goriva i zraka. Povećanjem protoka odvođenja dimnih plinova skraćuje se vrijeme zadržavanja produkata sagorijevanja u ložištu i samim time smanjuje emisija NO_x . Rezultat toga je proizvodnja

plamenika sa stupnjevitim dovođenjem zraka (engl. *staged air burners*), odnosno plamenika sa stupnjevitim dovođenjem goriva (engl. *staged fuel burners*) te unutarnjom recirkulacijom dimnih plinova. Takva izvedba plamenika smanjuje emisiju NO_x i do 70%.

2.2.2.2. Sekundarni postupci

Kriteriji koji se odnose na dopuštene koncentracije NO_x u zraku sve su stroži. Primarni postupci lako su primjenjivi i u većini slučajeva ekonomski prihvatljivi, no ne mogu u potpunosti ispuniti sve kriterije, te se stoga oni moraju kombinirati ili zamijeniti sa postupcima kojima se dušikovi oksidi uklanjaju ili pretvaraju u spojeve koji nemaju nepoželjni učinak tj. sekundarnim postupcima. Osnovna podjela sekundarnih postupaka je na 1) mokre i 2) suhe. Na slici 2 vidimo da postoji niz mokrih postupaka koji se međusobno razlikuju po načinu provođenja samog procesa. Posljednih godina istraživanja su usmjerena ka razvoju suhih postupaka, a oni se međusobno razlikuju obzirom na prisutnost katalizatora i reducensa.



Slika 2 - Sekundarni postupci za smanjenje emisije NO_x u atmosferu

1) MOKRI POSTUPCI

Većina dušikovih oksida dolazi u obliku NO koji je relativno inertan stoga ga je nužno djelomično ili potpuno oksidirati do NO₂. Oksidacija se može provoditi u plinskoj fazi s oksidansima kao što su molekularni kisik, ozon, jed. (2) i klordioksid, jed.(3) ili u tekućoj fazi, najčešće u vodenim otopinama NaOH, Na₂O₃, KMnO₄, H₂O₂ i dr.



Kako bi se proces oksidacije ubrzao koriste se katalizatori kao što su CoO, MnO₂, Fe₂O₃, CuO i dr. Nakon oksidacije slijedi apsorpcija u odgovarajućem otapalu. Apsorpcija je vrlo složen proces koji se odvija putem niza reakcija u plinovitoj i tekućoj fazi. Na brzinu apsorpcije utječu brojne varijable, kao što su temperatura, tlak, protok kapljevina, sastav plinske smjese i dr.

2) SUHI PROCESI

Suhe postupke razlikujemo obzirom na katalizator, pa tako oni mogu biti nekatalitički i katalitički. Nekatalitički i katalitički postupci mogu biti selektivni i neselektivni. Selektivnost podrazumijeva reakciju sa NO_x, a ne ostalim oksidansima u struji dimnih plinova, a uvjetuju je vrsta katalizatora i reakcijske varijable. Obzirom na navedeno razlikujemo:

- a) neposrednu katalitičku razgradnju (NO),
- b) selektivnu katalitičku redukciju (SCR),
- c) selektivnu nekatalitičku redukciju (SNCR),
- d) neselektivnu katalitičku redukciju (NSCR).

- a) Neposredna katalitička razgradnja (NO)

Najjednostavniji i najprihvatljiviji katalitički postupak za uklanjanje NO iz dimnih plinova je neposredna katalitička razgradnja NO do elemenata. Dušikov monoksid, unatoč

termodinamičkoj nestabilnosti izuzetno se sporo ragrađuje bez odgovarajućeg katalizatora. Katalizatore možemo podijeliti na nekoliko skupina koje su detaljno prikazane u tablici 1.

Tablica 1. – Katalizatori za neposrednu katalitičku razgradnju

Katalizatori za razgradnju NO		
<p>Plemeniti metali:</p> <p>Pt, Pd, Rh.</p> <p>Na nosiocima: Al₂O₃, C, Co₃O₄, MgO, SiO₂</p>	<p>Metalni oksidi</p> <p>Miješani oksidi</p> <p>perovskiti</p>	<p>Zeoliti modificirani metalima (Cu,Co,Ni)</p> <p>Metalosilikati</p>

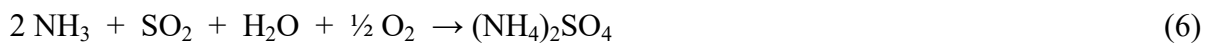
Ovaj jednostavan katalitički postupak nema komercijalnu primjenu, usprkos tome vrlo je važan zbog pronalaska mogućnosti za daljnje poboljšanje aktivnosti katalizatora u postojećim procesima.

b) Selektivna katalitička redukcija (SCR)

Jedna od najpoznatijih te najprihvatljivijih metoda za pročišćavanje otpadnih plinova iz stacionarnih izvora je selektivna katalitička redukcija NO_x amonijakom u uvjetima suviška kisika, jed. (4) i (5).



Selektivna katalitička redukcija vrlo je učinkovita budući da se njenom primjermom uklanja do 90% NO_x u dimnim plinovima. Proces je vrlo složen, sastoji se od više procesnih jedinica i pomoćnih uređaja, te je održavanje takvog procesa vrlo skupo. Još jedan nedostatak je istjecanje neizreagiranog amonijaka u atmosferu (5-10 ppm). Problemima ovog procesa pridonose i katalizatori. Može doći do začepjenja pora katalizatora sa suspendiranim česticama, deaktivacije sa SO₂, oksidacije SO₂ u SO₃, deaktivacije zbog taloženja (NH₄)₂SO₄ i/ili NH₄HSO₄ na površini katalizatora, erozije katalizatora i dr. Periodična zamjena katalizatora pridonosi povećanju troškova [7]. Ova tehnologija najčešće se primjenjuje u Japanu jer je tamo kriterij o maksimalno dopuštenim koncentracijama štetnih tvari u zraku mnogo stroži nego u ostalim dijelovima svijeta. Brzina selektivne katalitičke redukcije ovisi o temperaturi, sastavu i konfiguraciji katalizatora te o omjeru dušikovih oksida i amonijaka. Temperaturni raspon ovisi o vrsti katalizatora, a obično se proteže od 150 do 450°C. Reakcija je vrlo spora kod nižih temperatura, a može doći i do nastajanja neželjenog produkta, tekućeg amonij-bisulfata kada je u struji dimnih plinova SO₂, jed.(6)



Kod viših temperatura može doći do oksidacije amonijaka, pritom nastaje NO, a istodobno se troši reducens potreban za reakciju redukcije, jed. (7)



Od katalizatora pri višim temperaturama, 300-400°C, najčešće se rabe V₂O₅-WO₃-TiO₂ na odgovarajućim nosiocima (keramika ili metalni monoliti). Pri nižim temperaturama veću aktivnost pokazuju plemeniti metali, primjerice Pt. Katalizatori mogu biti u različitim oblicima. Kod ovih reakcija najčešće se rabi sačasti oblik. Njegove osnovne značajke su specifična površina u odnosu na volumen i mali pad tlaka kroz katalitički sloj. Katalitička redukcija amonijakom odlikuje velikom selektivnošću s obzirom na produkt reakcije, a na selektivnost redukcije utječe reducens. Za razliku od ostalih reakcija redukcije, selektivna katalitička reakcija s amonijakom odvija se u suvišku kisika, što je od velike važnosti obzirom da dimni plinovi sadrže od 2 do 10% kisika. Taj postotak ovisi o gorivu koje se rabi, te o uvjetima u kojima nastaju produkti sagorjevanja. Obzirom na problematičnost NH₃ rabe se i drugi reducensi. Sparivanje dušikovih atoma u molekulu dušika, N₂, predstavlja elementarni stupanj u mehanizmu reakcije selektivne katalitičke redukcije NO_x, pa se za redukciju iz

nepokretnih izvora upotrebljava još i urea i H₂CO. Za redukciju u pokretnim izvorima rabe se ugljikovodici od CH₄ do molekula u dizel gorivu kao što je centan, CO i H₂.

c) Selektivna nekatalitička redukcija (SNCR)

Selektivna nekatalitička redukcija je proces koji se zasniva na redukciji NO_x spojeva sa NH₃ kao reducensom. U ovom procesu ne koriste se katalizatori te se on može provoditi isključivo pri vrlo visokim temperaturama (850-1050°C). Radi lakšeg rukovanja i veće sigurnosti često se upotrebljava i urea kao reducens. Kod nekatalitičkih procesa stupanj uklanjanja NO_x znatno je manji (ako se rabi urea 60-80%, a 50-70% ako se rabi NH₃). Osim toga nekatalitički procesi znatno su jeftiniji obzirom da su izbjegnuti problemi vezani uz katalizatore. Problemi ovog procesa su: uski raspon temperatura, problemi oko istjecanja veće količine amonijaka jer je omjer amonijaka i dušičnih oksida velik, te nastajanje amonijevih soli koje uzrokuju koroziju kotlovskih uređaja i cjevovoda.

d) Neselektivna katalitička redukcija (NSCR)

Neselektivna katalitička redukcija odvija se s CO te H₂. Istraživanje takvih procesa, sedamdesetih godina, rezultiralo je razvojem automobilskih katalitičkih konvertera namijenjenih za pročišćavanje ispušnih plinova iz automobila i drugih motornih vozila.

Redukcija NO sa H₂ opisana je jed. (8)



Također moguće su i reakcije opisane jed. (9) i (10)



Katalitička redukcija s vodikom nema veliku važnost zbog problema selektivnosti i zbog jako malih koncentracija vodika u ispušnim plinovima. Istraživanje ove reakcije ipak je značajno

zbog dobivanja temeljnih saznanja. Jedna od najvažnijih katalitičkih reakcija u automobilskim katalitički konverterima je redukcija NO_x sa CO, jed. (11)



Pri temperaturama nižim od 307°C moguće su i sporedne reakcije, jed. (12) i (13)



Reakcija (13) ima važan utjecaj na mehanizam katalitičke redukcije NO sa CO.

Katalizatori koji se rabe u automobilskim konverterima sastoje se od smjesa plemenitih metala Pt-Pd-Rh/Al₂O₃ te različitih metalnih aditiva (CeO₂, Ni i dr.) koji se nanose na keramičke monolite ili metalne podloge. Posljednjih godina istražuju se metalni oksidi, a posebice oni perovskitne strukture (opća formula ABO₃). Oni su stabilniji na višim temperaturama i niže su im cijene. Trajnost katalizatora ovisi o trovanju s nečistoćama kao što su Pb i SO₂, te o deaktivaciji katalizatora zbog sinteriranja na visokim temperaturama. Uporabom bezolovnog benzina i kontroliranjem omjera zrak/gorivo mogu se izbjeći ovakvi problemi [8].

2.3. Onečišćenje okoliša hlapljivim organskim spojevima

2.3.1. Podjela hlapljivih organskih spojeva

Hlapljivi organski spojevi (engl. Volatile organic compounds, VOC) su spojevi koji lako isparavaju ili sublimiraju jer imaju visok tlak para tj. nisku temperaturu vrelišta. U ovu skupinu ubrajamo sve organske spojeve čije je vrelište u rasponu od 50 do 100 °C, pa sve od 240 do 260 °C, dok im je tlak zasićenja pri 25 °C veći od 100 kPa [9].

Razlikujemo tri kategorije hlapljivih organskih spojeva:

- a) jako hlapljivi (plinoviti) organski spojevi
- b) hlapljivi organski spojevi
- c) poluhlapljivi organski spojevi

Tablica 2 – Podjela hlapljivih organskih spojeva

Kategorija	Jako hlapljivi organski spojevi	Hlapljivi organski spojevi	Poluhlapljivi organski spojevi
Raspon vrelišta	< 0 do 50 - 100	50-100 do 240-260	240-260 do 380-400
Primjer	propan, butan,klorbutan	toulen,acetone,etanol, formaldehid	pesticidi, bifenili, poliklorirani spojevi

Većina hlapljivih organskih spojeva ubraja se u drugu kategoriju, dok su hlapljivi organski spojevi iz prve kategorije toliko hlapljivi da ih se u standardnim uvjetima može naći samo u plinovitom stanju. Jako hlapljivi organski spojevi se rijetko nalaze na površini nekog materijala, dok su poluhlapljivi prisutni u zraku, na površinama krutina ili u kapljevina.

Hlapljivi organski spojevi, osim prema stupnju hlapljivosti, razlikuju se i prema izvoru nastanka. Izvori mogu biti biogeni i antropogeni. Spojevi koji se izravno emitiraju u atmosferu većinom dolaze iz antropogenih izvora (industrijski procesi, ispušni plinovi iz automobila, spaljivanje biomase i sl.). Antropogeni hlapljivi organski spojevi dijele se na:

- a) halogenirane ugljikovodike,
- b) oksigenirane organske spojeve i
- c) nemetanske organske spojeve.

U nemetanske spojeve ubrajaju se etan, propan i butan, dok halogenirani ugljikovodici obuhvaćaju klorfluorugljike i hidrofluorugljike. U oksigenirane spojeve ubrajaju se ketoni,

eteri, esteri, organski peroksidi. Oni mogu potjecati iz antropogenih i biogenih izvora, a iz atmosfere se uklanjaju fotolizom. Biogeni hlapljivi organski spojevi imaju važnu ulogu u formiranju ozona. Biogeni oksigenirani organski spojevi su: etanol, metanol, formaldehid, aceton i terpenoidi koji su vrlo reaktivni i hlapivi.

2.3.2. Utjecaj hlapljivih organskih spojeva na zdravlje ljudi i okoliš

Hlapljivi organski spojevi nalaze se u zraku te imaju negativan utjecaj na zdravlje ljudi i okoliš. Najveću opasnost predstavljaju u zatvorenim prostorima, a zbog nedostatka toksikoloških informacija postoji tek nekoliko pravilnika koji se odnose na hlapljive spojeve u zatvorenim prostorima. Hlapljivi organski spojevi uzrokuju iritaciju dišnih puteva, vrtoglavicu, poremećaj vida, anemiju, alergijske reakcije, a u najgorim slučajevima mogu izazvati nastanak karcinoma, oštećenje mozga, živčanog sustava, bubrega i jetre. Najveće probleme uzrokuje aromatski spoj benzen.

Osim negativnog utjecaja na zdravlje ljudi, hlapljivi organski spojevi sudjeluju u pojavi učinka staklenika, uništavaju stratosfersi ozon, pridonose nastanku fotokemijskog smoga i nastajanju kiselih kiša. Staklenički plinovi otežavaju prolazak toplinskog zračenja dužih valnih duljina iz atmosfere, a neki od njih imaju negativan utjecaj na koncentraciju ozona u stratosferi. Povišena temperatura atmosfere rezultat je prisutnosti stakleničkih plinova i zbog toga je život na Zemlji moguć. Međutim, zbog utjecaja stakleničkih plinova dolazi do nastajanja neželjenog ozona u troposferi, te do dužeg zadržavanja ostalih spojeva, npr. metana u atmosferi, iako treba napomenuti da se taj utjecaj mijenja ovisno o lokalnoj kvaliteti zraka. Od hlapljivih organskih spojeva metan je najučinkovitiji staklenički plin koji doprinosi pojavi globalnog zatopljenja [10]. Do povišenja koncentracije metana u atmosferi dovodi prerada fosilnih goriva, stočarstvo, odlagališta otpada i izgaranje biomase, a povišenju koncentracije freona i halona pridonosi upotreba rashladnih sredstava, potisnih plinova u sprejevima, otapala, aparata za gašenje požara i sredstava za čišćenje.

2.3.3. Izvori emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš

Hlapljivi organski spojevi dospijevaju u plinovitom agregatnom stanju u atmosferi doprinose nastajanju ozona. Oni se nalaze u mnogim proizvodima koji se svakodnevno koriste, kao što su: aparati za kopiranje, pesticidi, boje, lakovi, (slika 4), otapala, sredstva za čišćenje, (slika 5), razrjeđivači, i sl. Dva su izvora emisija VOC-a, a to su prirodni i antropogeni. Prirodni

izvori su vegetacija, djelovanje mikroorganizama, gorenje biomase, i sl. Najveći prirodni izvor je vegetacija, njezin doprinos ukupnim emisijama iznosi oko 98% [11].

Antropogene izvore čine primjena boja i premaza, sredstava za čišćenje, izgaranje goriva u prometu i industriji te djelatnosti kao što su proizvodnja lijekova, tiskare, zrakoplovni promet, rafinerije i kemijska postrojenja. Hlapljivi organski spojevi dolaze iz stacionarnih i pokretnih izvora. Prema istraživanjima provedenim u SAD-u 60% ukupnih emisija dolazi iz stacionarnih izvora kao što su industrije. Ostatak izvora, oko 40%, čine pokretni izvori, uglavnom promet.



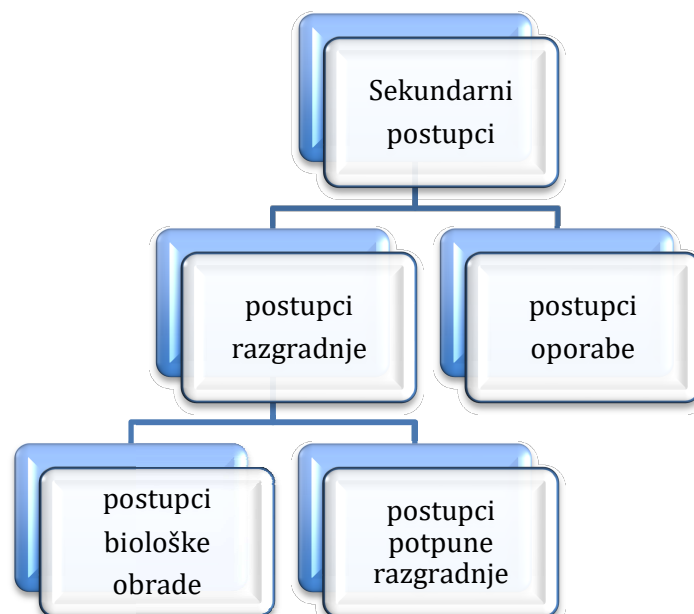
Slika 3 – Boje i lakovi [12]



Slika 4- Sredstva za čišćenje [12]

2.3.4. Pregled postupaka za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva

Postoji više metoda i postupaka za smanjenje emisije VOC-a, a osnovna podjela je na primarne i sekundarne. Primarni su procesne ili proizvodno-integrirane mjere kao što su: primjena čistih i alternativnih sirovina, optimiranje procesa, primjena poboljšanih katalizatora, primjena alternativnih otapala i sl. Primarni postupci djeluju na samom izvoru, sprečavaju nastanak otpadnih tokova na samom izvoru, tj. prije njihovog ispuštanja u okoliš te je to glavna razlika između primarnih i sekundarnih postupaka. Sekundarni postupci uključuju naknadnu obradu, a pri tome razlikujemo dvije skupine postupaka : postupke uporabe i postupke razgradnje (slika 6).



Slika 5 – Podjela sekundarnih postupaka za smanjenje emisije hlapljivih organskih spojeva

Postupci uporabe provode se ako pojedini sastojci iz otpadnog plina imaju uporabnu vrijednost ili se mogu reciklirati i koristiti kao polazne sirovine. Kod postupaka razgradnje uklanjanje VOC-a se odvija u otpadnim tokovima a razlikujemo biološku obradu i potpunu razgradnju. Postupci biološke obrade rabe se kod otpadnih plinova koji sadrže VOC i mirise (biofiltracija, bioapsorpcija). Postupci potpune razgradnje uključuju termičku i katalitičku oksidaciju.

2.4. Katalitički procesi u zaštiti okoliša

Kataliza je promjena brzine kemijske reakcije, a katalizator tvar koja ubrzava kemijsku reakciju, a da se sama ne pojavljuje u konačnom produktu, niti se mijenja. Katalitičko djelovanje objašnjava se stvaranjem nestabilnih međuprodukata (aktiviranih kompleksa) između katalizatora i reaktanta koji dalje reagiraju oslobađajući katalizator i dajući konačne produkte reakcije. Katalitičke reakcije se dijele prema tome u kojem se agregatnom stanju nalaze reaktanti, produkti i katalizator. Prema tom uvjetu razlikujemo homogenu i heterogenu katalizu. Homogena kataliza je ona u kojoj su reaktanti, produkti i katalizator u istom agregatnom stanju. Ako se katalizator nalazi u agregatnom stanju koje se razlikuje od reaktanta i produkta onda govorimo o heterogenoj katalizi. Heterogena kataliza ima širu primjenu u praksi.

Značajnu primjenu heterogena kataliza ima u zaštiti okoliša. Učinkovita je pri smanjenju emisija dušikovih oksida iz stacionarnih izvora (npr. energetska industrija), emisija hlapljivih organskih spojeva, pročišćavanju goriva u svrhu smanjenja koncentracije sumpora i dušika te njihovih spojeva te za razgradnju pesticida i furana. Kada govorimo o primjeni heterogene katalize u svrhu zaštite okoliša zadnjih nekoliko godina ona se koristi za pročišćavanje otpadnih voda oksidacijom organskih tvari, razgradnju onečišćujućih tvari u ozonu, te za povećanje kvalitete zraka u zatvorenim prostorima. U tablici 2 navedene su najznačajnije industrijske primjene heterogene katalize.

Tablica 2 – Različite primjene heterogene katalize u svrhu zaštite okoliša [13]

IZVOR	ONEČIŠĆIVAČ	KATALIZATOR
BENZINSKI MOTORI	CO, C _x H _x ,NO _x	Pt/Pd/Rh/Ce _x Zr _{1-x} O ₂ /(La, -Ba) –Al ₂ O ₃ na keramičkim i metalnim monolitima
DIZELSKI MOTORI (lakša vozila)	CO, C _x H _x ,NO _x	Pt/Pd/Rh/BaO/Al ₂ O ₃ na keramičkim i metalnim monolitima
DIZELSKI MOTORI (teža vozila)	CO, C _x H _x ,NO _x	V ₂ O _x / TiO _x na keramičkim monolitima, Pt, Pd / Al ₂ O ₃ na keramičkim i metalnim monolitima
DIZELSKI MOTORI	Čestice (PM)	Ce i Fe oksidi Pt/ Al ₂ O ₃ , Sustavi katalizatora koji sadrže Cu, V i K
ELEKTRANA, PLINSKA TURBINA, SPALIONICE OTPADA	CO, C _x H _x ,NO _x	V ₂ O ₅ –WO ₃ /TiO ₂ na keramičkim monolitima
KEMIJSKE ELEKTRANE, NITRATNA KISELINA, RAFINERIJE, SLIKE	COS,CS ₂ , H ₂ S, N ₂ O, VOC	Pt/Pd/Rh/BaO/Al ₂ O ₃ na keramičkim i metalnim monolitima , TiO ₂

Jedna od prednosti katalize je poticanje razvoja čistih kemijskih procesa koji koriste stabilne i netoksične reagense i tokom kojih je znatno smanjen broj sporednih produkata uklanjanjem nastajanja opasnih međuprodukata. Nadalje, heterogeni katalizatori omogućuju primjenu obnovljivih izvora energije, posebice biomase što rezultira proizvodnjom čisteg goriva. U

budućnosti će sve veći naglasak biti na korištenju heterogenih katalizatora u svrhu uklanjanja onečišćujućih tvari iz tla.

2.4.1. Katalitička oksidacija

Reakcije katalitičke oksidacije su među najstarijim i najznačajnijim komercijalnim reakcijama. Katalitička oksidacija sve je značajnija u smanjenju onečišćenja okoliša, posebice zraka i vode. To su reakcije u kojima dolazi do povećanja oksidacijskog broja supstrata uz upotrebu katalizatora [14]. Reakcije katalitičke oksidacije i pripadajuće katalizatore možemo podijeliti u dvije velike skupine:

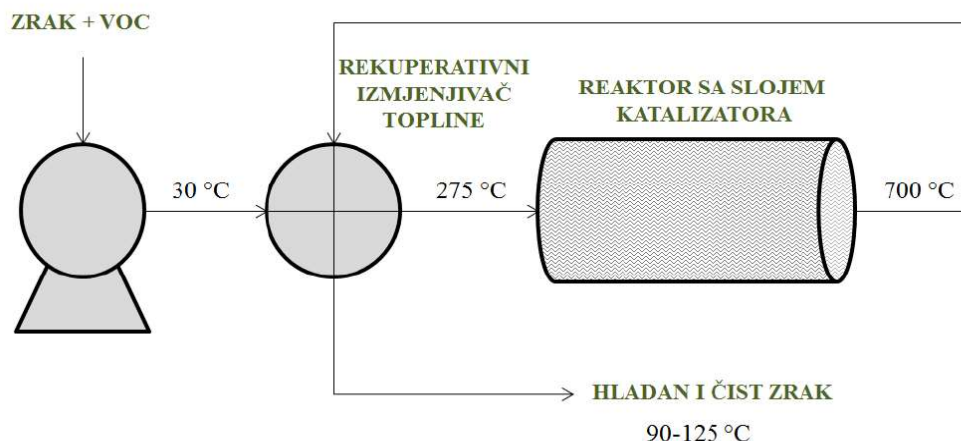
- a) katalitička oksidacija anorganskih spojeva,
- b) selektivna katalitička oksidacija organskih spojeva.

Procesi koji uključuju oksidaciju anorganskih spojeva bili su prvi koji su imali veću industrijsku primjenu. Oksidacija SO_2 do sumporne kiseline (H_2SO_4) bio je prvi katalitički proces koji je imao industrijsku primjenu. Sumporna kiselina proizvodi se u većim količinama nego i jedna druga anorganska kemikalija u svijetu. Zatim je uslijedila industrijska proizvodnja amonijaka koja je omogućila oksidaciju amonijaka do nitratne kiseline. Oksidacijski procesi omogućili su proizvodnju nitratne i sumporne kiseline u velikim količinama što je bio ključ razvoja kemijske i petrokemijske industrije. Ostali značajni procesi anorganske oksidacije su oksidacija H_2S u elementarni sumpor; tzv. Clausov proces. Zatim oksidacija amonijaka u hidrazin i hidroksiamin, a u razvoju je i proces katalitičke oksidacije vodika u vodikov peroksid [15].

U ovom radu poseban naglasak dan je na procese katalitičke oksidacije. Općenito govoreći, procesi katalitičke oksidacije uključuju procese selektivne katalitičke oksidacije kojima se najčešće proizvode brojni komercijalno značajni proizvodi ili polazne sirovine koje ulaze u ostale procese ciljem proizvodnje proizvoda velike uporabne vrijednosti. Kao što je prethodno spomenuto, jedan od mogućih pristupa problemu onečišćenja zraka svodi se na pročišćavanje otpadnih i/ili ispušnih plinova, što se uglavnom svodi na procese spaljivanja otpadnih plinova. Proces spaljivanja ili izgaranja odnose se na klasične procese oksidacije, pri čemu prisutnost odgovarajućeg katalizatora omogućava snižavanje odgovarajuće energetske barijere i provođenje procesa pri znatno nižim temperaturama u odnosu na nekatalitičke procese spaljivanja. Ne treba zanemariti ni činjenicu da u novije vrijeme procesi katalitičke oksidacije imaju sve veću ulogu

kao napredni procesi proizvodnje energije. To se primjerice odnosi na katalitičko izgaranje metana na hibridnim monolitnim strukturama/katalizatorim. Ovi procesi su napredni i još uvijek nisu dovoljno istraženi, pa se stoga i primjenjuju samo u najrazvijenijim dijelovima svijeta (npr. u Japanu, SAD-u i dr. razvijenim zemljama).

Selektivna katalitička oksidacija s kisikom ili zrakom najznačajnija je metoda uvođenja reaktivne grupe u molekulu ugljikovodika. Tim reakcijama dolazi do razgradnje ugljikovodika na temeljne spojeve koji se kasnije primjenjuju u različitim kemijskim sintezama [16]. Kao što je već spomenuto, katalitička oksidacija sve češće se koristi za razgradnju otpadnih plinova, jer omogućava potpunu razgradnju brojnih ugljikovodika pri znatno nižim radnim temperaturama i uz znatno manja ulaganja u odnosu na ostale postupke razgradnje (npr. u odnosu na procese adsorpcije, ispiranja/skrubiranja i sl.). Nižim temperaturama u katalitičkom reaktoru postižu se i niže emisije tzv. termičkih dušikovih oksida (NO_x), koji nastaju pri visokim temperaturama (1000°C), a uslijed brze i intenzivne reakcije u poroznom katalizatoru proces rezultira i nižim emisijama CO i ugljikovodika [17]. Mogućnost primjene ove metode za smanjenje emisija VOC-a uvelike joj daje na značaju. U praksi se često koristi rekuperativni katalitički sustav koji se zasniva na ulasku onečišćenog plina odnosno odgovarajuće plinske smjese u komoru u kojoj se prethodno zagrijava. Kisik i VOC koji se nalaze u plinu dolaze do površine katalizatora difuzijom i adsorbiraju se na aktivne centre katalizatora, gdje dolazi do njihove oksidacije. Po završetku procesa oksidacije produkti se desorbiraju s aktivnih centara i difuzijom odvođe u struju pročišćenog plina koji napušta proces ili se koristi za predgrijavanje ulaznih struja reaktanata (onečišćenih plinskih smjesa). Shema procesa prikazana je na slici 7. Ukupna brzina reakcije oksidacije može ovisiti o otporu kemijskoj reakciji, otporu prijenosu tvari međufaznom difuzijom kao i o otporu prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom.



Slika 7 – Shematski prikaz procesa katalitičke oksidacije

Procesi katalitičke oksidacije se u zaštiti okoliša primjenjuju za uklanjanje niske koncentracije VOC-a iz onečišćenih plinova (od nekoliko stotina do nekoliko tisuća ppm-a). Ograničenje procesa katalitičke oksidacije vezano je za ograničenu stabilnost katalizatora te uz troškove procesa i nabave katalizatora. Još jedan od problema je i deaktivacija katalizatora do koje može doći zbog toplinske deaktivacije, trovanja i/ili prljanja.

2.4.2. Značajke katalizatora za oksidaciju

Uspješnost katalitičke oksidacije određuje katalizator koji mora posjedovati zadovoljavajuće fizičko-kemijske, mehaničke i katalitičke značajke (aktivnost, selektivnost i stabilnost). Zadovoljavajuća aktivnost neophodna je da bi se mogli ukloniti različiti VOC-i, velika selektivnost da bi se uklonili samo neželjeni sastojci ili onečišćujuće tvari te mora biti otporan na trovanje i prisutna onečišćenja, mora biti regenerabilan, reproducibilan, treba imati stabilnu strukturu te prihvatljivu cijenu kako bi se osigurala šira komercijalna primjena uz prihvatljivu ekonomičnost procesa. Za katalitičku oksidaciju primjenjuju se dvije skupine katalizatora:

- a) plemeniti metali koji dolaze pojedinačno ili na odgovarajućem nosaču te
- b) oksidi prijelaznih metala i različite kombinacije oksida te ostalih komponenata i aditiva koji također dolaze na odgovarajućem nosaču, iako u nekim slučajevima nije potreban dodatni nosač katalitički aktivne komponente.

Plemeniti metali su najčešće komponente katalizatora koji se koriste za katalitičku oksidaciju. Prednost pred drugim katalizatorima daje im velika aktivnost za smanjenje emisija VOC-a, CO-a i različitih ugljikovodika te otpornost na trovanje sumpornim spojevima. Od plemenitih

metala najviše se upotrebljavaju paladij (Pd) i platina (Pt), a od ostalih elemenata najpoznatiji su katalizatori na bazi srebra (Ag) i zlata (Au) čija se upotreba ne preporuča pri visokim temperaturama. Plemeniti metali također nisu pouzdani pri visokim temperaturama, jer postoji mogućnost sintetiranja, tj. mogu nastati hlapljivi oksidni spojevi. Osim toga cijena im je vrlo visoka te im je dostupnost ograničena. Ovi nedostaci potaknuli su pronalaženje zamjenskih katalizatora koji će ispuniti očekivane katalitičke značajke odnosno aktivnost, selektivnost i stabilnost [18].

Potencijalni katalizatori kojima se može postići potpuna oksidacija neželjenih spojeva su prijelazni metalni oksidi na odgovarajućim nosačima, te su se istraživanja usmjerila u tom pravcu. Nosači katalitički aktivne komponente moraju imati sposobnost stabiliziranja metalnih čestica u poroznoj strukturi, veliku toplinsku stabilnost, otpornost na vlagu te veliku specifičnu površinu kao što su: Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , CeO_2 i dr. Kombinacijama metalnih oksida postiže se veća aktivnost i toplinska stabilnost nego upotrebom pojedinačnih metalnih oksida (npr. Mn-Fe, Mn-Cu i Mn-Ni). Trovanje sumpornim spojevima puno je izraženije nego kod plemenitih metalnih katalizatora. Kao dobri adsorbensi za sumpor pokazali su se oksidi kobalta koji imaju dobru katalitičku aktivnost i mogu potpuno oksidirati CO [19].

Katalizator koji sadrži CuO na Al_2O_3 nosaču pokazuje veliku aktivnost za oksidaciju ugljikova monoksida i ugljikovodika te veliku otpornost na trovanje sumporom i olovom. Samostalni metalni oksidi kao što su: Ag, Cr, Fe, Mn, Co, Cu, i Ni također su se pokazali kao vrlo aktivni katalizatori za potpunu oksidaciju. Navedeni oksidi ubrajaju se u poluvodiče p-tipa te mogu adsorbirati kisik doniranjem elektrona iz metalnog kationa što je neophodno za potpunu oksidaciju. Kao ekološki prihvatljivi materijali za potpunu oksidaciju ugljikovodika i ugljikova monoksida upotrebljavaju se manganovi oksidi i CuO. Bakrov (I) oksid pokazao se kao bolje rješenje zbog veće toplinske stabilnosti posebice u prisutnosti vodene pare te manje reaktivnosti s Al_2O_3 [20].

2.4.3. Pregled katalizatora za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva

Hlapljivi organski spojevi u velikoj mjeri doprinose onečišćenju zraka. Kao najučinkovitija i ekonomski najprihvatljivija metoda za uklanjanje hlapljivih organskih spojeva pokazala se katalitička oksidacija. Produkti te reakcije su CO_2 i H_2O te drugi manje štetni spojevi. Ovom metodom VOC se oksidira u prisustvu odgovarajućeg katalizatora pri mnogo nižim temperaturama (250-500°C) od termičkih oksidacijskih procesa. Jedan od najtežih zadataka kod katalitičke razgradnje hlapljivih organskih spojeva je odabir odgovarajućeg katalizatora. Katalizatori koji se koriste za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva dijele se u tri glavne skupine:

- a) katalizatori na bazi plemenitih metala,
- b) katalizatori na bazi metalnih oksida,
- c) složeni heterogeni metalni katalizatori.

Katalizatori na bazi metalnih oksida jeftiniji su i otporniji na trovanje katalitičkim otrovima u usporedbi s plemenitim plinovima, ali su manje učinkoviti te imaju kraći životni vijek [21]. Aktivna komponenta katalizatora nanosi se na nosače kao što su : Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , TiO_2 , SiO_2 , MgO , CuO , Fe_2O_3 i dr. Nosači mogu biti izrađeni i od nanocijevčica (borov nitrid, ugljik) u kojima su aktivni centri smješteni unutar nanocijevi.

PLEMENITI METALI

Katalizatori na bazi plemenitih metala učinkoviti su za uklanjanje hlapljivih organskih spojeva i to pri relativno niskim temperaturama. Plemeniti metali služe kao katalitički aktivne komponente na keramičkim ili metalnim nosačima, odnosno nalaze se unutar ili na površini monolitne strukture. Vrlo su skupi, nisu selektivni te se lako deaktiviraju trovanjem ili sintetiranjem. Učinkovitost ovih katalizatora ovisi o načinu njihove pripreme, veličini čestica, koncentraciji hlapljivih organskih spojeva, vrsti nosača i dr. Tablica 3 prikazuje primjere katalizatora te njihovu konverziju.

Zlato je dugo smatrano lošim katalizatorom zbog inertnosti prema reaktivnim spojevima. Izmjenom strukture zlata poboljšana je njegova reaktivnost. Učinak ovih katalizatora ovisi o više čimbeni kakao što su: tip i svojstva nosača, način pripreme, oblik i veličina nanočestica zlata, koncentracija VOC-a. Na temelju podataka prikazanih u tablici 3. Uočavamo da zlato

ima maksimalan učinak za oksidaciju toluena i etil acetata pri određenim temperaturama (npr. toluen- 315°C, etil acetat-290°C) i na određenim nosačima (npr. CuO za oksidaciju toluena, odnosno MgO za oksidaciju etil acetata).

Paladij ima znatno veću toplinsku otpornost u usporedbi s ostalim katalizatorima plemenitih metala. Ovaj metal nanosi se na poroznu strukturu nosača, jer mu se na taj način povećava aktivna površina, a samim time i njegova aktivnost. Na aktivnost paladija utječu i kiselo-bazna svojstva i to tako da slabo kiseli nosači povećavaju njegovu aktivnost, a bazni nosači su učinkovitiji pri uklanjanju benzena, toluena, ksilana i metana.

Katalizatori na bazi platine izvrsni su za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva zbog velike stabilnosti i aktivnosti. Nosači konvencionalnih platinskih katalizatora su metalni oksidi i aktivni ugljen. Industrijska primjena platinskih katalizatora ograničena je zbog visokih cijena i sklonosti trovanju, posebice kloriranim spojevima [22].

Tablica 3 – Katalizatori od plemenitih metala za oksidaciju VOC[21]

KATALIZATOR	NOSAČ	VOC	TEMPERATURA/°C	KONVERZIJA/%
Pd	Nb ₂ O ₅	toulen	440	90
Pd	Co ₃ O ₄	ksilen	249	90
Pd	Co ₃ O ₄	o-ksilen	254	90
Pd	Al ₂ O ₃	o-ksilen	145	90
Pt	Al ₂ O ₃	toulen	200	95
Pt	CeO ₂	n-butanol	167	90
Pt	CeO ₂	n-butanol	135	90
Pt	Al ₂ O ₃	n-butanol	165	90
Pt	Aktivni ugljen	benzen	112	100
Pt	Aktivni ugljen	toulen	109	100
Pt	Aktivni ugljen	etilbenzen	106	100
Pt	Aktivni ugljen	ksilen	104	100
Au	CuO	etil acetat	311	100
Au	Fe ₂ O ₃	etil acetat	354	100
Au	La ₂ O ₃	etil acetat	325	100
Au	MgO	etil acetat	290	100
Au	NiO	etil acetat	345	100
Au	CuO	toulen	315	100
Au	Fe ₂ O ₃	toulen	345	100
Au	MgO	toulen	387	100
Au	NiO	toulen	320	100

METALNI OKSIDI

Kao zamjena plemenitim metalima najčešće se upotrebljavaju oksidi prijelaznih metala i različite kombinacije oksida i to uglavnom oksidi sljedećim elemenata: Cr, Mn, Fe, Co, Ni i Cu. Oksidi prijelaznih metala su jeftiniji i otporniji na trovanje. Obično posjeduju veliki udio metala te istovremeno mogu osigurati veliku aktivnu površinu. Dodatna prednost prijelaznih metala je u neograničenim mogućnostima modificiranja i odgovarajućih izmjena, što omogućava pripremu različitih vrsta katalizatora za oksidaciju.

KOBALT

Co_3O_4 jedan je od najaktivnijih katalizatora koji se koristi u znatnom broju reakcija te je vrlo jeftin. Velika aktivnost uzrokovana je spiralnom strukturom odnosno slobodnim kisikom unutar nje. Priprema, obrada, oksidacijsko stanje i površina također utječu na aktivnost. Co_3O_4 najučinkovitiji katalizator za oksidaciju toulena i propana.

MANGAN

Manganovi oksidi vrlo su učinkoviti za oksidaciju VOC-a, posebice za benzen, aceton, n-heksan, etilen, toulen i propan. Katalizatori na bazi mangana zanimljivi su zbog male toksičnosti i visoke učinkovitosti. Mn-oksidi kao što su: $\beta\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2$, Mn_5O_8 , $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ i $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ imaju optimalnu površinu kao redoks katalizatori. Istraživanja su pokazala da je $\gamma\text{-MnO}_2$ aktivniji prilikom oksidacije hlapljivih organskih spojeva i prihvatljiviji od konvencionalnih katalizatora na bazi plemenitih metala. Veliku oksidacijsku aktivnost manganovih katalizatora uzrokuje tetravalentni mangan Mn (IV). Tetravalentni Mn-spojevi obično su nestabilni na visokim temperaturama te dolazi do njihove razgradnje u prisutnosti kisika. Istraživanje je pokazalo da tetravalentni Mn (IV) stabiliziran u prisutnosti titanija nije jako aktivan dok je dodatak perovskitnog oblika, tj. stroncijevog titanat-cirkonata rezultirao je boljim rezultatima pri izgaranju metana. Dodatak cirkonija također dovodi do stabilizacije Mn (IV) kationa [20].

BAKAR

Bakrov (I) oksid poznat je katalizator za oksidaciju te često služi za oksidaciju VOC-a (metana, metanola, etanola i acetaldehida). CuO se pokazao boljim izborom za oksidaciju toulena od željeza, kobalta i mangana.

VANADIJ

Katalizatori bazirani na vanadiju izvorno su pripremljeni za uklanjanje dušikovih oksida. Ovi katalizatori velike su aktivnosti, stabilnosti i otpornosti na trovanje. Današnja upotreba im se proširila i na oksidaciju hlapljivih organskih spojeva.

SLOŽENIKATALIZATORI

Kombinacijom više metala znatno se povećava učinkovitost prilikom oksidacije VOC-a u odnosu na pojedine metalne katalizatore. Istraživanje je pokazalo da učinkovitost prilikom oksidacije VOC-a ovisi i o brzini uklanjanja kisika iz strukture metalnog oksida, što znači da je reduktivnost metalnog oksida ograničavajući čimbenik [21]. Reduktivnost se može poboljšati dodatkom drugog kationa, odnosno kombinacijom više metalnih oksida. U tablici 4 dani su primjeri kombinacija metalnih oksida te hlapljivih organskih spojeva koji se najučinkovitije oksidiraju njihovom primjenom.

Tablica 4 – Kombinacije metalnih oksida za oksidaciju VOC-a [21]

KATALIZATOR	VOC	TEMPERATURA/°C	KONVERZIJA/%
Ce-Co	toluen	250	100
La-Co	toluen	300	100
Mn-Ce	benzen	260	90
	toluen	245	90
	etil acetat	180	90
Cu-Ce	klor benzen	328	99
Mn-Co	toluen	250	99
	etil benzen	250	90
	etil acetat	194	90
	n- heksan	210	90
Ce-Zr	1,2-dikloretan	120	90
Cu-Co	benzen	290	90

Da bi se odgovarajući katalizator mogao uspješno primijeniti u realnim sustavima, on mora dolaziti u odgovarajućoj izvedbi koja će osigurati relativno veliku i jako dostupnu aktivnu površinu, malen pad tlaka kroz takvu strukturu i sl. Takvi zahtjevi uspješno se rješavaju primjenom monolitnih katalizatora/reaktora koji će biti detaljnije opisani u nastavku ovog rada.

3. RASPRAVA I PERSPEKTIVNI DIO

3.1. Razvoj i osnovne značajke monolitnih katalizatora/reaktora

Krajem 20-tog stoljeća u kemijskoj industriji pojavili su se trendovi usmjereni na razvoj održivih tehnologija. Integriranjem različitih procesnih jedinica (povezivanjem procesa kao što su kemijska reakcija, prijenos topline te prijenos količine gibanja) smanjuje se ukupni broj procesnih jedinica te se ostvaruje ušteda prostora, sirovina, energije i kapitala. Povezivanje različitih procesnih jedinica može se, između ostalog, postići primjenom višenamjenskih reaktora, kao što su monolitni reaktori.

Riječ *monolit* potječe od grčkih riječi koje u prijevodu znače *mono*-jedan i *lithos*-kamen. U tehničkoj literaturi pojam “monolit“ odnosi se na tvorevine pravilne i nepromjenjive geometrije, koje uglavnom služe kao nosači katalitički aktivne komponente odnosno kao katalizatori ako je katalitička komponenta integralni dio monolitne strukture. Ovisno o konstrukcijskom materijalu monoliti se dijele na metalne i keramičke. Prema tome, monoliti su građeni od keramičkih materijala, odnosno od nehrđajućeg čelika ili odgovarajućih slitina metala (Fe, Al, Cr i dr.). Keramički monoliti mogu biti porozni i neporozni dok su metalni uglavom neporozni. Monolitni katalizator dobiva se tako što se na inertne stijenke (keramičke ili metalne) nanese sloj katalitički aktivne komponente, odnosno odgovarajući nosač (npr. Al_2O_3 , ZrO_2 , C, zeoliti i dr.), koji sadrži jednu ili više katalitički aktivnih komponenti (Pt, Pd, Rh, zeoliti i sl.) [22].



Slika 6- Prikaz metalnog i keramičkog monolitnog katalizatora [23]

Točan kemijski sastav nosača katalitički aktivne tvari strogo je čuvana tajna proizvođača monolitnih katalizatora. Uglavnom se nosač sastoji od smjese Al_2O_3 , CeO , i ZrO_2 kao glavnih komponenata te od malih količina ostalih komponenti, kao što su: CaO , MgO i dr. Pri nanošenju nosača katalitički aktivne komponente bitno je postići njegovo dobro prianjanje za osnovnu monolitnu strukturu, a to se kod keramičkih monolita postiže primjenom odgovarajućih aditiva, odnosno odgovarajućim postupcima obrade metalne površine. Postoje razne metode nanošenja nosača na keramičku monolitnu strukturu, kao što su:

- a) primjena koloidne otopine odgovarajućeg nosača (nosač je u obliku suspendiranih čestica),
- b) primjenom sol-gel postupka gdje je nosač u tekućoj fazi,
- c) primjenom odgovarajućih suspenzija.

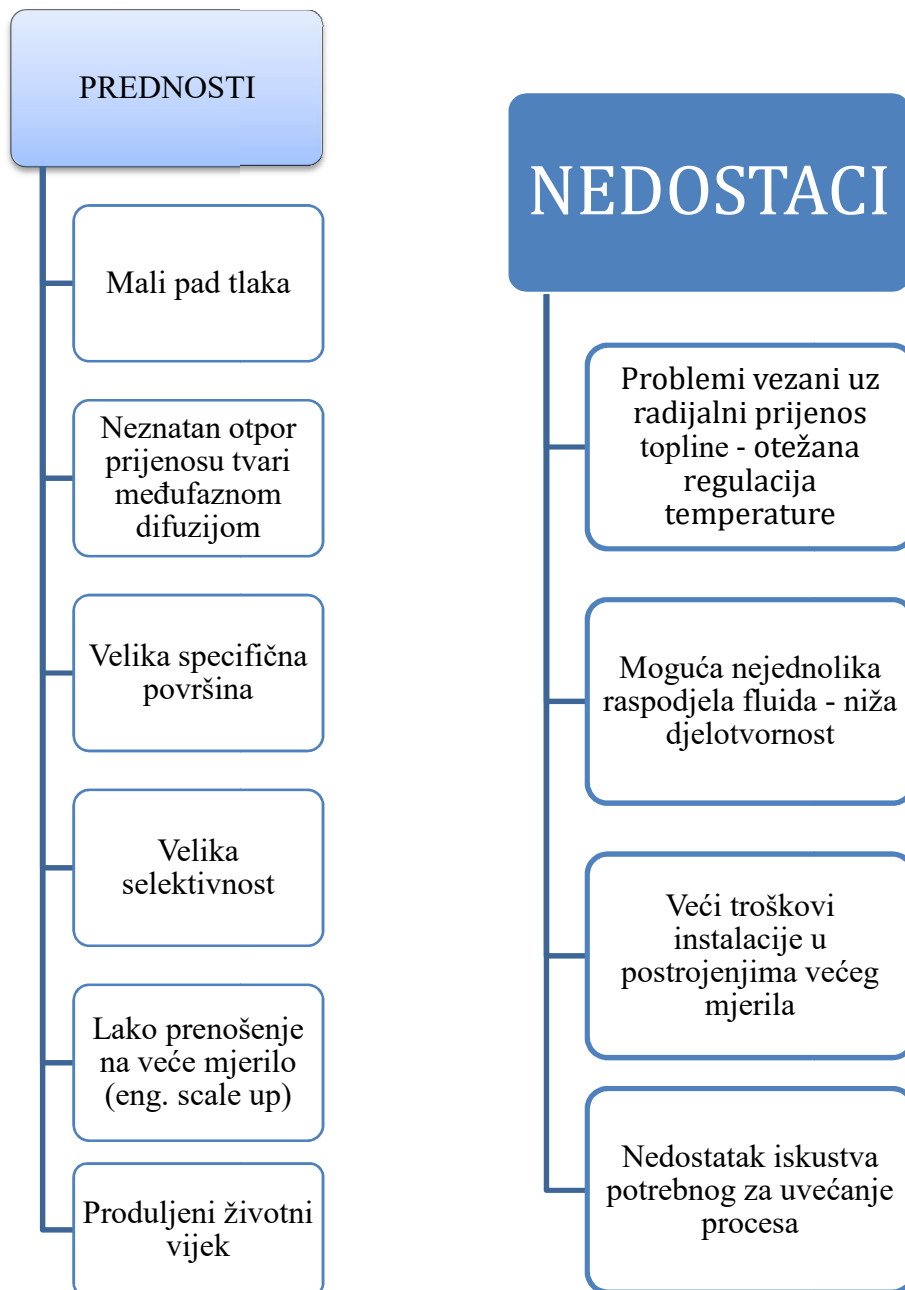
Na tako pripremljen nosač nanosi se katalitički aktivna komponenta primjenom uobičajenih metoda za pripravu katalizatora (npr. ionska izmjena) ili primjerice kristalizacijom zeolita na stijenke inertne monolitne strukture ukoliko se želi pripremiti monolitni katalizator koji sadrži odgovarajući zeolit kao aktivnu komponentu.

Osim keramičkih i metalnih monolitnih struktura postoji i treća skupina. Ona se odnosi na monolitne katalizatore koji se u cijelosti sastoje od katalitički aktivne komponente odnosno odgovarajućih smjesa katalitički aktivnih komponenata (npr. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, zeoliti i dr.). Takvi monolitni katalizatori se primjenjuju za obradu ispušnih plinova iz velikih stacionarnih izvora, a njihova glavna prednost u odnosu na keramičke i metalne je veća specifična površina [24].

Razvoj monolitnih struktura uvjetovali su brojni problemi na koje nailazimo pri provođenju heterogenih katalitičkih procesa. Pri takvim reakcijama poželjno je da katalizator ima veliku specifičnu površinu, a ona se povećava smanjenjem dimenzija zrna katalizatora. Međutim, to može dovesti do znatnog pada tlaka kroz katalitički sloj što neće predstavljati veliki problem ako se radi o sporij heterogenoj katalitičkoj reakciji za koju je potrebno ostvariti znatno vrijeme zadržavanja reaktanata u katalitičkom sloju. U tom slučaju, male brzine strujanja reakcijske smjese neće dovesti do znatnog pada tlaka. S druge strane, u slučaju brzih kemijskih reakcija, koje je potrebno provoditi pri velikim brzinama strujanja reaktanata, potrebna je velika specifična površina katalizatora. Kod takvih reakcija mogu se pojaviti problemi vezani uz pad tlaka u reaktoru. Osim o dimenzijama zrna, pad tlaka ovisi i o obliku

zrna i načinu pakiranja u katalitičkom sloju. U trokomponentnim sustavima plin-kapljevina-krutina javljaju se problemi vezani za otpor prijenosu tvari na granici faza plin-kapljevina, otpor prijenosu u sloju kapljevine koja oplahuje zrno katalizatora te otpor prijenosu tvari u čvrstoj fazi, tj. u katalizatoru. Kod takvih sustava hidrodinamika igra veliku ulogu, te se intenzivnim miješanjem faza ili povećanjem brzine strujanja fluida ubrzava prijenos tvari. Kod monolitnih reaktora u određenim uvjetima rada može doći do pojave tzv. “segmentiranog strujanja“ (engl. *segmented flow*). Segmentirano strujanje oblik je strujanja kod kojeg kroz kanale monolita protječu segmenti kapljevine koju su međusobno razdvojeni mjehurićima plina. Takvo strujanje omogućava dobru recirkulaciju unutar segmenata kapljevine, što dovodi do povećanja brzine prijenosa tvari kako između plina i kapljevine tako i kroz vrlo tanak film kapljevine koji razdvaja mjehuriće plina od vanjske površine katalizatora.

Monolitne strukture imaju brojne prednosti u odnosu na tradicionalne izvedbe katalizatora, kao što su malen pad tlaka, dobar prijenos tvari između različitih faza, te dobre toplinske i mehaničke značajke. Osim prednosti, pri donošenju odluke o primjeni keramičkih monolitnih katalizatora potrebno je sagledati i njihove nedostatke; keramički monoliti neotporni su na iznenadne i velike promjene temperature, a sama izvedba monolitnog katalizatora složenija je i skuplja (slika 8).



Slika 7 – Prednosti i nedostaci monolitnih katalizatora

Metalni monolitni katalizatori mogu imati znatno tanje stijenke od keramičkih što dovodi do znatno veće geometrijske površine. Uz jednaku debljinu katalitičkog sloja, kod keramičkog i metalnog monolita, metalni ima veću poroznost što rezultira manjim padom tlaka. Keramičke strukture ne podnose iznenadne i velike promjene temperature, dok metalni imaju ograničenu toplinsku stabilnost pri temperaturama višim od 1300°C zbog mogućnosti taljenja. Veća toplinska vodljivost metala omogućava brže postizanje potrebne radne temperature. Keramika ima malu toplinsku vodljivost te uglavnom nema mogućnosti izmjene topline s okolinom te su zbog toga reakcije pretežito adijabatske u keramičkim monolitima.

3.2. Primjena monolitnih katalizatora u zaštiti okoliša

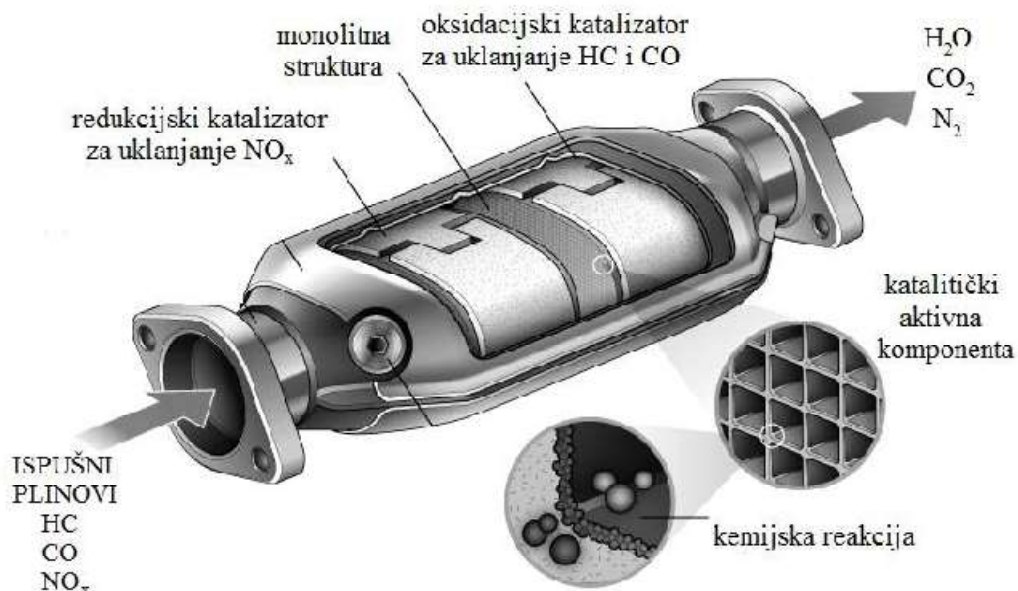
Monolitni katalizatori i reaktori imaju široku primjenu, a od posebne važnosti su procesi za smanjenje emisija onečišćenja iz:

- a) pokretnih izvora (obrada ispušnih plinova iz automobila i drugih motornih vozila u tzv. katalitičkim pretvornicima, razgradnja ozona u zrakoplovima i dr.) te
- b) nepokretnih izvora.

U nastavku rada posebna pozornost posvetit će se upravo tim aspektima primjene monolitnih reaktora i/ili katalizatora.

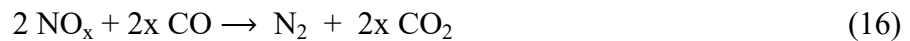
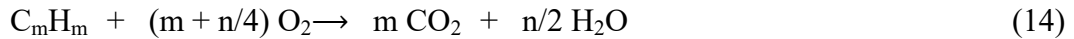
SMANJENJE EMISIJA IZ POKRETNIH IZVORA

Osnovna uloga monolita u motorima s unutarnjim izgaranjem je smanjiti sadržaj glavnih onečišćivala prisutnih u ispušnim plinovima iz transportnih i ostalih motornih vozila, a to su ugljikov monoksid (CO), ugljikovodici (HC) i dušikovi oksidi (NO_x). Takvi uređaji nazivaju se katalitički konverteri ili pretvornici (engl. *three way catalyst*). Katalitički pretvornik nema pokretnih dijelova (slika 10).



Slika 8 – Pojednostavljeni prikaz katalitičkog pretvornika [25]

Katalitički aktivne tvari, poput platine, paladija i rodija, nanose se na unutarnju površinu monolitne strukture metodom impregnacije. Nakon kontakta s katalizatorom, CO, C_mH_n te NO_x prelaze u CO₂, H₂O i N₂ prema reakcijama (14) – (16).

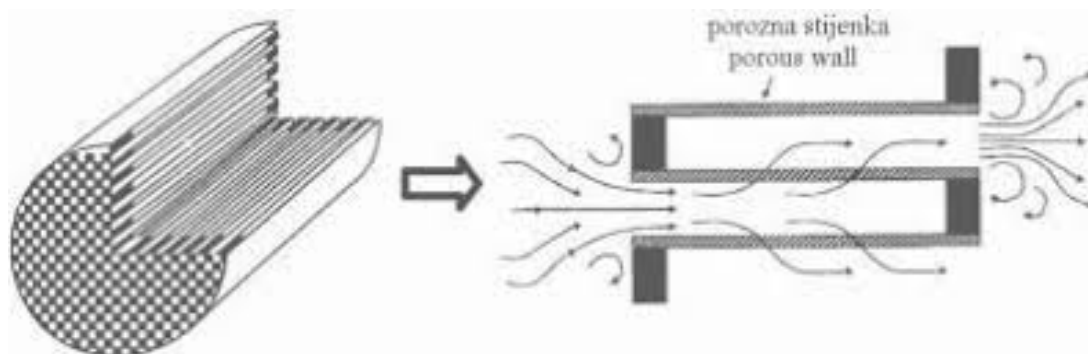


Spojevi koji nastaju izgaranjem goriva u dizel motorima, koji su danas vrlo popularni zbog velike učinkovitosti, dostupnosti i relativno niske cijene goriva, pojavljuju se u sva tri agregatna stanja:

- a) čvrsto: suhi ugljik i čađa,
- b) tekuće: nesagorjelo gorivo, mazivo ulje (SOF, engl. soluble organic fraction) i tekući sulfati (sulfatna kiselina),
- c) plinovito: ugljikov monoksid (CO), ugljikovodici (HC), dušikovi i sumporni oksidi.

Uloga katalizatora je smanjiti SOF, (engl. *Soluble organic fraction*, SOF), CO i HC uz izbjegavanje oksidacije SO₂ u SO₃ (H₂SO₄). Za pročišćavanje ispušnih plinova nastalih izgaranjem goriva u dizel motorima rabe se i keramički filtri (slika 11). Polovica od ukupnog broja kanala monolita je zatvorena s jedne strane, dok je druga polovica zatvorena s druge strane monolitne strukture. Takva konstrukcija dovodi do nakupljanja čvrstih čestica unutar kanala, dok se preostali plinovi, iz kojih su uklonjene čvrste čestice, prenose difuzijom kroz stijenku u susjedne kanale. Kada čvrste čestice prouzroče određeni stupanj zasićenja keramičkog filtra potrebno je provesti postupak regeneracije. Regeneracija se postiže oksidacijom nastale čađe pri povišenim temperaturama (cca. 450°C), što se ponekad provodi uz dodatak homogenog katalizatora, kao što su organometalni spojevi Cu, Ni, Ce, Mo, Fe, u dizelsko gorivo da bi se spriječilo prekomjerno oslobađanje topline pri procesu regeneracije [26]. Problem ovakvog sustava predstavljalo je istodobno uklanjanje čvrstih čestica i dušikovih oksida te regeneracija katalitičkog filtra. Taj problem je riješen razvojem tzv. filtra s kontinuiranom regeneracijom, CRTTM (engl. *The Continuously Regenerating Filter*). Ovakav filter radi na sljedećem principu: u prvom dijelu filtra nalazi se keramički monolitni

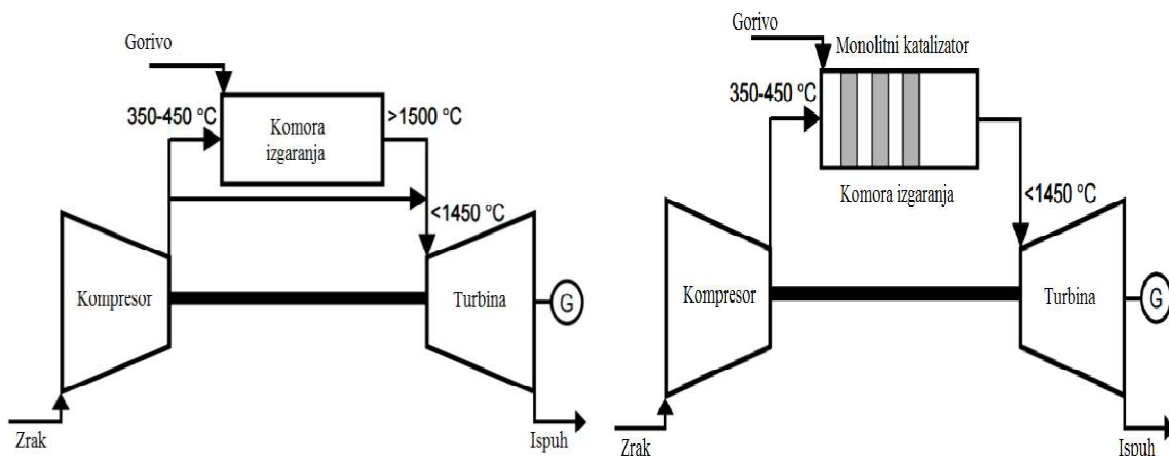
katalizator (Pt kao katalitički aktivna komponenta), koji omogućava oksidaciju CO i ugljikovodika do CO₂ i H₂O. Istodobno se dušikovi oksidi, uglavnom NO, oksidiraju do NO₂, a ostatak plinske smjese prolazi kroz drugi dio filtra gdje se nakupljaju čvrste čestice ili čađa. Zbog reakcije nakupljene čađe i NO₂ dolazi do oksidacije, što omogućava kontinuiranu auto-regeneraciju filtra. Regeneracija se provodi pri temperaturama nižim od 250°C.



Slika 9 – Katalizator s keramičkim monolitom [24]

SMANJENJE EMISIJA IZ NEPOKRETNIH IZVORA

Za smanjenje emisija dušikovih oksida (NO_x) iz nepokretnih izvora, primjerice raznih industrijskih postrojenja (npr. proizvodnja mineralnih gnojiva, termo-energetska postrojenja i sl.), često se primjenjuje selektivna katalitička redukcija (SCR) NO_x, koja je ranije u radu detaljno objašnjena. Monolitne strukture rabe se i u nekim preventivnim postupcima za smanjenje štetnih emisija u okoliš, primjerice prilikom katalitičkog izgaranja goriva u plinskim turbinama [28]. Konvencionalni sustav bez katalizatora sastoji se od aksijalnog kompresora, komore izgaranja i ekspanzijske, tj. plinske turbine. U aksijalnom kompresoru zrak se komprimira do maksimalnog tlaka. Izgaranjem tekućeg ili plinovitog goriva u komori izgaranja nastaju plinovi izgaranja koji zagrijavaju komprimirani zrak. U plinskoj turbini odvija se ekspanzija smjese zraka i plinova izgaranja do okolnog tlaka. Zbog izgaranja smjese goriva i zraka, temperatura na izlazu iz komore izgaranja može iznositi čak 2000°C. Uz primjenu odgovarajućeg katalizatora snižava se energija aktivacije potrebna za provedbu reakcije sagorijevanja. Uporabom katalitičkog sustava izgaranja sprečava se nastajanje tzv. termičkih dušikovih oksida (NO_x), koji uobičajeno nastaju pri temperaturama višim od 1400°C (slika 12). Potreba za snižavanjem temperature plinske smjese na izlazu iz komore izgaranja se izbjegava te se smanjuju ograničenja vezana uz toplinsku stabilnost konstrukcijskih materijala.



Slika 10 – Shema nekatalitičkog i katalitičkog sustava sagorijevanja goriva u plinskim turbinama [27]

Kako bi se osigurali uvjeti za provođenje procesa katalitičkog sagorijevanja, kao što je velika specifična površina katalizatora uz neznatan pad tlaka kroz katalitički sloj, nužna je upotreba monolitnih katalizatora.

3.3. Priprava monolitnih katalizatora

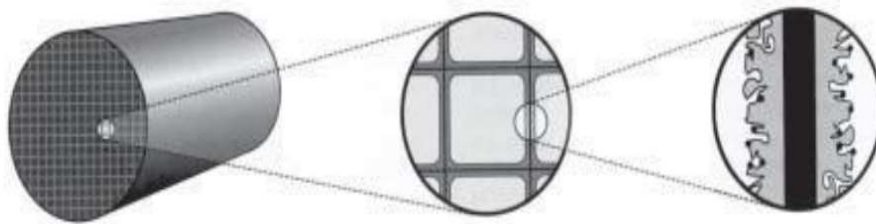
3.3.1. Keramički monoliti

Keramička monolitna struktura sastoji se od velikog broja ravnih i najčešće paralelnih kanala (slika 13). Uglavnom se dobiva postupcima ekstruzije u posebno dizajniranim uređajima (ekstruderima), dok se znatno rijede dobiva postupcima nabiranja (engl. *corrugation*). Za pripravu keramičkih monolitnih struktura najčešće se primjenjuju različite smjese glina, prekursora polaznih komponenata, veziva i aditiva što ovisi o vrsti keramike koja se želi pripremiti. Keramički monoliti s poroznim stijenkama pripremaju se dodavanjem odgovarajućih polimera (npr. poliuretan) u polaznu smjesu za pripravu keramike. U kasnijim fazama pripreme uklanja se polimer, a kao rezultat nastaje makroporozna struktura.

Najčešće primjenjivan keramički materijal, posebice kod monolitnih struktura za pročišćavanje ispušnih plinova iz automobila je kordijerit ($2 \text{ MgO} \times 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \times 5 \text{ SiO}_2$).

Priprava kordijeritnih monolita uključuje više stupnjeva:

- a) priprava polazne smjese talka, gline te drugih komponenata koje sadrže Al i Si,
- b) miješanje smjese i prevođenje u oblik pogodan za oblikovanje,
- c) oblikovanje postupkom ekstruzije,
- d) sušenje,
- e) toplinska obrada (kalciniranje, sinteriranje) pri temperaturama od 1200– 1500°C.



Slika 11- Prikaz strukture keramičkog monolita

Svojstva keramičkog monolita dobivenog postupkom ekstruzije ovise o vrsti i značajkama polaznih komponenti, dodanim aditivima, pH i sadržaju vode te potisnoj sili primjenjenoj pri ekstruziji. Dodatak aditiva omogućuje postizanje zadovoljavajuće termičke stabilnosti, sposobnost adsorpcije, postizanje bolje adsorpcije, poboljšanje mehaničkih svojstava te postizanje malog koeficijenta toplinskog rastezanja. Neki od aditiva koji se primjenjuju pri ekstruziji su: celuloza, etilen-glikol, dietilen-glikol, alkoholi, parafini, anorganska vlakna otporna na toplinu, CaCl_2 i dr. Osim vode, kao otapalo mogu poslužiti i ketoni, alkoholi i eteri.

Osim ove metode, za pripravu kordijeritne keramike koristi se i sol-gel metoda. Prednosti sol-gel postupka su: dobivanje kordijeritne keramike velike čistoće, zbog veće čistoće polaznih komponenata, mogućnost priprave keramike točno definirane mikrostrukture, mogućnost promjene homogenosti na atomskoj razini, mogućnost priprave na nižim temperaturama (oko 1000°C), mogućnost uvođenja komponenata samo u jednom stupnju i dr.

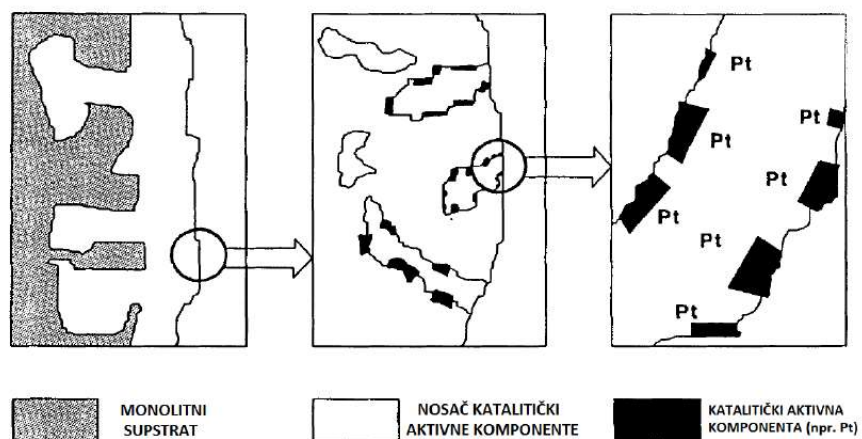
3.3.2. Metalni monoliti

Sredinom prošlog stoljeća počeli su se razvijati metalni monoliti, a mogućnost primjene za pročišćavanje ispušnih plinova počela se razmatrati 80-tih godina. Tanke metalne ploče ili trake izrađene od slitina željeza s malim količinama aluminija obrađene postupcima nabiranja (savijanja) čine metalni monolit (slika 14). Aluminij se oksidira u aluminijev oksid, koji omogućuje dobru adheziju drugog sloja oksida koji se nanosi u kasnijim stupnjevima pripreme, a služi kao nosač katalitički aktivne komponente. Za izradu metalnih monolita najčešće se upotrebljava nehrđajući čelik te materijal poznat pod komercijalnim nazivom *Fecralloy* koji se sastoji od 73% Fe, 15-20% Cr, 5% Al i tragovi metala rijetkih zemalja [28].



Slika 12- Priprava metalnih monolita [28]

Daljnja priprema i metalnih i keramičkih monolita uključuje nanošenje sekundarnog nosača katalitički aktivne komponente na monolitni supstrat, čija je uloga povećanje specifične površine i dobra adhezija katalitički aktivnog sloja. Za nanošenje sekundarnog nosača na osnovnu monolitnu strukturu najčešće se upotrebljava tzv. “*wash-coating*“ metoda ili metoda uranjanja. Kako bi se omogućilo nanošenje oksida na površinu monolita spomenutom metodom, potrebno je pripremit otopinu ili koloidnu suspenziju, koja sadrži prekursor jednog ili više oksida. Na tako pripremljeni monolitni supstrat, nanosi se odgovarajuća katalitički aktivna komponenta (slika 15) i to metodama: impregnacije, adsorpcije, ionske izmjene, sol-gel metoda, metoda uranjanja u odgovarajuću suspenziju te *in situ* kristalizacija, ako se želi pripremiti monolit koji sadrži odgovarajući zeolit kao katalitički aktivnu komponentu.



Slika 13 - Katalizator dobiven nanošenjem nosača i katalitički aktivne komponente na površinu monolita [29]

4. ZAKLJUČAK

Katalitički procesi imaju važnu ulogu u ukupnoj strategiji zaštite okoliša, posebice pri smanjenju emisija otpadnih plinova, odnosno emisija dušikovih spojeva, pročišćavanju goriva s ciljem smanjenja koncentracije sumpora i sumpornih spojeva, smanjenju emisija hlapljivih organskih spojeva i dr.. Najvažnije katalitičke reakcije koje se primjenjuju za tu svrhu su uglavnom reakcije katalitičke oksidacije i katalitičke redukcije. Reakcijama katalitičke redukcije, bilo selektivne ili neselektivne, uklanjaju se dušikovi oksidi (NO_x), dok se reakcijama katalitičke oksidacije pretežito uklanjaju hlapljivi organski spojevi (VOC), ali i svi drugi otpadni plinovi (CO i različiti ugljikovodici), a treba napomenuti da se katalitička oksidacija koristi i prilikom pročišćavanja voda i otpadnih voda. Kako bi ove reakcije bile što učinkovitije važno je odabrati odgovarajući katalizator koji će imati zadovoljavajuću aktivnost, stabilnost i selektivnost, koji će biti reproduciilan, regenerabilan, otporan na trovanje, sinteriranje i sl.. Jedno od najvećih postignuća u području katalitičkog inženjerstva odnosi se na razvoj metalnih i keramičkih monolitnih katalizatora/reaktora.

Monolitne strukture imaju brojne prednosti u odnosu na tradicionalne izvedbe katalizatora, što im daje prednost pred drugim uobičajenim izvedbama katalizatora/reaktora. Prema očekivanjima, monoliti će se sve više primjenjivati u kemijskim i biokemijskim procesima, pri masovnoj proizvodnji kemikalija, u katalitičkim i nekatalitičkim procesima za pročišćavanje dimnih i ispušnih plinova, procesima sagorijevanja goriva te ostalim višefaznim procesima. Kako bi se takva očekivanja ostvarila, potrebna su kontinuirana istraživanja koja će omogućiti ostvarenje izazova, kao što su unapređenje postojećih i razvoj novih postupaka pripreme monolita te poboljšanje njihovih mehaničkih, toplinskih, katalitičkih i fizičkih svojstava o kojima zavisi njihova uporabna vrijednost i ukupna ekonomičnost procesa u kojima se primjenjuju.

5. POPIS SIMBOLA I SKRAĆENICA

VOC	hlapljivi organski spojevi (engl. <i>volatile organic compounds</i>)
HDS	hidrodesulfurizacija
MHC	blago kreiranje
HDN	hidrodenitrogenacija
NO	neposredna katalitička razgradnja
SCR	selektivna katalitička redukcija
SNCR	selektivna nekatalitička redukcija
NSCR	neselektivna katalitička redukcija
SOF	topljiva organska frakcija (engl. <i>soluble organic fraction</i>)
CRT	filtrar s kontinuiranom regeneracijom (engl. <i>Continuously Regenerating Filter</i>)

6. LITERATURA

- [1] Emissions-Europe's Environment: The Dobris Assessment (Chapter 14), (1995)
- [2] L. Salmon, D.H.F. Atkins, E.M.R. Fisher, C. Healy, D.V. Law. Retrospective trend analysis of the content of U.K. air particulate material 1957–1974. *Sci. Total Environ.*, **9** (1978) 161-168.
- [3] Strategija zaštite okoliša i nacionalni plan djelovanja u zaštiti okoliša (radni materijal), Državna uprava za zaštitu prirode i okoliša, Zagreb, 1999, str. 166
- [4] J.N. Armor, *Appl. Catal. B: Environ.* **1** (1992) 221
- [5] F.R. Benn, C.A. McAuliffe, *Chemistry and Pollution*, Macmillan press Ltd, London 1975, str. 87
- [6] N. De Nevers, *Air Pollution Control Engineering*, McGraw Hill, New York (1995) str. 187
- [7] F.J. Jandrasek, S.Z. Masoomian, *Env. Eng. World* (January-February 1995), str. 6
- [8] V. Tomašić: Zagađenje atmosfere dušičnim oksidima, *Kem. Ind.*, **48** (1) 1-11 (1999)
- [9] World Health Organization, Report on a WHO meeting, Indoor air quality: Organic pollutants, Berlin (1989)
- [10] S. Ihm, Design of environmental catalysts for VOC removal, *Environ. Eng. Res.* **5** (2000)
- [11] W. Weia, S. Wang, S. Chatanib, Z. Klimontc, J. Cofalac, J. Hao, Emission and speciation of non-methane volatile organic compounds from anthropogenic sources in China, *Atmospheric Environ.* **42** (2008)
- [12] http://meteo.hr/istrazivanje.php?section=istrazivanje¶m=istrazivanje_razvoj (pristup internetu 22.08.2018.)
- [13] <https://www.eolss.net/sample-chapters/C06/E6-190-08.pdf> (pristup internetu 27.08.2018.)
- [14] H. Heinemann, *Development of Industrial Catalysis*, u G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, str. 35
- [15] C.H. Bartholomew, J.R. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, (2010) str. 564-571
- [16] J. R. H. Ross, *Heterogeneous Catalysis, Fundamentals and Application*, (2012), str. 47-44
- [17] Zrnčević, *Kataliza i katalizatori*, Hinus, Zagreb (2005).
- [18] Védrine, J. C., & Fecete, I. Heterogeneous partial oxidation catalysis on metal oxides. *Comptes Rendus Chimie*, **19**(10), (2006)
- [19] Unnikrishnan, P., & Srinivas, D. (2016). *Heterogeneous Catalysis. Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*, 41–111

- [20] S. Govender, H. B. Friedrich, Monoliths: A Review of the Basics, Preparation Methods and Their Relevance to Oxidation, *Catalysts* **7** (2) (2017)
- [21] Kamal, M. S., Razzak, S. A., & Hossain, M. M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – A review. *Atmospheric Environment*, **140**, (2016)
- [22] William M. Carty, Peter W. Lednor, Monolithic ceramics and heterogeneous catalysts: honeycombs and foams, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **1** (1996)
- [23] <http://www.bing.hr/category/keramicki-katalizator>(pristup internetu 27.08.2018.)
- [24] J. L. Williams, Monolith structures, materials, properties and uses, *Catalysis Today* **69** (2001)
- [25] <http://www.automobileglobe.com/how-the-catalytic-converter/> (pristup internetu 30.08.2018.)
- [26] R. M. Heck, R. J. Farruto, Automobile exhaust catalysts, *Applied Catalysis A: General* **221** (2001)
- [27] K. Persson, Bimetallic Palladium Catalysts for Catalytic Combustion of Methane, M.S Thesis, University of Stockholm (2004)
- [28] V. Tomašić, Monolitni katalizatori i reaktori, *Kem. u ind.* **53**(12) (2004)
- [29] A. Cybulski, J. A. Moulijn, Monoliths in heterogeneous catalysis, *Catal. Rev.* **36** (1994)

7. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Ime i prezime: Ana Gudelj

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

Obrazovanje:

2015. upisala preddiplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb;
smjer: Kemija i inženjerstvo materijala

2011. – 2015. – VII. gimnazija, Zagreb

2003. – 2011. - Osnovna škola Jure Kaštelana, Zagreb