

Katalitička oksidacija toluena u metalnome monolitnom reaktoru

Duplančić, Marina

Doctoral thesis / Disertacija

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:149:310950>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-20**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Marina Duplančić

KATALITIČKA OKSIDACIJA TOLUENA U METALNOME MONOLITNOM REAKTORU

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2018.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Marina Duplančić

**CATALYTIC OXIDATION OF TOLUENE IN A
METAL MONOLITH REACTOR**

DOCTORAL DISSERTATION

Zagreb, 2018



Sveučilište u Zagrebu
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Marina Duplančić

KATALITIČKA OKSIDACIJA TOLUENA U METALNOME MONOLITNOM REAKTORU

DOKTORSKI RAD

Mentor:
prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Zagreb, 2018.



University of Zagreb
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

MARINA DUPLANČIĆ

**CATALYTIC OXIDATION OF TOLUENE IN A
METAL MONOLITH REACTOR**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor:
prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Zagreb, 2018

Bibliografski podaci

UDK: 66.097:547.533:66.023(043.3)

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Institucija: *Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za reakcijsko inženjerstvo i katalizu*

Voditelj rada: prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Broj stranica: 337

Broj slika: 170

Broj tablica: 101

Broj priloga: 3

Broj literaturnih referenci: 144

Datum obrane: 3. prosinca 2018.

Sastav povjerenstva za obranu:

prof. dr. sc. Stanislav Kurajica, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Hrvatska

doc. dr. sc. Igor Dejanović, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Hrvatska

dr. sc. Maja Fabulić-Ruszkowski, zn. sur., INA – Industrija nafte d.d., Hrvatska

Rad pohranjen u:

knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Marulićev trg 20, Zagreb;

Nacionalnoj i sveučilišnoj biblioteci u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb, Zagreb;

Doktorski rad prihvaćen na Sjednici Vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije održanoj 22. listopada 2018.

PODATCI O MENTORICI

Prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu

████████████████████ Maturirala u Sisku 1983. Na Tehnološkom fakultetu, sada Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu diplomirala 1990., magistrirala 1993. te 1999. doktorirala tezom „Neposredna katalitička razgradnja dušikovog monoksida na Cu/ZSM-5 zeolitima“. U Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu zaposlena od 1990. Od 2016. redovita je profesorica u trajnom zvanju u području tehničkih znanosti, polje kemijsko inženjerstvo, grana reakcijsko inženjerstvo. Na preddiplomskim i diplomskim studijima nositeljica je brojnih kolegija iz katalize, reakcijskog inženjerstva i zaštite okoliša. Uže polje znanstvenog interesa vezano je uz katalitičko reakcijsko inženjerstvo s naglaskom na razvoju i primjeni katalitičkih procesa u zaštiti zraka. Popis objavljenih znanstvenih radova dostupan je na mrežnoj stranici: <http://bib.irb.hr/lista-radova?autor=179216>. Sudjelovala je na nekoliko domaćih i međunarodnih znanstvenih i stručnih skupova te znanstvenih projekata. Područje znanstvenog interesa prepoznato je u međunarodnim okvirima i ogleda se u citiranosti radova te pozivom za recenziranjem znanstvenih projekata i radova objavljenih u brojnim časopisima indeksiranim u *Current Contents*. Sudjelovala je u organizaciji i pripremi velikog broja domaćih i međunarodnih znanstvenih skupova. Odlukom Nacionalnog operativnog tijela za izradu nacionalne Strategije obrazovanja, znanosti i tehnologije 10.01.2013. imenovana je članom Radne skupine za visoko obrazovanje. Završila je nekoliko stručnih usavršavanja u zemlji i inozemstvu. Članica je više nacionalnih i međunarodnih stručnih udruženja. Obnašala je brojne funkcije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, kao i izvan Fakulteta. Članica je uredničkog odbora časopisa *Kemija u industriji* (2006.-), predstavnica HDKI-a u Europskoj federaciji za kemijsko inženjerstvo (2007.-), članica brojnih skupina i povjerenstava Sveučilišta u Zagrebu, tajnica je Odjela kemijskog inženjerstva Akademije tehničkih znanosti Hrvatske (2016.-), itd. Dobitnica je Priznanja HDKI-a za višegodišnje uspješne aktivnosti na promicanju kemijsko-inženjerske struke (2005.), Nagrade Franjo Hanaman za cjelokupnu djelatnost na promicanju imena FKIT-a (2008.) te Posebnog priznanja za unapređenje i promicanje kvalitete doktorske izobrazbe Sveučilišta u Zagrebu dodijeljenog prigodom Dana Sveučilišta/Dies Academicus, 3. studenoga 2011.

ZAHVALE

Nakon svih napisanih riječi u ovom radu nekako se teško čini dodati još koju. Ali zahvale su slatke muke, pa evo...

Ovaj rad posvećujem svom ocu, Ermanu Ivandiću, koji već dugo nije među nama, ali čiji su me poticaji uvijek pratili. Diploma je u našim razgovorima bila nešto što se podrazumijeva, kao neki početak puta. Da li bi doktorat onda bio kraj? Nekako sumnjam da bi to bio njegov odgovor. „To je tek novi početak...“ bi bilo mnogo vjerojatnije. To tiho nezadovoljstvo postignutim i stremljenje k boljem njegov su dar meni.

Veliko hvala prof. dr. sc. Vesni Tomašić na mentorstvu i stručnom vodstvu tijekom studija te nesebičnoj pomoći tijekom izrade disertacije. Zahvaljujem prof. dr. sc. Zoranu Gomziju i prof. dr. sc. Nenadu Bolfu bez čijih ideja i stručne pomoći ne bi bilo ovoga rada. Zahvaljujem gospodinu Dušanu Žbogaru, (Cinkarna Celje d.d., Slovenija) uz čiju smo nesebičnu pomoć dobili anodizirane aluminijske pločice. Zahvaljujem i svim članovima povjerenstva čije su pravovremen reakcije i upute bile od velike pomoći.

Hvala svim mojim kolegicama i kolegama, a puno ih je, koji su me nadahnuli u ključnim trenucima te obuzdavali moje poneke lude ideje. Počašćena sam što neke od Vas mogu zvati svojim prijateljicama i prijateljima.

Hvala svim članovima moje obitelji što što su uvijek bili uz mene, što su me nesebično voljeli i podnosili sve moje uspone, ali i padove.

Posebno hvala mom suprugu čiji Alan-fordovski humor može razvedriti sva moja stanja i čiji će me „Ako želiš pobijediti ne smiješ izgubiti“ zauvijek pratiti te mojoj sestri koja me sa svojim „Marina, pa nije ti ovo životno djelo...“ uvijek znala prizemljiti.

SAŽETAK

Prekomjerne emisije hlapivih organskih spojeva (VOC) u okoliš, koje uglavnom potječu iz različitih industrijskih postrojenja i motornih vozila, u velikoj mjeri narušavaju kvalitetu zraka, a samim time i kvalitetu života. Trenutno postoje brojne tehnologije kojima se koncentracija hlapivih organskih spojeva u zraku održava ispod dopuštenih granica. Katalitička oksidacija hlapivih organskih spojeva intenzivno se izučava od 70-tih godina prošlog stoljeća s ciljem pronalazjenja učinkovitog katalizatora i prikladne izvedbe reaktora. U novije vrijeme istraživanja u ovom području usmjerena su na primjenu metodologije intenzifikacije procesa, koja najčešće podrazumijeva integriranje katalitičkih i adsorpcijskih procesa te razvoj i primjenu strukturiranih izvedbi katalizatora, a posebice monolitne izvedbe.

Cilj ovog rada bio je razvoj metalnog monolitnog katalizatora/reaktora za katalitičku oksidaciju toluena kao predstavnika hlapivih organskih spojeva. Toluen je izabran kao modelna komponenta, jer se primjenjuje u različitim industrijama (poput automobilske i farmaceutske industrije), a u okoliš često dospijeva i kao rezultat proizvodnje i uporabe organskih kemikalija, otapala, bojila i sličnih proizvoda. S obzirom da je jedan od specifičnih ciljeva istraživanja bio pronaći katalizator koji može poslužiti kao zamjena za skupe katalizatore na bazi plemenitih metala, posebna pažnja posvećena je metalnim oksidima mangana i prijelaznih metala (kao što su željezo, nikal i bakar) te njihovoj usporedbi sa srodnim tipovima katalizatora.

Prvi dio rada uključuje pripremu i detaljnu karakterizaciju miješanih manganovih oksida u praškastom obliku, ispitivanje njihovih fizičko-kemijskih i katalitičkih značajki pri katalitičkoj oksidaciji toluena te usporedbu s perovskitnim katalizatorima (LaFeO_3 i LaMnO_3) i dopiranim cerijevim oksidima (CeO_2 katalizator dopiran s ionima sljedećih metala: Cu, Mn, Al, Cd, Fe, Ni, Zn i Co). Kao pokazatelj učinkovitosti pripremljenih katalizatora korišten je komercijalni katalizator Pt- Al_2O_3 . Ispitan je utjecaj kemijskog sastava katalitički aktivne tvari na značajke pripremljenih katalizatora, kao i utjecaj radnih uvjeta, kao što su temperatura, protok reakcijske smjese, ulazna koncentracija toluena te dimenzije zrna praškastog katalizatora na konverziju toluena.

Ispitivanje katalitičke aktivnosti praškastih katalizatora provedeno je u reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora pri različitim radnim uvjetima, a u završnom dijelu istraživanja predloženi su odgovarajući kinetički i reaktorski modeli. Za tu svrhu provedeno je testiranje eksperimentalnih rezultata na jednodimenzijski (1D) pseudohomogeni model cijevnog reaktora i dvodimenzijski (2D) heterogeni model s unutarfaznom difuzijom.

Miješani oksidi mangana i prijelaznih metala koji su se u prethodnom dijelu istraživanja pokazali najboljim katalizatorima za oksidaciju toluena, u drugom dijelu istraživanja korišteni su za pripremu metalnih monolitnih katalizatora/reaktora. Tijekom istraživanja razvijena je metoda nanošenja katalitički aktivnog sloja na površinu prethodno oblikovanog metalnog monolitnog nosača. Da bi se omogućila priprema stabilnog katalitičkog sloja provedena je obostrana anodizacija aluminijskih pločica koje su poslužile za pripremu metalnih monolitnih struktura. Ispitan je utjecaj uvjeta anodizacije i kemijskog sastava katalitički aktivnog sloja na značajke pripremljenih katalizatora, kao i utjecaj radnih uvjeta, kao što su temperatura, protok reakcijske smjese, ulazna koncentracija toluena te utjecaj

debljine katalitičkog sloja. Ustanovljeno je da je anodizacija Al pločica oksalnom kiselinom ($C_2H_2O_4$) prikladniji način anodizacije od anodizacije sumpornom kiselinom (H_2SO_4). Od izučavanih metalnih monolitnih katalizatora ($Al/Al_2O_3-MnO_x$, $Al/Al_2O_3-MnFeO_x$, $Al/Al_2O_3-MnNiO_x$ i $Al/Al_2O_3-MnCuO_x$) najbolju aktivnost pokazivali su metalni monoliti koji sadrže miješani oksid mangana i bakra kao katalitički aktivnu komponentu. Također su provedena istraživanja s ciljem dodatnog poboljšanja učinkovitosti metalnih monolitnih katalizatora optimiranjem kemijskog sastava katalitičkog sloja, tj. omjera mangana i bakra. Zaključeno je da se s povećanjem udjela mangana poboljšavaju katalitička svojstva miješanog manganovog oksida te da uvođenje bakra rezultira sinergističkim djelovanjem. Tijekom istraživanja katalitička oksidacija toluena provedena je na monolitnim katalizatorima pri različitim prostornim vremenima, pri čemu su prostorna vremena mijenjana promjenom protoka reakcijske smjese uz konstantu duljinu monolitnog katalizatora, a provedena je i serija mjerenja u kojima su prostorna vremena mijenjana promjenom duljine monolita uz konstantan protok reakcijske smjese. Detaljna analiza rada monolitnih katalizatora/reaktora uključivala je i ispitivanje utjecaja unutarfazne i međufazne difuzije na ukupnu brzinu reakcije. Metalni monolitni katalizatori pripremljeni u ovom radu uspoređeni su s keramičkim monolitnim katalizatorima koji su također sadržavali miješane okside mangana kao katalitički aktivne komponente, kao i s dostupnim komercijalnim monolitnim katalizatorom (*Purelyst PH – 304*) koji je sadržavao plemenite metale.

U završnom dijelu istraživanja s ciljem detaljne analize rada i modeliranja monolitnog reaktora predložen je i razvijen jednodimenzijski (1D) heterogeni model koji je uključivao međufaznu difuziju. Provedena je ocjena prihvatljivosti predloženog modela te su procijenjeni ključni parametri modela uz korijen srednjeg kvadratnog odstupanja kao kriterij slaganja. Potvrđeno je da predloženi model dobro opisuje eksperimentalne rezultate te se stoga može uspješno primijeniti za opisivanje metalnog monolitnog reaktora pri uvjetima korištenim u ovom radu.

Ključne riječi: katalitička oksidacija, toluen, miješani manganovi oksidi, monolitni katalizator/reaktor, jednodimenzijski (1D) heterogeni model monolitnog reaktora.

ABSTRACT

Excessive emissions of volatile organic compounds (VOCs) into the environment, which mainly result from different industrial plants and motor vehicles, greatly affect the quality of the air and thus the quality of life. There are currently many technologies that keep the concentration of volatile organic compounds in the atmosphere below the allowed limits. The catalytic oxidation of volatile organic compounds has been intensively investigated since the 1970s with the aim of finding efficient catalysts and suitable reactors. More recently, research in this area is focused on the application of process intensification methodology, which most often involves the integration of catalytic and adsorption processes, and the development and application of structured catalysts, in particular monolith reactors. The aim of this dissertation was to develop a metal monolith catalyst/reactor for catalytic oxidation of toluene as a representative volatile organic compound. Toluene was chosen as a model component because it is used in various industries (such as the automotive and pharmaceutical industries), and is often emitted in the environment as a result of the production and use of organic chemicals, solvents, dyes and similar products. Since one of the specific research objectives was to find a catalyst that could serve as a substitute for expensive noble metal catalysts, special attention was given to manganese metal oxides mixed with transition metals (such as iron, nickel and copper) and their comparison to other similar catalyst types.

The first part of the paper includes the preparation and detailed characterization of mixed manganese oxides in powder form. Catalytic properties of the prepared catalysts were tested in catalytic oxidation of toluene and the results were compared to results obtained with similar types of catalysts such as perovskite catalysts (LaFeO_3 and LaMnO_3) and doped cerium oxides (CeO_2 catalyst doped with the following metal ions: Cu, Mn, Al, Cd, Fe, Ni, Zn and Co). Commercial catalyst Pt- Al_2O_3 was used as an indicator of the efficiency of the prepared catalysts. The influence of the chemical composition on the properties of the prepared catalysts was tested, as well as the influence of temperature, reaction mixture flow rate, toluene inlet concentration, and particle size of powder catalysts on toluene conversion.

The catalytic activity of powder catalysts was tested in the fixed bed reactor at various working conditions. Appropriate kinetic and reactor models (one-dimensional (1D) pseudo-homogenous model and a two-dimensional (2D) heterogeneous model with intra-phase diffusion) were proposed and tested in this part of the study.

Mixed manganese and transition metal oxides, which in the previous part of the study showed the best catalytic properties, were used in the second part of the study for the preparation of metal monolith catalysts/reactors. Deposition method of stable catalytically active layer on the surface of the corrugated metal monolith support was developed during the research. In order to prepare metal monolith structures for a stable catalytic layer deposition, two-sided anodization of aluminum tiles was used. The influence of the anodization parameters and the chemical composition of the catalytically active layer on the properties of the prepared catalysts were tested, as well as the influence of the working conditions, such as temperature, reaction mixture flow rate, toluene inlet concentration and the effect of the thickness of the catalytic layer. It was concluded that the anodization of aluminum tiles with oxalic acid ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) was more successful than the anodization with sulfuric acid (H_2SO_4).

Out of the studied metal monolith catalysts ($\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x$, $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnFeO}_x$, $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnNiO}_x$ and $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnCuO}_x$) the metal monoliths with mixed manganese and copper oxides exhibited the best catalytical activity in toluene oxidation. Further research was carried out to improve the efficiency of the metal monolith catalysts by optimizing the chemical composition of the catalytic layer, i.e. the ratio of manganese and copper. It was concluded that with the increase in the manganese share, the catalytic properties of the mixed manganese oxides were improved and the introduction of copper resulted in synergistic effect. The catalytic tests with monolith catalysts/reactors were carried out at different space times, changing the space times by changing the reaction mixture flow rate over constant monolith length, and also, by changing the length of the monolith at constant reaction mixture flow rate. Detailed analysis of monolith catalyst/reactor activity involved testing the influence of both the inter-phase and intra-phase diffusion on the overall reaction rate. Metal monolith catalysts, prepared in this study, were compared to the ceramic monoliths, as well as to the commercial monolith catalyst (*Purelyst PH – 304*) with noble metals (Pt and Pd) as catalytically active substances.

In the final part of the research a one-dimensional (1D) heterogeneous model with inter-phase diffusion was proposed and developed. The proposed model assessment was carried by the root mean square deviation as the criterion, and the key parameters of the model were estimated. It was confirmed that the proposed model describes experimental results well, and can therefore be successfully applied to describe the metal monolith reactor under the conditions used in this research.

Keywords: catalytic oxidation, toluene, mixed manganese oxides, monolithic catalyst/reactor, one-dimensional (1D) heterogeneous model of the metal monolith reactor.

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. CILJ, HIPOTEZE I OČEKIVANI ZNANSTVENI DOPRINOSI.....	5
3. TEORIJSKI DIO	7
3.1. Onečišćenje zraka.....	7
3.2. Hlapivi organski spojevi.....	9
3.2.1. Definicije hlapivih organskih spojeva.....	9
3.2.2. Podjela i izvori emisija hlapivih organskih spojeva u okoliš.....	10
3.2.3. Utjecaj emisija hlapivih organskih spojeva na okoliš i ljudsko zdravlje....	15
3.2.4. Zakonodavstvo i ograničenje emisija hlapivih organskih spojeva.....	16
3.2.5. Toluena.....	17
3.2.6. Postupci za smanjenje emisija hlapivih organskih spojeva u okoliš.....	20
3.2.6.1. Postupci uporabe	22
3.2.6.2. Postupci razgradnje	24
3.3. Katalitičke reakcije.....	25
3.3.1. Katalitičke reakcije u industriji	26
3.3.2. Katalitičke reakcije u zaštiti okoliša.....	27
3.4. Katalitička oksidacija hlapivih organskih spojeva	28
3.4.1. Katalizatori za katalitičku oksidaciju hlapivih organskih spojeva.....	31
3.4.1.1. Plemeniti metali.....	33
3.4.1.2. Metalni oksidi.....	34
3.4.1.3. Mangan i manganovi oksidi	37
3.5. Mehanizam i kinetika katalitičke oksidacije toluena.....	40
3.6. Monolitni reaktori/katalizatori.....	46
3.6.1. Osnovne definicije, prednosti i nedostaci monolita	47
3.6.2. Keramički monoliti.....	49
3.6.3. Metalni monoliti	51
3.6.4. Priprema monolitnih katalizatora	53
3.6.4.1. Nanošenje sekundarnog nosača na monolitnu strukturu	55
3.6.4.2. Nanošenje katalitički aktivne komponente.....	55
3.7. Modeliranje reaktora	56

3.7.1. Modeliranje cijevnog reaktora s nepokretnim slojem katalizatora.....	56
3.7.2. Modeliranje katalitičkih monolitnih reaktora.....	59
3.7.2.1. Unutarfazna difuzija.....	62
3.7.2.2. Međufazna difuzija.....	62
3.7.2.3. Modeli monolitnih reaktora.....	63
4. METODIKA.....	67
4.1. Svrha istraživanja i plan rada.....	67
4.2. Korištene kemikalije i ostali materijali.....	70
4.3. Priprema katalizatora.....	71
4.3.1. Priprema praškastih katalizatora.....	71
4.3.1.1. Priprema oksida prijelaznih metala.....	71
4.3.1.2. Priprema perovskitnih katalizatora.....	73
4.3.1.3. Priprema cerijevih oksida.....	74
4.3.2. Priprema monolitnih katalizatora.....	75
4.3.2.1. Priprema metalnih monolitnih katalizatora.....	75
4.3.2.2. Priprema keramičkih monolitnih katalizatora.....	77
4.4. Karakterizacija katalizatora.....	77
4.4.1. Fizikalno-kemijske, morfološke i toplinske značajke katalizatora.....	77
4.4.2. Određivanje stabilnosti katalitičkog sloja na monolitnom katalizatoru.....	82
4.5. Izvedba mjerenja i opis aparature.....	83
4.5.1. Analiza reakcijske smjese i produkata reakcije.....	85
4.6. Ponovljivost eksperimentalnih rezultata.....	86
5. REZULTATI I RASPRAVA.....	89
5.1. Preliminarna ispitivanja.....	91
5.1.1. Doprinos nekatalitičke/toplinske oksidacije ukupnoj konverziji toluena... 91	
5.1.2. Ponovljivost eksperimentalnih rezultata - praškasti katalizatori.....	92
5.1.3. Ponovljivost eksperimentalnih rezultata - monolitni katalizatori.....	95
5.1.4. Utjecaj odabira primarnog nosača monolitnog katalizatora.....	101
5.1.5. Mehanička stabilnost katalitičkog sloja monolitnog katalizatora.....	102
5.2. Katalitička oksidacija toluena na praškastim katalizatorima.....	103
5.2.1. Karakterizacija oksida prijelaznih metala.....	104
5.2.1.1. Fizikalno-kemijske, morfološke i toplinske značajke katalizatora....	104

5.2.2. Aktivnost komercijalnog katalizatora pri katalitičkoj oksidaciji toluena.	128
5.2.3. Aktivnost oksida prijelaznih metala pri katalitičkoj oksidaciji toluena ...	130
5.2.3.1. Utjecaj temperature i protoka reakcijske smjese	130
5.2.3.2. Usporedba s obzirom na kemijski sastav katalizatora	137
5.2.3.3. Utjecaj unutarfazne difuzije na ukupnu brzinu oksidacije toluena ...	139
5.2.4. Aktivnost perovskitnih katalizatora pri katalitičkoj oksidaciji toluena....	143
5.2.4.1. Utjecaj temperature i protoka reakcijske smjese	143
5.2.4.2. Utjecaj kemijskog sastava	145
5.2.5. Aktivnost cerijevih oksida pri katalitičkoj oksidaciji toluena	147
5.2.5.1. Utjecaj temperature i protoka reakcijske smjese	147
5.2.5.2. Utjecaj dopiranja CeO ₂ na njegove kemijske i katalitičke značajke .	149
5.2.6. Usporedba praškastih katalizatora	152
5.2.7. Modeli cijevnog reaktora s nepokretnim slojem katalizatora.....	155
5.2.7.1. Jednodimenzijski pseudohomogeni model cijevnog reaktora	155
5.2.7.2. Dvodimenzijski heterogeni model cijevnog reaktora	157
5.2.7.3. Usporedba eksperimentalnih rezultata i rezultata dobivenih predloženim modelima	160
5.3. Katalitička oksidacija toluena na monolitnim katalizatorima	175
5.3.1. Razvoj metalnih monolitnih katalizatora/reaktora	177
5.3.1.1. Utjecaj pripreme primarnog nosača na katalitičku aktivnost	177
5.3.1.2. Utjecaj radnih uvjeta na konverziju toluena	181
5.3.1.3. Usporedba s obzirom na kemijski sastav katalitički aktivne tvari	184
5.3.1.4. Utjecaj kemijskog sastava (omjer Mn:Cu)	187
5.3.1.5. Utjecaj promjene prostornog vremena na konverziju toluena.....	191
5.3.1.6. Procjena utjecaja međufazne difuzije	196
5.3.1.7. Procjena utjecaja unutarfazne difuzije.....	197
5.3.1.8. Utjecaj ulazne koncentracije toluena na konverziju toluena	200
5.3.2. Razvoj keramičkog monolitnog katalizatora/reaktora.....	205
5.3.2.1. Nanošenje katalitičkog sloja na inertni keramički nosač	205

5.3.2.2. Aktivnost komercijalnog keramičkog katalizatora/reaktora	207
5.3.3. Usporedba monolitnih katalizatora/reaktora	209
5.3.4. Model katalitičkog monolitnog reaktora	213
5.3.4.1. Usporedba eksperimentalnih rezultata i rezultata dobivenih predloženim modelom	216
6. ZAKLJUČAK.....	225
7. POPIS LITERATURE.....	233
8. PRILOZI.....	245
8.1. Popis simbola i skraćenica.....	245
8.2. Tablice s eksperimentalnim podacima	249
8.2.1. Doprinos nekatalitičke/toplinske oksidacije toluena	249
8.2.2. Ponovljivost eksperimentalnih rezultata – praškasti katalizatori	249
8.2.3. Ponovljivost eksperimentalnih rezultata – monolitni katalizatori	251
8.2.4. Utjecaj odabira primarnog nosača monolitnog katalizatora.....	253
8.2.5. Praškasti katalizatori.....	254
8.2.5.1. Komercijalni katalizator Pt-Al ₂ O ₃	254
8.2.5.2. Oksidi prijelaznih metala.....	255
8.2.5.3. Perovskitni katalizatori	264
8.2.5.4. Cerijevi oksidi	266
8.2.6. Monolitni katalizatori	268
8.2.6.1. Metalni monolitni katalizatori	268
8.2.6.2. Keramički monolitni katalizatori.....	290
8.2.6.3. Komercijalni keramički monolitni katalizator.....	291
8.3. Objavljeni radovi	293

ŽIVOTOPIS

1. UVOD

Zaštita i očuvanje ljudskog okoliša posljednjih godina postaju sve važniji segmenti u znanstvenom istraživanju, u kojem posebno mjesto zauzima istraživanje onečišćenja zraka, ozbiljnog problema za zdravlje ljudi i ukupni ekosustav.

Svaki nekoliko godina izdaju se nove smjernice i kriteriji vezani uz zaštitu okoliša. Jedan od glavnih prioriteta tijekom posljednja dva desetljeća odnosio se na smanjivanje ugljikovog monoksida (CO) i dušikovih oksida (NO_x) iz motornih vozila, što je do sada uglavnom uspješno riješeno. Danas se kao novi izazov javlja uklanjanje hlapivih organskih spojeva (engl. *Volatile Organic Compounds*, VOCs) iz otpadnih plinova prije njihovog ispuštanja u okoliš [1]. Ispuštanje hlapivih organskih spojeva u okoliš značajno doprinosi onečišćenju zraka te je najznačajnija vrsta emisije u atmosferu, odmah nakon emisije suspendiranih čestica. Njihova emisija rezultat je svakodnevnih aktivnosti u cestovnom prometu zbog izgaranja fosilnih goriva, rada raznih industrijskih postrojenja, a najvećim je dijelom rezultat proizvodnje i uporabe organskih kemikalija, otapala, bojila i sličnih proizvoda [2].

Hlapivi organski spojevi su organski spojevi čiji je tlak para 0,01 kPa ili viši pri 293,15 K, odnosno koji imaju određenu hlapivost u određenim uvjetima primjene [3]. Često se dijele na metanske (CH₄) i ne-metanske (NMVOC) hlapive organske spojeve, tj. hlapive organske spojeve koji sadrže ili ne sadrže aromatsku jezgru (benzenski prsten). Toluen (po IUPAC-nomenklaturi metilbenzen, metilbenzol, toluol, fenilmetan), aromatski ugljikovodik (C₇H₈, C₆H₅-CH₃), po svojstvima sličan benzenu, čest je reagens u proizvodnji različitih spojeva poput benzaldehida, benzojeve kiseline i benzilnih alkohola. Osim u zraku [4, 5], u znatnim se količinama nalazi i u industrijskim otpadnim vodama [6].

Hlapivi organski spojevi mogu biti prekursori ozona, fotokemijskog smoga i sekundarnih aerosola, a mnogi, poput benzena i toluena, posebno su štetni za ljudsko zdravlje zbog neugodnog mirisa, otrovnosti, te mutagene i kancerogene prirode [7]. Na ozbiljnost ovog problema ukazuje činjenica da je europsko zakonodavstvo u području zaštite okoliša postavilo za cilj sniženje emisije hlapivih organskih spojeva u okolinu te njihovo zamjenjivanje manje štetnim spojevima. Emisije hlapivih organskih spojeva regulirane su zakonodavstvom Europske unije od 1999. kada je donesena smjernica pod nazivom *Solvent Directive* (1999/13/EC) [8]. Tijekom 2005. godine, Vijeće Europske unije objavilo je

UVOD

Tematsku strategiju o onečišćenju zraka, a 2006. donesen je i Göteborgski protokol, gdje se navodi da se maksimalna emisija hlapivih organskih spojeva do 2020. godine u zemljama Europske Unije treba smanjiti za gotovo 50% u odnosu na baznu 2000. godinu. Kao što je navedeno ovom smjernicom "cjelovita provedba postojećeg zakonodavstva ne bi bila dovoljna da se ispune ciljevi Tematske strategije do 2020., stoga su potrebne daljnje mjere posebno u području industrijskih emisija". Zbog svega navedenog posljednjih godina strogo se prate i reguliraju emisije hlapivih organskih spojeva u atmosferu.

Najbolje raspoložive tehnike za smanjenje emisija hlapivih organskih spojeva iz glavnih nepokretnih izvora općenito se mogu svrstati u primarne i sekundarne postupke. Primarni ili preventivni postupci usredotočeni su na optimiranje procesa (npr. optimiranje procesnih parametara, sastava ulaznih smjesa, itd.) i modifikaciju procesne opreme. Međutim, procesni uvjeti su često ograničeni i ne mogu u potpunosti ispuniti očekivanja pa se moraju koristiti sekundarne ili naknadne metode za smanjenje emisija. Sekundarni postupci su usmjereni na naknadnu obradu hlapivih organskih spojeva, tj. na uklanjanje štetnih spojeva ili razgradnju do manje štetnih produkata, a temelje se na postupcima oporabe (npr. adsorpcija, apsorpcija i filtracija) i postupcima razgradnje (npr. katalitička i nekatalitička (toplinska) oksidacija te biorazgradnja) [9]. Od navedenih metoda, katalitička oksidacija pokazala se najatraktivnijom, najprikladnijom i visokoučinkovitom metodom za smanjenje emisija hlapivih organskih spojeva u okoliš s obzirom da prisutnost katalizatora omogućava provedbu oksidacije na znatno nižim temperaturama od onih potrebnih za nekatalitičku oksidaciju [10]. Razvoj metoda za pročišćavanje zraka te interes za heterogenu katalizu prati i razvoj različitih katalizatora. Komercijalni katalizatori koji se uglavnom primjenjuju za smanjivanje hlapivih organskih spojeva uglavnom su plemeniti metali na odgovarajućim poroznim nosačima, npr., platina ili paladij na aluminijevom oksidu, silicijevom dioksidu, itd. Iako su plemeniti metali vrlo aktivni katalizatori za katalitičku oksidaciju, oni su vrlo skupi i podložni su deaktivaciji trovanjem, naročito u prisustvu spojeva koji sadrže klor, sumpor i fosfor ili u prisutnosti vode, kao jednog od produkata izgaranja. Stoga postoji značajan interes za zamjenu plemenitih metalnih katalizatora s jeftinijim katalizatorima otpornim na deaktivaciju. Katalizatori na bazi oksida prijelaznih metala (Ni, Cu, Co, Cr, Mn, i Fe) intenzivno su proučavani, a njihova aktivnost pri katalitičkoj oksidaciji općenito je niža od aktivnosti plemenitih metalnih katalizatora. Od katalizatora na bazi metalnih oksida, oksidi mangana i bakara smatraju se najaktivnijim i obećavajućim katalizatorima za izgaranje hlapivih organskih spojeva [10]. Katalitički sustavi koji se sve češće primjenjuju u zaštiti okoliša zasnivaju se na monolitnoj izvedbi reaktora, čija je glavna prednost u odnosu na klasične izvedbe reaktora niski pad tlaka

pri velikim protocima uobičajeno prisutnim pri različitim primjenama u zaštiti okoliša. Prvi uspješno primijenjeni monolitni reaktori korišteni su u automobilske industriji za obradu ispušnih plinova, a od onda je njihova primjena postala uobičajena i u drugim sustavima koji se odnose na pročišćavanje otpadnih ili ispušnih plinova [11].

Cilj ovog doktorskog rada je razvoj metalnih monolitnih katalizatora za katalitičku oksidaciju hlapivih organskih spojeva s naglaskom na primjeni jeftinijih i za okoliš prihvatljivijih materijala, kao što su katalizatori na bazi manganovih oksida u kombinaciji s Fe, Ni i Cu oksidima. Prvi dio rada odnosi se na pripremu i detaljnu karakterizaciju miješanih metalnih oksida mangana (Mn-Fe, Mn-Ni i Mn-Cu) te ispitivanje njihovih katalitičkih značajki pri katalitičkoj oksidaciji toluena. Rezultati tih istraživanja omogućili su razvoj metalnih monolitnih struktura sa slojem miješanih manganovih oksida kao katalitički aktivnom komponentom. Drugi dio rada odnosi se na izučavanje katalitičke oksidacije hlapivih organskih spojeva na metalnim monolitnim strukturama pri različitim uvjetima rada te detaljnu analizu rada takvog sustava. U ovom dijelu istraživanja naglasak je dan na izučavanje interakcija između različitih fizičkih i kemijskih procesa koji se odigravaju unutar metalnih monolitnih reaktora. Detaljno je ispitan utjecaj prijenosa tvari i topline na katalitičku oksidaciju toluena, koji je izabran kao modelna komponenta. Sa svrhom kvantitativne ocjene učinkovitosti metalnih monolitnih reaktora s nanesenim/imobiliziranim slojem katalizatora pri oksidaciji hlapivih organskih spojeva izveden je odgovarajući heterogeni matematički model. Ocjena prihvatljivosti primijenjenog modela (validacija) provedena je usporedbom eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema modelu.

2. CILJ, HIPOTEZE I OČEKIVANI ZNANSTVENI DOPRINOSI

Cilj istraživanja

Cilj predloženog istraživanja je razvoj metalnog monolitnog reaktora za katalitičku oksidaciju hlapivih organskih spojeva, uz primjenu toluena kao modelne komponente. Aktivnosti potrebne za ostvarivanje cilja uključivale su odabir i detaljno određivanje fizičko-kemijskih i ostalih značajki vezanih uz primjenska svojstva katalizatora, izbor i razvoj metode nanošenja katalitičkog sloja na metalni monolitni nosač, istraživanje kinetike reakcije i predlaganje odgovarajućeg kinetičkog modela, izvođenje reaktorskog modela te procjenu parametara modela i ocjenu prihvatljivosti modela.

Hipoteze istraživanja

- Izborom odgovarajuće metode pripreme katalizatora, optimiranjem parametara pripreme i izmjenom kemijskog sastava katalizatora moguće je postići zadovoljavajuće primjenske i katalitičke značajke (aktivnost, selektivnost, stabilnost).
- Provedbom odgovarajuće predobrade površine nosača i primjenom pogodne metode nanošenja na metalni monolitni nosač može se utjecati na poboljšanje adhezije katalitičkog sloja na metalni monolitni nosač.
- Primjenom temeljne metodologije kemijskog inženjerstva moguće je razviti odgovarajuće kinetičke modele i modele reaktora.

Očekivani znanstveni doprinosi istraživanja

Očekivani znanstveni doprinos predviđenog istraživanja očituje se u sljedećem:

- unapređenju postojećih i razvoju novih postupaka pripreme monolita, poboljšanju katalitičkih (aktivnost, selektivnost, stabilnost), fizičkih (optimiranje kemijskog sastava, strukture, poroznosti katalitičkog sloja i raspodjele katalitički aktivnih komponenata), mehaničkih, toplinskih i ostalih značajki monolita o kojima zavise njihova uporabna svojstva.

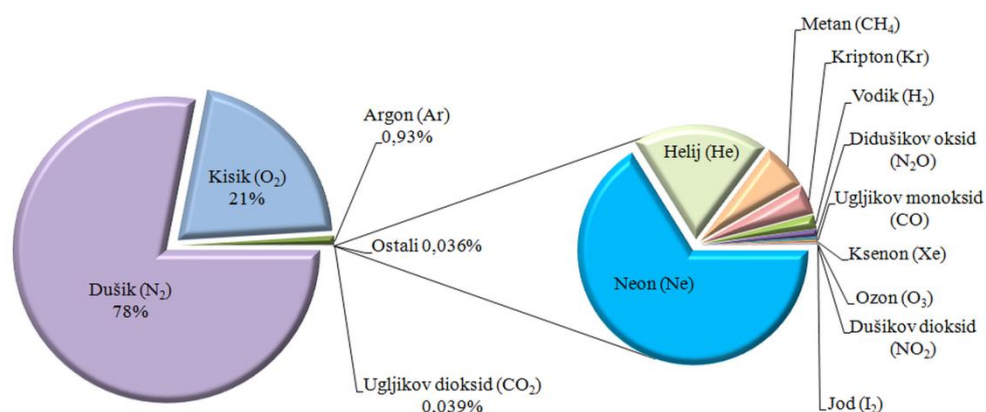
CILJ, HIPOTEZE I OČEKIVANI ZNANSTVENI DOPRINOSI

- razvoju novog tipa metalnog monolitnog katalizatora/reaktora za katalitičku oksidaciju hlapljivih organskih spojeva primjenom toluena kao modelne komponente.
- detaljnoj analizi rada i modeliranju metalnog monolitnog reaktora, predlaganju odgovarajućih kinetičkih i reaktorskih modela pomoću kojih će se opisati hidrodinamika te složeni kemijski i fizički procesi koji se istovremeno provode u takvim katalitičkim sustavima.

3. TEORIJSKI DIO

3.1. Onečišćenje zraka

Zrak je smjesa plinova koji tvore Zemljinu atmosferu. Prema volumnim udjelima suhi zrak najviše sadrži dušika, zatim kisika, argona te u manjim koncentracijama ostale plinove uključujući i stakleničke plinove, od kojih su najznačajniji predstavnici ugljikov dioksid, metan, dušikovi oksidi i ozon (slika 3.1). Atmosfera (grč. *atmos* = para i *sfaira* = kugla) štiti površinu Zemlje od prekomjernog zagrijavanja i hlađenja te od opasnog Sunčevog kratkovalnog zračenja i opasnih kozmičkih zraka. To je složen i dinamički sustav u kojem se neprestano odigravaju fizičke i kemijske reakcije. Mnogi procesi u atmosferi nalaze se u stanju dinamičke ravnoteže. Tako je, na primjer, razina kisika u atmosferi rezultat prirodnog ciklusa ugljika koji uključuje procese fotosinteze u kojima se oslobađa kisik i procese respiracije kojima se troši kisik. Bitno su obilježje Zemljine atmosfere promjene temperature i tlaka s visinom, a ovisno o udaljenosti od površine Zemlje i promjeni temperature, razlikuju se sljedeći slojevi atmosfere: troposfera, stratosfera, mezosfera, termosfera i egzosfera [12]. Taj složeni sustav pod utjecajem je različitih onečišćenja i zagađenja od kojih najznačajniju ulogu imaju onečišćenja prouzrokovana ljudskom djelatnošću.



Slika 3.1 Sastav zraka

Onečišćenje je pojam koji se odnosi na pojavu neke tvari u okolišu, na određenom mjestu, u određenom vremenu i koncentraciji. Pritom onečišćenje nije posljedica trajnog stanja i ne uzrokuje značajnu štetu u okolišu. Nasuprot tome, **zagađenje** predstavlja unošenje zagađivala (onečišćujuće tvari ili onečišćivača) u okoliš, ljudskom djelatnošću, sa trajnim štetnim djelovanjem na živa bića i ljudsko zdravlje. Pojam emisija odnosi se na proces ispuštanja onečišćujućih tvari, zagađivala, mirisa (ili mirisnih tvari), buke, topline ili radijacije u okoliš. Izvori onečišćenja/zagađenja mogu biti različiti i dijele se na više načina. Prema izvoru, mogu se podijeliti na prirodne ili biogene i antropogene, a prema položaju i mobilnosti na pokretne i nepokretne izvore. U tablici 3.1 prikazani su uobičajeni izvori onečišćenja/zagađenja te glavna onečišćivala/zagađivala zraka.

Tablica 3.1 Najčešći izvori onečišćenja/zagađenja i onečišćivala/zagađivala zraka

Izvor onečišćenja/zagađenja	Onečišćivalo/Zagađivalo
Energetski i termoenergetski objekti	SO ₂ , NO _x , CO ₂ , Pb, Cd, Hg
Uporaba goriva u kućanstvima, ustanovama i maloj privredi	CO, SO ₂ , NO _x , CO ₂ , Pb
Kotlovnice i procesi izgaranja u industriji	SO ₂ , NO _x , CO ₂ , Pb, Cd, Hg
Proizvodni procesi (ne-energetski procesi)	CO, NO _x , NMVOC, N ₂ O, NH ₃
Pridobivanje i distribucija fosilnih goriva	NMVOC, CH ₄ , Hg
Uporaba otapala	NMVOC
Cestovni promet	CO, CO ₂ , NO _x , SO ₂ , NMVOC
Ostali mobilni izvori i strojevi	CO, NO _x , CO ₂ , SO ₂ , Pb
Obrada i odlaganje otpada	CH ₄
Poljoprivreda	CH ₄ , N ₂ O, NH ₃
Prirodni izvori	CH ₄ , NH ₃ , N ₂ O, NMVOC

U novije se vrijeme pored stakleničkih plinova (ugljkov dioksid (CO₂), metan (CH₄), didušikov oksid (N₂O) i klorofluorouglicji (CFC)) sve veća pažnja znanstvene i stručne javnosti usmjerava na prisutnost organskih spojeva u atmosferi, a posebice na kontinuiran porast njihove koncentracije. Svi ovi plinovi uzrokuju zagrijavanje površine zemlje i nižih slojeva atmosfere i dovode do pojave poznate pod nazivom učinak staklenika ili globalno zagrijavanje. Najznačajniji predstavnici organskih spojeva koji predstavljaju sve veći problem u zaštiti zraka su hlapivi organski spojevi, skupina ugljikovodika koja, osim atoma ugljika i vodika, može sadržavati i druge atome ili skupine poput metilne skupine, a zbog svoje male molekularne mase lako hlape na sobnoj temperaturi te je zbog toga od velike važnosti

uklanjanje ili smanjenje razine ovih spojeva u zraku. Aromatski ugljikovodici, poput toluena, imaju vrlo široko područje primjene, upotrebljavaju se u skoro svim industrijama i često se nalaze u našoj okolini te smo s njima u svakodnevnom dodiru. Stoga je danas gotovo nemoguće izbjeći njihovom negativnom utjecaju, bilo zbog suvremenog načina života, bilo zbog života u većim gradovima s puno industrije, ispušnih plinova motornih vozila i ostalih negativnih utjecaja.

3.2. Hlapivi organski spojevi

3.2.1. Definicije hlapivih organskih spojeva

Hlapivi organski spojevi velika su grupa organskih spojeva koji zbog svoje strukture lako isparavaju pri normalnim atmosferskim uvjetima temperature i tlaka. Smjernice Europske unije (2010/75/EU) [3], spomenute u uvodu, definiraju hlapive organske spojeve kao organske spojeve čiji je tlak para veći ili jednak 0,01 kPa pri 293,15 K, odnosno spojeve koji imaju određenu hlapivost pri određenim uvjetima uporabe. Osim ove općenite definicije postoji još nekoliko definicija koje pobliže određuju značajke te grupe spojeva. Prema tumačenju Američke agencije za zaštitu okoliša (engl. *United States Environmental Protection Agency, US EPA*) hlapivi organski spojevi obuhvaćaju sve spojeve koji sadrže ugljik (osim ugljikovih oksida (CO i CO_2), karbonilne kiseline, metalnih karbida ili karbonata te amonijevog karbonata), koji sudjeluju u atmosferskim fotokemijskim reakcijama. Ta definicija uključuje sve organske spojeve osim onih za koje je ustanovljeno da imaju zanemarivu fotokemijsku reaktivnost, te se prema njoj, širok spektar organskih spojeva, poput alifatskih, aromatskih i kloriranih ugljikovodika, aldehida, ketona, estera, organskih kiselina i alkohola može smatrati hlapivim organskim spojevima [13]. Hlapivost spoja dovodi se u vezu s temperaturom vrenja, dakle, što je niže vrelište to je hlapivost spoja veća. Stoga se za definiciju i klasifikaciju organskih spojeva ponekad može koristiti i točka vrelišta, kao što je to slučaj kod Svjetske zdravstvene organizacije (engl. *World Health Organization, WHO*) koja svaki organski spoj čije je vrelište u rasponu od (50-100 °C) do (240-260 °C), a tlak zasićenja para pri 25 °C veći od 100 kPa, svrstava u grupu hlapivih organskih spojeva [14]. Novija smjernica Europske unije (2004/42/EC) propisuje ograničenja emisija hlapivih organskih spojeva koje nastaju upotrebom organskih otapala u određenim bojama, lakovima i proizvodima za završnu obradu vozila, a definira hlapive organske spojeve kao spojeve s

početnom točkom vrenja manjom ili jednakom 250 °C pri standardnom tlaku od 101,3 kPa [15].

3.2.2. Podjela i izvori emisija hlapivih organskih spojeva u okoliš

Hlapivi organski spojevi mogu se podijeliti prema hlapivosti, tj. temperaturi vrelišta, prema strukturi odnosno kemijskom sastavu te prema izvoru emisija.

Prema hlapivosti Svjetska zdravstvena organizacija (*WHO*) ih svrstava u tri skupine: jako hlapivi, hlapivi i slabo hlapivi organski spojevi (tablica 3.2) [14]. Što je veća hlapivost (niže vrelište), veća je vjerojatnost da će spoj biti emitiran s materijala ili površine u zrak. Jako hlapivi organski spojevi zbog svoje velike hlapivosti se gotovo u cijelosti nalaze u atmosferi u plinovitom stanju, dok su vrlo rijetko prisutni u materijalima ili na površini. Slabo hlapivi organski spojevi prisutni u zraku čine vrlo mali udio ukupno prisutnih onečišćivala, dok je većina prisutna u kapljevinaama ili krutinama ili se nalaze na površinama (prašina, namještaj, građevinski materijal).

Tablica 3.2 Podjela hlapivih organskih spojeva prema temperaturi vrelišta

Skupine	Temperatura vrelišta, °C	Primjer spoja
Jako hlapivi organski spojevi	<0 to (50-100)	Propan, butan, metilklorid
Hlapivi organski spojevi	(50-100) do (240-260)	Formaldehid, toluen, aceton, etanol, heksanal, izopropil alkohol
Slabo hlapivi organski spojevi	(240-260) do (380-400)	Pesticidi (DDT), plastifikatori, usporivači gorenja

Iz skupine hlapivih organskih spojeva obično se izdvaja metan, a ostali hlapivi organski spojevi obično se nazivaju nemetanski hlapivi organski spojevi (etan, propan, butan itd.). Takva podjela rezultat je činjenice da metan ne odgovara nekim temeljnim postavkama u definiciji hlapljivih organskih spojeva. Metan je jedan od najsnažnijih stakleničkih plinova te izravno utječe na učinak staklenika otežavajući izlazak dugovalnog toplinskog zračenja iz atmosfere. Nemetanski hlapljivi organski spojevi mogu se svrstati u sekundarne stakleničke plinove, jer ne uzrokuju učinak staklenika izravno, već sudjeluju u sporednim reakcijama kojima nastaju molekule ozona u troposferi koje pridonose učinku staklenika.

Prema kemijskom sastavu hlapivi organski spojevi ovise o izvoru emisija te mogu sadržavati velik broj različitih spojeva, kao što su alkani, olefini, alkoholi, ketoni, aldehidi, aromati i halogenirani ugljikovodici (tablica 3.3).

Tablica 3.3 Podjela hlapivih organskih spojeva prema kemijskom sastavu te pripadajući izvori emisija

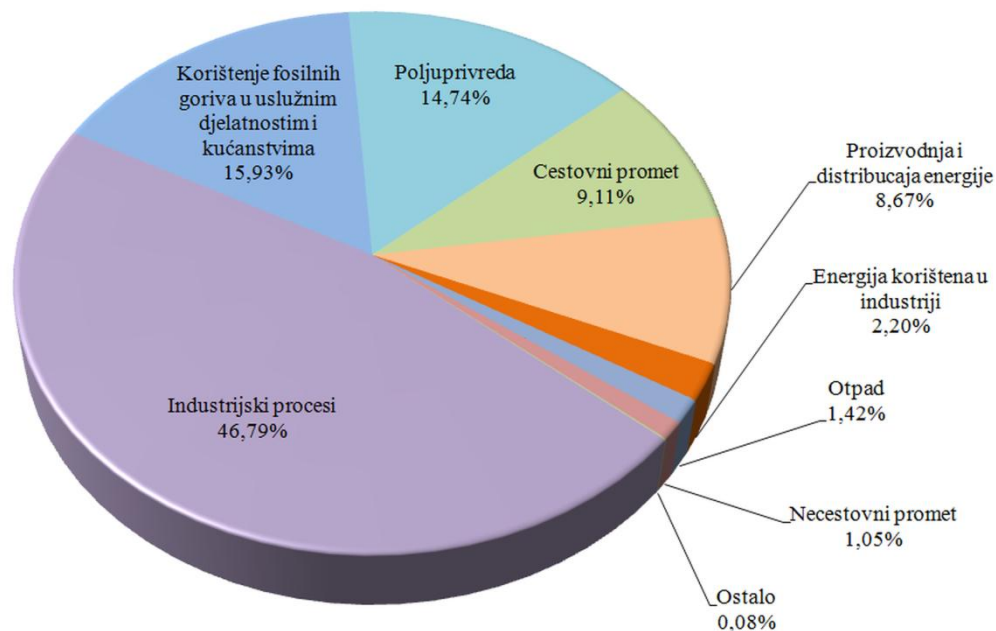
Kemijski sastav	Izvor emisija
Halogenirani ugljikovodici	
poliklorirani metani (PCMs) - kloroform, diklormetan, triklormetan	<ul style="list-style-type: none"> otpadni materijali podrijetlom iz pročišćavanja voda i sustava isparavanja
klorobenzen, dikloretan, trikloretilen, tetrakloretan, trikloretan i tetrakloretilen	<ul style="list-style-type: none"> boje i ljepila, proizvodnja lijekova, polimerne sinteze, otapala, sredstva za čišćenje
Aromatski spojevi	
benzen, toluen i etilbenzen	<ul style="list-style-type: none"> naftni proizvodi, uključujući benzin i druga goriva proizvedena iz nafte, detergentski
Aldehidi	<ul style="list-style-type: none"> mnogi industrijski proizvodi, kao što su obrađene drvene smole, kozmetika, ljepila, građevinski materijal, sredstva za čišćenje, dezinficijensi, iverica, šperploča, tepih, dim cigarete i tkanine
Alkoholi i ketoni	<ul style="list-style-type: none"> kozmetika i proizvodi za osobnu njegu poput laka za nokte, parfema i laka za kosu
Policiklički aromatski ugljikovodici	<ul style="list-style-type: none"> nepotpuno izgaranje goriva, asfalt, termoelektrana

U najčešće i toksične ne-halogene spojeve ubrajaju se formaldehid, benzen, toluen, propilen, fenol, aceton i stiren. Formaldehid uzrokuje rak kod životinja i ljudi, a često se primjenjuje u industriji za proizvodnju građevinskog materijala te proizvoda za domaćinstvo. Sve veća koncentracija formaldehida u atmosferi rezultat je sve učestalija primjene biogoriva na bazi etanola u automobilima [16]. Aromati i alkeni glavni su predstavnici onečišćujućih tvari u industrijskim i automobilskim emisijama, a propilen i toluen posebno su prepoznati

kao velika zagađivala zbog visokog potencijala nastajanja fotokemijskog ozona (engl. *Photochemical Ozone Creativity Potential*) [7]. Policiklički aromatski ugljikovodici predstavljaju važnu skupinu hlapljivih zagađivala okoliša, a nastaju uglavnom tijekom procesa izgaranja. Halogenirani, a posebice klorirani hlapivi organski spojevi (kao što su diklormetan, kloroform, ugljik tetraklorid, 1,2-dikloretan, trikloretilen, tetrakloretilen) imaju značajnu primjenu u industriji i zahtijevaju posebnu pažnju zbog njihove toksičnosti i velike stabilnosti/postojanosti [16].

Kao što je već spomenuto hlapivi organski spojevi mogu se podijeliti i prema izvoru emisija. Takva podjela razlikuje biogene i antropogene hlapive organske spojeve [17]. **Biogeni hlapljivi organski spojevi** su spojevi koji sadrže ugljik i emitiraju se prirodno sa Zemljine površine u atmosferu. Ta općenita kategorizacija uključuje širok raspon organskih tvari emitiranih iz vegetacije, tla i oceana, te isključuje metan, CO i CO₂. Prirodni izvori hlapivih organskih spojeva su močvare, šume, oceani i vulkani s procijenjenom globalnom biogenom brzinom emisija hlapivih organskih spojeva na oko 1150 Tg god⁻¹ [18]. Za razliku od njih **antropogeni hlapivi organski spojevi** su zapravo nemetanski hlapljivi organski spojevi koji se emitiraju prilikom različitih ljudskih aktivnosti, od korištenja i izgaranja fosilnih goriva do kemikalija koje se koriste u različitim tvornicama i industrijskim procesima [7]. Izvori emisija antropogenih hlapivih organskih spojeva mogu se podijeliti na pokretne i nepokretne izvore. **Pokretni izvori emisija** uglavnom uključuju emisije iz različitih prijevoznih sredstava, dok **nepokretni izvori** podrazumijevaju emisije iz tvornica i rafinerija, različitih industrijskih procesa (uključujući kemijska i farmaceutska postrojenja te postrojenja za proizvodnju električne energije), emisije s benzinskih postaja te emisije koje nastaju prilikom različitih ljudskih aktivnosti poput tiskanja, proizvodnje hrane, cipela, automobila, namještaja i tkanina. U svim tim proizvodnim procesima prisutni su organski spojevi kao derivati nafte, kemikalije, otapala, pigmenti, premazi, boje, adhezivi, itd. Obično ti spojevi napuštaju mjesto proizvodnje u obliku plinovitog efluenta koji sadrži niske koncentracije hlapivih organskih spojeva i kao takav odlazi u atmosferu. Oko 235 milijuna tona hlapivih organskih spojeva oslobađa se godišnje u atmosferu iz antropogenih izvora, a razlog tome je što postoje tisuće različitih hlapljivih organskih spojeva proizvedenih i upotrebljivanih u svakodnevnom životu [19]. U zadnje vrijeme sve više pozornosti privlače i hlapivi organski spojevi koji se emitiraju u zatvorenim prostorima u kojima borave i žive ljudi zbog korištenja proizvoda koji sadrže hlapljive organske spojeve kao uobičajeni sastojak, a onečišćuju zrak u zatvorenom prostoru. To su boje, lakovi, otapala, odstranjivači boja, sredstva za čišćenje i dezinfekciju, aerosoli u kozmetici, pesticidi, građevinski materijal i namještaj, te uredska

oprema poput pisača i kopirnih aparata [19]. Svi ti proizvodi mogu otpustiti organske spojeve tokom korištenja, a u određenom stupnju i tokom skladištenja. Udio pojedinih izvora u emisiji nemetanskih hlapivih organskih spojeva u Europi prikazan je na slici 3.2 [20].



Slika 3.2 Udio pojedinih izvora u emisiji nemetanskih hlapivih organskih spojeva u Europi u 2015. godini

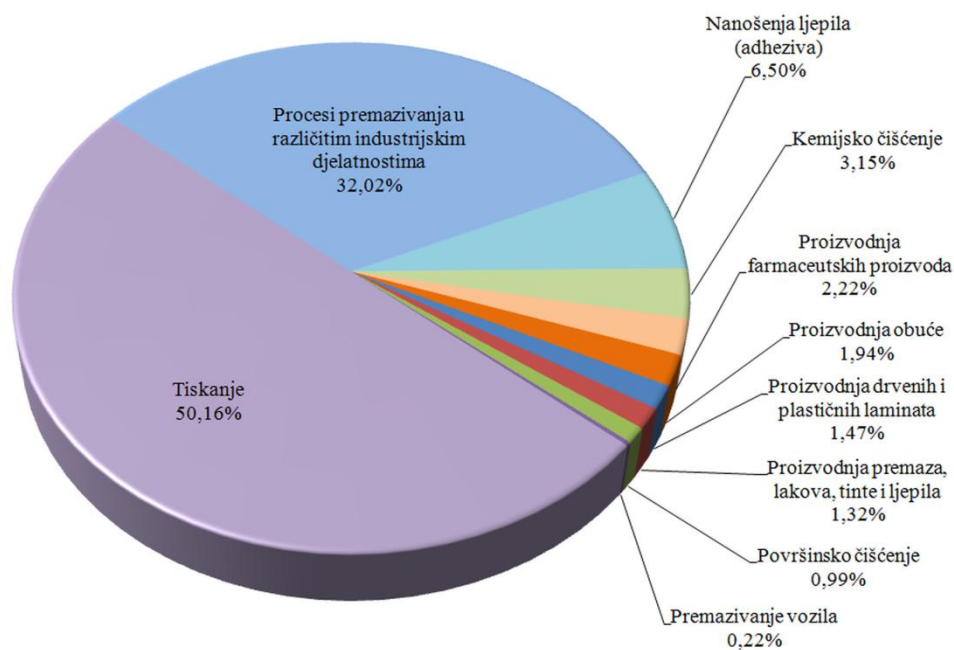
Ukupna emisija hlapivih organskih spojeva na području Republike Hrvatske u 2016. godini iznosila je 3 197,96 tone što je gotovo dvostruko u odnosu na 2014. i 2015. godinu (tablica 3.4).

Najveća emisija hlapivih organskih spojeva u sve tri godine odnosi se na procese tiskanja dok se slijedeća najveća emisija u 2014. i 2015. godini odnosi na procese nanošenja ljepila, a u 2016. godini na procese premazivanja u različitim industrijskim djelatnostima. Udio emisija prema vrstama aktivnosti u 2016. godini prikazan je na slici 3.3 [21, 22].

TEORIJSKI DIO

Tablica 3.4 Emisija hlapljivih organskih spojeva na području Republike Hrvatske u 2014., 2015. i 2016. godini prema pojedinim aktivnostima

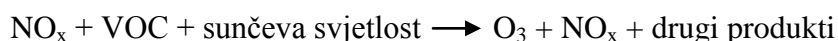
Aktivnost	Emisija hlapljivih organskih spojeva, tona		
	2014.	2015.	2016.
Nanošenje ljepila (adheziva)	272,24	200,56	207,72
Proizvodnja drvenih i plastičnih laminata	57,02	53,73	47,13
Procesi premazivanja u različitim ind. djelatnostima	27,69	66,10	1 024,06
Premazivanje zavojnica	0,00	0,11	0,11
Kemijsko čišćenje	9,01	160,89	100,85
Proizvodnja obuće	108,64	77,97	62,12
Proizvodnja premaza, lakova, tinte i ljepila	53,55	90,15	42,10
Proizvodnja farmaceutskih proizvoda	2,11	0,13	71,05
Tiskanje	1 140,06	1 079,58	1 604,18
Površinsko čišćenje	0,00	0,00	0,00
Završna obrada vozila (lakiranje)	33,34	49,85	31,58
UKUPNO	1 703,67	1 779,07	3 197,96



Slika 3.3 Udio pojedinih izvora u emisiji nemetanskih hlapljivih organskih spojeva u Republici Hrvatskoj 2016. godine

3.2.3. Utjecaj emisija hlapivih organskih spojeva na okoliš i ljudsko zdravlje

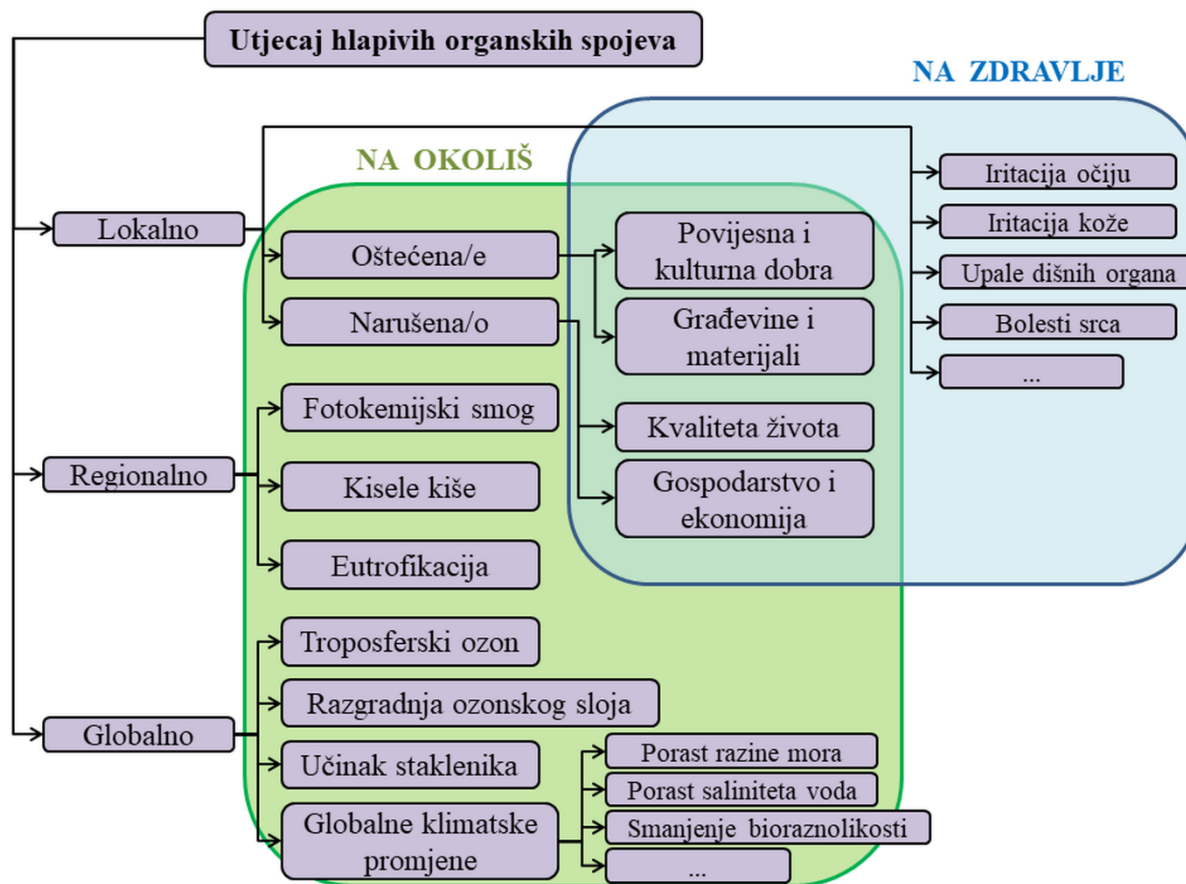
Kada organski spojevi dopiju u atmosferu, predstavljaju ključni doprinos nastajanju ozona [15], ali i značajno utječu na ljudsko zdravlje. Iako se u atmosferi nalaze u niskim koncentracijama hlapivi organski spojevi uzrokuju značajna onečišćenje/zagađenja čije posljedice se mogu gledati na lokalnoj, regionalnoj ili globalnoj razini. Lokalno zagađenje odnosi se na neposredan utjecaj prisutnih hlapivih organskih spojeva na zdravlje ljudi i vegetaciju, kao i na materijalna i kulturna dobra. Zagađenje na regionalnoj razini očituje se pojavom fotokemijskog smoga i kiselih kiša te eutrofikaciju (zakiseljavanje tla i podzemnih voda), dok se globalne posljedice odnose na troposferski ozon, razgradnju ozonskog sloja, učinak staklenika i globalne klimatske promjene (porast razine mora i saliniteta voda, smanjenje bioraznolikosti, erozija tla, dezertifikacija, promijenjena hidrologija i dr.) [17]. Nastajanje prizemnog (ili troposferskog) ozona i kancerogenog smoga stvara veliku zabrinutost za zdravlje ljudi i to zbog toga što su hlapivi organski spojevi uglavnom fotokemijski osjetljivi spojevi, pa kada su izloženi oksidima dušika i sunčevoj svjetlosti dovode do nastajanja ozona i drugih produkata kako je prikazano sljedećim izrazom:



Troposferski ozon treba razlikovati od ozona u višim slojevima atmosfere (stratosferski ozon) koji apsorbira štetno UV zračenje i omogućava život na zemlji [18].

Zdravstveni problemi koji nastaju zbog izloženosti hlapivim organskim spojevima uključuju iritaciju dišnih puteva, grla i očiju, glavobolja, alergijske reakcije na koži, gubitak koordinacije i mučnina, oštećenja jetre, bubrega i centralnog živčanog sustava, a neki hlapivi organski spojevi su i kancerogeni [23]. Dugotrajno izlaganje hlapivim organskim spojevima u zatvorenim prostorima uzrokuje bolest poznatu pod nazivom „sindrom bolesnih zgrada“ (engl. *Sick building syndrome, SBS*). „Sindrom bolesnih zgrada“ opisuje zdravstveno stanje u kojem ljudi koji dugotrajno borave u zatvorenom prostoru osjećaju neke simptome bolesti ili se ne osjećaju dobro bez nekog očitog razloga. Simptomi su prepoznati još 80-ih godina, a uključuju različite iritacije očiju, nosa, grla i kože, te glavobolje, letargiju, razdražljivost i slabu koncentraciju. Iako se ovi simptomi na prvi pogled mogu činiti trivijalnim, oni zajedno predstavljaju značajan problem, u smislu bolovanja i slabe produktivnosti, a veliku zabrinutost izazivaju situacije u kojima se „sindrom bolesnih zgrada“ javlja u dječjim vrtićima, školama i bolnicama gdje su pojedinci osjetljiviji i gdje provode mnogo vremena. Kao moguće rješenje, osim primjene građevinskog materijala i namještaja koji uzrokuju manje kemijskih emisija, predlaže se osiguravanje odgovarajuće ventilacije i grijanja,

smanjenje buke, osiguravanje prikladnog osvjetljenja te smještanje zgrada u manje zagađena gradska područja [24-26]. Na slici 3.4 dan je sažet prikaz mogućih utjecaja hlapljivih organskih spojeva na ljudsko zdravlje i okoliš koji nas okružuje [27].



Slika 3.4 Prikaz mogućih utjecaja hlapljivih organskih spojeva na ljudsko zdravlje i okoliš

3.2.4. Zakonodavstvo i ograničenje emisija hlapljivih organskih spojeva

Zbog iznimno štetnog utjecaja hlapljivih organskih spojeva na okoliš i zdravlje ljudi, kao i zbog stalnog porasta njihovih emisija u okoliš, potrebno je voditi računa o sve strožim zahtjevima vezanim uz ograničenje njihovih emisija.

Pravilnik Američke agencije za zaštitu okoliša (*US EPA*) koji se odnosi na smanjenje emisija organskih spojeva u zrak postavio je standarde kvalitete okolnog zraka, prema kojima se maksimalna koncentracija ugljikovodika od $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-3}$ (0,24 ppm) ne smije pojavljivati više od ukupno 3 sata godišnje. Prema amandmanu američkog Zakona o čistom zraku izmijenjenom i dopunjenom 1990. godine (engl. *Clean Air Act Amendment of 1990, CAA*) obavezno je smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u područjima u kojima je uočeno prekoračenje trenutnog nacionalnog standarda kvalitete zraka za troposferski ozon od

0,12 ppm. Prema tom amandmanu također se zahtijeva smanjenje emisija 189 opasnih zagađivala zraka, od kojih se većina odnosi na hlapive organske spojeve [28].

S obzirom da značajan doprinos emisiji hlapivih organskih spojeva potječe iz primjene raznih goriva Europska zajednica donijela je propis o ograničenju emisija od 35 g ukupnih organskih spojeva (engl. *Total organic compounds, TOC*) po kubnom metru punjenja benzina ($35 \text{ g}_{\text{TOC}} \text{ m}^{-3}$). Na sličan način, američka Agencija za zaštitu okoliša postavila je ograničenje emisija od $10 \text{ g}_{\text{TOC}} \text{ m}^{-3}$, dok je Njemački TA-Luft Standard, poznat po najstrožim kriterijima, ograničio emisije iz benzina na 150 mg_{TOC} (bez metana) po kubičnom metru napunjenog proizvoda ($0,15 \text{ g}_{\text{TOC}} \text{ m}^{-3}$) [29, 30].

Republika Hrvatska od 1991. godine počinje provoditi specifične mjere smanjenja emisija u zrak utvrđene Konvencijom o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka iz 1979. godine, protokolom uz Konvenciju u vezi sa zajedničkim praćenjem i procjenom dalekosežnog prekograničnog prijenosa onečišćujućih tvari u Europi (EMEP protokol) te u skladu s osam protokola kojima je Konvencija dopunjena. Prilikom pridruživanja Europskoj uniji Republika Hrvatska ratificirala je i protokol o nadzoru emisija hlapivih organskih spojeva ili njihovih prekograničnih strujanja čiji je cilj nadzor emisija hlapljivih organskih spojeva ili njihovih prekograničnih strujanja/prijenosa u okolišu. Svi ti protokoli u svrhu zaštite okoliša i ljudskog zdravlja obvezuju na primjenu odgovarajućih nacionalnih i međunarodnih emisijskih standarda kojima bi se postojeći glavni nepokretni izvori rekonstruirali i poboljšali te ograničili sastojci u proizvodima za industriju ili kućnu njegu koji potencijalno mogu biti izvor emisija hlapljivih organskih spojeva [22].

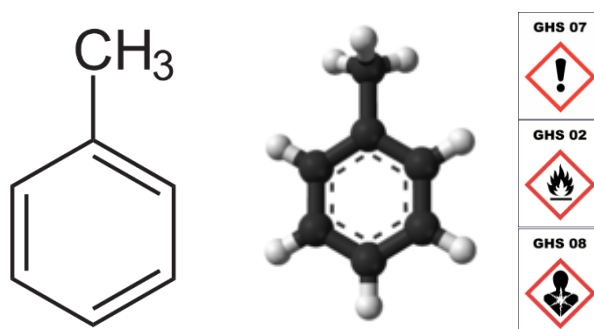
3.2.5. Toluen

Kao što je ranije istaknuto, hlapivi organski spojevi predstavljaju vrlo raširenu i raznovrsnu grupu organskih spojeva. U ovom doktorskom radu kao modelna komponenta za izučavanje katalitičke oksidacije hlapivih organskih spojeva izabran je toluen. Toluen je predstavnik aromatskih hlapivih organskih spojeva, a njegov izbor kao modelne komponente opravdan je činjenicom da u realnim sustavima poseban problem predstavlja razgradnja aromatskih spojeva te imajući u vidu da je često primjenjivan hlapivi organski spoj u različitim industrijama, poput automobilske, farmaceutske i drugima industrijama [22].

Toluen (po IUPAC-nomenklaturi metilbenzen, metilbenzol, toluol, fenilmetan) je kemijski spoj molekulske formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, a njegova strukturna formula prikazana je na slici 3.5. Za njegovo otkriće zaslužan je poljski kemičar Filip Walter koji ga je 1837. godine

TEORIJSKI DIO

izolirao iz ulja bora. Godine 1841. francuski kemičar Henri Étienne Sainte-Claire Deville izolirao je ugljikovodik iz balzama Tolua (aromatski ekstrakt iz tropskog kolumbijskog drveta *Myroxylon balsamum*), no tek 1850. godine kada je Auguste Cahours destilacijom drveta izolirao ugljikovodik koji je po svojstvima bio sličan Devilleovom otkriću ovaj spoj dobiva naziv toluen. Toluen je nekorozivna, lako hlapiva tekućina s izraženim mirisom i temperaturom vrelišta od 111 °C. Temperatura ledišta mu je -95 °C, tlak para pri 20 °C iznosi 2,8 kPa, a topljivost u vodi pri istoj temperaturi je 0,52 g dm⁻³ [31]. Uz benzen i ksilen ubraja se u aromatske ugljikovodike.



Slika 3.5 Strukturna formula toluena i odgovarajući piktogrami opasnosti

Toluen se uglavnom proizvodi industrijski zbog niskih troškova proizvodnje, a njegova laboratorijska proizvodnja je minimalna. Reagira u reakcijama elektrofilne aromatske supstitucije te je reaktivniji od benzena, jer metilna grupa sadržana u toluenu lakše otpušta elektrone nego vodik iz benzena. S obzirom da je toluen manje otrovan i manje opasan od benzena, ima veliku važnost te široku primjenu. Također je i manje hlapiv od benzena.

Toluen ima veliku industrijsku i komercijalnu primjenu. Početna je sirovina u mnogim industrijskim procesima, kao što su sinteza gume, fenola, TNT-a te proizvodnja sirovina za sintezu poliuretana. Primjenjuje se također u tiskanju, pri proizvodnji ljepila, lakova, kozmetičkih proizvoda i u obradi kože. Nastaje tijekom katalitičke konverzije benzina i aromatizacijom ugljikovodika te kao produkt sagorijevanja koksa u pećima. Toluen se rabi i kao učinkovit razrjeđivač, a tijekom procesa povećanja oktanskog broja goriva obično nastaje u obliku smjese benzen-toluen-ksilen (BTX). Gorivo s 84 vol.% toluena koristi se kao pogonsko gorivo za vozila tipa Formula1 od 1980-ih. U laboratorijskim uvjetima toluen se koristi za razbijanje crvenih krvnih stanica kako bi se izdvojio hemoglobin u biokemijskim eksperimentima [31].

Njegovo rasprostiranje u atmosferi ovisi o meteorološkim uvjetima te o reaktivnosti u atmosferi. Tijekom zime vrijeme zadržavanja toluena prije razgradnje u atmosferi može biti i nekoliko tjedana ili mjeseci, a tijekom ljeta to vrijeme iznosi nekoliko dana [22]. Svjetska

proizvodnja toluena procjenjuje se na 10 milijuna tona, a zajedno s ostalim onečišćujućim tvarima u atmosferi toluen pridonosi nastajanju smoga.

Glavno djelovanje kod udisanja para toluena je na središnji živčani sustav, a simptomi ovise o koncentraciji para. Izloženost niskim do umjerenim koncentracijama toluena mogu uzrokovati umor, zbunjenost, slabost, gubitak pamćenja, mučninu, gubitak apetita, sluha i vida. Ovi simptomi obično prestaju kratko nakon prestanka izloženosti utjecaju toluena. Udisanje visokih koncentracija toluena osim navedenih simptoma može izazvati i nesvijest, pa čak i smrt (1%). Doticaj tekućeg toluena s kožom izaziva sušenje, crvenilo, a nakon višekratne izloženosti i dermatitis. Osim navedenog, toluen kod trudnica može izazvati oštećenje fetusa, a štetnost toluena povećava benzen koji je uvijek prisutan u toluenu tehničke čistoće [32, 33].

Američka agencija za zaštitu okoliša navodi nekoliko različitih graničnih koncentracija kojima ljudi ne bi smjeli biti izloženi pri udisanju para toluena ovisno o vremenu izloženosti tim parama. Tako smjernice za planiranje hitnih intervencija Američke udruge za industrijsku higijenu (engl. *American Industrial Hygiene Association's emergency response planning guidelines, AIHA ERPG*) navode maksimalnu koncentraciju toluena u zraku od 190 mg m^{-3} ispod koje se smatra da većina ljudi (radnika) smije biti izložena do najduže 1h a da pri tom ne doživi ništa osim blagih prolaznih štetnih učinaka na zdravlje ili da osjeti jasno definiran nepoželjni miris. Nacionalni institut za sigurnost i zdravlje na radu (engl. *National Institute of Occupational Safety and Health, NOISH*) navodi nekoliko različitih vrijednosti i to *IDLH* (engl. *immediately dangerous to life or health concentration*) vrijednost od 1885 mg m^{-3} kao preporučenu granična vrijednost pri kojoj radnik stigne na vrijeme pobjeći od izlaganja jer će duže izlaganje vjerojatno izazvati smrt ili neposredne i/ili odgođene trajne štetne posljedice za zdravlje, *REL* (engl. *recommended exposure limit*) vrijednost od 375 mg m^{-3} kao preporučenu granična vrijednost za 8- ili 10-satnu prosječnu vremensku izloženost te *STEL* vrijednost (engl. *short-term exposure limit*) od 560 mg m^{-3} kao graničnu maksimalnu vrijednost kojoj ljudi ne bi smjeli biti izloženi duže od 15-ak minuta tijekom radnog dana [33-36].

Pravilnik Republike Hrvatske o graničnim vrijednostima izloženosti opasnim tvarima [37] definira kratkotrajnu graničnu vrijednost izloženosti (KGVI), graničnu vrijednost izloženosti na radu (GVI) te biološku graničnu vrijednost (BGV). **Kratkotrajna granična vrijednost izloženosti (KGVI)** je ona koncentracija kemikalije kojoj radnik može bez opasnosti od oštećenja zdravlja biti izložen kroz kraće vrijeme. Izloženost takvoj koncentraciji opasne tvari može trajati najviše 15 minuta i ne smije se ponoviti više od četiri puta tijekom

radnog vremena. Između dvije izloženosti toj koncentraciji mora proći najmanje 60 minuta. **Granična vrijednost izloženosti na radu (GVI)** je prosječna koncentracija (prosjeck vremenski izmjerenih koncentracija) tvari (plinova, para, aerosola, prašine) u zraku na mjestu rada u zoni disanja radnika u odnosu na određen ciljani period. Smatra se da utvrđena granična vrijednost izloženosti pri temperaturi od 20 °C i tlaku zraka od 1013 mbara prema sadašnjim saznanjima ne dovodi do oštećenja zdravlja pri svakodnevnom osmosatnom radu (uz normalne mikroklimatske uvjete i umjereno fizičko naprezanje). **Biološka granična vrijednost (BGV)** je ona koncentracija opasne kemikalije i/ili njezina metabolita, odnosno bioloških učinaka nastalih pod djelovanjem te kemikalije u organizmu, koja se određuje u odgovarajućem biološkom uzorku (krv, plazma, mokraća, izdahnuti zrak) radnika profesionalno izloženih kemikalijama u svakodnevnom osmosatnom radu, uz normalne mikroklimatske uvjete i umjereno fizičko naprezanje, a kod koje prema sadašnjem stupnju saznanja ne dolazi do štetnih učinaka po zdravlje.

Kratkotrajna granična vrijednost izloženosti (KGVI) toluenu je 100 ppm, odnosno 384 mg m⁻³. Granična vrijednost izloženosti (GVI) toluenu iznosi 50 ppm, odnosno 192 mg m⁻³, dok je biološka granična vrijednost (BGV) za profesionalnu izloženost toluenu u krvi na kraju radne smjene 10,85 μmol L⁻¹ (1,0 mg L⁻¹), odnosno u krajnje izdahnutom zraku za vrijeme izloženosti 0,83 μmol L⁻¹ (20 ppm) [37, 38].

3.2.6. Postupci za smanjenje emisija hlapivih organskih spojeva u okoliš

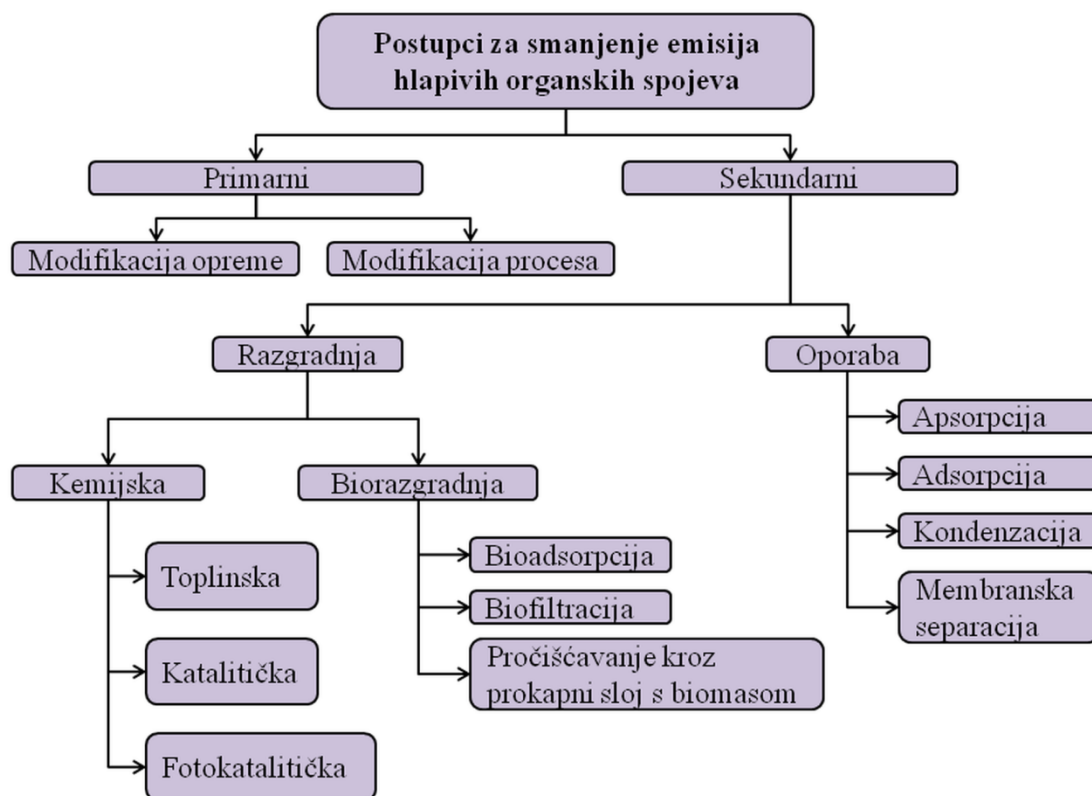
Prethodno spomenute granične vrijednosti imaju tendenciju snižavanja i njihove vrijednosti se prilagođavaju u skladu s rezultatima novijih istraživanja utjecaja hlapivih organskih spojeva na zdravlje ljudi i okoliš, pa je razvoj učinkovitih metoda i materijala za smanjenje koncentracije hlapivih organskih spojeva od velike važnosti. Zbog sve strožih zakonskih propisa potrebno je smanjiti ili potpuno ukloniti emisije hlapivih organskih spojeva u atmosferu. Smanjenje emisija moguće je postići na različite načine, a pritom se mogu primijeniti različite fizičke, kemijske, biološke te ostale metode i postupci.

Metode uklanjanja hlapljivih organskih spojeva uobičajeno se klasificiraju u dvije velike skupine i to **primarne ili preventivne metode** i **metode naknadne obrade ili sekundarne metode**. Osnovna značajka preventivnih metoda sastoji u primjeni tzv. procesno- ili proizvodno- integriranih mjera s ciljem smanjenja i izbjegavanja nastajanja otpadnih tokova neposredno na samom izvoru odnosno prije ispuštanja u okoliš, uključujući npr. nove puteve sinteze, primjenu čišćih i/ili alternativnih sirovina, optimiranje procesa, tehničke

prilagodbe procesa, primjenu novih/boljih katalizatora i/ili otapala, itd. Iako je prva skupina učinkovitija i djelotvornija, primjenjivost tih metoda je ograničena, jer u nekim situacijama nije moguće modificirati postupak i/ili odgovarajuću opremu. Nasuprot tome, druga skupina metoda obuhvaća metode obrade otpadnih procesnih tokova nakon njihovog nastanka (tzv. sekundarni ili naknadni postupci). Metode naknadne obrade mogu se podijeliti na dvije podskupine:

- **postupci oporabe** koji se zasnivaju na uklanjanju pojedinih sastojaka iz otpadnih plinova i njihovom recikliranju u izvorni proces ili na njihovoj ponovnoj uporabi u drugim procesima u obliku polaznih sirovina ili kao izvora energije, npr. membranska separacija, kondenzacija, adsorpcija i apsorpcija,
- **postupci razgradnje** koji služe za trajno uklanjanje hlapivih organskih spojeva iz otpadnih tokova bez pronalaženja njihove ponovne uporabne vrijednosti, a uključuju biološku obradu otpadnih plinova koji sadrže hlapive organske spojeve i mirise/mirisne tvari (biofiltracija, bioapsorpcija i pročišćavanje kroz prokapni sloj s biomasom) te postupke potpune razgradnje koji, između ostalog, uključuju toplinsku (nekatalitičku) i katalitičku oksidaciju.

Treba napomenuti da su postupci oporabe nedestruktivni, za razliku od druge spomenute skupine postupaka [30, 39]. Detaljna podjela metoda za smanjenje emisija hlapivih organskih spojeva shematski je prikazana na slici 3.6, a odabir najpogodnije metode ovisit će o željenom stupnju smanjenja emisije, njezinoj učinkovitosti, o svojstvima onečišćujuće tvari/zagađivala (hlapljivost, molekulska masa, pH, topljivost u vodi ili u drugim otapalima), stupnju opasnosti za okoliš, svojstvima struje zraka (koncentracija, protok, tlak pare, temperatura, sadržaj topline, sadržaj vlage), o sigurnosnim pitanjima (zapaljivost, eksplozivnost), vrijednosti obnovljenog materijala, itd.



Slika 3.6 Pregled postupaka za smanjenje emisija hlapivih organskih spojeva u atmosferu

U slučajevima kada otpadne plinske smjese, koje je potrebno obraditi, sadrže hlapive organske spojeve s velikom uporabnom vrijednošću poželjno je i ekološki prihvatljivo primijeniti odgovarajući postupak oporabe, a na raspolaganju su različite separacijske metode, kao što su adsorpcija, apsorpcija, membranska separacija i kondenzacija.

Postupci razgradnje, koji uglavnom uključuju kemijsku oksidaciju (toplinsku i katalitičku) te biološku obradu (npr. biofiltracija), koriste se ukoliko hlapivi organski spojevi nemaju zadovoljavajuću uporabnu vrijednost ili ukoliko postupci oporabe nisu ekonomski prihvatljivi. Oksidacija može biti katalitička (provodi se u prisustvu katalizatora) ili toplinska (provodi se pri visokim temperaturama), a u nekim slučajevima može biti fotokatalitička ili se može provoditi primjenom UV zračenja te primjenom dodatnih kemikalija, dok se biološka obrada provodi djelovanjem mikroorganizama [19].

3.2.6.1. Postupci oporabe

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

Adsorpcija je postupak koji se koristi za uklanjanje plinova i para iz otpadnih plinova, a postiže se primjenom odgovarajuće porozne krutine (adsorbens). Općenito se dijeli prema vrsti interakcije plina koji se uklanja i krutine na fizičku adsorpciju i kemisorpciju, od kojih se fizička adsorpcija češće primjenjuje. Dimenzioniranje adsorpcijskog sustava ovisi o kemijskim značajkama hlapivih organskih spojeva ili opasnih spojeva (engl. *Hazardous air pollutant, HAP*) koji se uklanjaju, fizičkim svojstvima ulaznog toka onečišćenog plina (tj. temperaturi, tlaku i brzini protoka) te o fizičkim značajkama adsorbensa. Uobičajeni industrijski adsorpcijski sustavi često se zasnivaju na primjeni aktivnog ugljena, zeolita i polimernih adsorbensa. Adsorpcijski sustavi mogu se primjenjivati za širok raspon ulaznih koncentracija hlapivih organskih spojeva od 10 ppm do 10000 ppm, a učinkovitost ovih sustava obično prelazi 95 %, ovisno o adsorbensu. Adsorpcija je najčešće primjenjivana metoda nakon oksidacije [30, 40].

Apsorpcija se koristi za uklanjanje hlapivih organskih spojeva iz plinovite otpadne struje kontaktom onečišćenoga zraka s odgovarajućim otapalom, pri čemu dolazi do otapanja hlapivih organskih spojeva i njihovog prelaska u tekuću fazu. Apsorpcija je jedan od značajnijih procesa za smanjenje emisija u atmosferu. Kako se u većini slučajeva kao kapljevina koristi voda, proces se često naziva ispiranje ili skrubiranje. Na proces u najvećoj mjeri utječu: velika površina kontakta, veliki omjer kapljevina-plin, visoka koncentracija onečišćenja prisutnog u plinskoj smjesi i niska temperatura. Apsorpcijski sustav može biti dizajniran za obradu koncentracija hlapivih organskih spojeva u rasponu od 500 do 5000 ppm, a pritom se može postići učinkovitost uklanjanja hlapivih organskih spojeva od 95 do 98% [30, 40].

Separacija kondenzacijom može se postići povećanjem tlaka sustava na zadanoj temperaturi (kondenzacija kompresijom) ili snižavanjem temperature pri konstantnom tlaku (kondenzacija hlađenjem). Kako kondenzacija ne uključuje ni jednu drugu dodatnu komponentu, to je vrlo jednostavna i prihvatljiva metoda. Međutim, ova metoda ima i neke nedostatke: ograničena je na rad s visokim koncentracijama onečišćenja i na hlapive organske spojeve s visokim točkama vrelišta, radi pri ekstremnim radnim uvjetima (temperatura i tlak), podrazumijeva visoke troškove rada, itd. Posebno je učinkovita za uklanjanje hlapivih organskih spojeva s točkom vrenja iznad 38°C te pri relativno visokim koncentracijama, iznad 5000 ppm, pri čemu se postiže učinkovitost uklanjanja od 70 do 85 % [30, 40].

Membranska separacija plinova zasniva se na selektivnoj permeabilnosti organskih para pri prolazu kroz membranu. Hlapivi organski spojevi iz membranskog separacijskog procesa obično se recikliraju i uglavnom ne dolazi do nastajanja ostatka tijekom samog

procesa. Membransku separaciju treba uzeti u razmatranje kad je potrebno raditi pri malim protocima i visokim koncentracijama otpadnih plinovitih struja, jer pri tim uvjetima kondenzacija ili adsorpcija nisu dovoljno ekonomične ili se njima ne može postići željena učinkovitost. Metodom membranske separacije postiže se učinkovitost uklanjanja hlapivih organskih spojeva od 90 do 99 % [30, 40].

3.2.6.2. Postupci razgradnje

Razgradnja hlapivih organskih spojeva može se postići provedbom oksidacije (toplinske ili katalitičke) te biološkom obradom.

Biološka obrada podrazumijeva digestiju hlapivih organskih spojeva s mikroorganizmima u aerobnim uvjetima rada, a dijeli se na biofiltraciju, bioapsorpciju i pročišćavanje kroz prokapni sloj s biomasom. Biološka obrada je još uvijek relativno slabo primjenjivana metoda za uklanjanje hlapivih organskih spojeva, no unatoč tome, ta metoda nudi brojne prednosti uglavnom zbog manjih operativnih i kapitalnih troškova, s obzirom da mikroorganizmi razgrađuju organske spojeve već pri sobnoj temperaturi, pa proces nije energetski intenzivan (ne ovisi o toplini, zračenju i drugim oblicima energije). Primjeri biorazgradivih hlapljivih organskih spojeva su različiti esteri, benzen, fenol i toluen.

Biofiltracija je tehnika koja se temelji na sposobnosti mikroorganizama (uglavnom bakterija) da prevedu organsku onečišćujuću tvar do H_2O , CO_2 i biomase u aerobnim uvjetima rada. Uspješnost biofiltracije ovisi o razgradivosti organske onečišćujuće tvari. Spojevi male molekulske mase koji su topljivi u vodi i sadrže atome kisika pogodni su za biofiltraciju. Aldehidi, ketoni, alkoholi, eteri, esteri i organske kiseline brzo se razgrađuju u biofilterima, dok se halogenirani i poliaromatski ugljikovodici sporo razgrađuju. Za lako razgradive spojeve djelotvornost uklanjanja veća je od 90 % [30, 40].

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

Pročišćavanje kroz prokapni sloj s biomasom podrazumijeva rad pri uvjetima koji su slični uvjetima rada pri procesu bioapsorpcije, a razlika je u tome što se mikroorganizmi nanose na odgovarajući nosač [39].

Od svih prethodno spomenutih postupaka za smanjenje emisija hlapivih organskih spojeva najviše se primjenjuje oksidacija. Postoje dvije osnovne izvedbe oksidacije: toplinska (nekatalitička) oksidacija i katalitička oksidacija, a u novije vrijeme sve je veći interes za

primjenom naprednih oksidacijskih procesa za pročišćavanje zraka i smanjenje emisija hlapivih organskih spojeva, od kojih je najzastupljenija fotokataliza.

Toplinska oksidacija ili nekatalitičko spaljivanje je proces oksidacije zapaljivih materijala kojim se povećava njihova temperatura iznad točke samozapaljenja u prisutnosti kisika i održava ih na visokoj temperaturi dovoljno dugo vremena, što osigurava potpuno izgaranje/oksidaciju do ugljikovog dioksida i vode. Suvremena postrojenja za toplinsku oksidaciju dizajnirana su za obradu hlapivih organskih spojeva u rasponu koncentracija od 100 do 2000 ppm uz učinkovitost razgradnje od 95 do 99 %. Rekuperativna ili regenerativna izvedba procesa, odnosno mogućnost uporabe toplinske energije smanjuje operativne troškove, što je i razlog velike primjenjivosti takvih postrojenja. Postrojenja za toplinsku oksidaciju uglavnom su dizajnirana tako da osiguravaju izuzetno kratko vrijeme zadržavanja u zoni izgaranja (oko 1 sekunde), pri temperaturama od 650 do 1100 °C. Nakon izgradnje postrojenja i njegovog puštanja u rada vrijeme zadržavanja teško se može promijeniti bez većih konstruktivnih promjena, stoga temperatura postaje radna varijabla koja se podešava s obzirom na vrstu plina koji se obrađuje te sukladno željenoj konverziji. Tako se 98 % oksidacija nehalogeniranih hlapivih organskih spojeva postiže pri temperaturama od oko 870 °C, s vremenom zadržavanja od 0,75 sekundi, dok je za oksidaciju halogeniranih organskih spojeva potrebna temperatura od 1100 °C. Rad pri radnim temperaturama blizu 982 °C može dovesti do nastajanja tzv. „termičkih“ dušikovih oksida (reakcijom dušika iz zraka za izgaranje), te sekundarnih onečišćujućih tvari koje mogu zahtijevati daljnje postupke obrade. Općenito govoreći, toplinska oksidacija može se koristiti za uklanjanje hlapivih organskih spojeva iz skoro svih izvora emisija, međutim nije pogodna za obradu izvora emisija pri kojima se često mijenja protok otpadnih plinova koje je potrebno obraditi. Promjena protoka radnog fluida uzrokuje promjenu vremena zadržavanja i slabo miješanje smjese plinova te dovodi do smanjenja konverzije i smanjenja temperature u reaktoru što rezultira smanjenjem učinkovitosti toplinske oksidacije [40].

Katalitička oksidacija će u daljnjem tekstu biti detaljnije opisana s obzirom da je ona tema istraživanja ovog doktorskog rada.

3.3. Katalitičke reakcije

Osim velike važnosti pri proizvodnji korisnih produkata, u novije vrijeme katalitičke reakcije sve više se koriste kao napredne tehnologije za proizvodnju energije (npr. katalitičko spaljivanje metana u plinskim turbinama na hibridnim monolitnim strukturama), a danas su

nezamjenjive tehnologije za pročišćavanje otpadnih plinskih struja (npr. za uklanjanje hlapljivih organskih spojeve, pročišćavanje ispušnih plinova iz automobila i sl.), kao i za obradu voda i otpadnih voda. Osim potpune oksidacije ugljikovodika do krajnjih produkata (CO_2 i H_2O), koja je najprihvatljivija u zaštiti okoliša, veliku važnost ima i selektivna katalitička oksidacija ili djelomična oksidacija koja je rezultat primjene jako selektivnih katalizatora i nastojanja za dobivanjem/proizvodnom djelomično oksidiranog ugljikovodika, koji je međuprodukt odgovarajuće reakcije oksidacije. Prema jednoj od najopćenitijih podjela, katalitičke reakcije mogu se podijeliti na one koje se uobičajeno provode u industriji te na katalitičke reakcije čija je primarna uloga zaštita okoliša.

3.3.1. Katalitičke reakcije u industriji

Katalitički procesi imali su i još uvijek imaju snažan utjecaj na razvoj moderne ekonomije i održive proizvodnje, što posebno dolazi do izražaja u kemijskoj procesnoj industriji, iako u novije vrijeme njihova uloga sve više dolazi do izražaja i u drugim područjima, kao što su energetika, razvoj novih materijala, medicina i sl. Industrijski važni heterogeni katalitički postupci koji su razvijeni još u prvim desetljećima dvadesetog stoljeća, kao što su sinteza amonijaka, katalitička oksidacija sumpor(IV)-oksida u sumpor(VI)-oksid, oksidacija amonijaka u Ostwaldovom postupku proizvodnje nitratne kiseline, sinteza metanola i drugih ugljikovodika iz sintetskog plina, oksidacija etena u etilenov oksid i danas predstavljaju glavne načine sinteze navedenih proizvoda. S druge strane, sinteza i primjena novih vrsta katalizatora dovodi do poboljšanja učinkovitosti postojećih industrijskih procesa i razvoja novih postupaka proizvodnje, koji podrazumijevaju uporabu obnovljivih sirovina, netoksičnih reagensa, novih visokoselektivnih višekomponentnih oksidnih i metalnih katalizatora, zeolita i primjenu kompleksa prijelaznih metala te smanjenje nastajanja otpadnih tokova. Velika kemijska industrija, kako anorganska tako i organska, kao i dio biokemijske industrije, uglavnom koristi krute katalizatore za ubrzanje reakcija (kao što su, primjerice, sinteza amonijaka, hidriranja različitih frakcija nafte, okso sinteze, sinteza metanola, Fischer - Tropschova sinteza, hidriranje ulja, biokemijski procesi (enzimski katalizatori) i velik broj drugih najrazličitijih organskih sinteza važnih u industriji).

Većina procesa u naftnoj i petrokemijskoj industriji, uključujući procese pročišćavanja, rafiniranja (oplemenjivanja) te različite kemijske procese također se zasniva na uporabi katalizatora. Brojni organski intermedijeri potrebni za proizvodnju plastičnih masa, sintetičkih vlakana, farmaceutskih proizvoda, boja i pigmenata mogu se proizvesti isključivo

katalitičkim procesima. Gotovo 85% svih kemijskih produkata prolazi kroz barem jedan katalitički stupanj tijekom proizvodnje. Bez primjene katalizatora mnoge reakcije u kemijskim industrijskim postrojenjima ne bi se mogle izvoditi ili bi procesi bili nedovoljno ekonomični. Katalizatori ubrzavaju reakcije za jedan red veličine, što omogućava da se reakcije odigravaju u prihvatljivim termodinamičkim uvjetima te pri znatno nižim temperaturama i tlakovima. Prema tome, učinkovit katalizator, u kombinaciji s optimalnom izvedbom reaktora i optimiranjem uvjeta rada cijelog postrojenja, postaje ključni čimbenik za smanjenje troškova investicija i proizvodnih troškova cjelokupnog kemijskog industrijskog procesa.

3.3.2. Katalitičke reakcije u zaštiti okoliša

U najvažnije reakcije koje se koriste u zaštiti okoliša za sprječavanje emisija štetnih tvari ubrajaju se upravo katalitičke reakcije. Prema mišljenju brojnih znanstvenika kataliza je osnova zelene kemije, jer vremenski i prostorno ubrzava procese, smanjuje utrošak energije i koncentraciju otpadnih sporednih produkata, a istovremeno razvoj novih katalizatora omogućava zamjenu opasnih polaznih sirovina s ekološki povoljnijima.

Pod katalizatorima za zaštitu okoliša podrazumijevaju se katalizatori koji se rabe za pročišćavanje otpadnih ili ispušnih tokova iz energetske i industrijske postrojenja, a prema nekim tumačenjima katalizatori se mogu podijeliti na automobilske i industrijske katalizatore. Općenito se pojam kataliza u zaštiti okoliša (engl. *environmental catalysis*) odnosi na sve kemijske procese u kojima se rabe katalizatori, a koji omogućavaju:

- smanjenje emisija onečišćujućih tvari u atmosferu, posebice iz ispušnih i dimnih plinova (kao što su CO, NO_x, hlapivi organski spojevi i sl.) iz pokretnih i nepokretnih izvora emisija,
- konverziju krutog i tekućeg otpada u ekološki prihvatljive produkte,
- proizvodnju alternativnih, manje štetnih produkata koji mogu zamijeniti ekološki opasne spojeve kao što su primjerice klorofluorouglicidi (CFCs),
- zamjenu ekološki neprihvatljivih katalizatora u postojećim procesima (npr. zamjena sulfatne i fluoridne kiseline koje se rabe u procesima alkilacije sa čvrstim superkiselinama),
- nove kemijske procese za proizvodnju željenih produkata uz minimalno nastajanje sporednih produkata i dr.

Katalizom u zaštiti okoliša štiti se ozonski omotač, sprječava se ili ublažuje nastajanje učinka staklenika, rješavaju se problemi u okolišu vezani uz transport i proizvodnju energije, omogućava se pretvorba obnovljivih sirovina (primjerice biomase) u korisne kemikalije, uklanjaju se za okoliš štetne emisije iz kemijskih, petrokemijskih i drugih industrija i omogućava se razvoj održivih i ekološki prihvatljivih tehnologija. S ciljem rješavanja problema vezanih uz zaštitu okoliša brojni istraživači i znanstvenici nastoje istražiti nove i poboljšati postojeće katalitičke postupke, a posebice postupke katalitičke oksidacije, koji sve više postaju ključne tehnologije za smanjenje emisija štetnih tvari u okoliš (NO_x , hlapivih organskih spojeva, CO, krutih čestica koje nastaju sagorijevanjem dizel goriva i sl.), a ujedno predstavljaju temelj za razvoj naprednih procesa kojima se štedi energija i pronalaze alternativne sirovine s neznatnim utjecajem na okoliš. Katalitička oksidacija smatra se izuzetno prikladnom i jako učinkovitom metodom koja se primjenjuje u zaštiti zraka, a posebice za smanjenje emisija CO i hlapivih organskih spojeva. Prednost ove metode, u odnosu na ostale poznate metode koje se primjenjuju za istu svrhu, sastoji se u tome što se može primijeniti pri relativno niskim temperaturama, pri čemu se štedi energija.

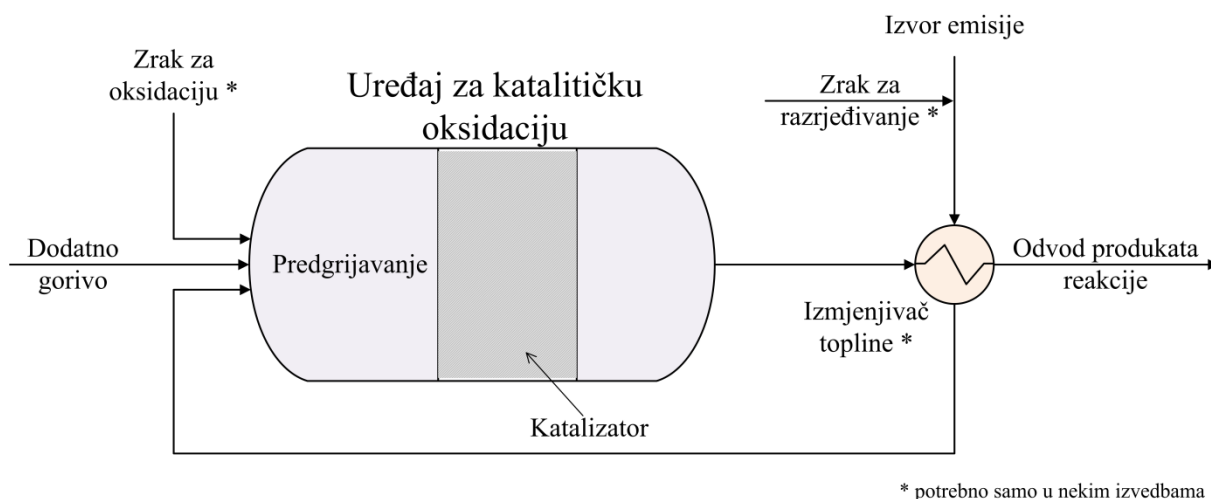
3.4. Katalitička oksidacija hlapivih organskih spojeva

Procesi katalitičke oksidacije imaju izuzetno važnu ulogu pri rješavanju problema u zaštiti okoliša, a najčešće se govori o procesima kao što su: katalitička oksidacija hlapljivih organskih spojeva, redukcija NO_x , niskotemperaturna oksidacija CO, mokra oksidacija fenola, oksidacija krutih čestica, hidroobrada štetnih plinova, itd. Oksidacija ugljikovog monoksida (CO) pri niskim temperaturama ima cijeli niz važnih primjena poput smanjenja emisije CO iz automobila pri hladnom startu i praznom hodu motora do selektivne detekcije CO u plinskim sensorima.

Katalitička oksidacija smatra se najperspektivnijom metodom za razgradnju hlapivih organskih spojeva [7], a obično se primjenjuje kad su koncentracije hlapivih organskih spojeva relativno niske, tj. od nekoliko stotina do nekoliko tisućina ppm. U slučaju da otpadni plinovi sadrže visoke koncentracije hlapivih organskih spojeva, kao prethodni stupanj za katalitičku oksidaciju može se koristiti toplinska oksidacija. Velika prednost katalitičke oksidacije je i u mogućnosti njezine primjene za smanjenje emisija hlapivih organskih spojeva iz pokretnih izvora. Poznato je da uslijed nepotpunog izgaranja goriva u motorima automobila dolazi do ispuštanja štetnih spojeva u atmosferu, poput ugljikovodika, CO i NO_x . Razvojem katalitičkog pretvornika, smanjuju se emisije hlapivih organskih spojeva, CO i NO_x

kemijskom pretvorbom tih spojeva do CO_2 , H_2O i N_2 , te su danas svi noviji automobili opremljeni sa spomenutim pretvornicima. Kao i toplinska, katalitička oksidacija također ima određena ograničenja. Iako su najveće prednosti katalitičke oksidacije vezane uz rad pri nižim temperaturama, što podrazumijeva manji utrošak energije i manje dimenzije uređaja za provedbu procesa oksidacije, potrebno je naglasiti i nedostatak navedenog procesa katalitičke oksidacije koji se očituje u velikoj osjetljivosti katalizatora na radne uvjete kao što su ulazna koncentracija, protoci plinskih smjesa (prostorno vrijeme, tj. vrijeme zadržavanja) i deaktivacija katalizatora što može utjecati na ekonomičnost ovih procesa u industrijskim uvjetima [40]. Međutim, ekonomski čimbenici koji katalitičku oksidaciju čine atraktivnom metodom dominantni su u odnosu na negativne čimbenike, poput cijene, stabilnosti i životnog vijeka katalizatora.

Pojednostavljeni prikaz uređaja za katalitičko oksidiranje prikazan je na slici 3.7. Struja onečišćenog plina uvodi se u komoru za oksidaciju/izgaranje, gdje se zagrijava na radnu temperaturu, a zatim prolazi kroz katalitički sloj. Bolje iskorištenje energije i smanjenje operativnih troškova postiže se primjenom izlazne struje plina iz uređaja za oksidaciju u izmjenjivaču topline u kojem se struja onečišćenog plina predgrijava prije ulaska u sam uređaj za oksidaciju. Kisik i smjesa plinova za izgaranje (npr. VOC/HAP) prenose se do površine katalizatora difuzijom iz plinske struje i adsorbiraju se na aktivna mjesta na površini katalizatora na kojima se provodi oksidacija. Produkti oksidacije se potom desorbiraju sa aktivnih mjesta i difundiraju natrag u struju plina. Nakon određenog vremena rada može doći do taloženja krutih čestica nastalih izgaranjem na površini katalizatora što dovodi do blokiranja aktivnih centara i deaktivacije katalizatora [40].



Slika 3.7 Shema sustava za katalitičku oksidaciju

Prilikom primjene katalitičke oksidacije za smanjenje emisija hlapivih organskih spojeva potrebno je voditi računa o sljedećim čimbenicima:

- donjoj granici eksplozivnosti - iz sigurnosnih razloga struja plina (ulaz) koja se uvodi sa zrakom za oksidaciju mora imati koncentraciju nižu od 25 % koncentracije donje granice eksplozivnosti (LEL),
- protoku – uobičajen kapacitet sustava s obzirom na protoke kreće se u rasponu od 2,8 do 283 m³ min⁻¹,
- koncentraciji hlapivih organskih spojeva - u zaštiti okoliša katalitička oksidacija se može primijeniti za smanjenje koncentracija hlapivih organskih spojeva od nekoliko stotina do nekoliko tisuća ppm-a, iako je najprimjenjivija kod relativno niskih koncentracija (~ 10 ppm_v),
- sastavu hlapivih organskih spojeva,
- radnoj temperaturi,
- prisutnosti katalitičkih inhibitora ili otrova,
- sastavu i svojstvima katalizatora.

Katalitička oksidacija primjenjuje se i za kontrolu mirisa, obradu plinova koji sadrže jako hlapljiva i skupa otapala, za obradu vrlo niskih koncentracija hlapivih organskih spojeva prisutnih u zatvorenom prostoru, a velika prednost katalitičke oksidacije očituje se u tome što se može primijeniti i za smanjenje emisija iz pokretnih izvora [19].

3.4.1. Katalizatori za katalitičku oksidaciju hlapivih organskih spojeva

Do danas poznati katalizatori mogu se klasificirati prema različitim kriterijima, tj. prema strukturi, kemijskom sastavu, području primjene, kao i prema agregatnom stanju. Katalizator je potreban za uspješno provođenje više od 90 % industrijskih sinteza (primjerice za sinteze brojnih organskih intermedijera za proizvodnju plastičnih masa, sintetskih vlakana, farmaceutskih preparata, bojila, sredstava za zaštitu usjeva, itd.) i za gotovo sve biološke reakcije (biokatalizator). Prema primjeni, katalizatori se najčešće mogu podijeliti na katalizatore za zaštitu okoliša, katalizatore za kemijsku industriju i katalizatore za petrokemijsku industriju (za preradu nafte). Prema podacima iz 1997. godine na svjetskom tržištu katalizatora od ukupne količine primjenjivanih krutih katalizatora 40 % se koristilo kao katalizatori za zaštitu okoliša, 27 % kao katalizatori u kemijskoj industriji, dok se 33 % katalizatora koristilo u preradi nafte [41]. Prema podacima iz 2017. godine od ukupne količine katalizatora koji se koriste u rafinerijama za preradu nafte 33 % katalizatora se koristi za samu preradu nafte, 25 % za zaštitu okoliša te 42 % za ostale kemijske procese. Proračuni za period od 2018. – 2026. godine predviđaju povećanje korištenja katalizatora za zaštitu okoliša i kemijske procese te blagi pad za katalizatore koji se koriste u procesima prerade nafte [42].

Ograničenja vezana uz primjenu katalitičke oksidacije kao procesa za uklanjanje hlapivih organskih spojeva ovise o značajkama katalitičkog sustava, a posebice o životnom vijeku i cijeni katalizatora [19]. Za veću primjenu katalitičke oksidacije, zahtijeva se toplinska, mehanička i kemijska stabilnost katalizatora. Poznato je da tijekom procesa može doći do gubitka aktivnosti katalizatora, odnosno do njegove deaktivacije. Tri najznačajnija uzročnika deaktivacije katalizatora su trovanje katalizatora, toplinska deaktivacija i sinteriranje.

Ako aktivno mjesto katalizatora reagira s drugom kemikalijom, može doći do poboljšanja (dopiranje) ili smanjenja izvorne katalitičke aktivnosti (trovanje katalizatora). Npr. u ispušnim plinovima mogu biti prisutni određeni kemijski spojevi poput halogenida, silikona, fosfora, sumpora, žive, olova i kadmija, koji se smatraju katalitičkim otrovima i koji mogu reagirati s katalizatorom ili s nosačem katalizatora te pritom izazvati kolaps njegove kristalne strukture ili se vezati na aktivne centre katalizatora smanjujući njegovu aktivnost [43]. Ukoliko dolazi do fizičkog blokiranja aktivnih mjesta i/ili pora katalizatora uslijed prisutnosti nečistoća - dolazi do tzv. prljanja katalizatora. Najčešća nečistoća koja uzrokuje prljanje je koks koji nastaje neželjenim reakcijama organskih spojeva na površini katalizatora,

TEORIJSKI DIO

a struktura mu može varirati od grafita do kondenziranih polimera. Takav tip deaktivacije je često je prisutan kod zeolitnih katalizatora. Katalizatori mogu djelovati na vrlo visokim temperaturama. S vremenom može doći i do toplinske deaktivacije koja je ireverzibilna. Visoke temperature mogu izazvati reakciju u krutom stanju između aktivne komponente katalizatora i nosača, pri čemu nastaje spoj niže ili zanemarive katalitičke aktivnosti. Također, pri visokom temperaturama može doći do rasta kristala ili komponente katalizatora mogu rekristalizirati, što dovodi do smanjenja aktivne površine katalizatora. Taj oblik toplinske deaktivacije se naziva sinteriranje i uključuje preraspodjelu materijala u čvrstom stanju kako bi se smanjila energija površine. U trećem obliku toplinske deaktivacije dolazi do isparavanja katalizatora.

Iz prethodno navedenog slijedi da je izuzetno važno razviti katalizatore aktivne pri niskim temperaturama, a jedan od ciljeva znanstvenika koji se bave smanjenjem emisija iz pokretnih izvora je i minimiziranje perioda tzv. „hladnog starta“, pri kojem nisu postignute potrebne radne temperature pa su stoga i emisije onečišćivala najveće.

Prije razmatranja mogućih izvedbi katalizatora za oksidaciju, potrebno je sagledati još neke aspekte važne za uspješnu primjenu katalitičke oksidacije. Prije svega, važno je znati da hlapljivi organski spojevi pokazuju različitu reaktivnost. Ranijim istraživanjima utvrđen je sljedeći poredak s obzirom na reaktivnost pojedinih skupina ugljikovodika: alkoholi > aldehidi > aromati > ketoni > alkeni > alkani [44]. Stoga su za testiranje aktivnosti određene skupine katalizatora dobar izbor alkani, a njihova velika reaktivnost objašnjava činjenicu da je većina istraživanja procesa katalitičke oksidacije provedena upravo na molekulama metana. Nadalje, u realnim sustavima struja plina koju je potrebno obraditi najčešće sadrži smjesu organskih spojeva što otežava izbor katalizatora. Mnoga istraživanja pokazala su da nije lako predvidjeti ponašanje smjese na temelju procesa oksidacije jedne komponente, jer na izvedbu katalizatora utječu brojni čimbenici. Neki autori navode da tijekom katalitičke oksidacije smjese hlapivih organskih spojeva može doći do inhibiranja procesa, dok drugi smatraju da se određene molekule hlapivih organskih spojeva mogu aktivirati ako se nalaze u smjesi s drugim molekulama te pritom može doći do promjene u selektivnosti [45]. Prema tome, vrlo je važno poznavati sve čimbenike koji određuju reaktivnost hlapljivih organskih spojeva tijekom procesa katalitičke oksidacije.

Katalizatori u zaštiti okoliša najčešće dolaze u obliku krutina, koje najčešće sadrže različite aktivne komponente nanosene na porozni nosač, a ključni uvjeti za uspješnu primjenu katalizatora za katalitičku oksidaciju su velika aktivnost (zbog niske koncentracije hlapivih organskih spojeva i velikih protoka), velika selektivnost (CO_2 i H_2O kao konačni

produkti oksidacije), stabilnost pri uobičajenim uvjetima rada, zadovoljavajuća toplinska stabilnost te omogućavanje provedbe katalitičke oksidacije pri što nižim temperaturama. Najčešći nosači aktivne faze u katalitičkoj oksidaciji hlapivih organskih spojeva su γ - Al_2O_3 (alumina), ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , CuO , Fe_2O_3 , La_2O_3 , MgO , zeoliti, aktivni ugljen, a u novije vrijeme različite keramičke i metane monolitne strukture [46].

Aktivne komponente katalizatora koji se primjenjuju za katalitičku oksidaciju hlapivih organskih spojeva mogu se općenito podijeliti na plemenite metale, okside prijelaznih metala i njihove mješavine [46]. Plemeniti metali (Pt, Pd i dr.) često se primjenjuju kao katalizatori za katalitičku oksidaciju hlapljivih organskih spojeva, međutim u novije vrijeme pozornost znanstvenika usmjerena je na pronalaženje jeftinijih i dostupnijih katalizatora, primjerice oksida prijelaznih metala [47, 48]. Istraživanja su pokazala da manganovi oksidi (MnO_x) pokazuju veliku aktivnost pri katalitičkoj oksidaciji hlapljivih organskih spojeva, a njihova katalitička svojstva pripisuju se sposobnosti mangana da dolazi u različitim oksidacijskim stanjima. Također je ustanovljeno da miješani metalni oksidi pokazuju bolju aktivnosti od pojedinačnih oksida [48, 49].

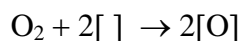
3.4.1.1. Plemeniti metali

Unatoč visokoj cijeni, plemeniti metali prepoznati su po visokoj specifičnoj aktivnosti, velikoj otpornosti prema deaktivaciji i mogućnosti regeneracije. Platina (Pt), paladij (Pd), zlato (Au) i srebro (Ag) najviše su ispitivani plemeniti metali, a koriste se ili samostalno ili, mnogo češće, u kombinaciji s oksidima prijelaznih metala ili zeolitima kao nosačima aktivne komponente koji omogućavaju veliku disperziju plemenitih metala i bolju adsorpciju reaktanata na katalitički aktivnim centrima. Najčešće primjenjivani nosači su Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , CeO_2 i Co_3O_4 i njihove smjese. Prethodno spomenuti plemeniti metali često se legiraju s drugim metalima poput rutenija (Ru), rodija (Rh) i osmija (Os) i najčešće se primjenjuju u praksi što se objašnjava ekonomskim razlozima. Katalizatori na odgovarajućem nosaču najveća su skupina heterogenih katalizatora, a za to postoji više razloga od kojih je glavni ekonomičnost, tj. cijena katalizatora. Aktivne komponente često su jako skupi metali, koji iako dispergirani na odgovarajućem nosaču čine tek manji udio u ukupnoj masi katalizatora, što rezultira i manjom cijenom katalizatora.

Navedeni katalizatori nalaze široku primjenu u oksidaciji plinova koji sadrže ugljikovodike i oksigenirane komponente, a ustanovljeno je da je Pt najaktivniji metal za oksidaciju ugljikovodika. Međutim, u slučaju oksidacije kloriranih ugljikovodika plemeniti

TEORIJSKI DIO

metali nisu dobar izbor, zbog njihove cijene i osjetljivosti na trovanje s Cl_2 i HCl [43, 50, 51]. Uspoređujući Pt i Pd, utvrđeno je da je Pd osjetljiviji na prisutnost sumpora i olova u onečišćenoj plinskoj struji. Nakon uklanjanja sumpora iz plinske struje, Pt se jako brzo reaktivira. Također, nađeno je da je utjecaj sumpora na Pt i Pd pri visokim temperaturama tijekom oksidaciji ugljikovodika neznatan. Uzimajući u obzir toplinsku postojanost, Pd je otporniji na sinteriranje u oksidirajućoj atmosferi u odnosu na Pt [48]. Donedavno se zlato, zbog kemijske inertnosti i problema vezanih uz otežano postizanje visokog stupnja disperzije na nosaču, smatralo najmanje prihvatljivim katalitički aktivnim metalom. Međutim, prije 20-ak godina istraživači su otkrili visoku aktivnost nanočestica zlata nanesenih na metalne okside poput Fe_2O_3 , Co_3O_4 i Mn_2O_3 prilikom oksidacije hlapivih organskih spojeva. Zlato također može povećati mobilnost kisika na nosaču, a time i ukupnu aktivnost katalizatora za oksidaciju hlapivih organskih spojeva [52]. Opći mehanizam oksidacije primjenom plemenitih metala uključuje disocijativnu adsorpciju kisika na susjedne katalitički aktivne centre:



gdje je $[]$ predstavlja aktivno mjesto na površini katalizatora. Sljedeći korak je ili izravna reakcija s plinovitim organskim reaktantom (Eley-Ridealov mehanizam) ili se reaktant prije reakcije adsorbira na površinu katalizatora (Langmuir-Hinshelwoodov mehanizam) [53].

Iako plemenite metale kao aktivne komponente karakterizira dobra stabilnost i visoka aktivnost pri relativno niskim temperaturama problemi vezani uz njihovu visoku cijenu, osjetljivost na trovanje klorom i nastajanje toksičnih polikloriranih spojeva pri oksidaciji kloriranih hlapivih organskih spojeva motiviraju znanstvenike na izučavanje i pronalazak zamjenskih katalizatora.

3.4.1.2. Metalni oksidi

Kao što je već spomenuto, visoke cijene plemenitih metala, njihova ograničena dostupnost i osjetljivost na visoke temperature motiviraju istraživanja usmjerena na pronalaženje zamjenskih katalizatora. Kao zamjena skupim i slabije dostupnim plemenitim metalima upotrebljavaju se prijelazni metali i njihovi oksidi. Oksidi prijelaznih metala su jeftiniji i otporniji na trovanje, a obično posjeduju veliki udio metala te istovremeno mogu imati veliku aktivnu površinu. Najaktivniji pojedinačni metalni katalizatori na bazi oksida prijelaznih metala za potpunu oksidaciju su oksidi bakra (Cu), mangana (Mn), željeza (Fe), nikla (Ni), kroma (Cr), kobalta (Co), titana (Ti), cerija (Ce) i vanadija (V) [46]. Međutim, za

vanadij je poznato da prevodi sumpor u sumporov oksid, što može predstavljati problem ukoliko se koristi Al_2O_3 kao nosač, jer mogu nastati odgovarajući sulfati, dok je krom toksičan i treba ga izbjegavati.

Katalizatori koji sadrže cerij vrlo su aktivni za oksidaciju hlapivih organskih spojeva zbog njihove jedinstvene značajke, tj. njihovog kapaciteta za pohranu kisika. Modificiranjem CeO_2 s drugim metalnim oksidima, npr. djelomičnom supstitucijom Ce^{4+} s Zr^{4+} u strukturi rešetke, mogu se dodatno poboljšati njegove značajke (kapacitet pohrane kisika, redoks svojstva, toplinski otpor i katalitička aktivnost pri niskim temperaturama) [52]. Iako je CeO_2 atraktivan katalizator, primarni problem vezan uz njegovu katalitičku primjenu je neprihvatljiva toplinska stabilnost čistog CeO_2 . Kako bi se poboljšala toplinska stabilnost i kapacitet pohrane kisika, CeO_2 je moguće dopirati. Dodatkom prijelaznih metala poput Cu, Co, Ni, itd. u kristalnu rešetku CeO_2 dokazano je povećanje kapaciteta pohrane kisika te su postignuta bolja katalitička svojstva od čistog CeO_2 [54].

Perovskiti su također jako učinkoviti katalizatori za katalitičku oksidaciju hlapivih organskih spojeva [55, 56]. Kod perovskita predstavljenih općom formulom ABO_3 (pri čemu A predstavlja lantanide i/ili zemnoalkalijske metalne ione, a B prijelazne metalne ione), djelomična supstitucija kationa B s B' sličnog oksidacijskog stanja i ionskog omjera (nastajanje perovskita koji se opisuje kao $\text{AB}_y\text{B}'_{1-y}\text{O}_3$) može poboljšati stabilnost ili redoks učinkovitost katalizatora [57].

Od kobaltovih oksida Co_3O_4 je poznat kao najaktivniji i cijenom najpovoljniji katalizator koji se koristi u brojnim katalitičkim reakcijama. Velika aktivnost pripisuje se postojanju mobilnog kisika unutar spinelne strukture, međutim ta aktivnost jako ovisi o metodi pripreme, toplinskoj obradi, oksidacijskom stanju i specifičnoj površini [46].

Titan (II) oksid (TiO_2) je relativno jeftin, dostupan i stabilan katalizator za katalitičku oksidaciju hlapivih organskih spojeva, a uglavnom se koristi kao katalizator pri fotokatalitičkim reakcijama [46].

Bakrovi oksidi također su aktivni katalizatori za potpunu oksidaciju CO, metana, metanola, etanola, itd., a posebno se ističe CuO. Postoji više čimbenika koji utječu na aktivnost bakrovih oksida, a među njima su metoda pripreme i oksidacijsko stanje dobivenih oksida. Svojstva ovih katalizatora mogu se dodatno poboljšati nanošenjem na odgovarajuće nosače te kombinacijom s oksidima drugih prijelaznih metala [46]. U reakciji potpune oksidacije toluena od različitih katalizatora nanesenih na Al_2O_3 najveću aktivnost pokazuje Cu, a zatim Co, Fe i Ni [58].

Kao izuzetno aktivni katalizatori pokazali su se jednostavni oksidi mangana (MnO_x), pri čemu je utvrđen sljedeći red aktivnosti: $MnO_2 < Mn_2O_3 < Mn_3O_4$ [59]. Manganovi oksidi mogu biti jednostavni, složeni ili kombinirani. Neka istraživanja pokazala su da aktivnost oksida prijelaznih metala i njihovih binarnih smjesa pri potpunoj oksidaciji hlapivih organskih spojeva ovisi o prirodi i morfologiji nosača te o vrsti hlapivog organskog spoja čija se oksidacija istražuje [60, 61]. Ta ovisnost može se objasniti različitim aktivnim mjestima uključenima u oksidaciju molekula hlapivih organskih spojeva, te činjenicom da reakcija značajno ovisi o elektronskim i geometrijskim učincima različitih komponenti katalizatora.

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

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

Prisutnost nekog od navedenih oblika kisika funkcija je tipa katalizatora (p-oxid ili n-oxid) i temperature oksidacije. Na primjer, p-tip poluvodiča lako adsorbira kisik u obliku O^- , koji je aktivan pri oksidaciji, dok je aktivnost n-tipa poluvodiča obično vezana uz kisik ugrađen u odgovarajuću kristalnu rešetku (Mars Van Krevelenov mehanizam). P-tip oksida je općenito aktivniji, posebno za potrebe potpune (ili duboke) oksidacije jer je adsorbirani kisik reaktivniji od iona oksida ugrađenih u rešetku. Stoga je razvoj prijelaznih metalnih oksida kao katalizatora za oksidaciju uglavnom usmjeren na p-tip oksida [7].

S obzirom na već spomenuti velik udio metalnih oksida u katalizatoru, broj aktivnih mjesta je za jedan red veličine veći nego kod plemenitih metalnih katalizatora. Stoga su prijelazni metalni oksidi otporniji na djelovanje katalitičkih otrova nego plemeniti metali, što je i utvrđeno u prisutnosti SO_2 u plinskoj struji [62]. Otpornost na otrove, toplinska stabilnost i niža cijena metalnih oksida te visoka specifična aktivnost plemenitih metala dobre su značajke dviju skupina katalizatora za oksidaciju hlapivih organskih spojeva. Dobar primjer različitosti, ali i komplementarnosti plemenitih metala i metalnih oksida pokazuje i istraživanje oksidacije trikloretilena na Cr_2O_3 , V_2O_5 , Pt i Pd katalizatorima nanesenim na TiO_2-SiO_2 . U tom istraživanju katalizatori na bazi oksida kroma i vanadija pokazali su veću aktivnost od plemenitih metala, dok su plemeniti metali Pt i Pd pokazali veću stabilnost, ali za razliku od oksida i mogućnost primjene pri višim temperaturama [63]. Navedena otkrića potaknula su istraživače da provedu oksidaciju hlapivih organskih spojeva na kompozitnim katalizatorima. Utvrđeno je da plemeniti metali i prijelazni metalni oksidi pokazuju

sinergističko djelovanje. Primjeri sinergističkog djelovanja su: dopiranje Pt s oksidima Co ili Cr, čime se sprječava trovanje katalizatora sumporom, zatim porast aktivnosti Pd za oksidaciju CH_4 dodavanjem oksida nikla (NiO), itd.

Neke kombinacije oksida pokazale su veću aktivnost u odnosu na okside pojedinačnih metala te usporedivu aktivnost s aktivnošću plemenitih metala. Kompozitni katalizatori uključuju kombinacije kao što su Cu-Mn, Cu-Cr, Cu-V, Mn-Ni, Ag-Mn, Ag-Co, Cr-Co, Co-Zn i Cu-Al [64]. Značajno veća aktivnost kombiniranih metalnih oksida u odnosu na aktivnost pojedinačnih oksida ukazuje na sinergistički utjecaj dviju aktivnih faza. Primjer takvih istraživanja je oksidacija toluena provedena na miješanom katalizatoru 10CuO-60MnO (10 mas.% CuO, 60 mas.% MnO and 30 mas.% Al_2O_3) i oksidima pojedinačnih metala Cu i Mn, pri čemu je ustanovljeno da je aktivnost miješanog katalizatora 3 do 4 puta veća od aktivnosti pojedinačnih oksida (CuO i MnO) [65].

3.4.1.3. Mangan i manganovi oksidi

S porastom interesa za zaštitu okoliša i uklanjanje hlapivih organskih spojeva iz otpadnih plinova naponi znanstvenika posljednjih su godina bili posebno usmjereni na istraživanje oksida prijelaznih metala koji bi poslužili kao potencijalna zamjena za katalizatore koji u svom sastavu sadrže plemenite metale. Manganovi oksidi (MnO_x) pokazali su se kao najinteresantniji katalizatori za različite katalitičke reakcije te su najviše istraživani zbog visoke aktivnosti, stabilnosti, male toksičnosti i jedinstvenih kemijskih i fizikalnih svojstava, a smatraju se i ekološki prihvatljivim materijalima [66].

Manganovi oksidi dugo su poznati kao katalitički materijali, a još je 1820. godine Döbereiner prepoznao katalitičku aktivnost MnO_2 za razgradnju vodene otopine kalijevog perklorata. Mangan i manganovi oksidi primjenjuju se u brojnim katalitičkim reakcijama. Upotrebljavaju se pri razgradnji vodikovog peroksida, a manganovi oksidi u izvornom obliku ili na odgovarajućem nosaču koriste se i za oksidaciju CO, razgradnju ozona, oksidaciju metanola, etilena i amonijaka te za uklanjanje teških spojeva u samočistećim pećnicama, za redukciju NO sa NH_3 , za spaljivanje metana i hlapljivih organskih spojeva i sl. [67].

Manganovi oksidi (MnO_x) dolaze u različitim kristalnim fazama, od $\beta\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2$, $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ do Mn_5O_8 , a mogu se pojaviti u jednodimenzijском obliku (kao tzv. „tuneli“), dvodimenzijском obliku poroznih struktura („slojevi“), kao i u obliku trodimenzijских spinela [7]. Manganovi oksidi su spojevi s uobičajenom bertolidnom strukturom koja sadrži labilnu rešetku kisika. Njihova katalitička svojstva pripisuju se

TEORIJSKI DIO

sposobnosti mangana da dovodi do nastajanja oksida s promjenjivim stupnjevima oksidacije (MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 ili MnO) i njihovim kapacitetom za pohranu kisika u kristalnoj rešetki. Zbog labilnog oksidacijskog stanja Mn može poprimiti ulogu redukcijskog sredstva ($\text{Mn}^{2+} - e^- = \text{Mn}^{3+} - e^- = \text{Mn}^{4+}$) ili oksidacijskog sredstva ($\text{Mn}^{4+} + e^- = \text{Mn}^{3+} + e^- = \text{Mn}^{2+}$), a u oba slučaja djeluje kao aktivna komponenta redoks sustava [7, 68]. Različiti polimorfi MnO_2 i Mn_3O_4 aktivni su i stabilni katalizatori za izgaranje organskih spojeva pri temperaturama od 100-500 °C. Međutim, ispod 900 °C, Mn_3O_4 je metastabilna faza u atmosferi zraka, dok MnO_2 faza može biti stabilna samo pri vrlo visokim tlakovima kisika. Zbog toga oba spoja pokazuju tendenciju prijelaza u stabilniji oblik $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ u zraku pri temperaturama od 100 do 900 °C te pri atmosferskom tlaku [69]. Postoje različita istraživanja u kojima je proučavana katalitička oksidacija hlapivih organskih spojeva na različitim manganovim oksidima kao katalizatorima. Pri tome je utvrđen je sljedeći slijed porasta katalitičke aktivnosti: $\text{Mn}_3\text{O}_4 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2$, što je povezano sa mobilnošću kisika u katalizatoru [59]. Proučavan je i utjecaj morfologije metala na uklanjanje toluena, točnije proučavani su oblici nanometarskih dimenzija, štapići i cjevasti oblici MnO_2 te sferični oblici Mn_2O_3 pripremljeni hidrotermalnom metodom. Utvrđeno je da najbolju katalitičku aktivnost pokazuje MnO_2 cjevastog oblika. Isto tako, utvrđeno je da manganovi oksidi dobro definirane morfologije postaju obećavajući materijali za katalitičku oksidaciju hlapivih organskih spojeva osobito pri niskim temperaturama [7]. Razgradnja formaldehida (HCHO) na ugljikov dioksid (CO_2) i vodu (H_2O) pri sobnoj temperaturi proučavana je na nekoliko različitih metalnih oksida, od kojih su Ag_2O , PdO , TiO_2 , CeO_2 , MnO_2 i Mn_3O_4 pokazali relativno visoku učinkovitost za razgradnju i uklanjanje HCHO (preko 50 %), dok je MnO_2 pokazao najveću učinkovitost od ca. 91 % [7].

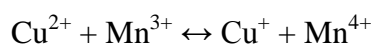
Manganovi oksidi često se nanose na različite nosače kako bi se poboljšala učinkovitost katalizatora. Vrsta nosača koji se koristi jako utječe na disperziju metala i kristalni oblik mangana na nosaču. Tijekom proučavanja oksidacije etanola na manganovim oksidima nanesenim na različite nosače (aluminijev oksid, titanov oksid i itrij stabiliziran s cirkonijem, YSC) opaženo je da prisutnost nosača poboljšava redukciju MnO_x faze. Redukciju određuje interakcija oksida i nosača, a YSC i aluminijev oksid smatraju se najprikladnijim nosačima [70]. Također je ustanovljeno da priroda i značajke manganove oksidne faze nanese na nosač jako ovise o vrsti nosača i masi mangana, ali i o manganovim prekursorima korištenima za pripremu katalizatora [71].

Osim gore navedenog, kombinacije mangana s drugim elementima također mogu utjecati na aktivnost manganovih oksida na nosaču. Tako je, na primjer, tijekom oksidacije formaldehida na $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Pd-Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ opaženo da prisutnost paladija dovodi do

poboljšavanja učinkovitosti katalizatora zbog povećanja reducibilnosti katalizatora [72]. Istraživanja su također pokazala da α - Mn_2O_3 i Mn_3O_4 pokazuju veliku aktivnost, veću od aktivnosti α - Fe_2O_3 za oksidaciju propana i propena, a također je nađeno da je spinelni tip spoja Mn_3O_4 aktivniji od Mn_2O_3 i smjese Mn_2O_3 - Fe_2O_3 [73].

Kao što je već rečeno njihova katalitička primjena rezultat je velike učinkovitosti u ciklusima redukcije/oksidacije, a njihova redoks svojstva pojačavaju se kad dolaze u kombinaciji s drugim elementima. Istraživanja su pokazala da su miješani oksidi 3d-prijelaznih metala aktivniji od pojedinačnih oksida, a posebice veliku aktivnost pokazali su u reakcijama potpune katalitičke oksidacije ugljikovodika [7]. Aktivnost manganovih oksida povezana je s mobilnošću kisika i površinom katalizatora, a dodatak drugih metala i metalnih oksida, poput željeza, kalija i magnezija povećava njihovu aktivnost. Istraživanja pokazuju da u čvrstim oblicima Fe_2O_3 - Mn_2O_3 dolazi do promjena u kubičnoj strukturi Mn_2O_3 , pri čemu se razmjerno veći Mn^{3+} zamjenjuje s manjim ionom Fe^{3+} , a defekti u strukturi omogućavaju vezanje kisika koji poboljšava katalitičku aktivnost metala pri izgaranju toluena [73]. Mješoviti oksidi nikla i mangana dolaze u dvije različite strukture, spinelnoj (NiMn_2O_4) i ilmenitnoj (NiMnO_3). Tijekom istraživanja oksidacije etil acetata, benzena i ugljičnog monoksida na miješanim oksidima nikla i mangana opaženo je da je ilmenitni oblik znatno aktivniji i otporniji na trovanje od spinelne strukture što je objašnjeno prisutnošću mangana s višim oksidacijskim brojem (Mn^{4+}) u ilmenitnoj strukturi [74]. Manganovi oksidi mogu dolaziti i u kombinaciji s cirkonijem i cerijem. MnO_x - CeO_2 katalizatori, pripremljeni metodom izgaranja u prisutnosti uree, jako su aktivni pri oksidaciji toluena i etanola [75]. Slično tome, Mn-Zr miješani oksidi učinkoviti su katalizatori za oksidaciju kloriranih hlapivih organskih spojeva [76]. Prilikom testiranja manganovih oksida za kriptomelan ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$) utvrđena je velika aktivnost pri oksidaciji hlapivih organskih spojeva, koja ovisi o prisutnosti Mn_2O_3 i Mn_3O_4 . Prisutnost Mn_3O_4 dovodi do poboljšanja katalitičke učinkovitosti zbog povećane reaktivnosti i pokretljivosti kisika unutar kristalne rešetke, dok Mn_2O_3 ima suprotan učinak. Rezultati pokazuju da postoji povezanost između redoks svojstava i katalitičke aktivnosti manganovih oksida [77].

Miješani oksidi mangana i bakra (Mn-Cu) predstavljaju najviše proučavane mješovite okside za oksidaciju hlapivih organskih spojeva. Nastajanje hopkalitne faze (CuMn_2O_4), koja je vrlo aktivna u amorfnom obliku, glavni je razlog tako velikog interesa. Velika aktivnost pripisuje se nazočnosti redoks sustava u sljedećem obliku:



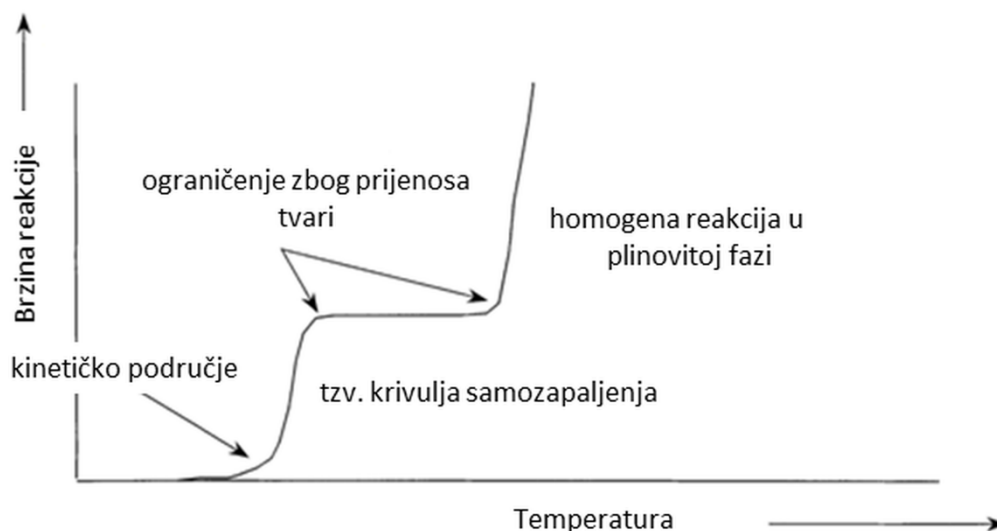
Glavni nedostatak ovog katalitičkog sustava je deaktivacija pri visokim temperaturama zbog kristalizacije spinelne faze. Neki od mogućih razloga za pojavu deaktivacije tijekom procesa kristalizacije su: prisutnost površinskih inhibitora [78], složenost mehanizma reakcije zbog prisutnosti manganovog oksida koji djeluje kao donator kisika i bakrenog oksida kao akceptora kisika [79] te rotacija u redoks parovima [78]. Tijekom proučavanja oksidacije etanola na Cu-Mn miješanim oksidima [80] opaženo je da sadržaj bakra značajno utječe na učinkovitost katalizatora. Male količine bakra sprečavaju nastanak viših kristalnih oblika manganovih oksida, poboljšavajući učinkovitost katalizatora (zbog većeg broja slobodnih mjesta za kisik). S povećanjem sadržaja bakra favorizirana je reakcija u čvrstom stanju između Cu i Mn, a pritom djelomična oksidacija etanola postaje sve važnija. Ugradnja mangana u nepotpunu spinelnu strukturu smanjuje konverziju s obzirom na CO₂.

3.5. Mehanizam i kinetika katalitičke oksidacije toluena

Mehanizam katalitičke oksidacije toluena

Za razgradnju molekula hlapivih organskih spojeva i njihovu oksidaciju do CO₂ i H₂O potrebna je određena količina energije, odnosno potrebno je savladati energiju aktivacije te reakcije [19].

Heterogena katalitička oksidacija uključuje primjenu krutog katalizatora. Uloga katalizatora je snižavanje energije aktivacije odnosno snižavanje energetske barijere na reakcijskom putu od polaznih reaktanata do željenih produkata. Tijekom reakcije oksidacije, energija produkata uvijek je niža od energije reaktanata. Reakcija je stoga popraćena značajnim oslobađanjem toplinske energije. To također znači da je energija aktivacije za povratnu reakciju puno viša, što objašnjava visoke ravnotežne konverzije prilikom tih reakcija. Na aktivnost katalizatora, u odsutnosti difuzijskih ograničenja ukupne brzine reakcije, utječe samo kinetika reakcije [81]. Brzina reakcije oksidacije u pravilu ovisi o temperaturi, kao što je prikazano na slici 3.8.



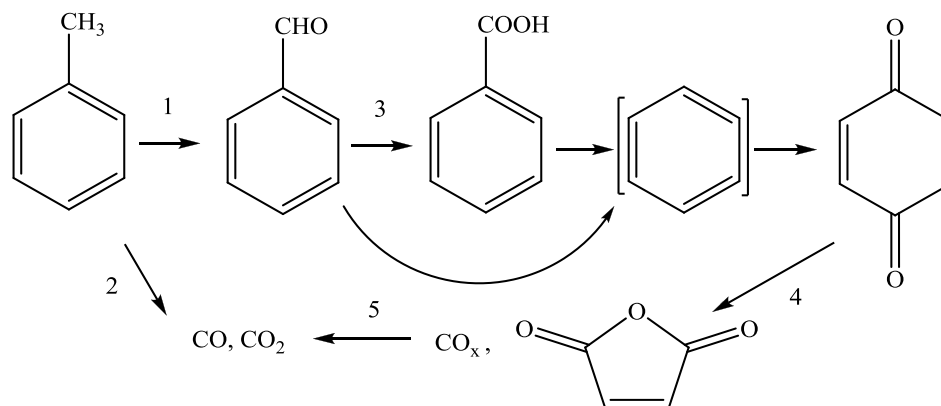
Slika 3.8 Ukupna brzina katalitičke oksidacije kao funkcija temperature [82]

Na niskim temperaturama ukupna brzina reakcije određena je brzinom katalitičke reakcije koja se odigrava na površini katalizatora (kinetičko područje). Pri višim temperaturama dolazi do usporavanja brzine prijenosa tvari do katalitički aktivne površine u odnosu na samu brzinu površinske katalitičke reakcije. Rezultat toga je da je ukupna brzina reakcije određena brzinom prijenosa tvari do katalitički aktivne površine, koja se sporije ubrzava s porastom temperature od same katalitičke reakcije. Pri još višim temperaturama odigrava se homogena reakcija oksidacije u plinskoj fazi, za koju nije neophodan prijenos tvari do površine katalizatora te zbog toga brzina reakcije ponovno vrlo brzo raste [82].

Brojna istraživanja katalitičke oksidacije provode se na toluenu kao modelnoj komponenti, s obzirom da je toluen predstavnik aromatskih spojeva s odgovarajućim supstituentom za koji je karakteristična vrlo jednostavna struktura, jer posjeduje jednu metilnu skupinu na aromatskom prstenu. Oksidacija toluena je složeni reakcijski proces u kojem dolaze do izražaja kemija, kinetika, termodinamika, procesi prijenosa i hidrodinamika.

Općenito, glavne reakcije do kojih može doći pri oksidaciji toluena su nastajanje odgovarajućeg aldehida (tj. benzaldehida), potpuna oksidacija (nastajanje CO i CO₂) te dealkilacija [83]. Dealkilacija je obično beznačajna pri oksidaciji toluena. Oksidacija toluena može biti potpuna, pri čemu uglavnom nastaju CO (u manjem iznosu) i CO₂ te nepotpuna ili djelomična, pri čemu nastaje većinom benzaldehid uz druge produkte (benzojeva kiselina, maleinski anhidrid) [84]. Kada oksidacijom dolazi do nastajanja točno određenog željenog produkta reakcije u mogućem reakcijskom nizu, tada se radi o selektivnoj katalitičkoj

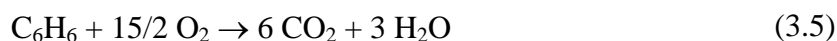
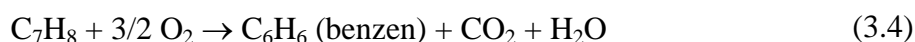
oksidaciji. Takva reakcija provedena je u reaktoru s nepokretnim slojem V_2O_5 - $Ag_2O/\eta-Al_2O_3$ katalizatora [85]. U navedenom sustavu kao produkt dobiven je benzaldehid, kao i produkti duboke oksidacije (CO_x), iako u manjim koncentracijama.



Slika 3.9 Pojednostavljeni prikaz mehanizma oksidacije toluena [83]

Prema shematskom prikazu prikazanom na slici 3.9, vidljivo je da uslijed djelomične oksidacije najprije dolazi do oksidacije toluena u benzaldehid (reakcija 1), koji se zatim oksidira u benzojevu kiselinu (reakcija 3). Zatim, dekarboksilacijom kiseline nastaje benzen (postoji i mogućnost da benzen nastane iz benzaldehida bez nastajanja benzojeve kiseline), čijom se oksidacijom stvara benzokinon koji zatim dovodi do nastajanja maleinskog anhidrida te CO i CO_2 (reakcije 4 i 5). Pritom su benzen i benzokinon intermedijeri, a ne konačni produkti reakcije.

Istraživanja su pokazala da su na površini katalizatora prisutne različite vrste specija kisika. Osim strukturne nukleofilne specije (O^{2-}), detektirane su i elektrofilne anionske radikalske specije (O_2^- , O^-) visoke reaktivnosti. Utvrđeno je da je nukleofilna specija (O^{2-}) uglavnom odgovorna za djelomičnu oksidaciju, dok elektrofilne specije (O_2^- , O^-) sudjeluju u potpunoj oksidaciji, koja dovodi do nastajanja CO_x [86]. Glavne reakcije do kojih dolazi tijekom selektivne katalitičke oksidacije toluena u plinskoj fazi navedene su izrazima 3.1-3.5:



Reakcije prikazane izrazima 3.4 i 3.5 su slobodne radikalske reakcije uzrokovane razgradnjom i oksidacijom u plinskoj fazi. Izrazom 3.3 prikazana je katalitička oksidacija, dok se reakcije (3.1) i (3.2) odnose na djelomičnu katalitičku oksidaciju. Redoks mehanizam, kojim se opisuje selektivna katalitička oksidacija prema Mars-Van Krevelenovom modelu, sastoji se od 2 stupnja. U prvom stupnju ugljikovodik se adsorbira na površinu katalizatora, a zatim reagira s atomom kisika na površini katalizatora, pri čemu nastaje produkt reakcije, a istovremeno se katalizator reducira. U drugom stupnju katalizator se vraća u početno oksidacijsko stanje uz prevođenje molekuskog kisika O_2 u elektrofilne anionske kisikove radikale O^- i O^{2-} (izraz 3.6):



Selektivna katalitička oksidacija toluena proučavana je i primjenom pojedinačnih V_2O_5 i MoO_3 oksida, ali i njihovih kombinacija, $V_2O_5 \cdot MoO_3$ [83]. Nađeno je po prvi put da se selektivnost katalitičke oksidacije za prevođenje toluena u benzaldehid i benzojevu kiselinu smanjuje, dok selektivnost za pretvorbu toluena u maleinski anhidrid i produkte duboke oksidacije (CO_x) raste s porastom sposobnosti generiranja molekuskog kisika katalizatora koji sadrži vanadij. Ustanovljeno je da najveću selektivnost za nastajanje benzaldehida pokazuje MoO_3 . Isto tako, zaključeno je da s porastom temperature reakcije uz sva tri katalizatora raste udio produkata potpune oksidacije. Prema tome, stupanj oksidacije ovisi o željenoj selektivnosti, uvjetima reakcije (temperatura) i primijenjenom katalizatoru.

Kinetika katalitičke oksidacije toluena

Općenito, pod pojmom kinetički model misli se na matematičku jednadžbu koja opisuje zavisnost brzine reakcije o reakcijskim veličinama (koncentracija, temperatura) i parametrima. Ta zavisnost se teorijski rijetko kada može ustanoviti, ali poznavajući mehanizam reakcije može se pretpostaviti. Modeli koji se izvode na temelju pretpostavljenog mehanizma reakcije nazivaju se mehanističkim kinetičkim modelima. Ako se veza između brzine reakcije i reakcijskih veličina nalazi bez pretpostavki o nekom mogućem mehanizmu, govori se o empirijskom ili fenomenološkom kinetičkom modelu [87]. Empirijski modeli su, kao što je i uobičajeno, primjenjivi u nekim slučajevima, ali u ograničenom području procesnih uvjeta stoga nisu osobito zanimljivi s fundamentalnog gledišta.

Konačni oblik mehanističkog kinetičkog izraza ovisit će o tome sudjeluje li u reakciji samo jedan reaktant (monomolekularna reakcija) ili dva reaktanta (bimolekularna reakcija) [88]. Mehanistički modeli (Langmuir-Hinshelwoodov (LH), Eley-Ridealov (ER) i Mars-Van

Krevelenov (MVK) model) zasnivaju se na pretpostavci stacionarnog stanja na površini katalizatora koje ovisi o lokalnim uvjetima (temperatura, koncentracije u plinskoj fazi). Razlika je u tome što je u prvom slučaju stacionarno stanje rezultat adsorpcijsko-desorpcijske ravnoteže, dok je u zadnjem slučaju rezultat dviju ireverzibilnih reakcija.

Iz svega navedenog proizlazi da se za opisivanje kinetike oksidacije toluena mogu primijeniti tri osnovna tipa kinetičkih modela:

1. jednostavni empirijski modeli, npr.

$$r_A = k p_{CH}^m p_{O_2}^n [\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}] \quad (3.7)$$

gdje CH označava molekulu ugljikovodika, a m i n red reakcije s obzirom na CH odnosno kisik.

2. mehanistički Langmuir-Hinshelwoodov (LH) ili Eley-Ridealovi (ER) modeli [88], koji se zasnivaju na adsorpcijskoj ravnoteži između koncentracije reaktanta u plinskoj fazi i na površini katalizatora. U praksi su najčešće korišteni modeli.

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

$$r_A = k \theta_A \theta_B \quad (3.8)$$

gdje se θ_A i θ_B odnose na pokrivenost površine katalizatora reaktantima A i B. Kako je

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (3.9)$$

a

$$\theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (3.10)$$

izraz (3.8) može se napisati u sljedećem obliku:

$$r_A = \frac{k K_A p_A K_B p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \quad (3.11)$$

Kod Eley-Ridealovog mehanizma reaktant A je adsorbiran na katalitički aktivnom centru površine i reagira s reaktantom B koji dolazi iz plinske faze ili van der Waalsovog sloja dajući produkt reakcije C. Pod pretpostavkom da je najsporiji stupanj površinska reakcija između adsorbiranog reaktanta A i reaktanta B, koji dolazi iz plinske faze te da je reaktant A

adsorbiran na površini katalizatora bez disocijacije, a produkt C nije adsorbiran, brzinu reakcije možemo prikazati sljedećim kinetičkim izrazom [88]:

$$r_A = k\theta_A\theta_B \quad (3.12)$$

odnosno s

$$r_A = \frac{kK_A p_A p_B}{1 + K_A p_A} \quad (3.13)$$

3. redoks modeli (modeli izmjene kisika), koji se još nazivaju i Mars-Van Krevelenovi (MVK) modeli, prema istraživačima koji su ih prvi predložili 1954. godine, temelje se na pretpostavci da se ugljikovodik reducira na površini katalizatora koja se zatim reoksidira pomoću kisika iz plinske faze. Kod Mars-Van Krevelenovog mehanizma sama površina katalizatora je aktivni sudionik reakcije, jer jedan reaktant tvori kemijske veze s površinom katalizatora pri čemu nastaje tanki površinski sloj kao rezultat interakcije metal-reaktant. Nakon toga, drugi reaktant neposredno iz plinske faze reagira s atomima reaktanta kemijski vezanog za površinu. Desorpcijom produkta reakcije nastaje slobodno mjesto na površini katalizatora. To prazno mjesto se opet popunjava sa prvim reaktantom, tj. reaktantom koji dovodi do nastajanja kemijske veze s površinom katalizatora.

Prema Mars-Van Krevelenovom redoks modelu pretpostavlja se da je brzina oksidacije reaktanta proporcionalna udjelu aktivnih centara ($1 - \theta$) i parcijalnom tlaku ugljikovodika (P_{CH}), dok je brzina reoksidacije katalizatora proporcionalna udjelu (slobodnih) centara na katalizatoru u reduciranom stanju (θ) i parcijalnom tlaku kisika ($P_{O_2}^n$). Prema tome, slijedi izraz:

$$r_A = k p_{CH} (1 - \theta) = (k^* / \beta) p_{O_2}^n \theta \quad (3.14)$$

gdje je:

P_{CH} – parcijalni tlak ugljikovodika

k – konstanta brzine oksidacije ugljikovodika

k^* - konstanta brzine površinske reoksidacije

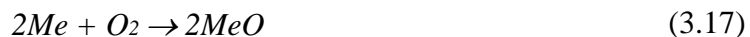
β - molovi O_2 potrošeni po molu reagirajućeg ugljikovodika

θ - udjel aktivnih centara u reducirajućem stanju.

Izraz 3.14 može se preurediti eliminacijom θ , pri čemu se dobiva:

$$r_A = \frac{1}{\frac{\beta}{k^* p_{O_2}^n} + \frac{1}{k p_{CH}}} \quad (3.15)$$

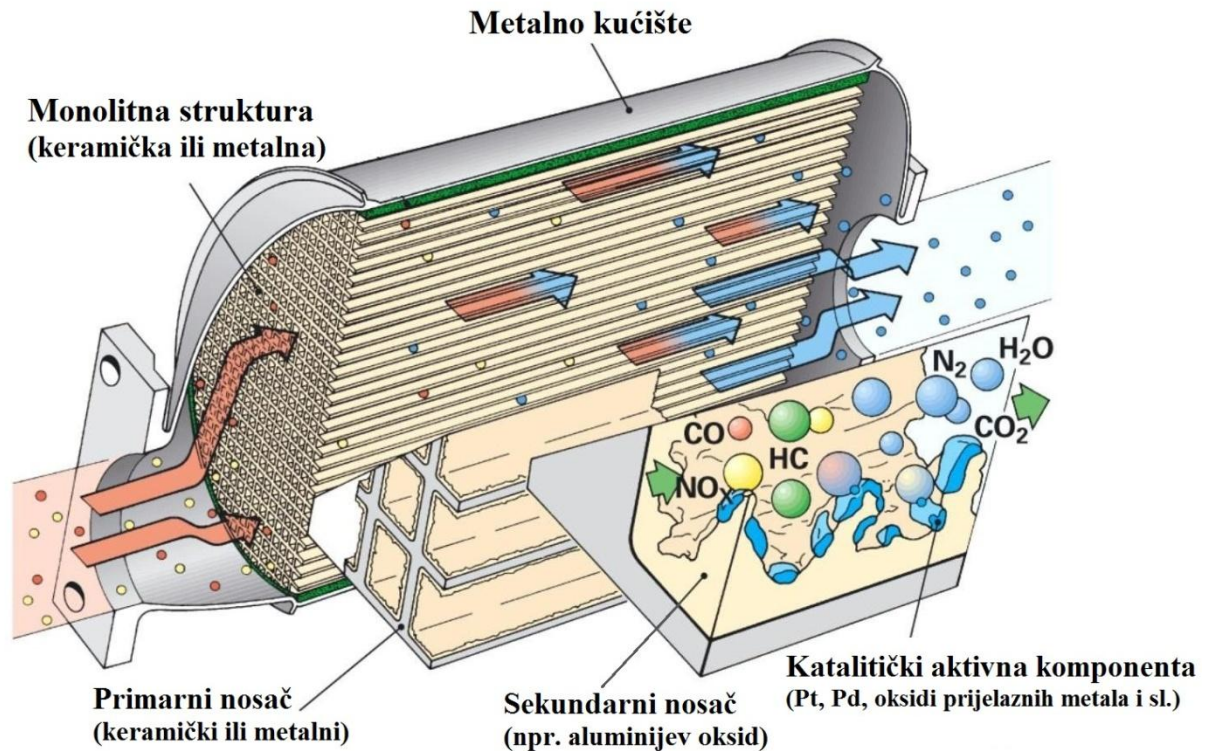
Prema tome, u prvom stupnju Mars-Van Krevelenovog mehanizma oksidirana površina metala (MeO) oksidira reaktant-molekulu ugljikovodika (R), dok se u drugom stupnju površina metala reoksidira, npr. s molekulom kisika iz plinske faze (izraz 3.16 i 3.17):



3.6. Monolitni reaktori/katalizatori

Kao što je već ranije navedeno u heterogenoj katalizi često se katalitički aktivne tvari nanose na različite nosače koji mogu biti inertni ili potpomažu reakciju poboljšavajući fizička ili čak i katalitička svojstva katalitički aktivne tvari. Monolitni reaktori su katalitički reaktori i sustavi koji se najčešće primjenjuju u zaštiti okoliša [11]. U takvim monolitnim sustavima izbor katalitički aktivne tvari (katalizatora) u velikoj mjeri utječe na postizanje nižih temperatura katalitičke oksidacije, dok monolitna struktura osigurava mehaničku otpornost i toplinsku vodljivost, veliku katalitičku površinu, vrlo mali pad tlaka pri velikim protocima prisutnima u industrijskim postrojenjima te vrlo dobru podlogu za nanošenje katalitičkog sloja [89].

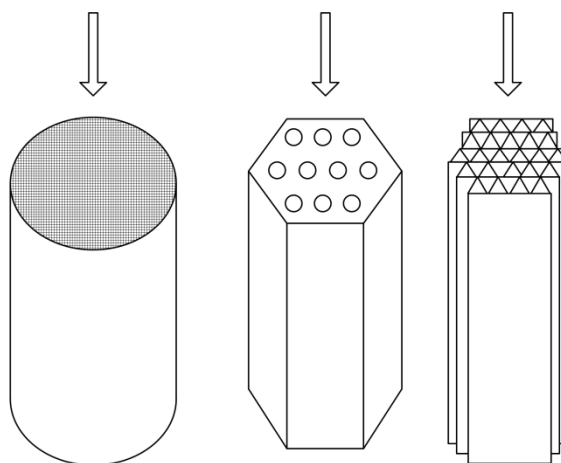
Riječ monolit potječe od grčkih riječi *mono* i *lithos* što znači 'jedan kamen' [90]. Kao sinonim za monolitnu strukturu ponekad se rabi pojam „*honeycomb*“ struktura (engl. *honeycomb*, saće meda), zbog sačastog izgleda prvih monolitnih struktura [11]. Iako pojam monolit ima mnogo šire značenje, jer se obično odnosi na velike ujednačene blokove izrađene iz jedinstvenog građevinskog materijala [91], u tehničkoj literaturi pojam monolit odnosi se na tvorevine pravilne i nepromjenljive geometrije, koje uglavnom služe kao nosači katalitički aktivne komponente. Monolit je primjer strukturiranog katalizatora ili strukturiranog reaktora, a uobičajena razlika između katalizatora i reaktora nestaje u ovim sustavima za razliku od ostalih uobičajenih izvedbi katalitičkih reaktorskih sustava [90]. Monolitni reaktori/katalizatori najčešće se primjenjuju za smanjenje emisija onečišćenja iz pokretnih izvora, kao što su obrada ispušnih plinova iz automobila i drugih motornih vozila u katalitičkim pretvornicima, razgradnja ozona u zrakoplovima te za smanjenje emisija onečišćenja iz nepokretnih izvora. Prvi monolitni katalizatori koji su se počeli primjenjivati 70-ih godina za obradu ispušnih plinova iz automobila (slika 3.10) sastojali su se od keramičke monolitne strukture (uglavnom kordijerita), sloja Al_2O_3 kao nosača katalitički aktivne komponente te od smjese plemenitih metala (Pt-Pd-Rh) kao katalitički aktivnih komponenti [92].



Slika 3.10 Pojednostavljena shema rada automobilskog katalitičkog pretvornika [93]

3.6.1. Osnovne definicije, prednosti i nedostaci monolita

Monoliti koji se koriste u katalitičkim sustavima sastoje se od velikog broja ravnih i najčešće paralelnih kanala integriranih u tijelo sačastog oblika. Kanali imaju pravilan poprečni presjek, a oblik kanala može biti okrugao, heksagonalan, kvadratan, trokutast itd., ovisno o osnovnoj izvedbi, kako je prikazano na slici 3.11. Kanali su paralelni sa smjerom protjecanja radnog fluida, što rezultira minimalnim padom tlaka.



Slika 3.11 Shematski prikaz uobičajenih monolitnih struktura

TEORIJSKI DIO

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

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

Monolitni reaktori također mogu imati nedostatke, a to su:

- mala brzina radijalnog prijenosa topline, a time i poteškoće vezane uz održavanje temperature unutar monolitne strukture,
- mogućnost pojave nejednolike raspodjele fluida, a time i manja učinkovitost reaktora,
- teškoće i veći trošak pripreme postupkom ekstruzije, te
- nedostatak iskustva s obzirom na njihovu primjenu u komercijalnim procesima, tj. u procesima velikih razmjera.

Da bi se omogućila njihova veća primjena u realnim uvjetima rada potrebno je uravnotežiti odnos prednosti i nedostataka [94].

Učinkovitost monolitnih katalizatora određena je ispunjenjem niza zahtjeva: moraju imati mali toplinski kapacitet, veliku toplinsku i mehaničku stabilnost te kemijsku inertnost, veliku otpornost na djelovanje u uvjetima visokih temperatura i vibracija kao i otpornost na različite nečistoće prisutne u ispušnim plinovima. Također je prijeko potrebno da imaju odgovarajuću toplinsku vodljivost da bi se omogućilo brzo zagrijavanje katalizatora na radnu temperaturu, pri kojoj se postiže zadovoljavajuća aktivnost. Nužno je, također, da koeficijent toplinskog širenja katalitičkog sloja bude jednak ili približno jednak koeficijentu toplinskog širenja inertne monolitne strukture, jer u protivnom može doći do pucanja katalitičkog sloja i do njegovog odnošenja sa strujom ispušnih plinova [92].

S obzirom na osnovni konstrukcijski materijal (slika 3.12) monoliti se dijele na keramičke (npr. kordijerit) i metalne monolite (npr. nehrđajući čelik ili odgovarajuće slitine

metala (Fe, Cr, Al i dr.) [95]. Keramički monoliti se s obzirom na poroznost stijenke dijele na porozne i neporozne, dok su metalni monoliti uglavnom neporozni.

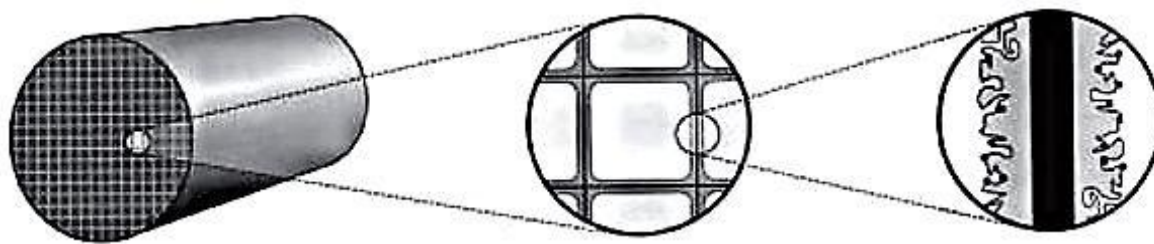


Slika 3.12 Monolitni katalitički supstrati [95]

Keramički supstrati obično imaju kvadratne oblike kanala, dok je za većinu metalnih supstrata karakterističan sinusni oblik kanala. Mogući su i drugi oblici kanala, uključujući trokutaste, šesterokutne, trapezne i kružne. Broj kanala po poprečnom presjeku monolitne strukture može se jako razlikovati, zavisno od područja primjene [95]. Monolitni katalizator uglavnom se dobiva tako da se na (ili unutar) stijenke osnovne inertne monolitne strukture nanese sloj katalitički aktivne komponente odnosno odgovarajući sekundarni nosač (npr. Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , C, zeoliti i dr.), koji sadrži jednu ili više katalitički aktivnih komponenti (Pt, Pd, Rh, zeoliti i sl.). Danas je monolitni nosač primarni izbor za gotovo sva područja primjene, posebice u zaštiti okoliša, gdje je potrebno osigurati rad pri velikim protocima i niskim tlakovima [96].

3.6.2. Keramički monoliti

Prva veća primjena keramičkih monolita veže se uz sredinu 1970-tih, kada je katalitički pretvornik instaliran u nova vozila u SAD-u. Izabrani keramički materijal je bio kordijerit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) [96]. Glavni razlozi za izbor kordijerita su velika mehanička čvrstoća, velika otpornost na povišene temperature i temperaturne šokove, niski koeficijent toplinskog širenja, velika poroznost te prikladna mikrostruktura (slika 3.13) [97, 98].



Slika 3.13 Shematski prikaz sačastog monolitnog katalizatora [92]

Najčešći postupak za proizvodnju keramičkih monolita je ekstruzija [11]. Materijal koji se ekstrudira obično je smjesa keramičkog praha koji se plastificira da bi se postigao povoljan učinak ekstrudiranja. Važni čimbenici pri proizvodnji monolitnih struktura su dimenzije pojedinih dijelova uređaja za ekstruziju te plastičnost ekstruzijske mase. Nakon ekstruzije, supstrati se suše i sinteriraju u cilju dobivanja keramike kako bi se osigurala potrebna čvrstoća i željena porozna struktura [99].

Značajke keramičkog monolita dobivenog postupkom ekstruzije ovise o vrsti i značajkama polaznih komponenata, o dodanim aditivima, pH i sadržaju vode kao i o potisnoj sili koja se primjenjuje pri ekstruziji. Dodatak aditiva omogućava postizanje zadovoljavajuće otpornosti na nagle promjene temperature, postizanje bolje poroznosti i sposobnosti adsorpcije, poboljšanje mehaničkih značajki te postizanje malog koeficijenta toplinskog širenja [92].

Keramički monoliti se s obzirom na poroznost stijenke dijele na porozne monolite i monolite ograničene poroznosti [91]. S obzirom na osnovnu izvedbu dijele se na monolite s odgovarajućim katalitičkim slojem i tzv. integrirane izvedbe monolita. Monoliti s odgovarajućim katalitičkim slojem sastoje se od inertnog keramičkog supstrata na koji se nanosi dodatni tanki sloj poroznog materijala (sekundarni nosač) koji omogućuje disperziju odgovarajuće aktivne komponente ili se katalitički aktivna komponenta nanosi izravno na inertni keramički supstrat. Na taj način katalitički aktivni materijal nanosi se isključivo na vanjske stijenke monolitne strukture. Integrirane monolitne katalizatore karakterizira aktivna faza koja je raspodijeljena kroz cjelokupnu monolitnu strukturu [11].

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

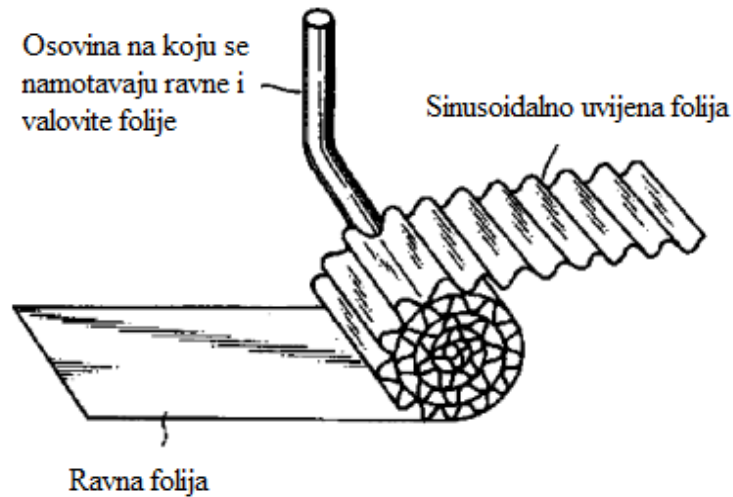
- u keramičkim monolitima s gotovo neporoznim stijenkama kanala radijalni prijenos tvari između susjednih kanala je vrlo ograničen, a radijalni prijenos topline odvija se samo kondukcijom kroz čvrste stijenke,

- zbog niske toplinske vodljivosti keramički monoliti rade u gotovo adijabatskim uvjetima,
- rizik od mehaničkog oštećenja (pucanja) keramičke monolitne strukture u uvjetima naglih promjenama temperature,
- osnovna izvedba i priprema monolitnih katalizatora, u odnosu na konvencionalne katalizatore složenija je i skuplja (taj nedostatak podjednako se odnosi na keramičke i metalne monolitne katalizatore) [91].

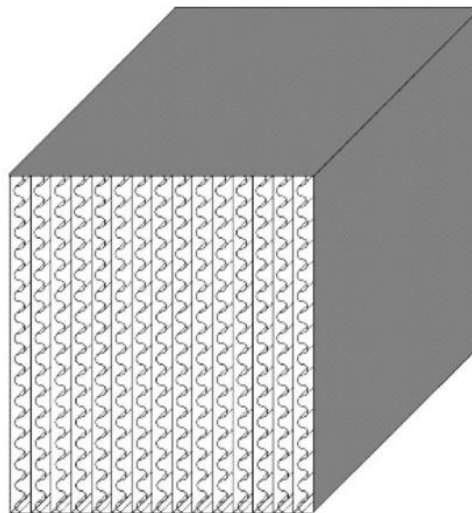
3.6.3. Metalni monoliti

Metalni monoliti počeli su se razvijati 60-tih godina prošlog stoljeća, uglavnom za potrebe kemijske industrije, a 80-tih godina počela se razmatrati mogućnost njihove primjene za pročišćavanje ispušnih plinova iz vozila i to u teškim teretnim vozilima i ostalim vozilima [91, 96]. Metalni monoliti izrađeni su najčešće od slitina željeza koje obično sadrže male količine aluminija kao npr. nehrđajući čelik te materijal pod komercijalnim imenom Fecralloy[®]. Oksidacijom aluminija dolazi do nastajanja sloja aluminijevog oksida važnog za dobru adheziju drugog sloja oksida koji se nanosi u kasnijim stupnjevima pripreme, a služi kao nosač katalitički aktivne komponente. Metalni monoliti moraju biti otporni na različite uvjete pri kojima se provode katalitičke oksidacije. Legure stabilne u oksidacijskoj okolini pri povišenim temperaturama su već spomenuti Fecralloy[®], legura koja sadrži aluminij (0,5-12 %), krom (20 %), itrij (1-3 %) i željezo te kantale legura, koja sadrži aluminij (5,5 %), krom (22 %), kobalt (0,5 %) i željezo. Ove legure su stabilne zbog segregacije gustog zaštitnog sloja aluminijeva oksida na površini legure, ali zbog prisutnosti aluminijevog oksida na površini zavarivanje legura jedva je moguće [82].

Najčešća izvedba metalnih monolita dobiva se postupcima nabiranja (savijanja) (slika 3.14) ili umnožavanja (slika 3.15) [11] naizmjeničnih valovitih i ravnih metalnih traka (ploča ili folija). Pritom nastaju višestruki paralelni kanali između valovitih traka. Valovita struktura dobiva se nabiranjem metalnih traka na valjku sa sinusnim ili trokutastim izbočinama. Različite konstrukcijske izvedbe (broj kanalića po jedinici površine) postižu se mijenjanjem visine i širine profila izbočina na valjcima [11].



Slika 3.14 Monolitna izvedba dobivena nabiranjem (savijanjem) naizmjeničnih ravni i valovitih traka oko osovine valjka [11]



Slika 3.15 Monolitna izvedba dobivena umnožavanjem naizmjeničnih ravni i valovitih traka [11]

Glavna prednost metalnih monolita je niži pad tlaka i manja ukupna masa zbog tankih stijenki (3,8 mm), pri čemu se postiže slična gustoća kanala kao kod keramičkih monolitnih struktura. Monoliti s otvorenim frontalnim područjem od približno 90 % osiguravaju veliku geometrijsku površinu, a istovremeno dovode do malog otpora tijekom strujanja fluida kroz takvu strukturu. Kod metalnih monolita koeficijent toplinskog širenja puno je veći nego kod keramičkih monolita i zbog toga je neophodno pažljivo birati metode nanošenja katalitičkog sloja na metalni monolitni nosač [96]. Osim toga, metalni monoliti imaju bolje mehaničke

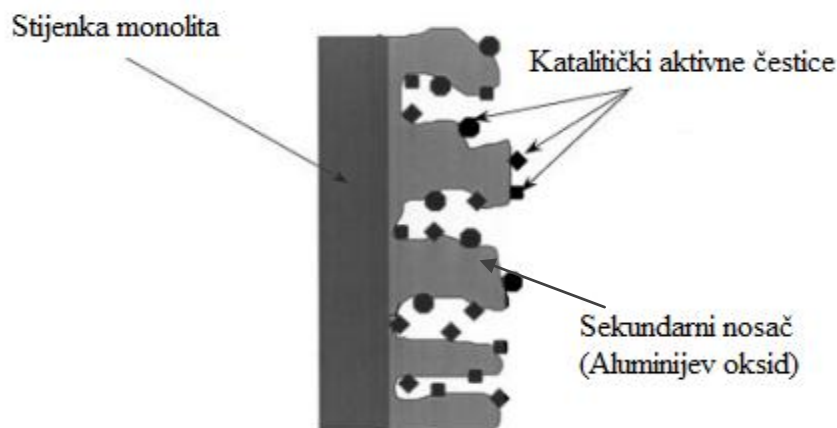
značajke, manji ukupni volumen i veću mogućnost izmjene osnovne strukture u odnosu na keramičke monolite (različiti osnovni oblici i veličine kanala, konusna konfiguracija, dodatno strukturiranje unutar kanala i izvedba tzv. "pasivnih kanala" unutar metalnih monolita, što značajno poboljšava turbulenciju i osigurava povećanje prijenosa topline i mase) [91].

Nedostatak metalnih monolita je ograničena toplinska stabilnost na temperaturama iznad 1300 °C (zbog taljenja, korozije, itd.), što nije slučaj s keramičkim monolitima. Masa katalizatora na stijenkama metalnog monolita mnogo je manja u usporedbi s keramičkim monolitom, stoga metalni monoliti nisu prikladni u sustavima u kojima je ukupna brzina određena brzinom kemijske reakcije [91], a veliki im je nedostatak i visoka cijena [95].

3.6.4. Priprema monolitnih katalizatora

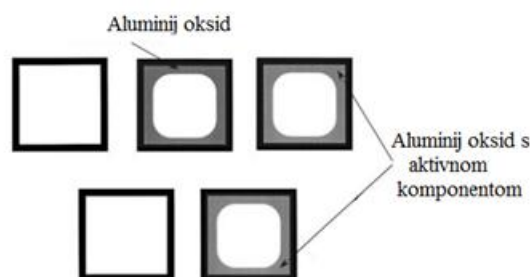
Monolitni katalizator najčešće se dobiva tako da se sloj katalitički aktivne komponente ili odgovarajući nosač katalitički aktivne komponente (npr. γ -Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, ugljik, zeoliti i slično) koji sadrži jednu ili više katalitički aktivnih komponenata (Pt, Pd, Rh, zeoliti, itd) nanese na stijenku (ili unutar stijenke) osnovne, najčešće inertne monolitne strukture (slika 3.16) [82]. Ako je na monolitnoj strukturi dostupan potrebiti nosivi materijal katalitički aktivna komponenta može se izravno nanijeti na monolit. Međutim, ako to nije slučaj, tada taj nosivi materijal prvo treba nanijeti na odgovarajući način na monolitnu podlogu [91].

Na osnovnu monolitnu strukturu (primarni nosač) može se nanijeti sloj nosača katalizatora (sekundarni nosač) u cilju povećanja specifične površine i poboljšanja interakcije s katalitički aktivnom komponentom [100]. Pri nanošenju sekundarnog nosača katalitički aktivne komponente bitno je postići njegovo dobro prijanjanje/adheziju za osnovnu inertnu monolitnu strukturu, što se postiže primjenom odgovarajućih aditiva, u slučaju keramičkih monolita, odnosno primjenom odgovarajućih postupaka obrade metalne površine. Obično se kao sekundarni nosač koriste slojevi poroznog metalnog oksida (Al₂O₃, TiO₂, smjese oksida i dr.) [92].



Slika 3.16 Primarni (monolit) i sekundarni nosač (obično aluminijev oksid) [82]

Uobičajeni postupci uključuju nanošenje ili čistog sekundarnog nosača na stijenke monolita i nakon toga nanošenje aktivne komponente na sekundarni nosač ili prvo miješanje aktivne komponente sa sekundarnim nosačem, pa nanošenje te smjese sekundarnog nosača i aktivne komponente na stijenke monolita, kao što je prikazano na slici 3.17. Često se primjenjuju prekursori aktivne komponente koji se naknadnom toplinskom obradom prevode u aktivnu komponentu [82].



Slika 3.17 Gornja: Nanošenje čistog sekundarnog nosača na stijenke monolita, nakon čega slijedi nanošenje katalitički aktivnih prekursora u porozni sloj sekundarnog nosača. Donja: Nanošenje sekundarnog nosača prethodno pomiješanog s aktivnim prekursorom na stijenke monolita [82]

Prema tome, priprema monolitnih katalizatora uglavnom se svodi na odabir materijala osnovne strukture (metal ili keramika), nanošenja sekundarnog nosača (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , C, zeoliti i dr.), te nanošenja sloja aktivne komponente (Pt, Pd, Rh, zeoliti i sl.) na monolitnu podlogu [92, 101, 102]. Metode pripreme osnovne strukture opisane su prethodno a ovisno o materijalu primarnog nosača postoje različite metode nanošenja sekundarnog nosača. Kao što

je već navedeno potrebno je postići dobro prijanjanje sekundarnog nosača za osnovnu inertnu monolitnu strukturu primjenom odgovarajućih aditiva odnosno primjenom odgovarajućih postupaka obrade metalne površine [92].

3.6.4.1. Nanošenje sekundarnog nosača na monolitnu strukturu

Kod keramičke monolitne strukture najčešće upotrebljavana metoda nanošenja sekundarnog nosača je metoda uranjanja (engl. *dip-coating* ili *wash-coating*) koja se zasniva na primjeni otopine ili koloidne suspenzije koja sadrži prekursore jednog ili više metalnih oksida. U tom slučaju kanali monolita ispunjavaju se odgovarajućom suspenzijom sekundarnog nosača. Pritom pore u stijenkama monolita preuzimaju vodu iz suspenzije (ukoliko se radi s vodenim suspenzijama) na stijenke monolita. Kao rezultat toga, sloj krutine iz suspenzije taloži se na stijenke monolita. Masa nataložene tvari ovisi o poroznosti stijenki monolita, a višak suspenzije se uklanja iz kanala monolita ispuhivanjem. Taloženje na stijenke monolita također ovisi o elektrostatskom naboju suspendiranih čvrstih čestica te o tiksotropiji suspenzije [82]. Za istu svrhu koristi se i sol-gel metoda (nosač je u tekućoj fazi), pri čemu se sol nanosi na monolitnu strukturu metodom uranjanja, a nakon određenog vremena ukloni se višak soli s monolita te zatim slijedi sušenje i kalciniranje.

Kod pripreme metalnih monolita zbog težeg prijanjanja katalitički tvari na metalni monolit potrebno je provesti odgovarajuću predobradu. U tu svrhu primjenjuju se toplinski, kemijski i elektrokemijski postupci nanošenja sekundarnog nosača i katalitički aktivne komponente na metalnu monolitnu strukturu. Za austenitne i feritne nehrđajuće čelike primjenjuju se toplinske metode predobrade, a za aluminij se uglavnom primjenjuje anodizacija za poboljšanje adhezije katalitičke aktivne tvari na monolitnu strukturu [103].

3.6.4.2. Nanošenje katalitički aktivne komponente

U nekim slučajevima moguće je istodobno nanošenje sekundarnog nosača i katalitički aktivne komponente ili se katalitički aktivna komponenta može dodati već u polaznu smjesu za ekstruziju.

Katalitički aktivne komponente, za čije nanošenje na osnovnu monolitnu strukturu nije neophodan sekundaran nosač (npr. zeoliti), mogu biti izravno nanoseni na monolit iz odgovarajuće otopine/suspenzije ili mogu biti izravno sintetizirani na površini monolita (*in situ* kristalizacija).

Ako je ipak potrebno jednu ili više katalitički aktivnih komponenti nanositi na sekundarni nosač mogu se primjeniti uobičajene metode, kao što su: impregnacija, adsorpcija, ionska izmjena, (ko)precipitacija (ili sutaloženje), depozicija-precipitacija, sol-gel metoda, metoda uranjanja u odgovarajuću suspenziju (engl. *slurry dipcoating*) te *in situ* kristalizacija. Nakon toga provodi se sušenje, kalciniranje i redukcija, tj. primjenjuju se postupci koji se ne razlikuju od uobičajenih postupaka pripreme katalizatora [92]. Nanošenje se može provoditi i primjenom konvencijskog zagrijavanja, primjenom laserskih zraka ili mikrovalnog sušenja. Pokazalo se da mikrovalno sušenje ima veliku praktičnu važnost, jer je brza metoda, a istodobno omogućava homogenu raspodjelu aktivne faze u katalizatoru [92].

3.7. Modeliranje reaktora

Modeliranje katalitičkog reaktora složen je zadatak, a točnost modela i simulacije ovisi o brojnim čimbenicima. Pri izboru matematičkog modela potrebno je uzeti u obzir: način prijenosa tvari do i kroz katalitički sloj, način strujanja reakcijske smjese, toplinski učinak reakcije, geometriju katalizatora i reaktora, pad tlaka, kinetički model reakcije, a važno je i poznavanje potrebnih parametara [104].

S obzirom da se u okviru ovog doktorskog rada proučava heterogena katalitička oksidacija toluena na praškastim i monolitnim katalizatorima u nastavku teksta biti će ukratko opisani modeli cijevnog reaktora za heterogene sustave te modeli monolitnog reaktora.

3.7.1. Modeliranje cijevnog reaktora s nepokretnim slojem katalizatora

Cijevni reaktori čine veliku i raznovrsnu skupinu kemijskih reaktora. Pogodni su za dobivanje velikih količina ujednačenih proizvoda, jer u pravilu rade u stacionarnom stanju. Pogodni su također za smještaj krutog katalizatora, pa su katalitički cijevni reaktori s nepokretnim slojem katalizatora najvažniji tipovi reaktora za provedbu mnogih važnih industrijskih procesa poput sinteze amonijaka, sumporne kiseline, dušične kiseline, oksidacije benzena i naftalena, hidroobradu nafte, itd. [87]. Cijevni reaktori mogu se podijeliti s obzirom na broj prisutnih faza na homogene i heterogene reaktore, a s obzirom na prijenos topline na adijabatske cijevne reaktore (bez izmjene topline s okolinom) i na reaktore s izmjenom topline kroz plašt reaktora.

Da bi se mogli analizirati modeli cijevnih reaktora potrebno je razmotriti osnovne značajke cijevnih reaktora:

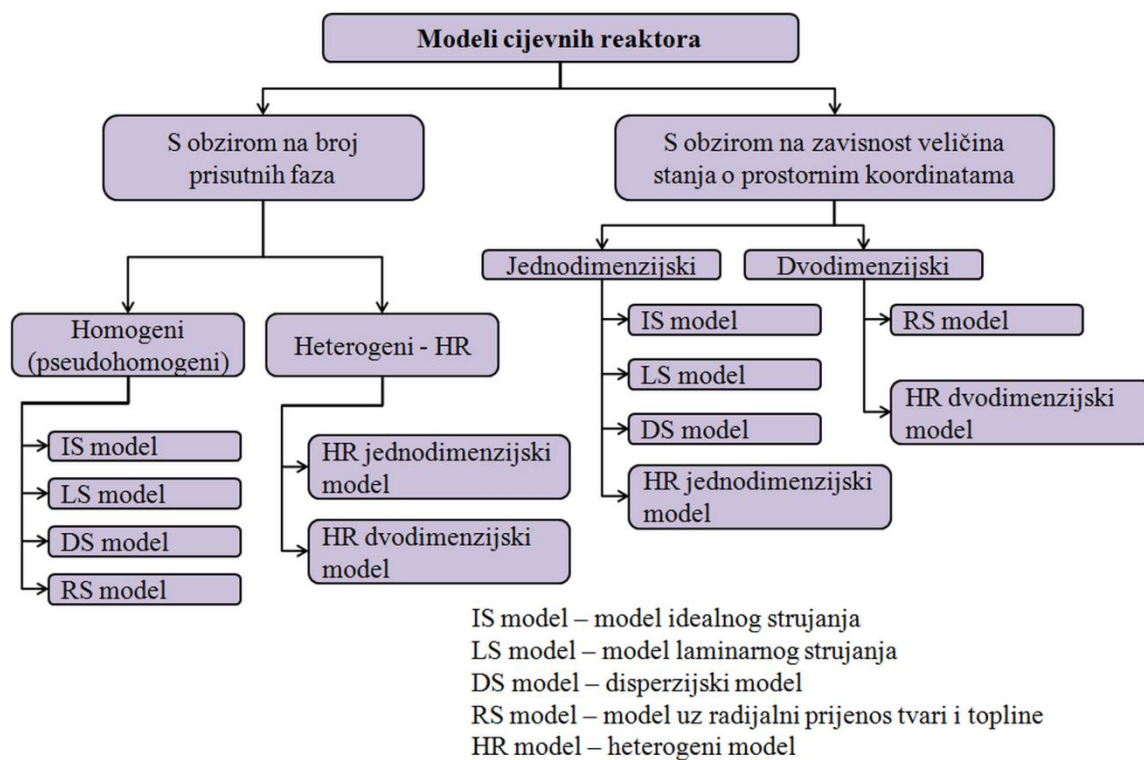
- zavisnost parametara o prostornim koordinatama unutar reaktorskog prostora,

- prisutnost jedne ili više faza,
- stacionarnost rada,

te složenost matematičkog modela koja ovisi o :

- opisu realnog strujanja reakcijske smjese,
- opisu prijenosa topline kroz reaktor i stijenku,
- kinetičkom modelu reakcije, te
- prisutnosti jedne ili više faza.

S obzirom na prethodno navedeno modele cijevnih reaktora možemo podijeliti s obzirom na broj prisutnih faza na homogene (pseudohomogene) i heterogene, te s obzirom na zavisnost veličina stanja o prostornim koordinatama na jednodimenzijske (1D) i dvodimenzijske (2D), a detaljnija podjela prikazana je na slici 3.18.



Slika 3.18 Podjela modela cijevnih reaktora

Tijekom izrade ovog doktorskog rada dio istraživanja provodio se i na praškastim katalizatorima, pa su za tu svrhu razvijeni jednodimenzijski pseudohomogeni model cijevnog reaktora i dvodimenzijski heterogeni model reaktora uz pretpostavku postojanja značajnog otpora prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom uz pretpostavku idealnog strujanja reakcijske smjese.

Prisutnost više faza u reaktoru vodi do heterogenosti svojstava u reaktorskom prostoru. Uobičajeno je da se u tom slučaju reaktorski prostor promatra kao pseudohomogen, odnosno da su bez obzira na prisutnost više faza veličine stanja u nekoj točki iste za sve faze, pa se tada govori o prosječnim koeficijentima aksijalne i radijalne difuzije, prosječnim koeficijentima toplinske vodljivosti, itd. [87].

Model realnog reaktora ne treba biti pretjerano složen već pouzdan i prikladan. Zavisno o utjecaju pojedinog procesa na ukupni rad cijevnog reaktora potrebno je ukupnu brzinu heterogenog katalitičkog procesa više ili manje točno matematički opisati. Često se puta za prvi proračun koriste jednostavni modeli, a kasnije se model proširuje opisom utjecaja drugih procesa, npr. difuzije, što model čini točnijim [87]. Izbor modela za realni reaktor ovisi o mnogo čimbenika, a prihvatljivi model odabrati će se s obzirom na dva osnovna kriterija:

- Da li je kinetički model prikladan i kolika je točnost potrebnih parametara?
- Koje se pretpostavke mogu prihvatiti s obzirom na prijenos topline i vrstu strujanja?

To znači da složeniji model neće nužno biti bolji od jednostavnijeg modela ako potrebni parametri i kinetički model nisu precizno izračunati, kao što ni pogreška u slučaju pretpostavke idealnog strujanja, umjesto disperzijskog, nije značajna u mnogim realnim reaktorima, posebice u onima s nepokretnim slojem krutog katalizatora.

Iz prethodno navedenoga proizlazi da će se za stvarnu izvedbu proizvodnog reaktora koristiti onaj model koji će zadovoljiti fizičku sliku procesa u reaktoru, sadržavati parametre koji su poznati i koji su izračunati s dovoljnom točnošću i koji će numerički i algoritamski biti dovoljno jednostavni i primjenjivi u mnogim situacijama [87].

U literaturi je objavljen veliki broj radova vezanih za modeliranje kinetičkih reakcija u cijevnim reaktorima. Modeli zavise o specifičnim značajkama sustava na koje se primjenjuju, što određuje osnovne pretpostavke na kojima su modeli utemeljeni, a može utjecati i na odabir numeričke metode potrebne za rješavanje jednadžbi modela. Većina objavljenih radova bavi se kinetikom heterogenih procesa [47, 105-109], a neki za modeliranje koriste neuralne mreže (engl. *ANN*, *artificial neural networks*) i model crne kutije (engl. *black box model*) [110]. Primjerice, pseudohomogeni model i jednodimenzijski (1D) heterogeni model cijevnog reaktora s nepokretnim slojem katalizatora opisani su i uspoređeni za reakciju selektivnog hidriranja acetilena [111] te je zaključeno da se međusobno nadopunjuju i to tako da se heterogeni model koristi za okvirno određivanje uvjeta rada reaktora, a pseudohomogeni za optimizaciju tih radnih uvjeta. Dvodimenzijski (2D) heterogeni model za cijevni reaktor s nepokretnim slojem katalizatora koristili su Wasch i Froment [112] za opis jednostavne egzotermne reakcije $A+B \rightarrow C$, gdje je reaktant B bio u suvišku. Guo i suradnici [113] su

dvodimenzijskim heterogenim modelom opisali adijabatski reaktor koji su koristili za konverziju metanola u propilen, dok su Esparza-Isunza i suradnici [114] razvili složeni dinamički 2D heterogeni model koji uključuje konvekciju te aksijalnu i radijalnu disperziju topline i mase kako bi omogućili dizajniranje katalitičkog reaktora za provedbu egzotermne, potpune oksidacije hlapivih organskih spojeva.

3.7.2. Modeliranje katalitičkih monolitnih reaktora

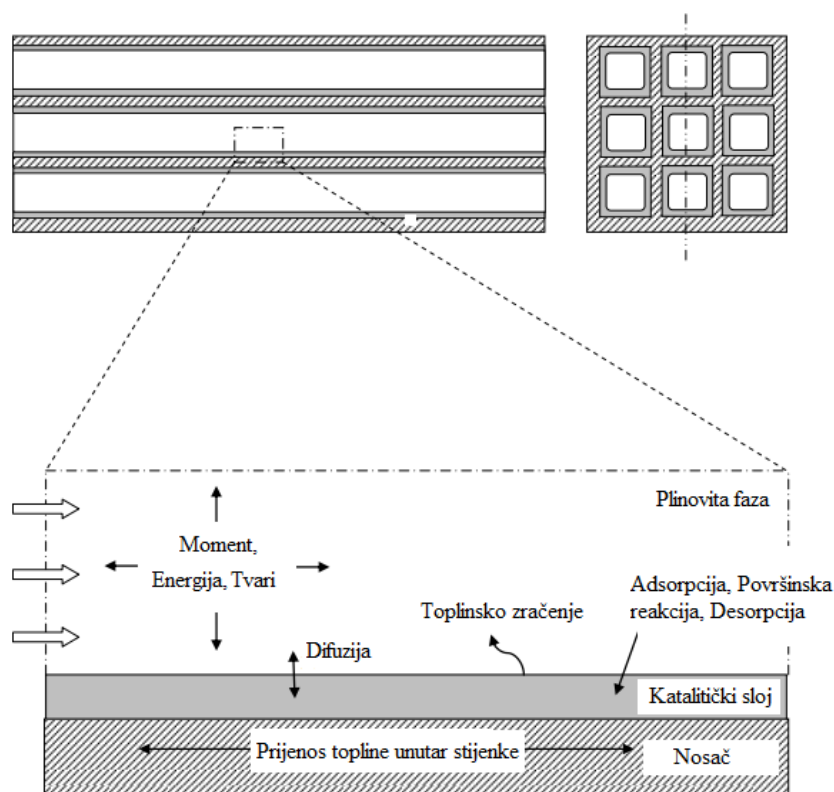
Modeliranje i simulacija monolitnih reaktora uključuje predlaganje odgovarajućih jednadžbi modela, primjenu učinkovitih i djelotvornih numeričkih metoda za rješavanje jednadžbi modela i procjenu ključnih parametara modela, uključujući parametre koji se odnose na prijenos tvari i topline, kinetičke parametre i druge parametre vezane uz model reaktora. Da bi se moglo pristupiti modeliranju potrebno je detaljno analizirati rad monolitnog reaktora pri različitim uvjetima rada te razdvojiti utjecaj kemijskih i fizičkih procesa na ukupnu brzinu heterogeno-katalitičke reakcije.

U posljednjih nekoliko godina, veliki broj matematičkih modela monolitnih reaktora predložen je i korišten za simulacije i proračune. Ovisno o ciljevima, područjima primjene i ograničenjima numeričkih metoda, ovi modeli mogu se podijeliti na jedno-, dvo- ili trodimenzijske modele (1D, 2D ili 3D), a ovisno o razini na kojoj se provodi modeliranje obuhvaćaju modele koji se odnose na sekundarni nosač i katalitički aktivnu tvar, modele koji se svode na jedan monolitni kanal te na modele cijelog reaktora koji uključuju interakciju između susjednih kanala [115]. Iako se takvi modeli međusobno razlikuju, zajedničke su im temeljne sličnosti s obzirom na fizičke i kemijske procese koji se provode u takvim sustavima. Odabir razine na kojoj se zasniva model ovisi o cilju koji se želi postići modeliranjem. Ako se želi odrediti koeficijent aktivnosti monolitnog katalizatora te optimizirati geometrijske parametre monolita tada je potrebno razviti modele na razini sekundarnog nosača i katalitički aktivne tvari. Najčešće se primjenjuju modeli na razini jednog monolitnog kanala koji je reprezentativan za cijeli monolitni reaktor, tj. uz pretpostavku da u svim kanalima vrijede isti uvjeti rada. Međutim, u uvjetima nehomogene raspodjele ulaznih plinova na ulazu u monolitnu strukturu te prilikom začepljenja kanala ili deaktivacije pojedinih kanala takvi modeli postaju neprihvatljivi, pa se u takvim slučajevima odabire model koji opisuje ponašanje cijelog monolitnog reaktora sa svim njegovim specifičnostima. Usporedba modela na različitim razinama prikazana je u tablici 3.5.

Tablica 3.5 Usporedba modela na različitim razinama modeliranja

Razina modeliranja	Značajke	Svrha primjene	Složenost
Sekundarni nosač i katalitički aktivna tvar	Uključuje difuziju i kat. reakcije unutar katalitički aktivnog sloja, te dobro opisuje procese unutar tog sloja, ali ne može dobro opisati cijeli reaktor.	<ul style="list-style-type: none"> • Dizajniranje katalizatora • Ocjena učinkovitosti katalizatora • Optimizacija geometrije monolita • Određivanje kinetike reakcije 	Jednostavan
Monolitni kanal	Uključuje difuziju i kat. reakcije unutar katalitički aktivnog sloja. Koristi opis jednog kanala za opis cijelog reaktora uz pretpostavku istih uvjeta rada unutar svih kanala monolita.	<ul style="list-style-type: none"> • Ocjena učinkovitosti reaktora • Optimizacija reaktora • Temperaturni i koncentracijski profili 	Složen
Cijeli reaktor	Uključuje interakciju između kanala (prijenos topline) kao i reaktora i okoline te nehomogenu raspodjelu protoka. Zahtjeva primjenu složenih numerički proračuna.	<ul style="list-style-type: none"> • Ocjena učinkovitosti reaktora • Optimizacija reaktora • Temperaturni i koncentracijski profili 	Vrlo složen

U ovom doktorskom radu razvijen je model monolitnog reaktora koji se svodi na modeliranje jednog kanala monolitnog reaktora. Pri razvoju takvog modela uzimaju se u obzir složeni fizički i kemijski procesi koji se provode u takvom katalitičkom sustavu, kao što su aksijalni i radijalni prijenos tvari, energije i količine gibanja u kanalima monolita te sama kemijska reakcija. Slika 3.19 prikazuje fizičke i kemijske procese koji se istovremeno (npr. unutarfazna difuzija i kemijska reakcija) ili slijedno (međufazna difuzija i kemijska reakcija) odigravaju u kanalu katalitičkog monolitnog reaktora kojim se predočava procesni prostor [116].



Slika 3.19 Shema monolitnog kanala koji uključuje relevantne fizičke i kemijske pojave u plinskoj fazi, katalitičkom sloju i nosaču

Plinoviti spojevi prolaze kroz kanale monolitnog reaktora, a zatim difundiraju u katalitički sloj, adsorbiraju se na slobodna katalitička mjesta, pri čemu nastaju adsorbirani kompleksi koji kasnije sudjeluju u kemijskim reakcijama. U završnim stupnjevima produkti reakcije se desorbiraju sa katalitičkih mjesta i difundiraju u masu fluida, ostavljajući iza sebe slobodne aktivne centre dostupne za adsorpciju novih reaktanata. Takav sustav objedinjuje konvektivni prijenos tvari i molekularnu difuziju reaktanata u fluidu te unutarfaznu difuziju reaktanata do aktivnih katalitičkih centara tijekom kemijske reakcije na površini katalizatora. Raspodjela temperature u monolitu ovisi o interakciji provođenja topline u fluidu i na čvrstoj stijenci, konvekciji u fluidu, radijaciji i generiranju topline kemijskim reakcijama na stijenama kanala monolitnog katalizatora.

U monolitnim reaktorima, kao i u ostalim izvedbama katalitičkih reaktora općenito postoje dvije vrste otpora prijenosu tvari, koji uključuju otpor prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom i otpor prijenosu reaktanata iz mase fluida do površine katalitičkog sloja (otpor prijenosu tvari međufaznom difuzijom) [117].

3.7.2.1. Unutarfazna difuzija

Ukoliko se reakcije odigravaju unutar monolitne stijenke/ katalitičkog sloja, reaktanti moraju difundirati u poroznu strukturu monolitnog materijala. Pod određenim radnim uvjetima ili uz određenu konfiguraciju monolita, unutarfazna difuzija unutar stijenki monolita može utjecati na ukupnu brzinu reakcije ili čak postati najsporiji proces. Takav utjecaj uobičajeno se kvantificira značajkom djelotvornosti katalizatora s obzirom na unutarfaznu difuziju, η_u ili se opisuje složenim matematičkim modelima.

Poroznosti i debljina katalitičkog sloja najvažniji su parametri koji utječu na unutarfaznu difuziju, a ovise o metodi pripreme katalitičkog sloja, primjeni aditiva i sl. Obično se pretpostavlja da utjecaj unutarfazne difuzije nije značajan ukoliko je debljina katalitičkog sloja manja od 50 μm . Međutim, nađeno je da pri visokim temperaturama (>700 °C) može biti prisutno značajno ograničenje brzine reakcije unutarfaznom difuzijom, čak i slučajevima kad se radi o vrlo tankom katalitičkom sloju [115].

3.7.2.2. Međufazna difuzija

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

2D modeliranjem i simulacijom procesa nađeno je da do prijelaza iz područja limitiranog kinetikom reakcije u područje određeno fizičkim procesom prijenosa tvari u monolitnom reaktoru s laminarnim strujanjem dolazi zavisno o radnim uvjetima, kinetici reakcije, odgovarajućim koeficijentima difuzije, veličini i duljini kanala i sl. Za kružne kanale monolita u stacionarnom stanju, do spomenutog prijelaza iz kinetičkog u difuzijsko područje dolazi kad se vrijednosti Sherwoodove i Nusseltove značajke kreću od 3,0-4,5 [115].

Geometrija monolita odnosno osnovna izvedba monolitnog kanala također može utjecati na međufaznu difuziju. Rezultati 3D simulacija pokazali su da su trokutasti kanali monolita izloženi nepovoljnijim uvjetima prijenosa topline i tvari od kružnih i kvadratnih kanala, što se pripisuje uglovima trokutastih kanala. Rezultati 2D simulacija pokazali su da međufazni prijenos može biti značajno poboljšan (gotovo utrostručen) zamjenom konvencionalnog katalitičkog sloja s poroznim slojem katalizatora [115].

Prijenos tvari i topline u monolitnom kanalu obično se izražava primjenom bezdimenzijskih Sherwoodovih i Nusseltovih značajki iz kojih se mogu izračunati odgovarajući koeficijenti međufaznog prijenosa tvari i topline koji se koriste u modelima monolitnog reaktora. Sherwoodova, Sh , i Nusseltova, Nu , značajka mogu se i izravno izračunati iz koncentracijskih i temperaturnih profila dobivenih primjenom 2D ili 3D simulacije, preko odgovarajućih rubnih uvjeta. U procesu limitiranom kinetikom Sherwoodova značajka zavisi o načinu strujanja te o geometriji monolita, dok je u procesu limitiranom prijenosom tvari zavisna samo o načinu strujanja [115]. Uobičajene korelacije koje se primjenjuju za proračun Sherwoodove i Nusseltove značajke za monolitne katalizatore navedene su u tablici 3.6.

Tablica 3.6 Sherwoodova i Nusseltova značajka za monolitne katalizatore

Prijenos tvari, Sh	Prijenos topline, Nu	Područje vrijednosti
$Sh = Nu_{\infty} \left(1 + B_1 Re Sc \frac{d_h}{L} \right)^{0,45}$	$Nu_{\infty} = 2,976$ (kvadar) $= 3,657$ (kugla) $= 3,660$ (heksagon)	$Re = \frac{\rho_f u d_h}{\mu_f}$
$Nu = Nu_{\infty} \left(1 + B_1 Re Pr \frac{d_h}{L} \right)^{0,45}$	$B_1 = 0,095$ (monolitni katalizator)	$d_h = \frac{\sqrt{\varepsilon_M} \delta_w}{1 - \sqrt{\varepsilon_M}} = \frac{4A_{ch}}{O_{ch}}$

3.7.2.3. Modeli monolitnih reaktora

Kao što je već navedeno modeliranje katalitičkog reaktora složen je zadatak, a ovisno o zahtjevima i ciljevima modeliranja i simuliranja moguće je primijeniti 1D (jednodimenzijski), 2D (dvodimenzijski) i 3D (trodimenzijski) model. Modeli se najčešće izvode za jedan kanal monolita, pri čemu se pretpostavljaju jednaki uvjeti u svim kanalima monolita i odsutnost interakcije između susjednih kanala. 1D i 2D modeli su pojednostavljeni oblici 3D modela, a mogu se zasnivati na različitim pojednostavljenjima.

1D heterogeni model najjednostavniji je oblik modela monolitnog reaktora koji pojednostavljuje složenost unutarfaznog prijenosa tvari u radijalnom smjeru. Koeficijenti prijenosa tvari i topline obično se izračunavaju primjenom Sherwoodove (Sh) i Nusseltove (Nu) značajke. Sherwoodova i Nusseltova značajka mogu se neposredno izračunati primjenom odgovarajućih korelacija (tablica 3.6). Pritom se obično podrazumijeva promjena koncentracije i temperature samo u aksijalnom smjeru strujanja [115]. 1D heterogeni model

TEORIJSKI DIO

primjenjuje se za vođenje procesa, preliminarne proračune, kinetička ispitivanja, kao i za kvalitativna parametarska ispitivanja.

2D model zasniva se na aproksimacijama s obzirom na x-os te na dodatnim pretpostavkama, a primjenjuje se za dimenzioniranje i optimiranje reaktora i predviđanje prostornih profila varijabli [115].

3D model osigurava veliku točnost s manje pretpostavki, ukoliko se zasniva na detaljnom razumijevanju fizičkih i kemijskih procesa, a podrazumijeva vrlo detaljne proračune i poznavanje velikog broja parametara. Primjenjuje se za dimenzioniranje i optimiranje reaktora te za predviđanje prostornih profila varijabli, a predstavlja najbolji izbor prilikom detaljnog dizajniranja reaktora [115]. Prilikom izvođenja složenijih 2D i 3D modela najčešće se zanemaruje aksijalna difuzija u fluidu (obično je zanemariva u odnosu na prijenos tvari konvekcijom). 2D modeli obično se zasnivaju na pretpostavci konstantne koncentracije u fluidu te istovremene unutarfazne difuzije i kemijske reakcije u krutoj fazi, tj. unutar katalitičkog sloja. Složeni 3D modeli uključuju 2D opis fluidne i krute faze, tj. aksijalno i radijalno zavisne koncentracije u obje faze, uz uvažavanje lokalnih promjena debljine katalitičkog sloja u pojedinim elementima procesnog prostora. Prilikom modeliranja monolitnog reaktora potrebno je razviti prikladan model koji se može jednostavno koristiti u cilju dimenzioniranja, a istovremeno se treba zasnivati na fizičkoj slici procesa. 2D model može predvidjeti neobično ponašanje Nusseltove značajke u uvjetima brze reakcije, dok je jednostavniji 1D model primjereniji za predviđanje i opisivanje rada monolita.

Postoje brojni čimbenici koje treba uzeti u obzir pri izboru odgovarajućeg modela monolitnog reaktora, poput kinetike reakcije, načina rada monolitnog reaktora (izotermni, adijabatski, itd.), numeričkih metoda prikladnih za rješavanje jednadžbi modela te cilja same simulacije. Za komercijalni rad i u svrhu vođenja procesa, neophodno je brzo rješavanje jednadžbi modela, pa u tom slučaju 1D model može biti dobar izbor. Međutim, za uspješno dimenzioniranje monolitnog reaktora važno je u potpunosti razumjeti teorijske osnove i razne utjecaje, kao što su utjecaj unutarfaznog i međufaznog prijenosa tvari, kinetike reakcije te utjecaj geometrije monolita na ukupno ponašanje sustava. Prema tome, 2D i 3D modeli prikladniji su za dobivanje uvida u ukupnu učinkovitost procesa i sagledavanje utjecaja mjerodavnih procesa.

U tablici 3.7 dani su kriteriji za odabir odgovarajućeg modela. Zahvaljujući brzom razvoju računalne tehnologije i računalne tehnike, primjena 3D modela postaje najbolji izbor prilikom dimenzioniranja reaktora. Simulacije koje su prije bile nemoguće zbog nedostatka dovoljno brzih računala i odgovarajućih numeričkih metoda danas su postale prihvatljive.

Osim toga, komercijalni CFD programski paketi, kao što su *Fluent*, *CFX* i *COMSOL Multiphysics*, omogućavaju vrlo složene simulacije. Međutim, to ne umanjuje važnost 1D ili 2D modela. Takvi jednostavniji modeli imaju važnu ulogu u praksi, jer se uglavnom zasnivaju na pouzdanim eksperimentalnim rezultatima ili na ključnim parametrima modela koji se mogu proračunati s visokom točnošću i pouzdanošću [115].

Tablica 3.7 Usporedba i ključne značajke višedimenzijskih modela monolita

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

Detaljno modeliranje i simulacija monolitnih reaktora omogućava razumijevanje složenosti interakcija između različitih fizičkih procesa prijenosa i kemijskih procesa koji se odigravaju unutar kanala monolita, a njihova točnost ovisi o brojnim čimbenicima, kao što su: pretpostavke korištene prilikom razvoja modela, broj prostornih dimenzija i prisutnih faza, detalji vezani uz procese prijenosa, opis strujanja reakcijske smjese, kemijska kinetika, itd. Uobičajena pojednostavljenja koja se koriste su: stacionarno stanje, izotermni uvjeti, idealno strujanje reakcijske smjese i identična svojstva fluida u svim kanalima monolita. Prema tvrdnji Chen i suradnika [115] prvi istraživači koji su dali značajan doprinos razvoju matematičkih modela monolitnih katalizatora/reaktora su Young i Finlayson [118], Ferguson i

TEORIJSKI DIO

Finlayson [119] te Heck i suradnici [120]. Do sada je većina istraživanja vezanih uz modeliranje i simulacije usmjerena na monolitne reaktore koji uključuju plinovite reaktante [121-129], međutim objavljeno je i puno radova koji se odnose na višefazne monolitne reaktore [130-132].

4. METODIKA

4.1. Svrha istraživanja i plan rada

U okviru izrade ovog doktorskog rada provedena su istraživanja na različitim praškastim i monolitnim katalizatorima te su predloženi odgovarajući kinetički i reaktorski modeli i provedena ocjena njihove prihvatljivosti.

Prvi dio istraživanja odnosi se na praškaste katalizator i određivanje stvarne kinetike reakcije. Istraživanja uključuju pripremu i karakterizaciju različitih tipova praškastih katalizatora (pojedinačni i miješani metalni oksidi Mn u kombinaciji s Fe, Ni i Cu oksidima, $(\text{MnO}_x, \text{MnFeO}_x, \text{MnNiO}_x, \text{MnCuO}_x)$, perovskitni katalizatori ($\text{LaFeO}_3, \text{LaMnO}_3$) te modificirani cerijevi oksidi), ispitivanje katalitičkih značajki i usporedbu različitih katalizatora, predlaganje mehanizma i kinetike reakcija te povezivanje fizičko-kemijskih i katalitičkih značajki. U tablici 4.1 su navedeni tipovi ispitivanih katalizatora i metode korištene za njihovu pripremu.

Istraživanja su provedena u laboratorijskom cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora. Željeni sastav smjese modelne komponente (toluen) i oksidansa (sintetski zrak) ostvaren je primjenom masenih regulatora protoka. Temperatura u reaktoru određena je pomoću termopara smještenog u centralnom dijelu reaktora povezanog sa sustavom za mjerenje i regulaciju temperature. Katalitička oksidacija toluena provedena je pri različitim vremenima zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru. Vremena zadržavanja mijenjana su promjenom ukupnog protoka reakcijske smjese uz konstantnu masu katalizatora. Reakcija je praćena analizom produkata reakcije nakon uspostavljenog stacionarnog stanja primjenom *on-line* plinske kromatografije.

Preliminarnim ispitivanjima određena je ponovljivost eksperimenta, stabilnost katalizatora s obzirom na mogućnost deaktivacije, te je utvrđeno reakcijsko područje. Testirana je aktivnosti pripremljenih katalizatora te određena stvarna kinetika reakcije pri različitim radnim uvjetima (ulazna koncentracija reaktanata, temperatura, prostorno vrijeme tj. vrijeme zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru, kemijski sastav katalizatora, masa katalizatora i sl.). Predloženi su odgovarajući mehanistički kinetički modeli i model reaktora te je provedena procjena parametara modela i ocjena prihvatljivosti predloženih modela.

METODIKA

Tablica 4.1 Ispitivani praškasti katalizatori

Katalizator	Priprema
MnO _x	Koprecipitacija (poglavlje 4.3.1.1)
MnFeO _x	
MnNiO _x	
MnCuO _x	
LaFeO ₃	Citratna metoda (poglavlje 4.3.1.2)
LaMnO ₃	
CeO ₂	Hidrotermalna sinteza (poglavlje 4.3.1.3)
Dopirani CeO ₂ -Ni	
Dopirani Ce O ₂ -Al	
Dopirani CeO ₂ -Fe	
Dopirani CeO ₂ -Mn	
Dopirani CeO ₂ -Zn	
Dopirani CeO ₂ -Co	
Dopirani CeO ₂ -Cu	
Dopirani CeO ₂ -Cd	
Pt-Al ₂ O ₃	Komercijalni katalizator / <i>Sigma - Aldrich</i>

Drugi dio istraživanja odnosio se na testiranje i detaljnu analizu rada metalnog monolitnog reaktora koji je bio glavna tema istraživanja. U cilju usporedbe i određivanja učinkovitosti metalnih monolita pri katalitičkoj oksidaciji toluena provedena su i dodatna mjerenja i na komercijalnom keramičkom monolitnom katalizatoru (*Purelyst PH – 304*) te u keramičkim monolitnim reaktorima kojim su pripremljeni u okviru izrade ovog rada i sadržavali su istu katalitički aktivnu komponentu (tablica 4.2). Mjerenja su provedena na sličan način kao i na praškastim katalizatorima uz uvažavanje specifičnosti monolitnih izvedbi katalizatora/reaktora.

U okviru ovog dijela istraživanja razvijene su metode za nanošenje katalitički aktivne komponente na inertnu monolitnu podlogu. Nakon pripreme monolitnih katalizatora primijenjena je slična metodologija rada kao i pri radu s praškastim katalizatorima. To je

podrazumijevalo testiranje aktivnosti monolita pri različitim radnim uvjetima, predlaganje modela reaktora te procjenu parametara modela i ocjenu njegove prihvatljivosti.

Tablica 4.2 Ispitivani monolitni katalizatori

Katalizator	Priprema
Al/Al ₂ O ₃ -MnO _x	Impregnacija (poglavlje 4.3.2.1)
Al/Al ₂ O ₃ -MnFeO _x	
Al/Al ₂ O ₃ -MnNiO _x	
Al/Al ₂ O ₃ -MnCuO _x	
Kordijerit-MnCuO _x	Impregnacija (poglavlje 4.3.2.2)
<i>Purelyst PH – 304</i>	Komercijalni katalizator / <i>Puresphere</i> , Južna Koreja

Ispitane su različite metode nanošenja sloja Al₂O₃ na metalni monolit, kao što su anodna oksidacija, izlaganje monolitnog supstrata visokim temperaturama, primjena odgovarajućih suspenzija i dr. Anodna oksidacija dala je najbolje rezultate i stabilni Al₂O₃ sloj te su svi metalni monolitni katalizatori kao sekundarni nosač imali sloj Al₂O₃ dobiven anodnom oksidacijom što će naknadno biti detaljno opisano. Pripremanje katalitičkog sloja na monolitnu strukturu određeno je primjenom metode ultrazvuka na temelju gubitka mase katalizatora.

Kao i kod praškastih katalizatora predloženi su odgovarajući kinetički modeli i model reaktora te je provedena procjena parametara modela i ocjena prihvatljivosti predloženih modela. Jednadžbe reaktorskih modela (a - cijevni reaktor s nepokretnim slojem katalizatora i b - metalni monolitni reaktor) rješavane su primjenom različitih numeričkih metoda, dostupnih softvera i razvojem vlastitih programa.

4.2. Korištene kemikalije i ostali materijali

Popis potrebnih kemikalija i materijala korištenih prilikom pripreme praškastih i monolitnih katalizatora, uključujući komercijalne katalizatore te komercijalni keramički nosač dan je u tablici 4.3.

Tablica 4.3 Popis kemikalija i materijala potrebnih za pripremu praškastih i monolitnih katalizatora

Kemikalije/Materijali	Kemijska formula/proizvođač
Deionizirana voda	H ₂ O
Limunska kiselina	C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O / <i>Gram-Mol</i>
Natrijev karbonat	Na ₂ CO ₃ / Carlo Erba
Mangan(II)-nitrat-tetrahidrat	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O, 99% / <i>Acros Organics</i>
Bakrov (II)- nitrat- trihidrat	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, 99% / <i>Acros Organics</i>
Željezo (III)- nitrat- nonahidrat	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, 99% / <i>Acros Organics</i>
Nikal (II)- nitrat- heksahidrat	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, 99% / <i>Acros Organics</i>
Nitratna kiselina	HNO ₃ (w=65%) / <i>Lach-ner</i>
Etanol	C ₂ H ₆ O, 96% / <i>Gram-Mol</i>
Pt-Al ₂ O ₃	Komercijalni katalizator / <i>Sigma - Aldrich</i>
Aluminijske metalne pločice obostrano anodizirane u oksalnoj kiselini pri 40 °C	Al/Al ₂ O ₃ / Cinkarna Celje
Aluminijske metalne pločice obostrano anodizirane u oksalnoj kiselini pri 20 °C	Al/Al ₂ O ₃ / Cinkarna Celje
Aluminijske metalne pločice obostrano anodizirane u sumpornoj kiselini pri 20 °C	Al/Al ₂ O ₃ / Cinkarna Celje
Aluminijske metalne pločice obostrano anodizirane u sumpornoj kiselini pri 5 °C	Al/Al ₂ O ₃ / Cinkarna Celje
Kordijeritni monolitni supstrat	<i>Corning, USA</i>
<i>Purelyst PH – 304</i>	Komercijalni katalizator / <i>Puresphere,</i> Južna Koreja

Katalitička oksidacija toluena praćena je *on line* primjenom plinske kromatografije, a procesni plinovi potrebni za kromatografsku analizu i provedbu katalitičke reakcije navedeni su u tablici 4.4.

Tablica 4.4 Popis procesnih plinova

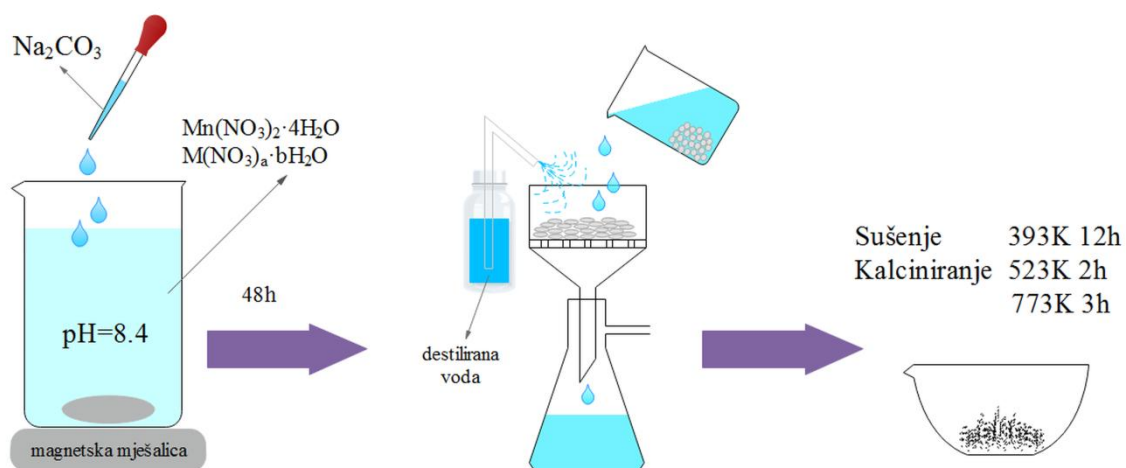
Plinovi	Kemijska formula/proizvođač
Sintetski zrak	20,5 vol. % O ₂ u N ₂ , čistoće 5.0/SOL Group
Dušik	N ₂ , čistoće 5.0/ SOL Group
Vodik	H ₂ čistoće 5.5/ SOL Group
Mješavina toluena u dušiku	ca. 243 ppm C ₆ H ₅ CH ₃ u N ₂ /SOL Group

4.3. Priprema katalizatora

4.3.1. Priprema praškastih katalizatora

4.3.1.1. Priprema oksida prijelaznih metala

Miješani metalni oksidi prijelaznih metala pripremljeni su metodom koprecipitacije (usporednog taloženja) modifikacijom postupka opisanog u literaturi [49,69]. Shematski prikaz postupka pripreme dan je na slici 4.1, pri čemu se glavna komponenta katalizatora odnosila na Mn, a kao dodatne metalne komponente korišteni su Fe, Ni i Cu (M= Fe, Ni ili Cu).



Slika 4.1 Shematski prikaz postupka pripreme praškastih katalizatora (M: Fe, Ni ili Cu)

Prvi korak pripreme praškastih katalizatora obuhvaćao je pripremu 0,25 mol dm⁻³ otopina nitrata mangana (Mn(NO₃)₂·4H₂O), željeza (Fe(NO₃)₃·9H₂O), nikla (Ni(NO₃)₂·6H₂O), bakra (Cu(NO₃)₂·3H₂O) i 1 mol dm⁻³ i 0,25 mol dm⁻³ natrijevog karbonata (Na₂CO₃). Da bi se postigao atomski odnos Mn/M jednak 1 pomiješani su jednaki volumeni

METODIKA

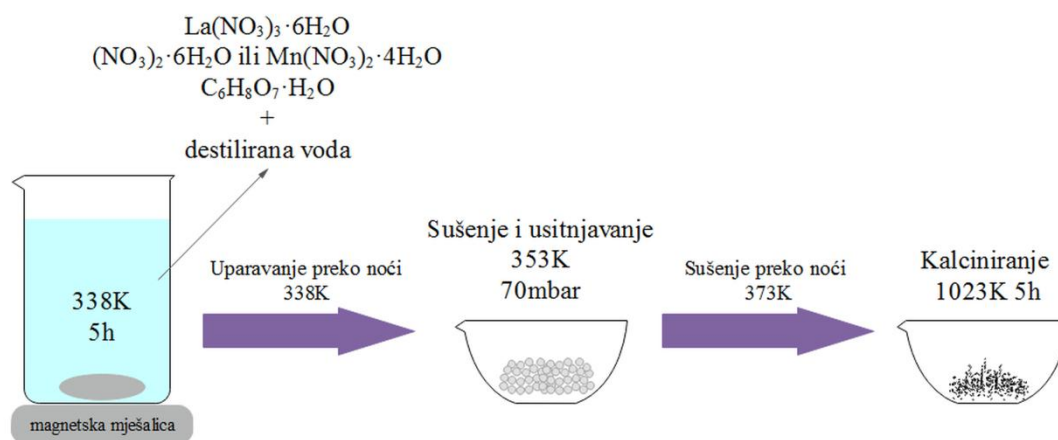
otopine mangana i drugog prijelaznog metala (M) u ekvimolarnim omjerima te su miješani na magnetskoj miješalici. Uvjeti za taloženje katalizatora postignuti su podešavanjem pH vrijednost na 8,4 što je postignuto dodavanjem vodene otopine Na_2CO_3 ($0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ i 1 mol dm^{-3}) uz kontinuirano miješanje. Nakon toga pripravljena suspenzija stajala je 48 sati na sobnoj temperaturi, a zatim je profiltrirana i isprana destiliranom vodom. Dobiveni katalizator sušen je 12 sati na temperaturi od 393 K, a zatim je kalciniran 2 sata na temperaturi od 523 K te još 3 sata na temperaturi od 773 K.

Prosijavanjem kroz sita izdvojeno je po 0,05 g svakog pripremljenog katalizatora veličine čestica 0,314-0,400 mm i 0,500-0,630 mm. Nakon punjenja reaktora pripremljenim praškastim katalizatorima koji je smješten između dva sloja kvarcne vune sustav je bio spreman za provedbu katalitičke reakcije.

4.3.1.2. Priprema perovskitnih katalizatora

Praškasti perovskitni katalizatori, LaFeO_3 i LaMnO_3 pripremljeni su u inozemnoj instituciji (Dept. of Chemical and Process Engineering, Bilecik Seyh Edebali University, Rahmiye Zerrin YARBAY-ŞAHİN).

Pripremljeni su citratnom metodom primjenom nitratnih otopina lantana (0,0043 mol $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,8808 g)), željeza (0,0043 mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,0793 g)), odnosno mangana (0,0043 mol $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,0793 g)) uz prisutnost otopine limunske kiseline (0,0205 mol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4,3078 g)). Navedene kemikalije, ovisno o željenom katalizatoru, otopljene su u 100 cm^3 destilirane vode te su miješane 5 sati. Zatim je otopina zagrijavana na 338 K te je tijekom noći pri istoj temperaturi provedeno uparavanje. Dobiveni pepeljasti materijal je usitnjen i postavljen u vakuumsku peć pri 353 K i tlaku od 70 mbara te je periodično (svakih sat vremena) dodatno usitnjavan. Tako pripremljen materijal sušen je preko noći pri temperaturi od 373 K i tlaku od 70 mbara. Nakon sušenja, dobiveni prah je kalciniran 5 sati pri 1023 K, uz brzinu grijanja od 10 K/min u suhoj atmosferi zraka ($100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Shema postupka pripreme dana je na slici 4.2.



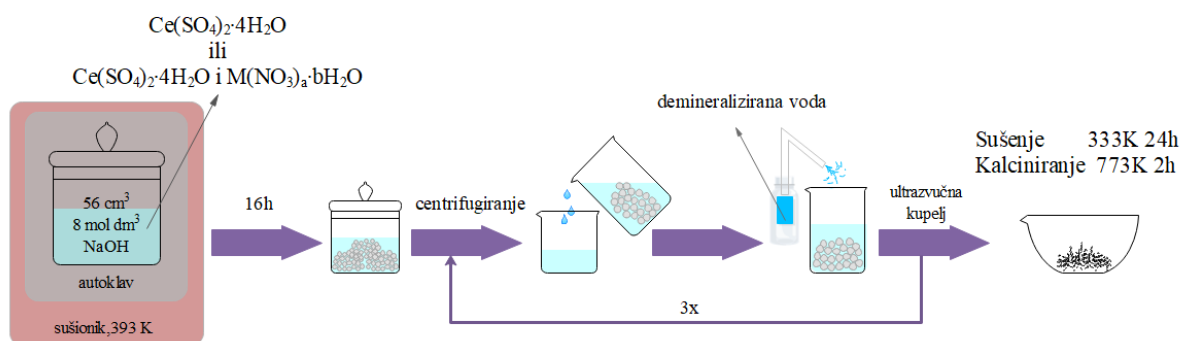
Slika 4.2 Shematski prikaz postupka pripreme praškastih perovskitnih katalizatora, LaFeO_3 i LaMnO_3 primjenom citratne metode

Tako pripremljeni perovskitni katalizatori su odvagani (0,05 g) i smješteni u cijevni reaktor između dva sloja kvarcne vune te je nakon toga sustav bio spreman za provedbu katalitičke reakcije.

METODIKA

4.3.1.3. Priprema cerijevih oksida

Uzorci čistog i dopiranog CeO_2 koji su korišteni kao katalizatori za katalitičku oksidaciju toluena pripremljeni su u Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu postupkom hidrotermalne sinteze. Sintetizirano je osam uzoraka dopiranog CeO_2 i jedan uzorak čistog CeO_2 katalizatora. Uvjeti hidrotermalne sinteze definirali su pomoću Taguchi eksperimentalnog dizajna. Za sve uzorke, sinteza je provedena u vremenu od 16 sati pri temperaturi od 393 K. Pojednostavljen prikaz postupka pripreme katalizatora dan je na slici 4.3.



Slika 4.3 Shematski prikaz pripreme čistog i dopiranih praškastih CeO_2 katalizatora

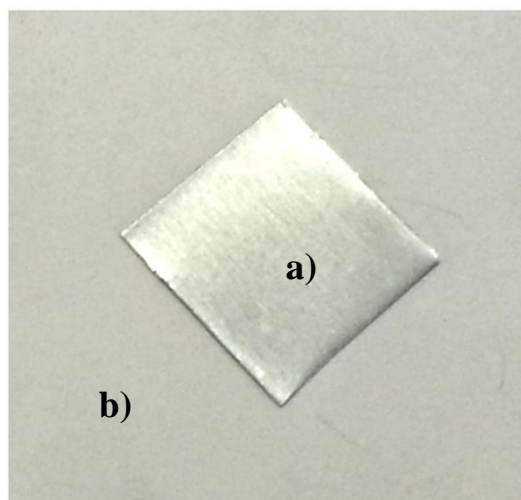
Hidrotermalna sinteza uzoraka sastojala se od otapanja odgovarajuće odvage $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ili $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i metalnog sulfata u 56 cm³ prethodno pripravljene 8 mol dm⁻³ otopine NaOH u teflonskoj posudi. Teflonska posuda volumena 70 cm³ stavlja se u autoklav od nehrđajućeg čelika. Nakon što se autoklav čvrsto zatvori, stavi se u sušionik na 16 h pri temperaturi od 393 K. Svi uzorci pripremljeni su pri istoj temperaturi te imaju isto vrijeme sinteze. Poslije hlađenja autoklava, dobiveni produkt je centrifugiran pri brzini 3500 okretaja/minuti, a zatim ispiran tri puta demineraliziranom vodom. Između centrifugiranja uzorka, ispiranje se potpomaže agitacijom u ultrazvučnoj kupelji. Dobiveni talog se potom suši 24 h na temperaturi od 333 K, a završna faza procesa pripreme katalizatora uključivala je kalciniranje pri temperaturi od 773 K (2 h).

Tako pripremljeni katalizatori su odvagani (0,05 g) i smješteni su u cijevni reaktor između dva sloja kvarcne vune te je nakon toga sustav je bio spreman za provedbu katalitičke reakcije.

4.3.2. Priprema monolitnih katalizatora

4.3.2.1. Priprema metalnih monolitnih katalizatora

Metalni monolitni katalizatori pripremljeni su metodom impregnacije modifikacijom postupka opisanog u literaturi [133]. Postupak pripreme sastojao se u oblikovanju anodiziranih Al/Al₂O₃ metalnih pločica (slika 4.4) duljine 40 mm i širine 25 mm u monolitnu zvjezdastu strukturu (slika 4.5).

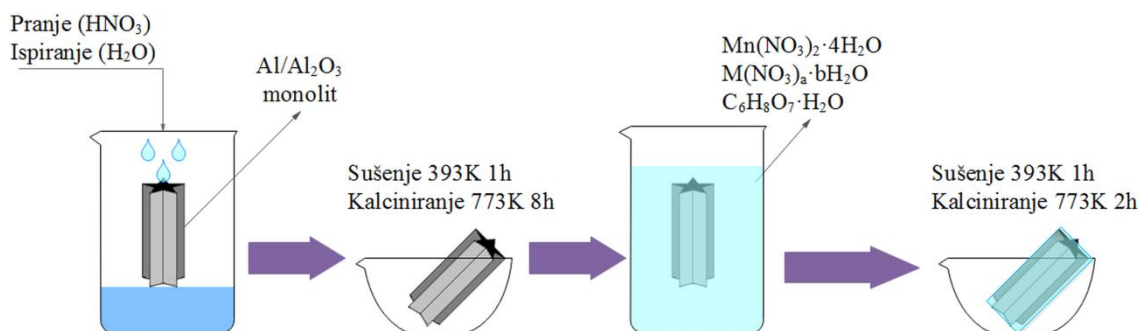


Slika 4.4 Metalne pločice: a) aluminij (Al) i b) anodizirana metalna pločica (Al/Al₂O₃)



Slika 4.5 Zvjezdasta struktura metalnog monolita Al/Al₂O₃

METODIKA



Slika 4.6 Shematski prikaz pripreme metalnog monolitnog katalizatora (M: Fe, Ni ili Cu)

Dobiveni metalni monoliti oprani su nitratnom kiselinom (HNO_3 , 65%), a zatim isprani destiliranom vodom kako je prikazano shematskim prikazom (slika 4.6).

Zatim je slijedilo sušenje na 393 K i kalciniranje 8 sati na 773 K dok su paralelno pripremane 1 mol dm^{-3} otopine nitrata mangana ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), željeza ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), nikla ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) i bakra ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) te 0,5 mol dm^{-3} otopina limunske kiseline ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), slika 4.7.



Slika 4.7 Otopine potrebne za pripremu katalitički aktivnog sloja na $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ metalnim monolitima

Monolitne strukture su zatim uronjene u smjesu vodene otopine mangana, drugog prijelaznog metala (M) i limunske kiseline u vremenu od 30 minuta. Tako dobiveni metalni monolitni katalizatori sušeni su 1 sat na 393 K te kalcinirani 2 sata na 773 K. Nakon smještanja pripremljenih monolitnih katalizatora u reaktor sustav je bio spreman za provedbu katalitičke reakcije.

4.3.2.2. Priprema keramičkih monolitnih katalizatora

Keramički monolitni katalizator pripremljen je radi usporedbe s metalnim monolitnim katalizatorom. Također je pripremljen metodom impregnacije kao i metalni monolit, postupkom koji je prethodno opisan. Prilikom pripreme keramičkog monolitnog katalizatora korišten je komercijalni kordijeritni supstrat kao nosač katalitički aktivne komponente (slika 4.8), a umjesto postupka pranja i ispiranja primijenjenog prilikom pripreme metalnog monolita provedeno je ispiranje s 95% -tnom otopinom etanola.



Slika 4.8 Struktura keramičkog monolita (supstrat kordijerit)

4.4. Karakterizacija katalizatora

4.4.1. Fizikalno-kemijske, morfološke i toplinske značajke katalizatora

Karakterizacija katalizatora obuhvaćala je primjenu različitih instrumentalnih tehnika: adsorpcijsko-desorpcijske analize primjenom BET modela (engl. *Brunauer-Emmet-Teller method, BET*), diferencijalne pretražne kalorimetrijske analize (engl. *Differential scanning calorimetry, DSC*), infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom signala (engl. *Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR*), pretražne elektronske mikroskopije (engl. *Scanning electron microscopy SEM*), spektroskopske metode energetske disperzije rendgenskih zraka (engl. *Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX*), temperaturno programirane desorpcije CO₂ (engl. *Temperature programmed desorption of CO₂, TPD CO₂*), temperaturno programirane redukcije s H₂ (engl. *Temperature programmed reduction, H₂-TPR*), rendgenske difrakcije (engl. *X-ray diffraction, XRD*) te rendgenske fotoelektronske spektroskopije (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy, XPS*).

Adsorpcijsko-desorpcijska analiza (BET)

Specifična površina, volumen i raspodjela volumena pora te srednji promjer pora katalizatora određeni su pomoću adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika pri 77K

METODIKA

primjenom standardnog Brunauer-Emmet-Tellerovog modela (BET). Adsorpcijsko-desorpcijskom metodom analize mogu se odrediti specifične površine od 1 do 1200 m² g⁻¹. Mjerenje počinje otplinjavanjem uzorka u vakuumu pri povišenoj temperaturi (10⁻⁴-10⁻⁵ mm Hg, 373-673 K) da bi se uklonile zaostale plinovite primjese prisutne u porama katalizatora. Zatim slijedi hlađenje do 77 K uranjanjem staklene ćelije s ispitivanim uzorkom u tekući dušik, nakon čega se postepeno povećava parcijalni tlak dušika i bilježi volumen dušika adsorbiran na uzorku nakon uspostavljanja ravnoteže. Određuje se također i desorpcijska krivulja obrnutim slijedom, pri čemu se u konačnici dobiva adsorpcijsko-desorpcijska izoterma dušika. Mjerenja su provedena na instrumentu *Micrometrics ASAP 2000*, a programski paket je uključivao Brunauer-Emmett-Tellerov (BET) i Langmuirov model za određivanje specifične površine katalizatora, *t*-plot analizu (Harkins-Jura jednadžba) i raspodjelu veličine pora (Barett-Joyner-Halendeov model).

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Toplinska svojstva katalizatora analizirana su metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC). Analiza je provedena na *Mettler Toledo DSC823^e* uređaju zasnovanom na Boersminom načelu (načelu toplinskog toka). U osnovnoj primjeni, ispitivani i referentni uzorak zagrijavaju se po unaprijed zadanom programu, a mjeri se razlika temperature dvaju uzoraka tijekom zagrijavanja, koja je posljedica razlika u njihovim temperaturnim svojstvima. Ova metoda koristi se za određivanje temperature i toplinskih tokova povezanih s faznim i ostalim prijelazima u materijalu u ovisnosti o vremenu i temperaturi. Mjerenja daju kvalitativnu i kvantitativnu informaciju o fizikalnim i kemijskim procesima koji uključuju endotermne ili egzotermne utjecaje ili pak promjene toplinskog kapaciteta (npr. taljenje, staklasti prijelaz, kristalizacija, oksidacijska stabilnost, kinetika, čistoća, specifični toplinski kapacitet). Uzorci katalizatora zagrijavani su u temperaturnom području od 298 – 823 K u struju inertnog plina (N₂, 50 cm³ min⁻¹) s brzinom zagrijavanja od 10 K min⁻¹.

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR)

Spektroskopskom metodom u infracrvenom području (FTIR) moguće je odrediti kemijski sastav, konformacije i strukturu tvari. Metoda se zasniva na međudjelovanju infracrvenog zračenja s molekulama koje adsorbiraju infracrveno elektromagnetsko zračenje valnih duljina koje odgovaraju vibracijskim energijama kemijskih veza, karakterističnima za vrstu veze i kemijsku skupinu koja vibrira. Uzorci svježeg katalizatora i katalizatora nakon

provedbe reakcije analizirani su na *Perkin Elmer FTIR (model Frontier)* spektrofotometru. Pritom je korišten ATR (engl. *Attenuated total reflection, ATR*) modul. Analizirano je spektralno područje od 4000 do 500 cm^{-1} , s rezolucijom snimanja od 4 cm^{-1} . Uzorci su pripremljeni miješanjem 2 mg uzorka s 98 mg KBr. Prikazani spektri predstavljaju srednju vrijednost spektara dobivenih kroz 16 analiza navedene rezolucije i spektralnog područja.

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) na uređaju *Carl Zeiss, model FE-SEM SUPRA 35VP* analizirana je morfologija površine i provedena je analiza energetske disperzije rendgenskih zraka, tj. EDX analiza i tzv. mapiranje (engl. *EDX - mapping*) sa svrhom određivanja kemijskog sastava površine katalizatora. EDX analiza je kemijska mikroanalitička tehnika koja detektira rendgenske zrake emitirane iz uzorka tijekom bombardiranja uzorka elektronskim snopom. Kada se uzorak bombardira s elektronskim snopom dolazi do izbijanja elektrona iz atoma koji se nalaze na površini uzorka. Nastale elektronske šupljine ispunjene se elektronima iz viših orbitala te dolazi do emisije rendgenskih zraka da bi se ujednačila razlika energije između dva elektronska stanja. Emitirana energija rendgenskog zračenja karakteristična je za svaki pojedini element.

Temperaturno programirana desorpcija CO₂ (TPD CO₂)

Temperaturno programirana desorpcija CO₂ (TPD CO₂) provedena je u cilju dobivanja informacija o kiselinsko baznim značajkama katalizatora te informacija o temperaturnim područjima u kojima je najintenzivnija desorpcija CO₂. Kod ove metode karakteristična je podjela centara na površini katalizatora na slabo bazične (320-500 K), srednje (500-750 K) i jako bazične centre (iznad 750 K). Analiza je provedena sušenjem uzoraka katalizatora u struji He na povišenoj temperaturi u trajanju od jednog sata. Nakon toga uvodio se CO₂ i provedena je njegova adsorpcija. Nakon provedene adsorpcije uzorak je ispran u struji He da bi se uklonio fizički adsorbiran CO₂. Nakon postizanja konstantnog TCD signala na instrumentu uzorak je postepeno zagrijavan brzinom zagrijavanja od 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do maksimalne temperature od ca. 927 $^{\circ}\text{C}$ (900 $^{\circ}\text{C}$). Istovremeno je praćen TCD signal pri protoku He od 50 ml min^{-1} . Analiza je provedena na Åbo Akademi University, Finska.

METODIKA

Temperaturno programirana redukcija s H₂ (H₂-TPR)

Temperaturno programirana redukcija s H₂ u uređaju *Autochem II 2920* (*Micromeritics*) provedena je koristeći 25 mg uzorka katalizatora. Prije analize uzorci su *in situ* u vremenu od 10 minuta izloženi djelovanju 20 %-tne smjese kisika u dušiku (O₂/N₂) pri 300 °C. Uzorci su zatim ohlađeni na 10 °C u struji argona (Ar) te analizirani do 750 °C u struji 5 %-tne smjese dušika u argonu (H₂/Ar) pri protoku od 25 cm³ min⁻¹. Ispred TCD detektora postavljen je izopropanol/LN₂ da se spriječi prolaz vode koja nastaje postupkom analize do detektora.

Rendgenska difrakcija (XRD)

Rendgenska difrakcija (XRD) je analitička metoda pri kojoj se zraka karakterističnog rendgenskog zračenja usmjerava na ravnu površinu materijala smještenog u nosač uzorka. Intenzitet rendgenskog zračenja difraktiranog s uzorka mjeri se u ovisnosti o kutu difrakcije. XRD mjerenje se općenito provodi na način da se izučava difrakcija X zraka na krutom uzorku u ovisnosti o promjeni ulaznog kuta zrake (Braggovog kuta 2θ). Najjednostavnija primjena rendgenske difrakcije je identifikacija kristalnih faza (kvalitativna analiza). Metoda se može primijeniti i za određivanje parametara elementarne ćelije kristalne rešetke, određivanje veličine kristalita, stupnja kristaliničnosti uzorka i detekciju naprezanja u strukturi. Kristalne faze u uzorcima identificirane su rendgenskom difrakcijom pomoću *Shimatzu XRD 6000* difraktometra s CuK α zračenjem. Podaci su prikupljeni između 10 i 70 °2 θ za praškaste te 5 i 90 °2 θ za monolitne katalizatore s korakom od 0,02 ° i zadržavanjem od 0,6 s po koraku.

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) ili elektronska spektroskopija za kemijsku analizu (engl. *Electron spectroscopy for chemical analysis*, ESCA) analitička je tehnika za proučavanje elementarne strukture i kemijskih stanja u površinskim slojevima uzoraka. Primjenjuje se na širokom spektru materijala, od metala i poluvodiča do organskih ili bioloških uzoraka i polimera. XPS se temelji na međudjelovanju rendgenskih zraka s atomima na površini uzoraka, koje uzrokuje emisiju fotoelektrona s površine. Energije fotoelektrona, koje se analiziraju u elektronskom analizatoru, karakteristične su za pojedine elemente prisutne unutar volumena pobuđenja. XPS je izrazito površinska tehnika s dubinom uzimanja signala do 70 Å. Uz dodatak izvora

ionskih snopova koji na kontrolirani način mogu uklanjati slojeve površine, XPS nalazi široku primjenu u dubinskom elementnom profiliranju uzoraka i mjerenju debljine i uniformnosti tankih filmova. Posebnost XPS tehnike leži u mogućnosti određivanja kemijskog stanja detektiranih elemenata na površinama, poput razlikovanja oksidacijskih stanja različitih elemenata. Analiza uzoraka katalizatora provedena je na *SPECS XPS* spektrofotometru opremljenom monokromatiziranim izvorom rendgenskih zraka (FOCUS 500, Al K_{α} i Ag L_{α}), hemisferičnim analizatorom energije elektrona (promjera 100 mm) s detektorom od 5 kanala (PHOIBOS 100 MCD-5), ionskim topom za niskoenergetske ione inertnih i reaktivnih plinova (0.3 - 5 keV, IQE 11/35), ionskim topom s fokusiranom ionskom zrakom i diferencijalnim pumpanjem (IQE 12/38), preciznim XYZ manipulatorom nosača uzoraka s kontroliranim grijanjem i hlađenjem (LN2 – 800 °C), turbo pumpom (*Pfeiffer*) i titanijevom sublimacijskom pumpom (*Hositrad*) za glavnu komoru, turbo pumpom (*Pfeiffer*) za predkomoru, zatvorenim sistemom vodenog hlađenja za izvor rendgenskih zraka i vakuumske turbo pumpe, elektronskim topom za neutralizaciju površine (FG500) te analizatorom rezidualnog plina (*Prisma Plus QMG 220*). Navedena analiza provedena je u laboratoriju Odjela za fiziku, Sveučilišta u Rijeci.

4.4.2. Određivanje stabilnosti katalitičkog sloja na monolitnom katalizatoru

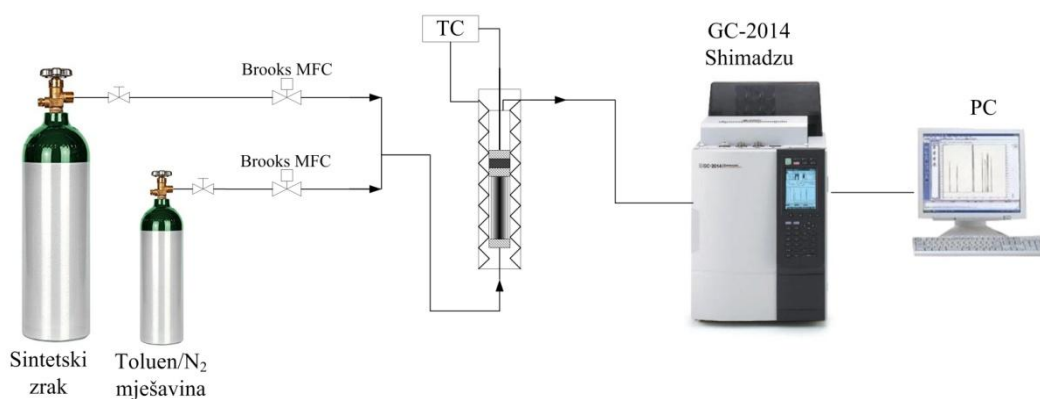
Prianjanje katalitičkog sloja na monolitnu strukturu (engl. *adherence test*) ispitano je primjenom ultrazvučne metode na temelju gubitka mase katalizatora prije i poslije njegovog izlaganja ultrazvučnim vibracijama [134]. Uzorak monolitnog katalizatora s nanesenim slojem katalizatora uronjen je u petrol-eter u zatvorenoj staklenoj posudi te je izložen djelovanju ultrazvuka u vremenu od 30 minuta pri sobnoj temperaturi. Nakon toga uzorak je sušen 2 sata pri 353 K, a gubitak mase određen je mjerenjem i uspoređivanjem mase monolitnog katalizatora prije i poslije djelovanja ultrazvuka. Za tu je svrhu korištena ultrazvučna kupelj *Elmasonic S 30 H* ultrazvučne frekvencije 37 kHz i radnog volumena spremnika 1,9 L (slika 4.9) [135].



Slika 4.9 Ultrazvučna kupelj *Elmasonic S 30 H* [135]

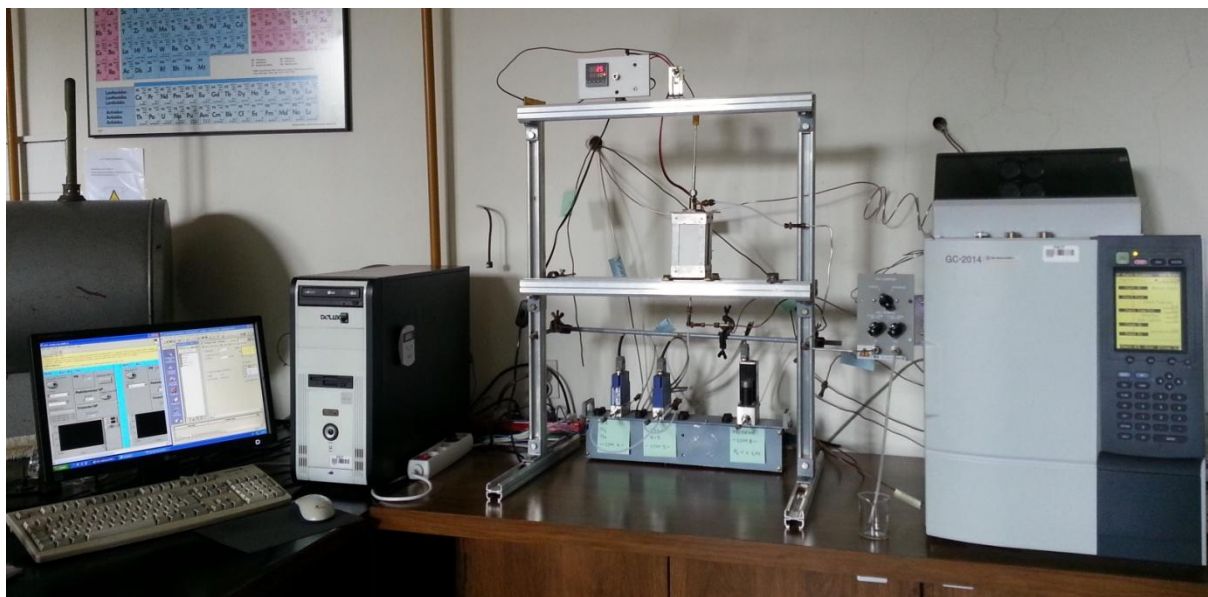
4.5. Izvedba mjerenja i opis aparature

Katalitička oksidacija toluena provedena je u eksperimentalnom laboratorijskom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora odnosno u monolitnom reaktoru pri atmosferskom tlaku, uz konstantnu masu katalizatora te pri različitim prostornim vremenima i temperaturama reakcije. Kao oksidans korišten je sintetski zrak, a rad pri različitim prostornim vremenima osiguran je promjenom ukupnog protoka reakcijske smjese u reaktoru uz konstantnu masu katalizatora ili promjenom duljine monolita uz konstantan protok. Eksperimentalna aparatura sastojala se od katalitičkog reaktora, dva masena regulatora protoka (za smjesu toluen/N₂ te za zrak, *MFC 4800 Series*), sustava za mjerenje i regulaciju temperature (*TC208 Series*), plinskog kromatografa (*GC-2014, Shimadzu*) za analizu reakcijske smjese te sustava za prikupljanje i obradu eksperimentalnih podataka (programska podrška *Shimadzu GC Solution*). Shema i slika eksperimentalne aparature prikazana je na slikama 4.10 i 4.11.

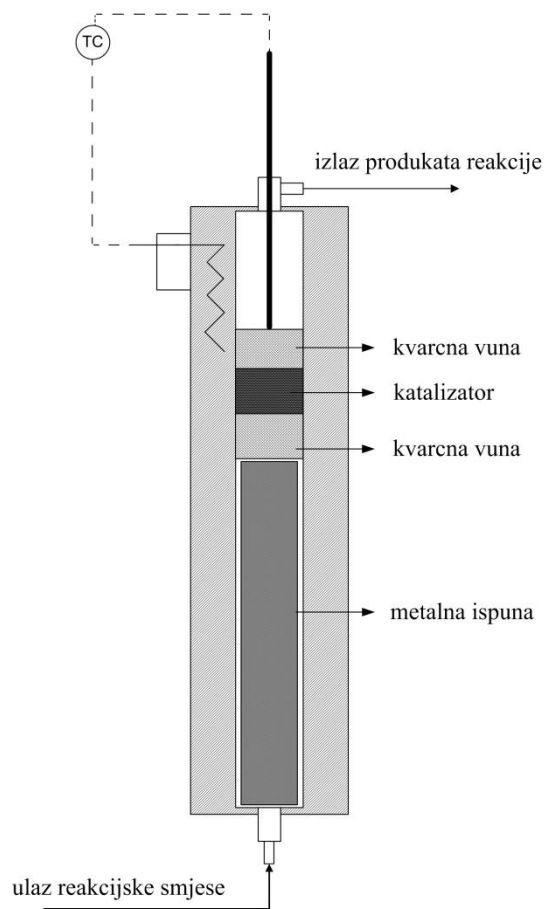


Slika 4.10 Shematski prikaz eksperimentalne aparature

Reakcijska smjesa prolazi od dna prema vrhu reaktora. Katalitički sloj/monolit smješten je između dva sloja kvarcne vune. Donji sloj ima ulogu nosača praškastog katalizatora odnosno monolita i osigurava ravnomjernu raspodjelu protoka smjese ulaznih plinova, a gornji sloj kvarcne vune sprječava odnošenje sitnih čestica katalizatora zajedno sa smjesom produkata. Shematski prikaz reaktora prikazan je na slici 4.12. Prema potrebi, slobodan prostor u reaktoru ispunjen je inertnim metalnim umecima.



Slika 4.11 Eksperimentalna aparatura



Slika 4.12 Shematski prikaz reaktora

Temperatura u reaktoru određena je pomoću termopara smještenog u centralnom dijelu reaktora iznad katalitičkog sloja odnosno monolita, povezanog sa sustavom za mjerenje i regulaciju temperature. U tablici 4.5 dani su radni uvjeti pri kojima su provedene reakcije katalitičke oksidacije toluena.

Tablica 4.5 Pregled radnih uvjeta pri kojima je provedena reakcija

Varijable	Cijevni reaktor s nepokretnim slojem katalizatora	Monolitni reaktor
Temperatura, T / K	373 - 773	373 - 673
Tlak, p / Pa	101 325	101 325
Koncentracija toluena na ulazu u reaktor, x / ppm	210	210 - 880
Ukupni protok reakcijske smjese, $v_0 / \text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	23 - 138	23 - 230
Masa katalizatora, m / g	0,05	ovisno o monolitu

4.5.1. Analiza reakcijske smjese i produkata reakcije

Sastav plinske smjese na izlazu iz reaktora analiziran je primjenom plinske kromatografije. Za tu svrhu primijenjen je plinski kromatograf s plameno ionizacijskim detektorom (FID) proizvođača *Shimadzu model GC-2014*. Uvjeti kromatografske analize navedeni su u tablici 4.6. Analiza reakcijske smjese provedena je pomoću programske podrške *Shimadzu GCsolution*[®] u okviru koje se nalazi program za mjerenje i obradu podataka.

Tablica 4.6 Uvjeti plinsko-kromatografske analize

GC/FID	Shimadzu 2014
Kolona	Carbowax 20M
Dimenzije zrna punila	60/80 mesh (250/177 μm)
Volumen petlje za uzimanje uzoraka/ cm^3	0,5
Temperatura FID detektora/ $^{\circ}\text{C}$	250
Plin nosilac	N_2

Sva mjerenja provedena su pri stacionarnim uvjetima, što je potvrđeno uzastopnim uzimanjem uzoraka u određenim vremenskim intervalima. Koncentracija toluena proporcionalna je površini pika na kromatogramu dobivenom analizom uzorka, a konverzija je izračunata kao postotak smanjenja koncentracije toluena na izrazu:

$$X_A = \frac{(A_{373} - A_T)}{A_{373}} 100 \quad (4.1)$$

Gdje A_{373} predstavlja površinu ispod pika na krivulji pri 373 K, a A_T predstavlja površinu pika na krivulji pri radnoj temperaturi T.

4.6. Ponovljivost eksperimentalnih rezultata

Ponovljivost eksperimentalnih rezultata bitan je preduvjet za uspješno provođenje kinetičkih mjerenja i pouzdanu interpretaciju dobivenih rezultata. Obrada dobivenih rezultata provedena je pomoću statističkog alata ANOVA (engl. *Analysis of variance*) unutar programskog paketa *Excel*. Ovom analizom varijanci uspoređuju se različiti skupovi podataka testirajući hipotezu da su skupovi istovjetni. Ovim se testom određuje da li je razlika u aritmetičkim sredinama uzrokovana varijancom ili stvarnom razlikom među uzorcima, odnosno skupovima. Procjenjuju se dva izvora varijance, varijanca uzorka, odnosno koliko su uzorci međusobno različiti (S_B) i pogreška pri mjerenju (S_W):

$$S_T^2 = S_B^2 + S_W^2 \quad (4.2)$$

Najprije je potrebno izračunati sumu kvadratnih odstupanja za sve vrijednosti u uzorcima,

$$SS_T = \sum_i (x_i - \bar{x}_T)^2 \quad (4.3)$$

gdje je \bar{x}_T srednja vrijednost svih podataka. Srednja vrijednost sume kvadratnih odstupanja računa se dijeljenjem sa stupnjem slobode svih vrijednosti, pri čemu je df_T = ukupan broj vrijednosti - 1:

$$MS_T = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x}_T)^2}{df_T} \quad (4.3)$$

Nakon ukupne varijance, potrebno je izračunati srednje kvadratno odstupanje među uzorcima, pri čemu je broj stupnjeva slobode df_B = broj skupova podataka (uzoraka) - 1

$$MS_B = \frac{\sum_j n_j (\bar{x}_j - \bar{x}_T)^2}{df_B} \quad (4.4)$$

gdje je n_j broj mjerenja svakog skupa podataka (uzorka), a \bar{x}_j aritmetička sredina svakog skupa podataka (uzorka). Varijanca unutar uzorka zapravo je jednaka zbroju varijanci za svaki skup podataka (uzorak), a srednje kvadratno odstupanje može se odrediti dijeljenjem sa stupnjem slobode među uzorcima, $df_w =$ ukupni broj vrijednosti u svim uzorcima - broj uzoraka.

$$MS_W = \frac{\sum_j \sum_i (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{df_w} \quad (4.5)$$

Uz pomoć F testa moguće je odrediti jesu li uzorci značajno različiti, tako da se izračunata F vrijednost usporedi sa $F_{\text{kritično}}$. F vrijednost je jednaka omjeru veće i manje varijance, dok je $F_{\text{kritično}}$ funkcija intervala pouzdanosti (obično 95%), df_B i df_w . Ukoliko je F vrijednost veća od $F_{\text{kritično}}$, tada su uzorci međusobno različiti [136-138].

5. REZULTATI I RASPRAVA

Tijekom zadnjih pedesetak godina kvaliteta zraka sve više privlači pozornost javnosti, a smanjenju emisija hlapivih organskih spojeva u atmosferu pridaje se sve veća važnost u ukupnoj strategiji poboljšanja kvalitete zraka. Hlapljivi organski spojevi koji se emitiraju iz različitih izvora su onečišćivala zraka koja mogu značajno utjecati na zdravlje ljudi te narušiti kvalitetu ekosustava. Previsoka koncentracija hlapivih organskih spojeva u atmosferi uzrokuje nastanak troposferskog ozona, oštećenje stratosferskog ozona, te u konačnici uzrokuje globalno zatopljenje i velike klimatske promjene. Osim njihovog štetnog utjecaja na atmosferu i ostale segmente ekosustava, posebno je zabrinjavajući njihov utjecaj na ljudsko zdravlje i kvalitetu života. Posebno štetni hlapljivi organski spojevi za čovjeka su toluen i benzen, koji su ujedno i najznačajniji predstavnici aromatskih hlapivih organskih spojeva. Toluenu se pridaje velika važnost zbog njegove intenzivne uporabe, iako je, u suštini, manje štetan od benzena.

Gotovo je nemoguće u potpunosti izbjeći negativni utjecaj hlapivih organskih spojeva, jer se nalaze svuda oko nas. Stoga postoji potreba za razvojem metoda za smanjenje njihovih emisija u okoliš koje su ekonomski prihvatljive, a istovremeno omogućavaju učinkovitu razgradnju, a ne samo prijenos onečišćivala u drugi medij. U novije vrijeme na raspolaganju su različite mjere i postupci za smanjenje emisija hlapivih organskih spojeva u atmosferu iz pokretnih i nepokretnih izvora (automobili, toplinska i energetska postrojenja, različiti industrijski procesi i brojne ljudske djelatnosti koje uključuju izgaranje fosilnih goriva). Osim uobičajenih postupaka uklanjanja hlapivih organskih spojeva iz otpadnih plinskih struja (biofiltracija, apsorpcija, kondenzacija, membranska separacija i adsorpcija) katalitička oksidacija pokazala se kao jedan od najprihvatljivijih postupaka za tu svrhu. U praksi je poželjno da se ova reakcija provodi pri što je moguće nižim temperaturama, zbog sigurnosti, štednje energije, manjih troškova i zaštite okoliša. Zbog svega navedenog, interes brojnih istraživača usmjeren je na razvoj učinkovitih katalizatora koji pokazuju veliku aktivnost prilikom oksidacije hlapivih organskih spojeva pri niskim temperaturama.

Za uspješnu provedbu katalitičke oksidacije presudan je izbor katalizatora koji ubrzava kemijsku reakciju i omogućava rad pri znatno nižim radnim temperaturama u odnosu na postupke koji ne uključuju primjenu katalizatora. Izbor prikladnoga katalizatora uglavnom se svodi na plemenite metale i prijelazne metale te na kombinacije različitih metalnih oksida. Iako su plemeniti metali, poput platine i paladija, najaktivniji za smanjenje emisija hlapivih

REZULTATI I RASPRAVA

organskih spojeva, skupi su i ograničena im je dostupnost, stoga se kao alternativni katalitički materijali često primjenjuju metalni oksidi zbog dobrih fizikalnih i kemijskih svojstava poput ionske vodljivosti, velike pokretljivosti kisika unutar kristalne rešetke i dobre stabilnosti pri visokim temperaturama. U usporedbi s pojedinačnim komponentama, kombinacije oksida, na primjer kombinacije mangana, bakra, željeza i/ili nikla pokazuju znatno veću toplinsku stabilnost i aktivnost, a udio pojedinih prijelaznih metala u katalizatoru često utječe na ukupnu učinkovitost katalizatora.

Cilj ovog doktorskog rada je razvoj metalnih monolitnih katalizatora za katalitičku oksidaciju hlapivih organskih spojeva primjenom naprednih izvedbi katalizatora na bazi manganovih oksida u kombinaciji s Fe, Ni i Cu oksidima. Provedbi katalitičke oksidacije modelne komponente (toluena) na monolitnim katalizatorima prethodila je priprema i testiranje različitih vrsta praškastih katalizatora, kao i detaljna karakterizacija katalizatora, a katalizatori koji su pokazali najbolja katalitička svojstva odabrani su kako aktivne komponente za pripremu monolitnih katalizatora.

U cilju jednostavnije interpretacije rezultata dobivenih tijekom opsežnih teorijskih i eksperimentalnih istraživanja rasprava je podijeljena u nekoliko cjelina. U ovom poglavlju grafički su prikazani i interpretirani dobiveni eksperimentalni rezultati, a eksperimentalni rezultati prikazani su i u obliku tablica koje se nalaze u priložima. Testiranju katalitičke aktivnosti katalizatora izučavanih u ovom radu prethodila su preliminarna mjerenja kojima je ispitan doprinos nekatalitičke/toplinske oksidacije toluena ukupnoj konverziji toluena u promatranom eksperimentalnom sustavu, ispitivanje ponovljivosti eksperimentalnih rezultata, kako na praškastim tako i na monolitnim katalizatorima te određivanje stabilnosti katalitičkog sloja na monolitnom katalizatoru.

Nakon navedenog slijedi analiza rezultata vezanih uz primjenu miješanih metalnih oksida mangana (Mn) i prijelaznih metala (Fe, Ni i Cu). Analiza uključuje detaljnu karakterizaciju katalizatora s posebnim naglaskom na karakterizaciju manganovih oksida koji su bili tema ovog istraživanja (MnO_x , $MnFeO_x$, $MnNiO_x$ i $MnCuO_x$) te analizu katalitičkih značajki navedenih miješanih metalnih oksida. Katalitičke značajke navedenih praškastih katalizatora su zatim uspoređene sa značajkama sličnih tipova katalizatora za oksidaciju, pri čemu su kao posebno zanimljivi odabrani perovskitni katalizatori ($LaFeO_3$ i $LaMnO_3$), modificirani cerijevi oksidi te komercijalni Pt- Al_2O_3 katalizator.

Rezultati tog dijela istraživanja omogućili su izbor najučinkovitijeg katalizatora koji je u nastavku istraživanja korišten pri razvoju katalizatora prikladnog za primjenu u realnim sustavima, tj. za razvoj metalnih monolitnih struktura sa slojem miješanih manganovih oksida

kao katalitički aktivnom komponentom. Analiza rada monolitnih katalizatora/reaktora uključivala je ispitivanje katalitičkih značajki pripremljenih monolitnih katalizatora/reaktora. Dobivene katalitičke značajke navedenih monolitnih katalizatora/reaktora su zatim uspoređene sa značajkama ispitivanih keramičkih monolitnih katalizatora/reaktora.

Za sve tipove ispitivanih katalizatora provedena je kinetička analiza i predloženi su odgovarajući modeli reaktora. Za tu svrhu provedena su mjerenja pri različitim reakcijskim uvjetima, ispitan je utjecaj različitih parametara pripreve katalizatora, kako u praškastom tako i u monolitnom obliku te je utvrđen odnos između ključnih fizičko-kemijskih i primjenskih odnosno katalitičkih značajki ispitivanih katalizatora. Pri modeliranju reaktora i analizi njihovog rada primijenjena je temeljna metodologija kemijskog reakcijskog inženjerstva koja se sastoji u definiranju procesnog prostora, bilanciranju tvari i energije, opisivanju realnog strujanja reakcijske smjese, opisivanju fizičkih procesa prijenosa tvari i energije te određivanju kinetike reakcije uz sagledavanje osnovnih termodinamičkih zakonitosti.

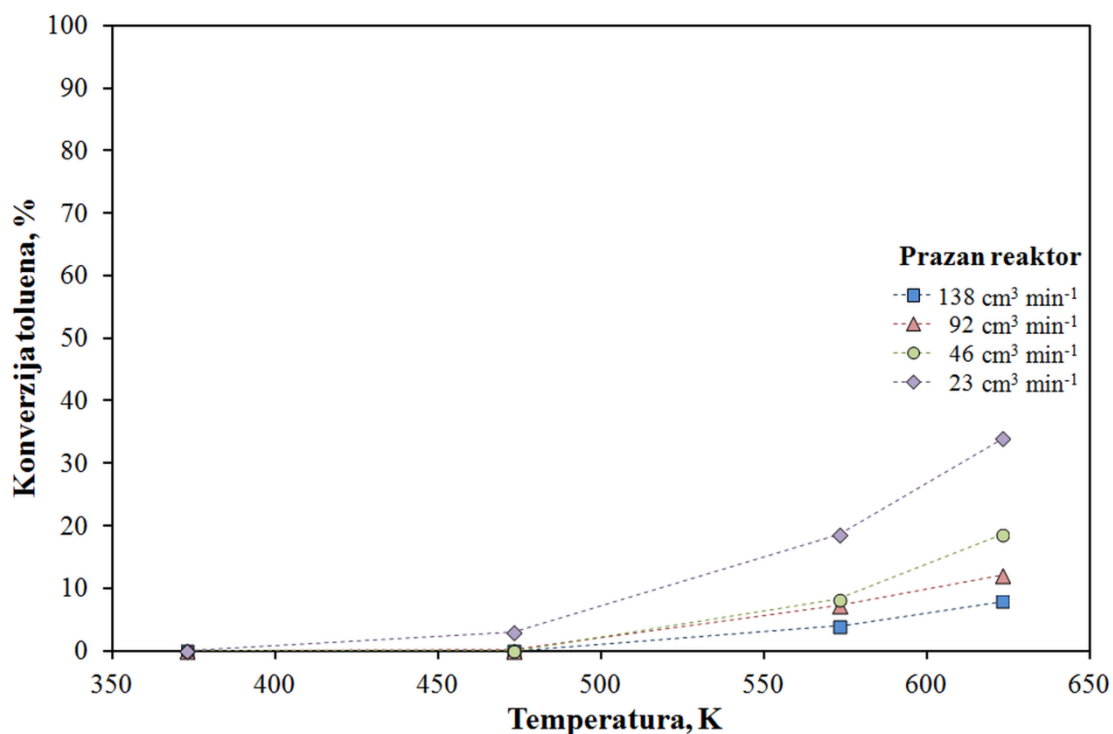
5.1. Preliminarna ispitivanja

Preliminarna ispitivanja sastoje se od ispitivanja doprinosa nekatalitičke/toplinske oksidacije ukupnoj konverziji toluena, ispitivanja ponovljivosti eksperimentalnih rezultata, kako na praškastim tako i na monolitnim katalizatorima, ispitivanja doprinosa primarnog nosača monolitnih katalizatora na konverziju toluena te određivanje stabilnosti katalitičkog sloja na monolitnom katalizatoru.

5.1.1. Doprinos nekatalitičke/toplinske oksidacije ukupnoj konverziji toluena

S obzirom da se hlapivi organski spojevi, pa tako i toluen kao njihov predstavnik, mogu homogeno oksidirati u plinskoj fazi bez prisutnosti katalizatora posebice pri povišenim temperaturama provedena su preliminarna mjerenja u reaktoru bez prisutnosti katalizatora.

Kao što se može vidjeti na slici 5.1 u opisanom eksperimentalnom sustavu značajniji doprinos nekatalitičke/toplinske oksidacije toluena prisutan je pri temperaturama većim od 550 K, ovisno o vremenu zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru, tj. ovisno o prostornom vremenu. U ovom doktorskom radu svi ispitivani katalizatori pri tim temperaturama postižu značajne konverzije toluena te je doprinos nekatalitičke/toplinske oksidacije, koja pri najmanjem protoku reakcijske smjese ($23 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) tj. pri najvećem prostornom vremenu iznosi 18,66 % (pri 573 K), beznačajan kao što će se vidjeti u nastavku rada.

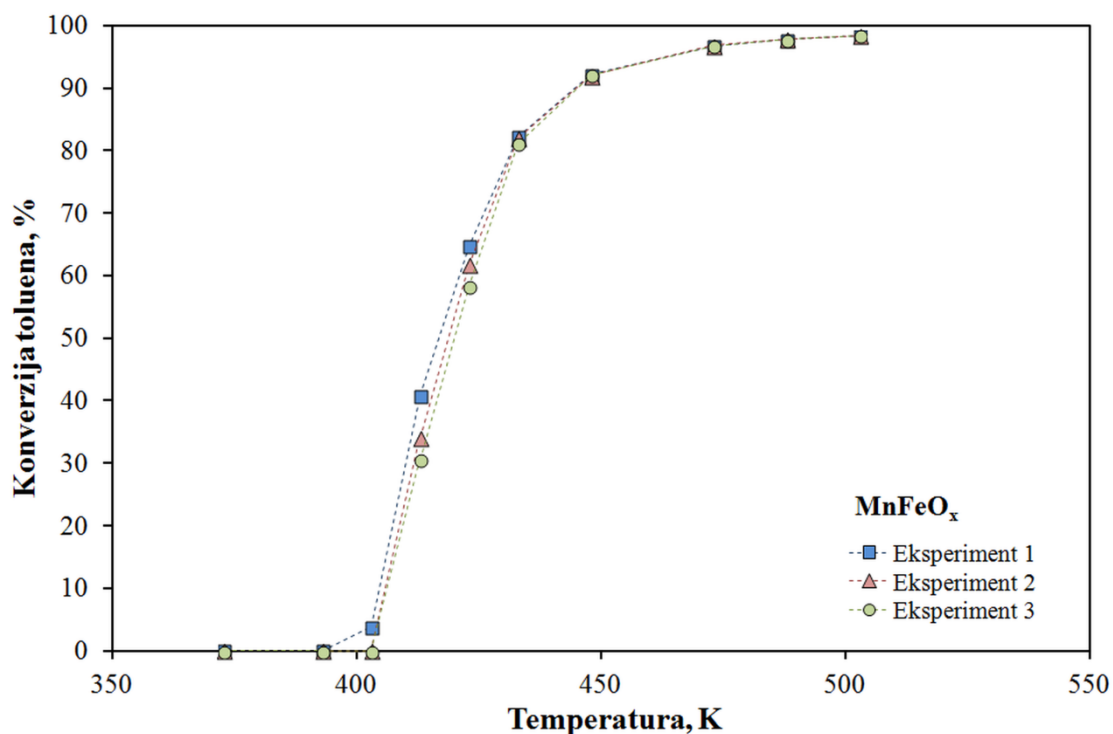


Slika 5.1 Doprinos nekatalitičke/toplinske oksidacije ukupnoj konverziji toluena (tablica 8.1, Prilozi)

5.1.2. Ponovljivost eksperimentalnih rezultata - praškasti katalizatori

Ponovljivost eksperimentalnih rezultata bitan je preduvjet za uspješno provođenje kinetičkih mjerenja i pouzdanu interpretaciju dobivenih rezultata. Ponovljivost rezultata pri katalitičkoj oksidaciji toluena uz primjenu kromatografske analize za praćenje brzine reakcije ispitana je na miješanim oksidima MnFeO_x i MnCuO_x . Ispitivanja su provedena uz konstantnu masa katalizatora (0,05 g), konstantnu ulaznu koncentraciju toluena (210 ppm) te pri konstantnom protoku reakcijske smjese ($138 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Obrada dobivenih rezultata provedena je pomoću statističkog alata ANOVA unutar programskog paketa *Excel*, a postupak je opisan u metodologiji (poglavlje 4.6).

Kao što se može vidjeti na slici 5.2 rezultati dobiveni pri katalitičkoj oksidaciji toluena na MnFeO_x katalizatoru su ponovljivi, što je dodatno potvrđeno statističkom analizom (tablica 5.1 i 5.2) koja je pokazala da faktor F iznosi 0,0064, što je značajno manje od parametra $F_{\text{kritično}}$ koji iznosi 3,3541.



Slika 5.2 Ispitivanje ponovljivosti eksperimentalnih rezultata na praškastom katalizatoru

MnFeO_x ; 0,315 – 0,400 mm; $138 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (tablica 8.2, Prilozi)

Tablica 5.1 Statistička obrada eksperimentalnih podataka dobivenih provedbom katalitičke oksidacije toluena primjenom MnFeO_x katalizatora

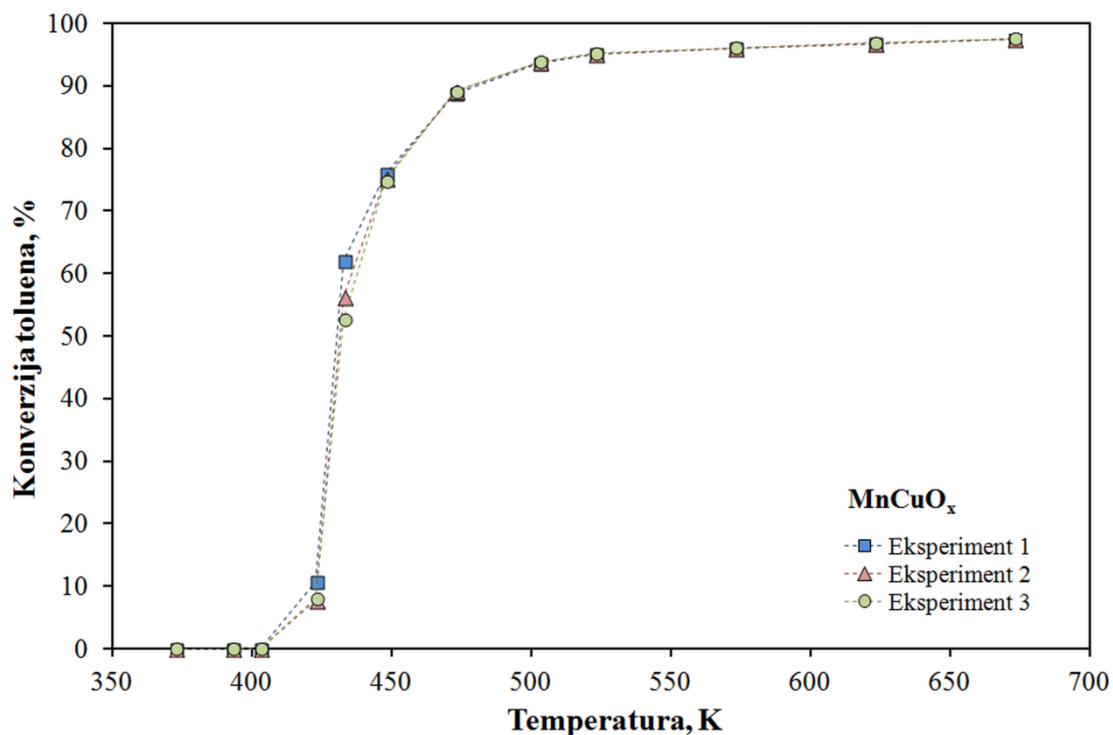
Eksperiment	n_i	Σx_i	\bar{x}_j	S_j	SS_j
1	10	576,7166	57,6717	1829,1583	16462,4247
2	10	562,7141	56,2714	1899,1021	17091,9190
3	10	555,0478	55,5048	1910,0562	17190,5061

Tablica 5.2 Procjena varijance pomoću F-testa (katalitička oksidacija toluena na MnFeO_x katalizatoru)

Izvor varijance	SS	df	MS	F	p	$F_{\text{kritično}}$
Među pokusima	24,1459	2	12,0730	0,0064	0,9936	3,3541
Unutar pokusa	50744,8498	27	1879,4389			
Ukupno	50768,9957	29				

REZULTATI I RASPRAVA

Podaci dobiveni pri katalitičkoj oksidaciji toluena na MnCuO_x katalizatoru prikazani na slici 5.3 također su ponovljivi. Ponovljivost je potvrđena statističkom analizom (tablica 5.3 i 5.4) koja je pokazala da faktor F iznosi 0,0017, što je značajno manje od parametra $F_{\text{kritično}}$ koji iznosi 3,2849.



Slika 5.3 Ispitivanje ponovljivosti eksperimentalnih rezultata na praškastom katalizatoru MnCuO_x ; 0,315 – 0,400 mm; $138 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (tablica 8.3, Prilozi)

Tablica 5.3 Statistička obrada eksperimentalnih podataka dobivenih provedbom katalitičke oksidacije toluena primjenom MnCuO_x katalizatora

Eksperiment	n_i	Σx_i	\bar{x}_j	S_j	SS_j
1	12	716,5377	59,7115	1883,9063	20722,9695
2	12	707,7837	58,9820	1912,9592	21042,5510
3	12	704,5141	58,7095	1914,6426	21061,0690

Tablica 5.4 Procjena varijance pomoću F-testa (katalitička oksidacija toluena na MnCuO_x katalizatoru)

Izvor varijance	SS	df	MS	F	p	$F_{\text{kritično}}$
Među pokusima	6,4414	2	3,2207	0,0017	0,9983	3,2849
Unutar pokusa	62826,5894	33	1903,8360			
Ukupno	62833,0308	35				

5.1.3. Ponovljivost eksperimentalnih rezultata - monolitni katalizatori

Kao i kod praškastih katalizatora, kod monolitnih katalizatora ponovljivost je također bitan preduvjet uspješnog provođenja kinetičkih mjerenja. U ovom doktorskom radu ispitivan je veliki broj različitih monolitnih katalizatora, pa je u tu svrhu provedeno nekoliko ispitivanja ponovljivosti eksperimenata. Obrada dobivenih rezultata provedena je pomoću statističkog alata ANOVA (engl. *Analysis of variance*) unutar programskog paketa *Excel*, na isti način kao i u slučaju praškastih katalizatora.

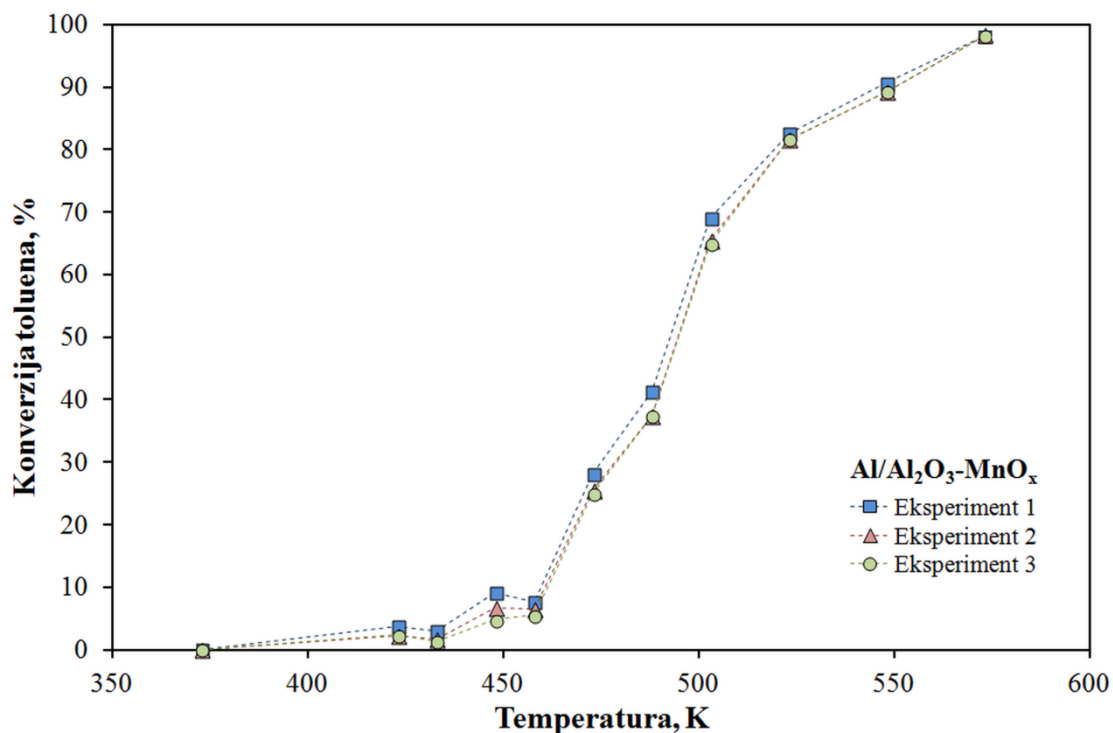
Ponovljivost eksperimentalnih rezultata ispitana je na metalnim monolitnim katalizatorima i to redom prema redosljedu navedenom u tablici 5.5.

Tablica 5.5 Popis monolitnih katalizatora na kojima je provedeno ispitivanje ponovljivosti eksperimentalnih rezultata

Katalizator	Anodizacija nosača	Duljina monolita l / cm	Masa katalitički aktivne tvari m / g	Uk. protok reak. smjese $v_0 / \text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	Konc. toluena na ulazu u reaktor x / ppm
Metalni monolitni katalizatori					
Al/ Al_2O_3 - MnO_x	Oksalna kis. 313 K	4	0,0011	138	210
Al/ Al_2O_3 - MnCuO_x	Oksalna kis. 313 K	8	0,0042	230	210
Al/ Al_2O_3 - MnCuO_x	Sumporna kis. 293 K	4	0,0006	138	210
Al/ Al_2O_3 - MnCuO_x	Oksalna kis. 313 K	4	0,0024	138	850

REZULTATI I RASPRAVA

Kao što se može vidjeti, navedeni katalizatori razlikuju se: a) po sastavu katalitički aktivne tvari, b) po načinu anodne oksidacije primarnog nosača, c) po duljini monolita, d) po masi katalitički aktivne tvari, e) po ukupnom protoku reakcijske smjese na ulazu u reaktor te f) po koncentraciji toluena na ulazu u reaktor.



Slika 5.4 Ispitivanje ponovljivosti eksperimentalnih rezultata na metalnome monolitnom katalizatoru Al/Al₂O₃-MnO_x; 0,0011 g; 138 cm³ min⁻¹ (tablica 8.4, Prilozi)

Podaci dobiveni prilikom katalitičke oksidacije toluena s Al/Al₂O₃-MnO_x katalizatorom su ponovljivi (slika 5.4), što je dodatno potvrđeno statističkom analizom (tablice 5.6 i 5.7) s obzirom da je faktor F koji iznosi 0,0089 daleko manji od parametra F_{kritično} koji iznosi 3,3158.

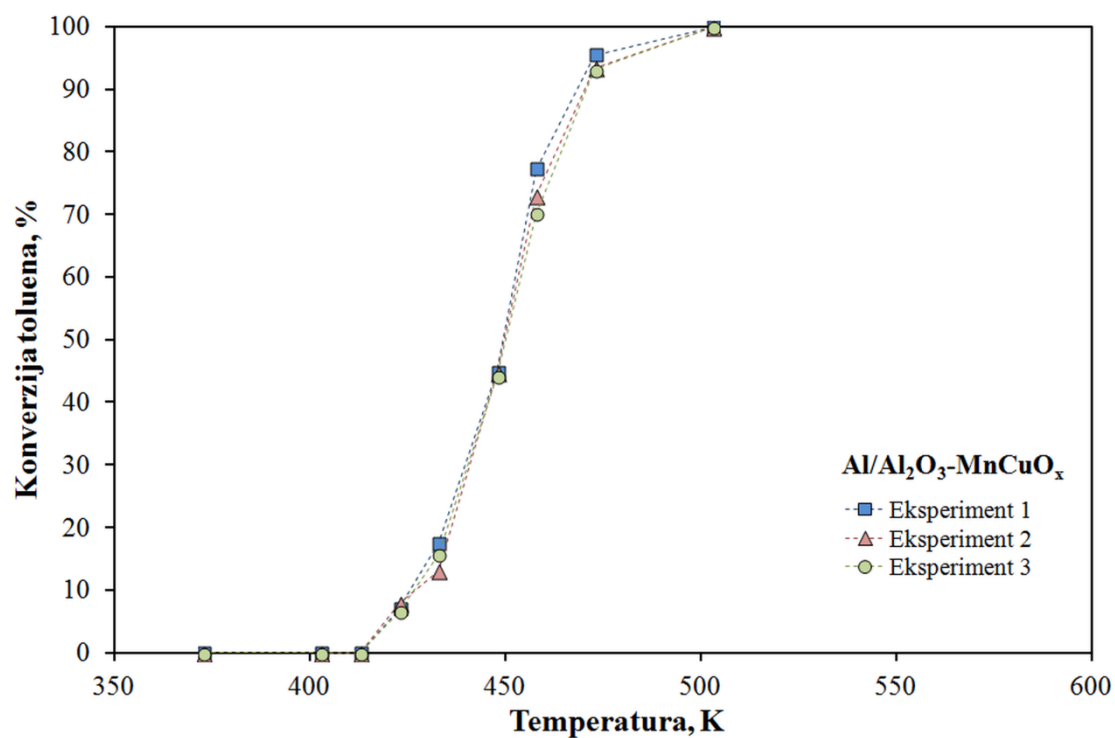
Tablica 5.6 Statistička obrada eksperimentalnih podataka dobivenih provedbom katalitičke oksidacije toluena primjenom Al/Al₂O₃-MnO_x katalizatora

Eksperiment	n_i	Σx_i	\bar{x}_j	S_j	SS_j
1	11	433,4122	39,4011	1501,8707	15018,7071
2	11	414,6878	37,6989	1507,7719	15077,7193
3	11	410,5638	37,3240	1525,6691	15256,6909

Tablica 5.7 Procjena varijance pomoću F-testa (katalitička oksidacija toluena na Al/Al₂O₃-MnO_x katalizatoru)

Izvor varijance	SS	df	MS	F	p	F _{kritično}
Među pokusima	26,9594	2	13,4797	0,0089	0,9911	3,3158
Unutar pokusa	45353,1173	30	1511,7706			
Ukupno	45380,0767	32				

Podaci dobiveni prilikom katalitičke oksidacije toluena na Al/Al₂O₃-MnCuO_x katalizatoru prikazani na slici 5.5 također su ponovljivi. Ponovljivost je potvrđena statističkom analizom (tablice 5.8 i 5.9) s obzirom da je faktor F koji iznosi 0,0027 daleko manji od parametra F_{kritično} koji iznosi 3,4028.



Slika 5.5 Ispitivanje ponovljivosti eksperimentalnih rezultata na metalnome monolitnom katalizatoru Al/Al₂O₃-MnCuO_x; 8 cm; 230 cm³ min⁻¹ (tablica 8.5, Prilozi)

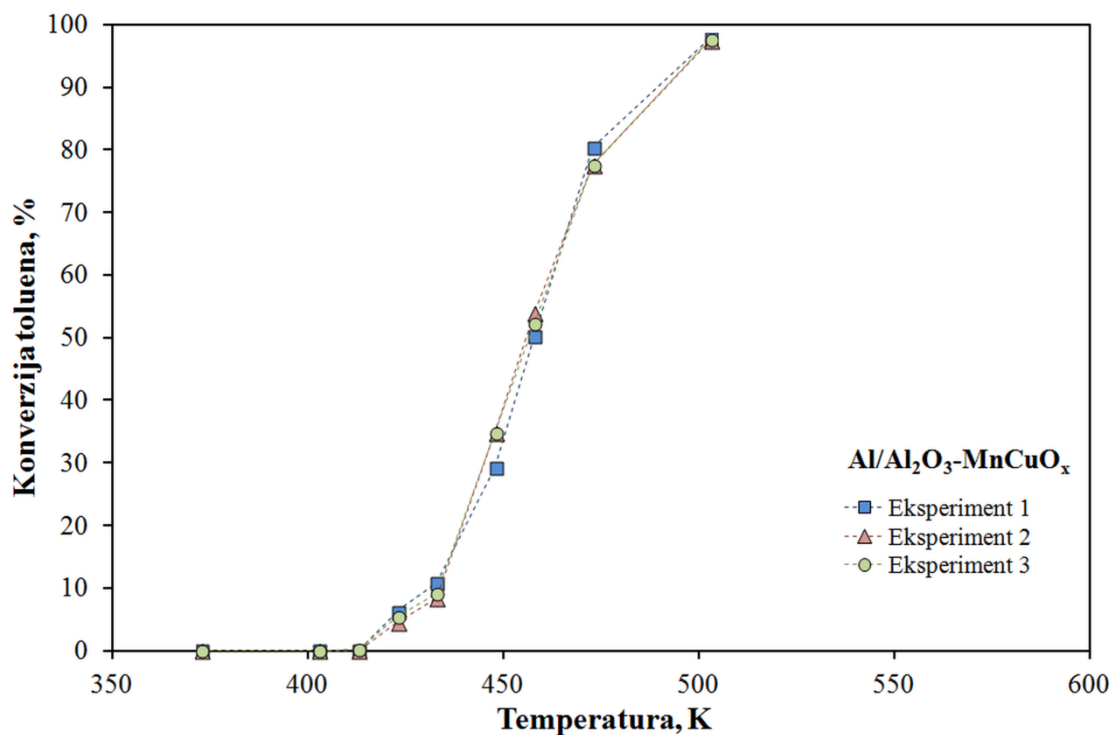
REZULTATI I RASPRAVA

Tablica 5.8 Statistička obrada eksperimentalnih podataka dobivenih provedbom katalitičke oksidacije toluena na Al/Al₂O₃-MnCuO_x katalizatoru

Eksperiment	n_i	Σx_i	\bar{x}_j	S_j	SS_j
1	9	341,7760	37,9751	1801,8252	14414,6015
2	9	331,8718	36,8746	1751,6740	14013,3920
3	9	329,5616	36,6180	1716,3920	13731,1358

Tablica 5.9 Procjena varijance pomoću F-testa (katalitička oksidacija toluena na Al/Al₂O₃-MnCuO_x katalizatoru)

Izvor varijance	SS	df	MS	F	p	$F_{kritično}$
Među pokusima	9,3564	2	4,6782	0,0027	0,9973	3,4028
Unutar pokusa	42159,1293	24	1756,6304			
Ukupno	42168,4857	26				



Slika 5.6 Ispitivanje ponovljivosti eksperimentalnih rezultata na metalnome monolitnom katalizatoru Al/Al₂O₃-MnCuO_x; sumporna 293 K; 138 cm³ min⁻¹ (tablica 8.6, Prilozi)

Kao što se može vidjeti na slici 5.6 podaci dobiveni prilikom katalitičke oksidacije toluena na $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnCuO}_x$ katalizatoru su ponovljivi, što je dodatno potvrđeno statističkom analizom (tablice 5.10 i 5.11) s obzirom da je faktor F koji iznosi 0,0001 daleko manji od parametra $F_{\text{kritično}}$ koji iznosi 3,4028.

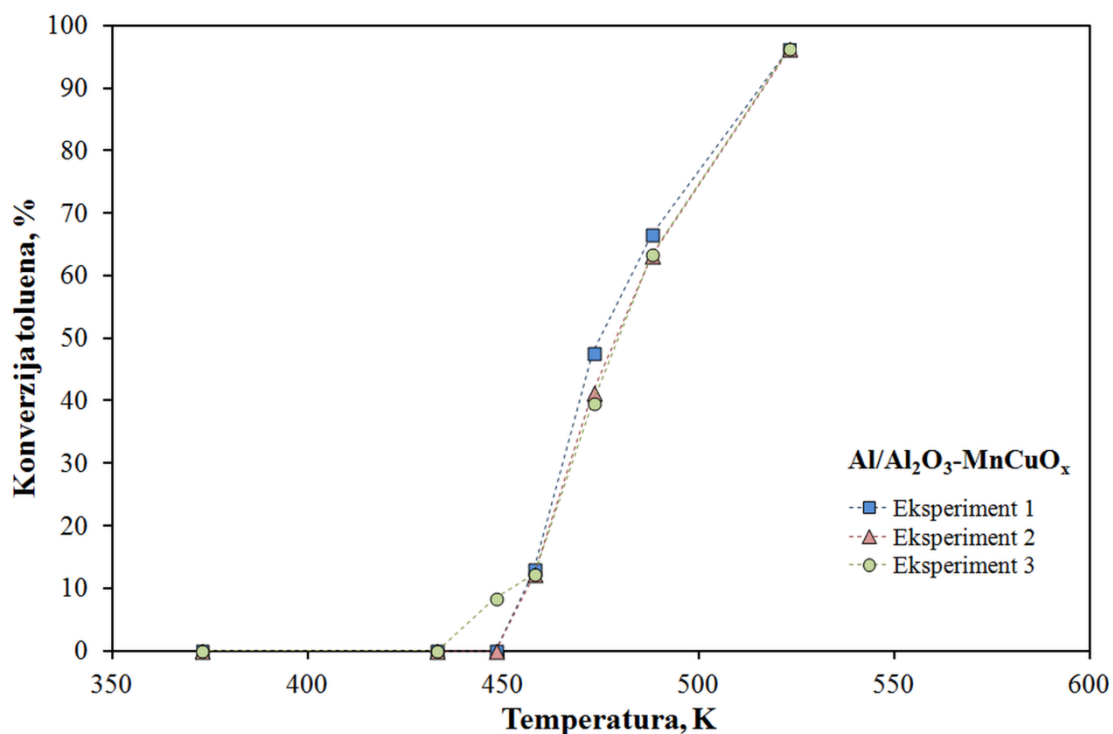
Tablica 5.10 Statistička obrada eksperimentalnih podataka dobivenih provedbom katalitičke oksidacije toluena na $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnCuO}_x$ katalizatoru

Eksperiment	n_i	Σx_i	\bar{x}_j	S_j	SS_j
1	9	274,8040	30,5338	1396,2697	11170,1576
2	9	276,6228	30,7359	1401,7782	11214,2259
3	9	276,9865	30,7763	1383,1087	11064,8693

Tablica 5.11 Procjena varijance pomoću F-testa (katalitička oksidacija toluena na $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnCuO}_x$ katalizatoru)

Izvor varijance	SS	df	MS	F	p	$F_{\text{kritično}}$
Među pokusima	0,3038	2	0,1519	0,0001	0,9999	3,4028
Unutar pokusa	33449,2527	24	1393,7189			
Ukupno	33449,5566	26				

Podaci dobiveni prilikom katalitičke oksidacije toluena na $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnCuO}_x$ katalizatoru s povećanom koncentracijom toluena na ulazu u reaktor (850 ppm) prikazani na slici 5.7 su ponovljivi. Ponovljivost je potvrđena statističkom analizom (tablice 5.12 i 5.13) s obzirom da je faktor F koji iznosi 0,0029 daleko manji od parametra $F_{\text{kritično}}$ koji iznosi 3,5546.



Slika 5.7 Ispitivanje ponovljivosti eksperimentalnih rezultata na metalnome monolitnom katalizatoru $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnCuO}_x$; 850 ppm; $138 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (tablica 8.7, Prilozi)

Tablica 5.12 Statistička obrada eksperimentalnih podataka dobivenih provedbom katalitičke oksidacije toluena na $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnCuO}_x$ katalizatoru (850 ppm)

Eksperiment	n_i	Σx_i	\bar{x}_j	S_j	SS_j
1	7	223,6423	31,9489	1499,8320	8998,9920
2	7	213,0909	30,4416	1438,5144	8631,0865
3	7	220,2173	31,4596	1360,3739	8162,2434

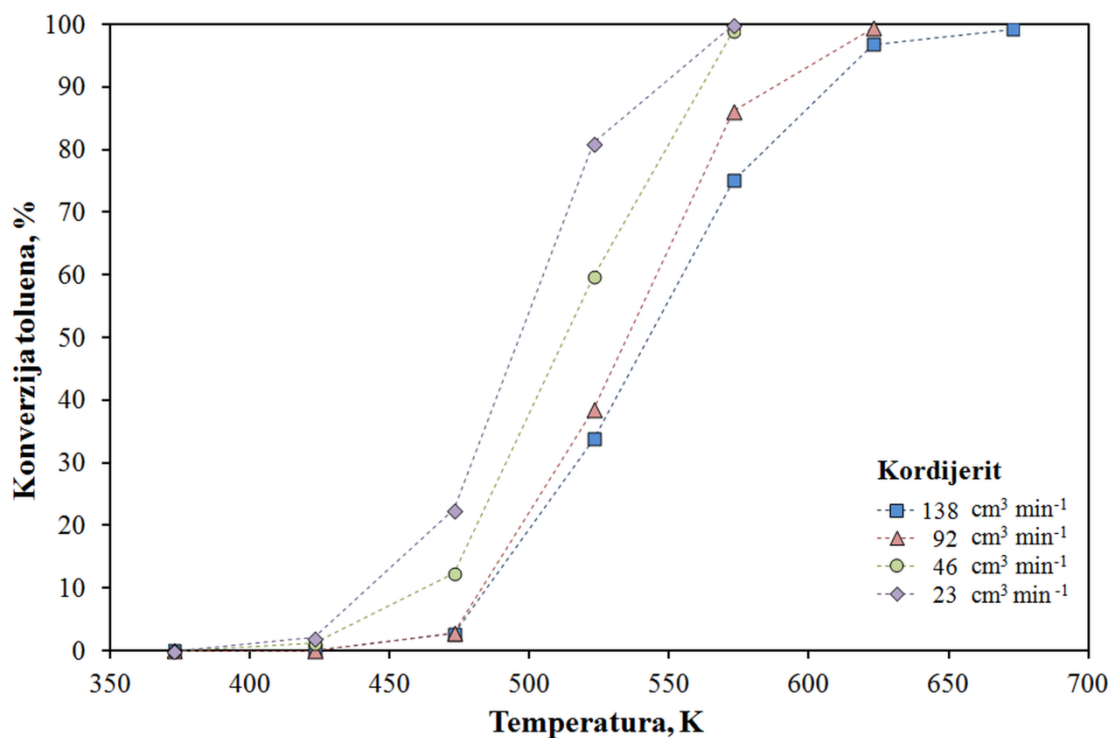
Tablica 5.13 Procjena varijance pomoću F-testa (katalitička oksidacija toluena na $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnCuO}_x$ katalizatoru, 850 ppm)

Izvor varijance	SS	df	MS	F	p	$F_{\text{kritično}}$
Među pokusima	8,2785	2	4,1393	0,0029	0,9971	3,5546
Unutar pokusa	25792,3219	18	1432,9068			
Ukupno	25800,6005	20				

5.1.4. Utjecaj odabira primarnog nosača monolitnog katalizatora

Prije ispitivanja katalitičkih značajki pojedinih monolitnih katalizatora provjeren je utjecaj primarnog nosača monolitnog katalizatora na katalitičku oksidaciju toluena.

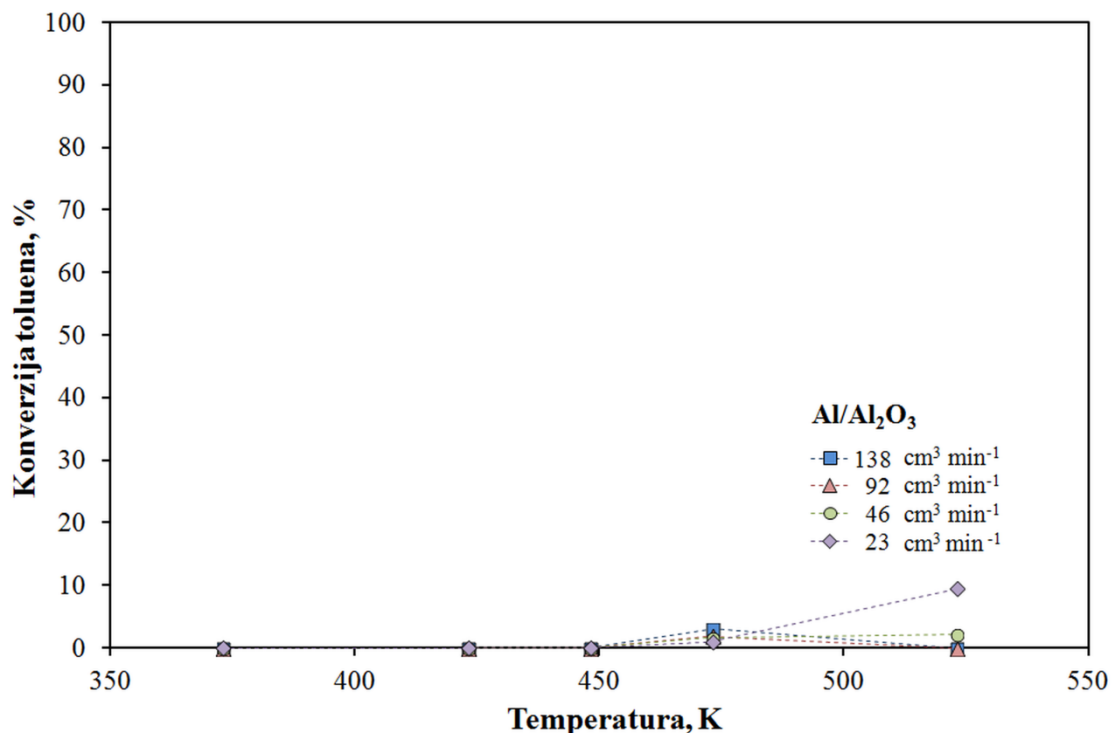
Rezultati dobiveni ovim ispitivanjem prikazani su na slikama 5.8 i 5.9. Kordijerit je inertna keramika i kao takav ne može djelovati katalitički, a u ovom eksperimentalnom sustavu tako se ponaša i anodizirana aluminijska pločica, Al/Al₂O₃. Konverzija toluena koja se primjećuje kod oba nosača rezultat je nekatalitičke/toplinske oksidacije toluena. Ta vrsta oksidacije događa se u homogenoj plinskoj fazi bez prisutnosti katalizatora pri relativno visokim temperaturama (> 500 K), kao što je prethodno objašnjeno (5.1.1), dok primjenom katalizatora ispitivanih u ovom radu do oksidacije dolazi pri znatno nižim radnim temperaturama zbog snižavanja energetske barijere.



Slika 5.8 Doprinos primarnog nosača kordijerita ukupnoj konverziji toluena (tablica 8.8, Prilozi)

Više konverzije postignute uz kordijerit u usporedbi s Al/Al₂O₃ rezultat su činjenice da je kordijerit porozniji od Al/Al₂O₃, pa se vjerojatno toluen djelomično adsorbira na njegovu površinu i uzrokuje nešto dulje vrijeme zadržavanja unutar reaktora, što rezultira i većim

konverzijama nekatalitičke/toplinske oksidacije toluena, pa čak i 100 %-tnu konverziju toluena pri temperaturi od 573 K i pri najmanjem ispitivanom protoku reakcijske smjese ($23 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$).



Slika 5.9 Doprinos primarnog nosača Al/Al₂O₃ ukupnoj konverziji toluena (tablica 8.9, Prilozi)

5.1.5. Mehanička stabilnost katalitičkog sloja monolitnog katalizatora

Postupak određivanja mehaničke stabilnosti katalitičkog sloja opisan je u Metodici (4.4.2). U tablici 5.14 prikazane su mase ispitivanih uzoraka katalizatora prije i nakon određivanja mehaničke stabilnosti katalitičkog sloja primjenom ultrazvuka, razlika te postotni gubitak mase za ispitivane katalizatore koji je izračunat prema izrazu 5.1:

$$w = \frac{m_2 - m_1}{m_1} 100 \quad (5.1)$$

gdje je m_1 masa katalitički aktivne tvari na monolitu prije određivanja mehaničke stabilnosti (g); m_2 masa katalitički aktivne tvari na monolitu nakon određivanja mehaničke stabilnosti (g) te w gubitak mase (%).

Tablica 5.14 Određivanje mehaničke stabilnosti katalitičkog sloja na monolitnim katalizatorima primjenom ultrazvuka

Katalizator	Al/Al ₂ O ₃ -	Al/Al ₂ O ₃ -	Al/Al ₂ O ₃ -	Al/Al ₂ O ₃ -	Kordijerit-
	MnCuO _x	MnNiO _x	MnFeO _x	MnO _x	MnCuO _x
m ₁ , g	0,1442	0,1456	0,1459	0,1452	0,4948
m ₂ , g	0,1452	0,1464	0,1468	0,1460	0,5001
m ₃ , g	0,0010	0,0008	0,0009	0,0008	0,0053
m ₄ , g	0,1449	0,1461	0,1465	0,1456	0,5000
m ₅ , g	0,0007	0,0005	0,0006	0,0004	0,0052
w, %	-30,0	-37,5	-33,3	-50,0	-1,89

m₁- masa nosača; m₂ – masa nosača i katalizatora prije ispitivanja ultrazvukom; m₃ – masa nanese katalitički aktivne tvari prije ispitivanja ultrazvukom; m₄ - masa nosača i katalizatora poslije ispitivanja ultrazvukom; m₅ - masa nanese katalitički aktivne tvari poslije ispitivanja ultrazvukom

Iako na prvi pogled gubitci mase na metalnim monolitnim katalizatorima izgledaju veliki, treba uzeti u obzir da su se ispitivanja mehaničke stabilnosti katalitičkog sloja na metalnim monolitnim katalizatorima provodila na pločicama dimenzija 1x1 cm te da se na tim pločicama nalazi jako mala masa katalitički aktivne tvari, koja zajedno s mogućom pogreškom prilikom mjerenja te pouzdanosti vage ($\pm 0,0001$ g) sigurno ima udjela u ovakvom rezultatu. Međutim, prema literaturnim saznanjima metalni monoliti uobičajeno pokazuju slične gubitke mase katalitički aktivne tvari koji se primjenom različitih metoda nanošenja, upotrebom aditiva i stabilizatora suspenzije te višestrukim nanošenjem pokušavaju svesti na što manju mjeru [134].

Za razliku od metalnih monolitnih katalizatora keramički monoliti imaju površinu na koju je puno lakše nanijeti mehanički stabilan katalitički sloj, kao što je već opisano u teorijskom dijelu, a ovdje i eksperimentalno potvrđeno s obzirom da uzorak keramičkog monolita pokazuje gubitak mase katalitički aktivne tvari od -1,89 %.

5.2. Katalitička oksidacija toluena na praškastim katalizatorima

Kao što je ranije navedeno, istraživanja su započela ispitivanjem različitih tipova praškastih katalizatora s ciljem pronalaženja katalitički aktivne komponente koja bi poslužila za izradu metalnog monolitnog katalizatora s potencijalnom primjenom u realnom sustavu.

Prije izlaganja rezultata dobivenih prilikom katalitičke oksidacije toluena prikazani su rezultati detaljne karakterizacije praškastih oksida prijelaznih metala izučavanih u ovom radu te rezultati ispitivanja katalitičke oksidacije toluena na komercijalnom Pt-Al₂O₃ katalizatoru kako bi se svi ostali ispitivani katalizatori mogli usporediti s njime.

Testiranje aktivnosti praškastih katalizatora provedeno je cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora. Ispitivanja su uključivala veliki broj praškastih katalizatora, kako je prikazano u tablici tablica 4.1 Da bi se dobio bolji uvid u aktivnost miješanih oksida mangana i prijelaznih metala (Cu, Fe i Ni), navedeni katalizatori uspoređeni su sa srodnim katalizatorima za oksidaciju kao što su perovskitni katalizatori te modificirani cerijevi oksidi koji su, kao što je već ranije opisano, vrlo učinkoviti katalizatori za katalitičku oksidaciju hlapivih organskih spojeva.

Prilikom ispitivanja praškastih katalizatora korištena je ista masa katalizatora (0,05 g), konstantna koncentracija toluena na ulazu u reaktor (210 ppm), a reakcija je provedena pri različitim protocima reakcijske smjese (23 - 138 cm³ min⁻¹), tj. pri različitim prostornim vremenima te pri temperaturama od 373 do 773 K. Provedena je i serija eksperimenata uz različite dimenzije zrna katalizatora da bi se ispitao utjecaj unutarfazne difuzije na ukupnu brzinu reakcije. Pri tom su korištena dva raspona veličine čestica miješanih metalnih katalizatora (0,315 - 0,400 mm i 0,500 - 0,630 mm).

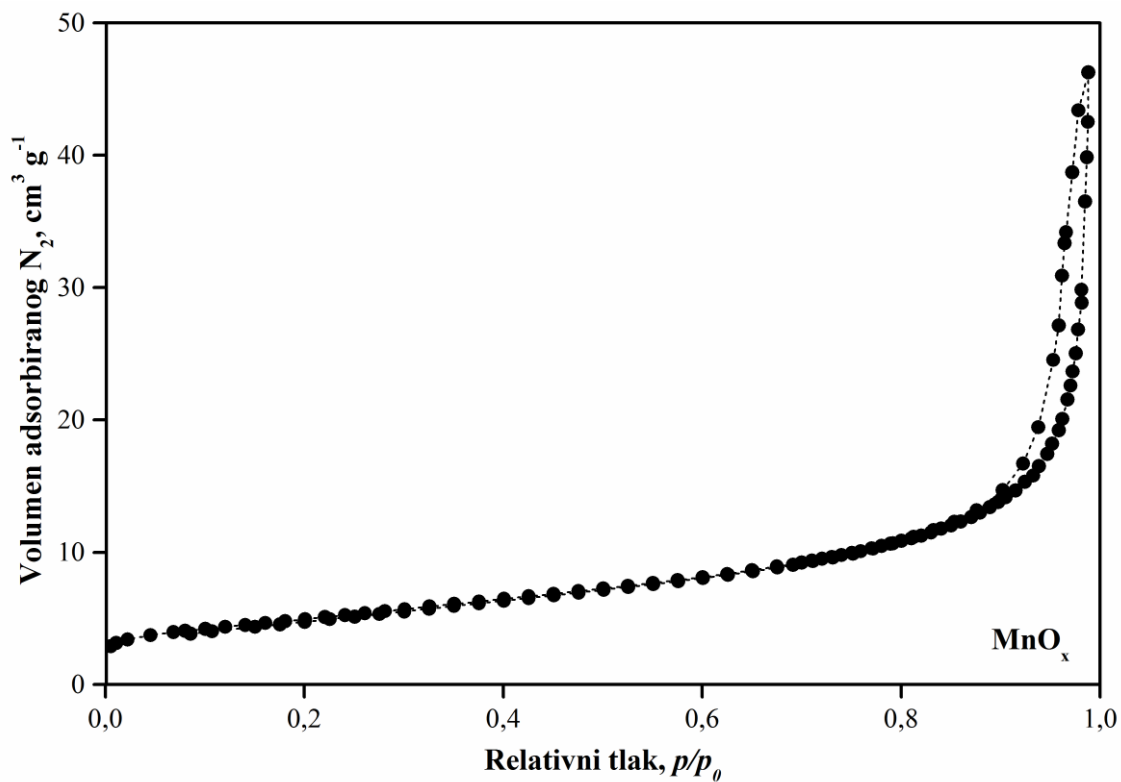
5.2.1. Karakterizacija oksida prijelaznih metala

U prethodnom dijelu rada naznačeno je da su oksidi prijelaznih metala Mn, Fe, Ni i Cu tema ovog istraživanja zbog dobre katalitičke aktivnosti koju pokazuju pri oksidacije toluena, kao što će biti prikazano kasnije. Zbog toga je u ovom dijelu rada prikazana detaljna karakterizacija tih katalizatora.

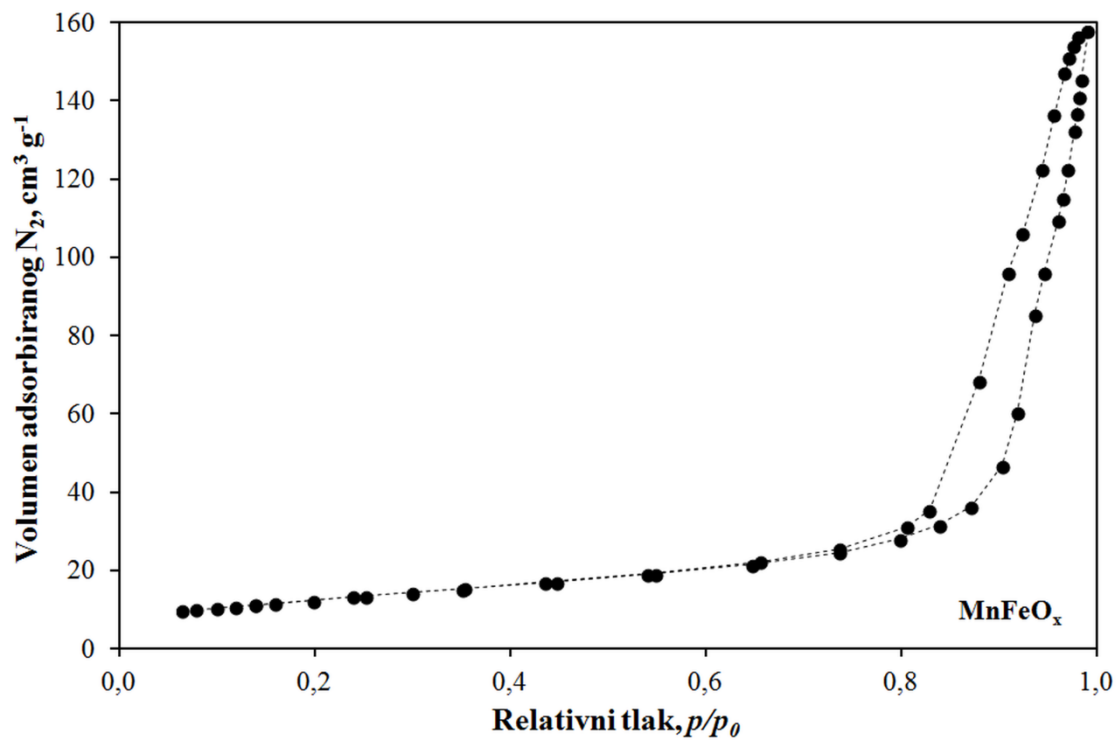
5.2.1.1. Fizikalno-kemijske, morfološke i toplinske značajke katalizatora

Adsorpcijsko-desorpcijska analiza (BET)

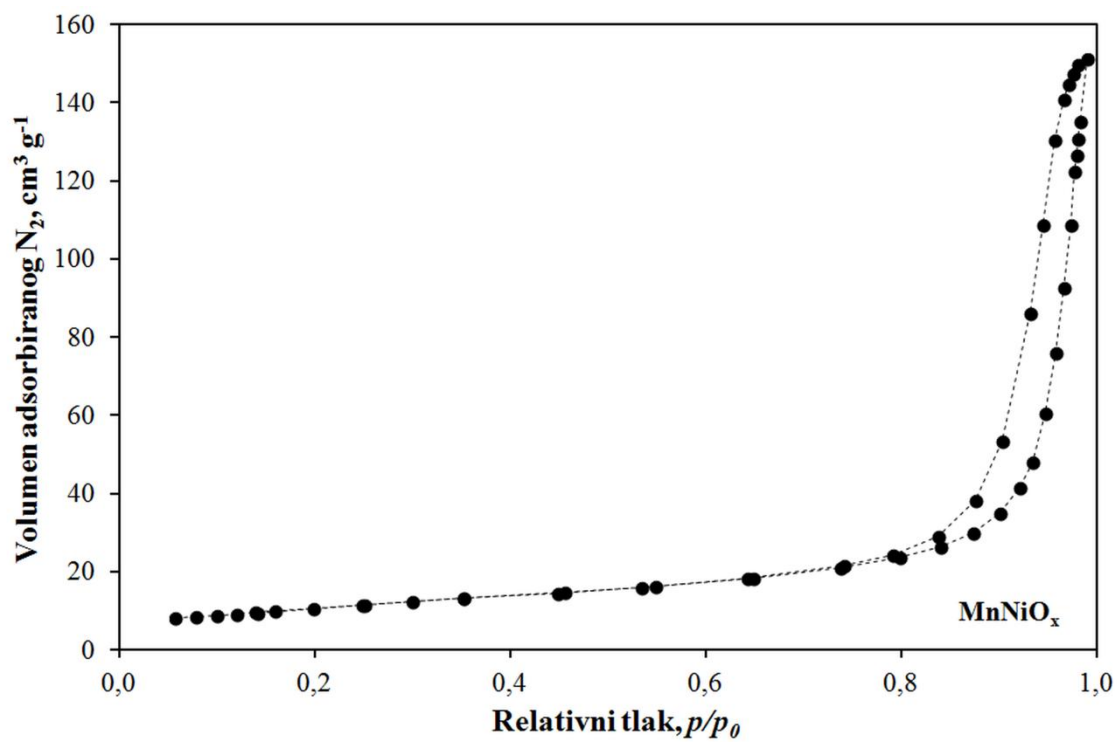
Adsorpcijsko-desorpcijskom analizom te primjenom Brunauer-Emmet-Tellerovog modela (BET) određena je specifična površina, ukupni volumen pora i prosječni promjer pora praškastih MnO_x, MnFeO_x, MnNiO_x i MnCuO_x katalizatora. Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme pripremljenih katalizatora prikazane su na slikama 5.10 - 5.13.



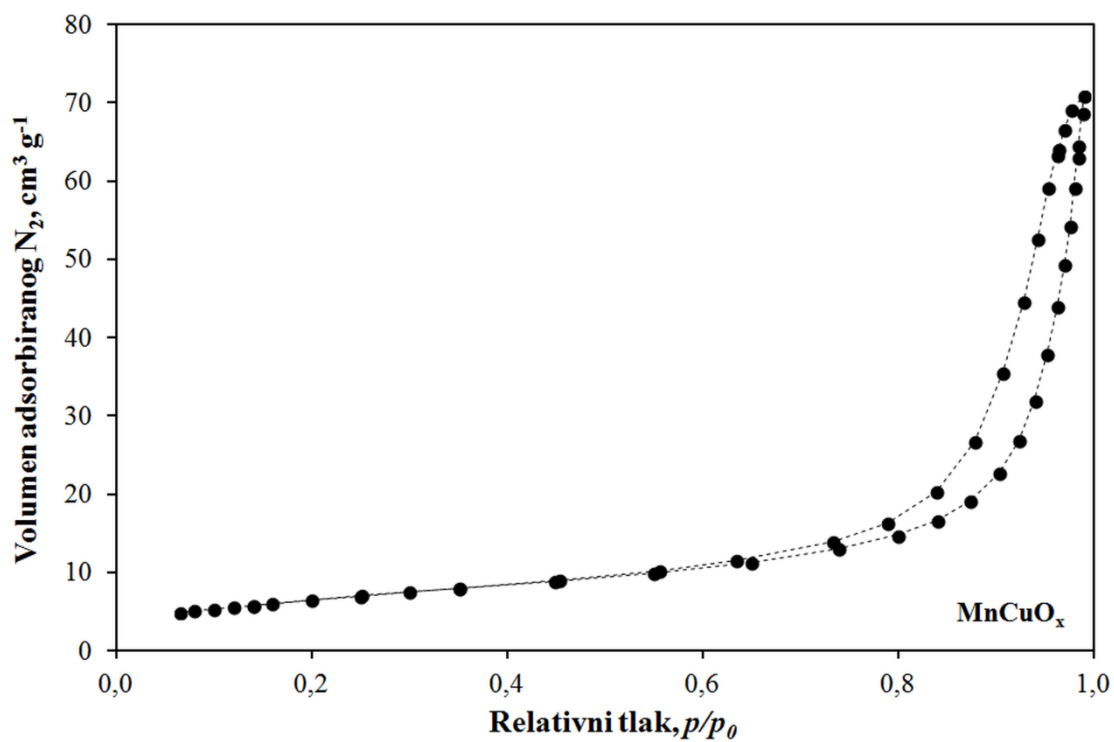
Slika 5.10 Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme pripremljenog MnO_x katalizatora



Slika 5.11 Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme pripremljenog MnFeO_x katalizatora



Slika 5.12 Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme pripremljenog MnNiO_x katalizatora



Slika 5.13 Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme pripremljenog MnCuO_x katalizatora

Kao što je prikazano u tablici 5.15 od tri ispitana miješana metalna oksida MnNiO_x i MnFeO_x imaju vrlo slične vrijednosti volumena pora ($0,20$ i $0,21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) i prosječne promjere pora ($20,4$ i $19,1 \text{ nm}$), pri čemu MnFeO_x ima najveću specifičnu površinu ($44,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), dok MnCuO_x ima najniže vrijednosti sva tri promatrana parametra. Niže vrijednosti od miješanog MnCuO_x katalizatora ima samo MnO_x katalizator. S obzirom na karakteristični oblik histereza prikazanih na slikama 5.10 - 5.13 može se zaključiti da se radi o uskoj raspodijeli veličina pora. Može se, također, zaključiti da su ovi praškasti katalizatori mezoporozni, jer se prema IUPAC standardima katalizatori s porama čije su dimenzije između 2 nm i 50 nm ubrajaju se u mezoporozne materijale. Slične vrijednosti parametra adsorpcijsko-desorpcijske analize miješanih manganovih oksida navode se i u literaturi [49, 51, 69].

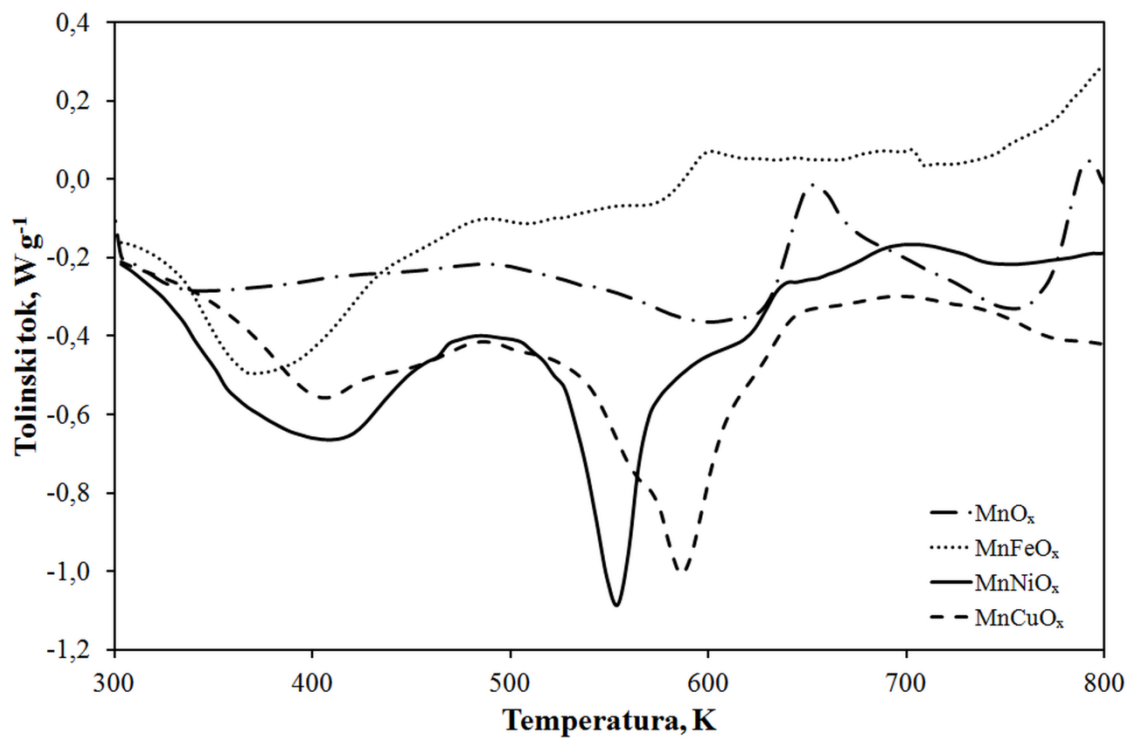
Tablica 5.15 Fizičko-kemijske značajke katalizatora MnO_x , MnFeO_x , MnNiO_x i MnCuO_x određene metodom adsorpcije/desorpcije dušika

Uzorak	S_{BET} $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	V_{pore} $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	d_{pore} nm
MnO_x	17,7	0,07	15,1
MnFeO_x	44,4	0,21	19,1
MnNiO_x	38,4	0,20	20,4
MnCuO_x	23,7	0,10	16,5

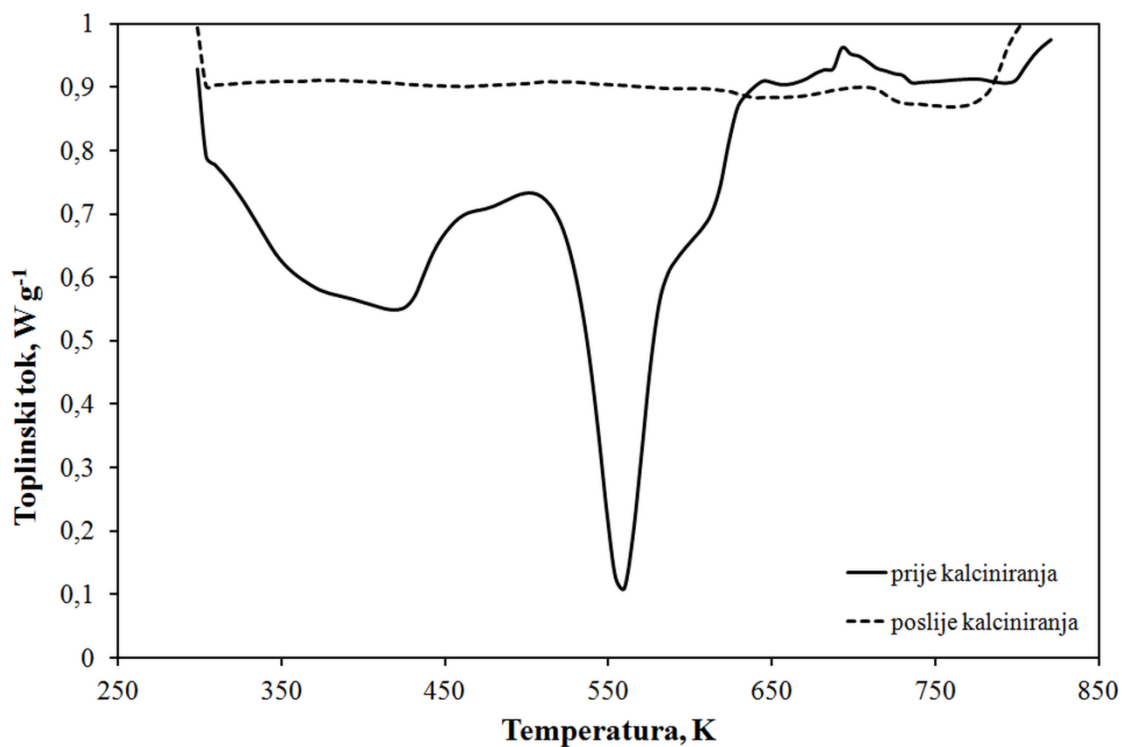
Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) pri širokom rasponu temperatura ($298 - 823 \text{ K}$) korištena je za ispitivanje toplinskih svojstava praškastih MnO_x , MnFeO_x , MnNiO_x i MnCuO_x katalizatora, a rezultati su prikazani na slici 5.14.

Prvi endotermni maksimum koji završava pri oko 475 K kod sva tri miješana praškasta katalizatora (MnFeO_x , MnNiO_x i MnCuO_x) može se pripisati desorpciji vode. Prisutnost drugog endoternog maksimuma zabilježena je u temperaturnom području od 523 K do oko 655 K za sve pripremljene katalizatore te ukazuje na strukturnu promjenu katalizatora, koja je popraćena oslobađanjem energije od -158 J g^{-1} (MnO_x), -35 J g^{-1} (MnFeO_x), -186 J g^{-1} (MnNiO_x) i -209 J g^{-1} (MnCuO_x).



Slika 5.14 DSC krivulje ispitivanih praškastih katalizatora

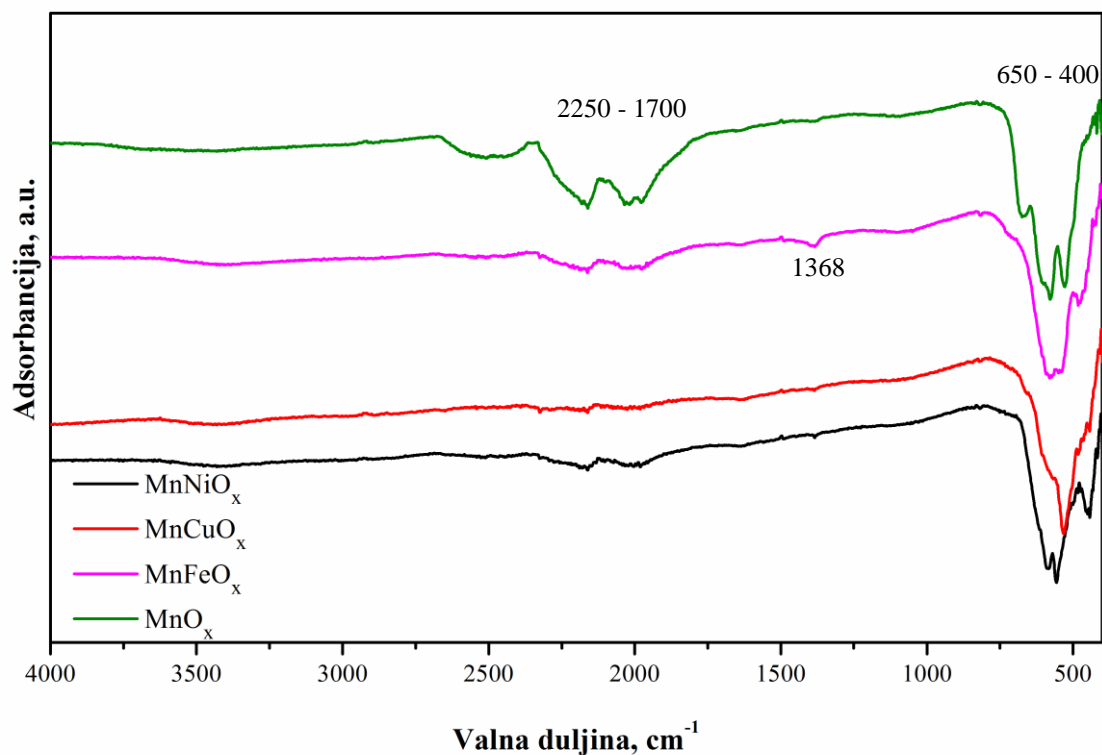


Slika 5.15 DSC krivulje praškastog MnNiO_x katalizatora prije i poslije kalciniranja

U skladu s tim opažanjima prije testiranja aktivnosti katalizatora prilikom oksidacije toluena, katalizator je prethodno obrađen (kalciniran) na temperaturi od 523 K tijekom 2 sata, a zatim 3 sata na temperaturi od 773 K. Nakon kalciniranja spomenuti endotermni maksimumi ne pojavljuju se prilikom DSC analize, što pokazuje da su kalcinirani katalizatori strukturno stabilni i kao takvi spremni za uporabu u katalitičkoj reakciji. Na slici 5.15 prikazane su DSC krivulje MnNiO_x katalizatora prije i poslije kalciniranja koje pokazuju da maksimumi koji su postojali prije kalciniranja nakon kalciniranja nestaju te da je tako pripremljeni katalizator strukturno i toplinski stabilan te prikladan za daljnja katalitička istraživanja. Slična zapažanja uočena su i kod ostalih katalizatora.

Spektroskopija u infracrvenom području (FTIR)

Rezultati FTIR analiza koje su provedene na praškastim MnO_x, MnFeO_x, MnNiO_x i MnCuO_x katalizatorima prije i nakon provedene oksidacije toluena pokazali su da nije bilo značajne adsorpcije reaktanata ili mogućih intermedijera reakcije (npr. benzaldehida ili benzojeve kiselina) na površinu katalizatora, tj. da na FTIR spektru ne postoje nove vrpce nakon provedene reakcije koje bi ukazivali da su se na katalizatore adsorbirale organske tvari te da ne dolazi do značajnih promjena u strukturi katalizatora (usporedba FTIR rezultata prije i poslije reakcije za svaki katalizator nije ovdje prikazana). Međutim, spektri svih analiziranih katalizatora (slika 5.16) pokazuju vrlo slične vrpce, što ukazuje da uvođenje dodatne metalne komponente nije uzrokovalo značajnije promjene u osnovnoj strukturi manganovog oksida.

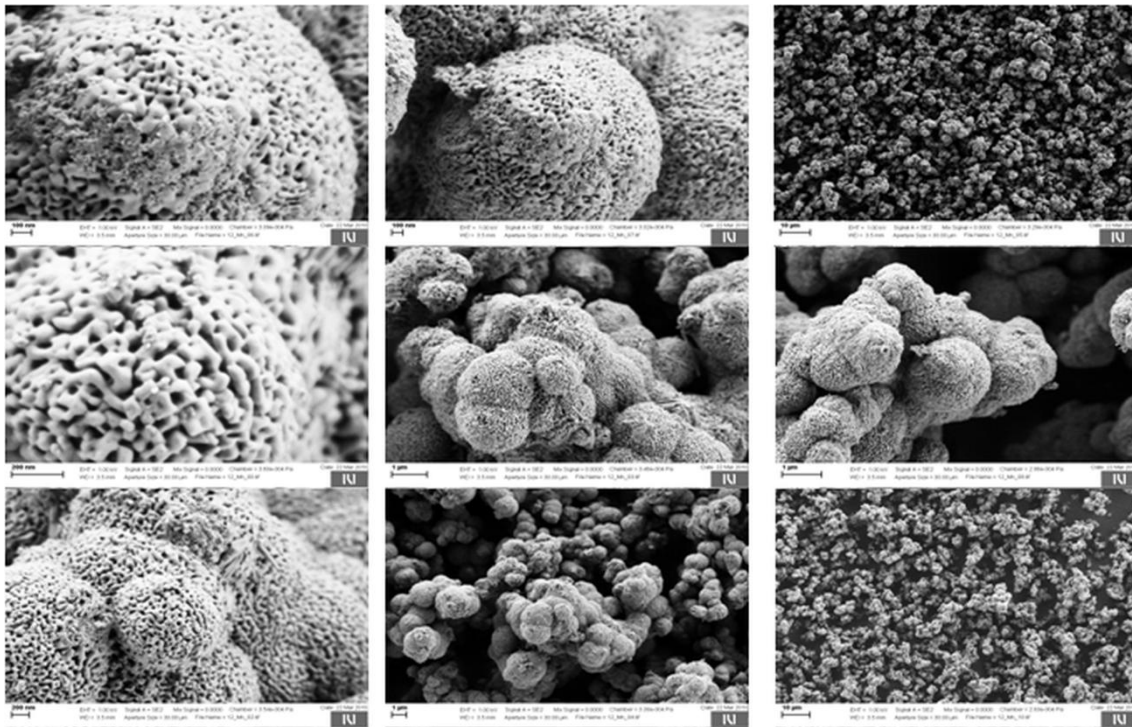


Slika 5.16 Rezultati FTIR analize uzorka praškastih katalizatora

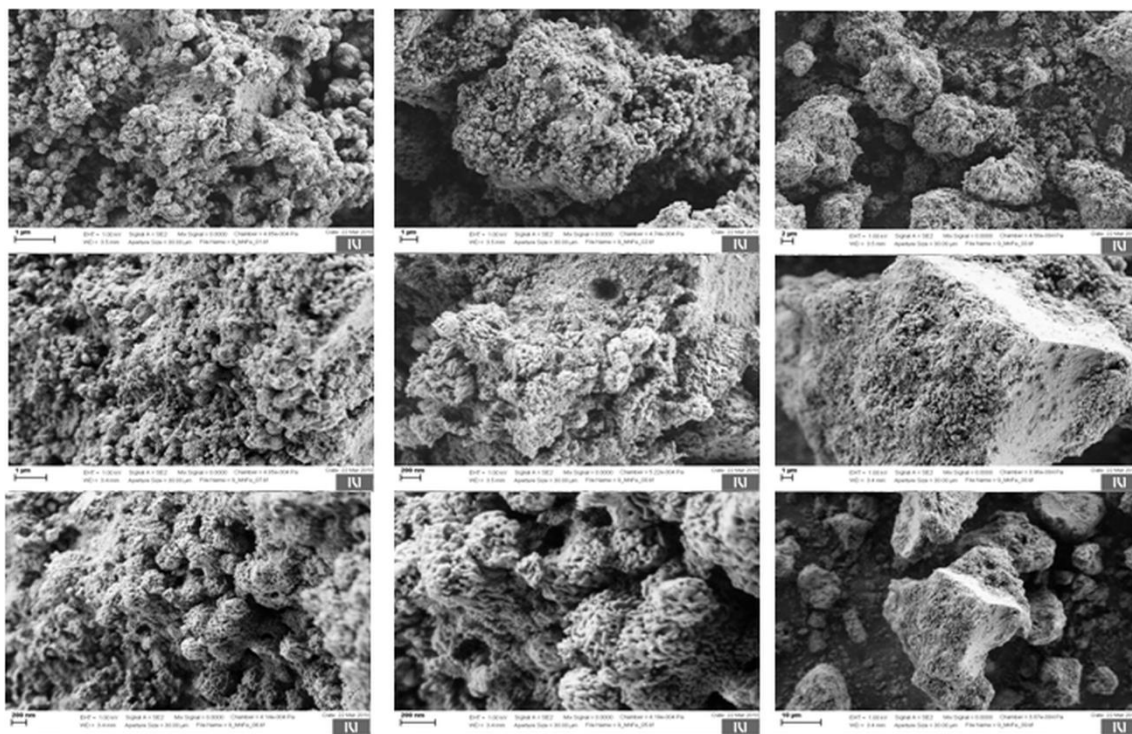
Vrpce koje se nalaze na području od 400 do 650 cm^{-1} kod sva četiri prikazana katalizatora karakteristične su za M-O simetrično i asimetrično rastezanje te M-O njihajne vibracije što ukazuje na postojanje veze metala i kisika u katalizatorima. Veza metal-kisik može se uočiti i pri valnoj duljini od 1368 cm^{-1} (M-O ravninska njihajna vibracija, engl. *M-O rocking in plane*) kod MnFeO_x katalizatora. Neke molekule koje sadrže dušik vjerojatno su adsorbirane tijekom pripreme katalizatora, a na to upućuju vrpce koje se nalaze na području valnih duljina od 1700 do 2250 cm^{-1} koje su karakteristične za M-H i O-H istežanje. Vidljivo je da su ove vrpce najzastupljenije kod MnO_x katalizatora, dok kod ostalih miješanih metalnih oksida nisu izraženi.

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Morfologija praškastih MnO_x, MnFeO_x, MnNiO_x i MnCuO_x katalizatora dodatno je provjerena pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) pri različitim povećanjima, a dobiveni rezultati prikazani su na slikama 5.17 - 5.20.

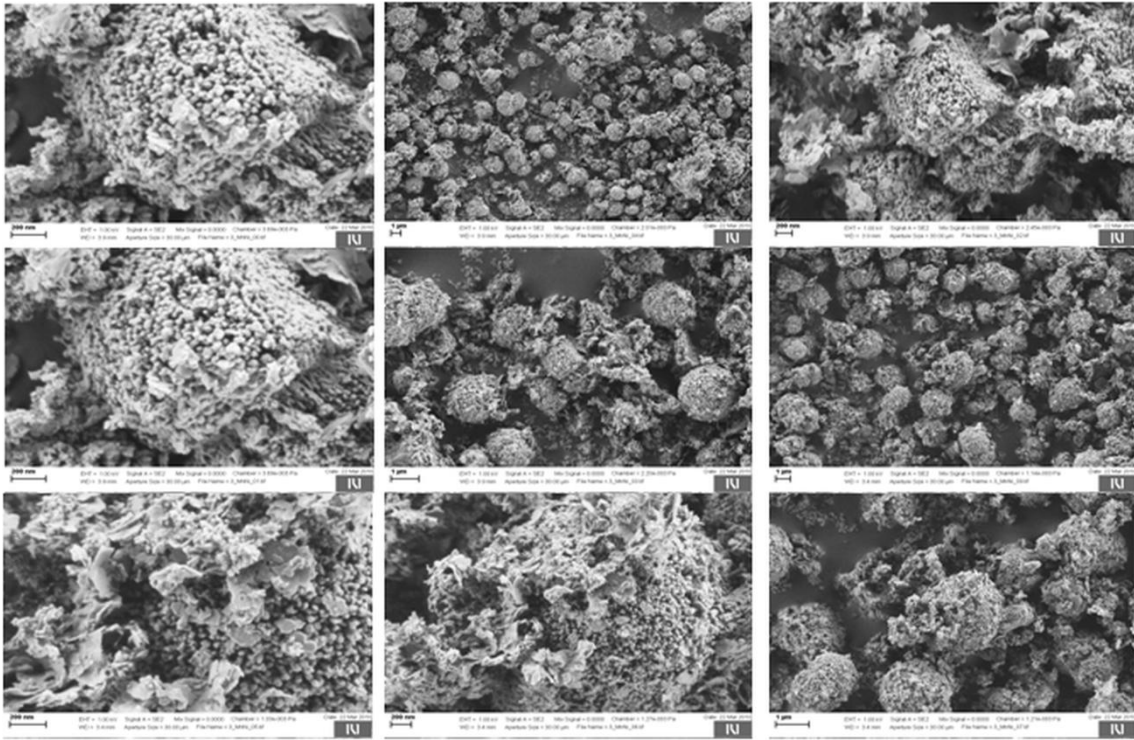


Slika 5.17 Rezultati analize MnO_x katalizatora dobiveni primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM) uz različita uvećanja

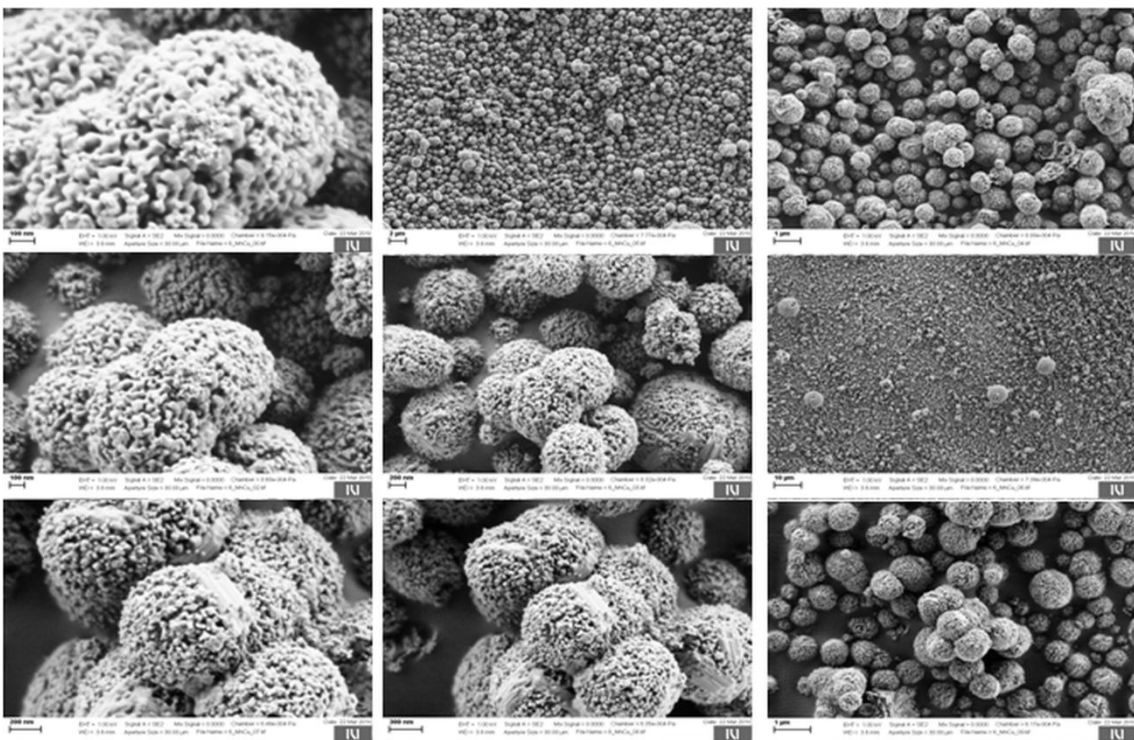


Slika 5.18 Rezultati analize $MnFeO_x$ katalizatora dobiveni primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM) uz različita uvećanja

REZULTATI I RASPRAVA



Slika 5.19 Rezultati analize MnNiO_x katalizatora dobiveni primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM) uz različita uvećanja



Slika 5.20 Rezultati analize MnCuO_x katalizatora dobiveni primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM) uz različita uvećanja

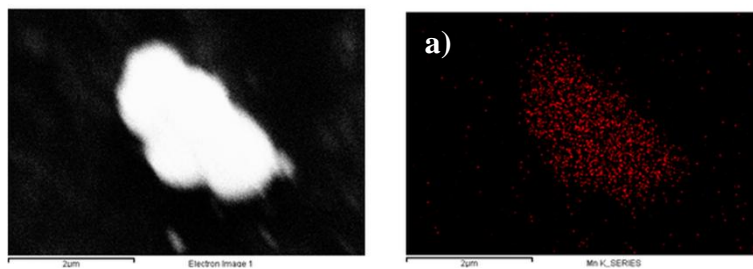
Može se uočiti da se površina MnO_x i MnCuO_x katalizatora sastoji uglavnom od kuglastih klastera dimenzija od oko 1 μm , koji i na nanometarskoj skali zadržavaju kuglasti oblik. MnFeO_x katalizator na mikrometarskoj skali ima klasterne kvadratnog oblika od 2 do 10 μm , koji se sastoje od kuglastih klastera na nanometarskoj skali, dok se MnNiO_x katalizator na mikrometarskoj skali sastoji od kuglastih klastera dimenzija 1 do 2 μm , koji na nanometarskoj skali imaju kvadratni oblik.

Rezultati SEM-EDX analize (tablica 5.16) pokazali su kod MnO_x katalizatora odnos Mn:O koji upućuje na to da se taj katalizator sastoji od manganovog (IV) oksida, MnO_2 , kada se u obzir uzme relativna atomska masa mangana (54,9) i kisika (16,0). Katalizatori MnFeO_x i MnNiO_x pokazuju gotovo stehiometrijski omjer mangana i željeza, odnosno mangana i nikla, koji je, uzimajući u obzir njihovu relativnu atomsku masu (Mn: 54,9, Fe: 55,8, Ni: 58,7) u skladu s postupkom pripreme opisanom u metodici (4.3.1.1). Odnos Mn:Cu = 2:1 dobiven SEM-EDX analizom MnCuO_x katalizatora ukazuje, s obzirom da su relativne atomske mase mangana (54,9) i bakra (63,5) relativno slične, na potrebu eventualne korekcije u postupku pripreme katalizatora ako se želi održati Mn:Cu omjer blizu jedinice u sva tri slučaja.

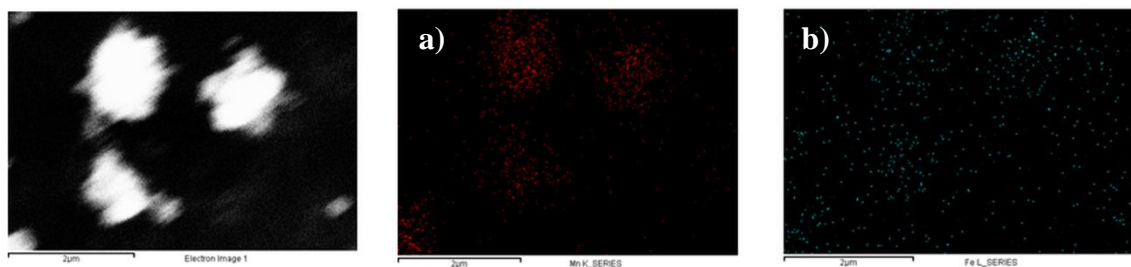
Tablica 5.16 Sastav katalizatora utvrđen SEM-EDX analizom

Uzorak	MnO_x	MnFeO_x	MnNiO_x	MnCuO_x
Udio, mas. %				
O	32,7	30,0	29,9	32,4
Mn	65,9	31,0	33,9	44,2
Fe	/	37,8	/	/
Ni	/	/	33,9	/
Cu	/	/	/	23,4
Na	1,4	1,2	2,3	/
Ukupno	100,0	100,0	100,0	100,0

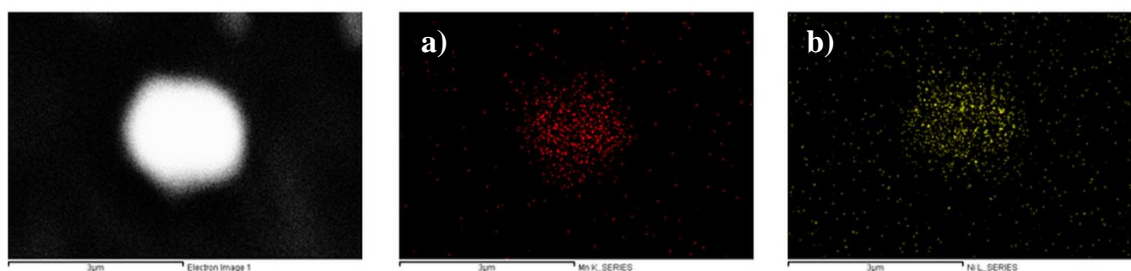
Rezultati SEM-EDX mapiranja pokazuju dobru i jednoliku raspodjelu iona mangana, željeza, nikla i bakra kod svih navedenih katalizatora po cijeloj površini čestica, ovisno o sastavu pojedinog katalizatora (slike 5.21 - 5.24).



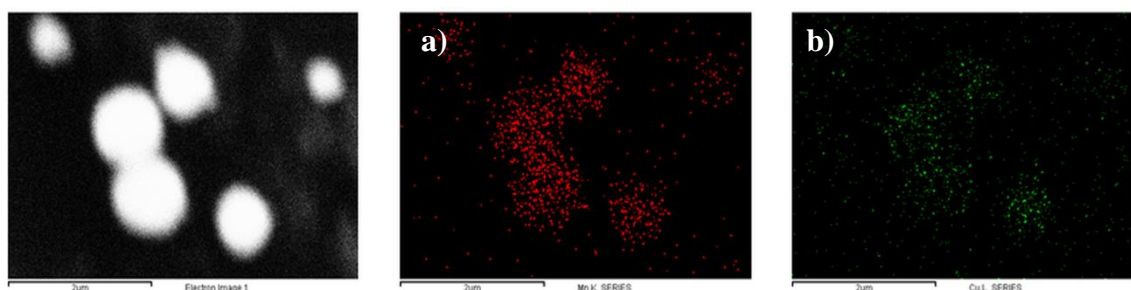
Slika 5.21 SEM-EDX mapiranje MnO_x katalizatora: a) Mn



Slika 5.22 SEM-EDX mapiranje MnFeO_x katalizatora: a) Mn, b) Fe



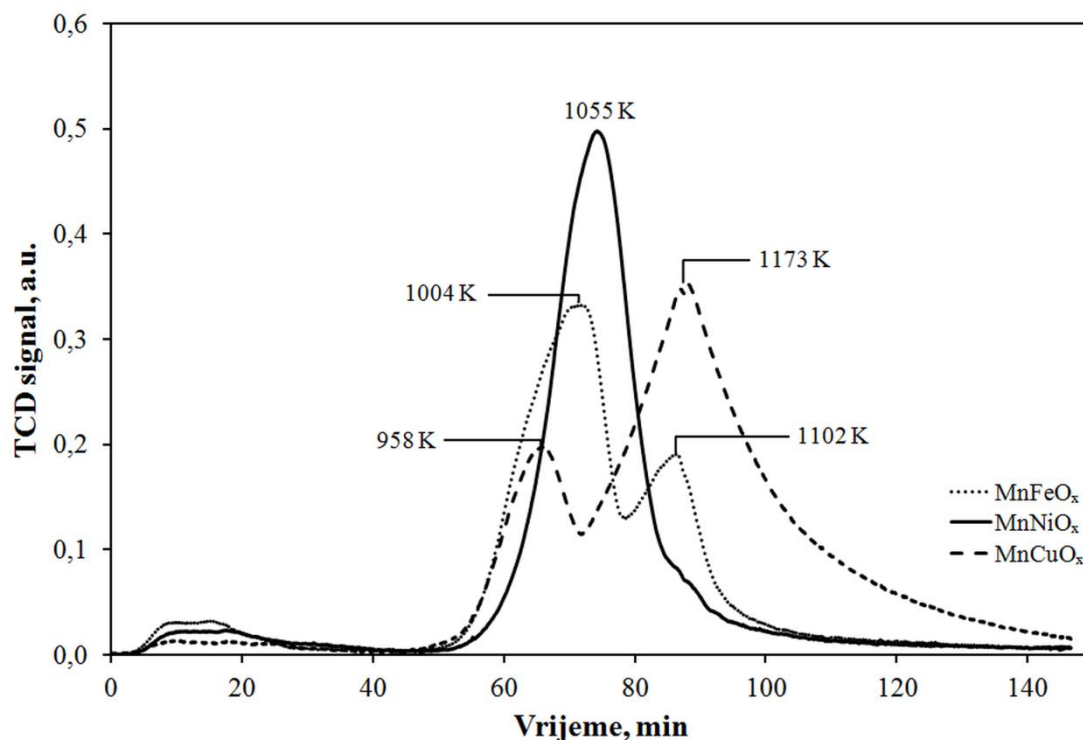
Slika 5.23 SEM-EDX mapiranje MnNiO_x katalizatora: a) Mn, b) Ni



Slika 5.24 SEM-EDX mapiranje MnCuO_x katalizatora: a) Mn, b) Cu

Temperaturno programirana desorpcija CO₂ (TPD CO₂)

Temperaturno programirana desorpcija CO₂ provedena je za praškaste MnFeO_x, MnNiO_x i MnCuO_x katalizatore prema postupku opisanom u metodici. Prema rezultatima temperaturno programirane desorpcije CO₂ centri na površini katalizatora uobičajeno se dijele na: slabo bazične (320 - 500 K), srednje (500 - 750 K) ili jako bazične centre (iznad 750 K).



Slika 5.25 Intenzitet TCD signala u odnosu na vrijeme desorpcije, t za miješane praškaste katalizatore

Utvrđeno je da u svim analiziranim katalizatorima dominiraju jako bazični centri (slika 5.25 i tablica 5.17). Rezultati TPD CO₂ analize prikazuju bimodalnu krivulju za MnFeO_x i MnCuO_x katalizatore te unimodalnu krivulju za MnNiO_x katalizator. Temperaturne maksimume MnFeO_x katalizator postiže pri 1004 i 1102 K, MnNiO_x pri 1055 K, dok MnCuO_x katalizator maksimume postiže pri 958 i 1173 K. Pri navedenim maksimumima postignuta je najintenzivnija desorpcija CO₂.

Kod ove analize potrebno je uzeti u obzir mogućnost strukturnih promjena na katalizatoru pri višim temperaturama te se zbog toga vrhovi ne mogu isključivo pripisati desorpciji CO₂, nego i eventualnim strukturnim promjenama, primjerice otpuštanju kisika.

REZULTATI I RASPRAVA

Zbog navedenog, poželjno je rezultate TPD-CO₂ analize kombinirati s rezultatima termičke analize (TGA ili TG-DSC) koje u ovom radu nisu provedene.

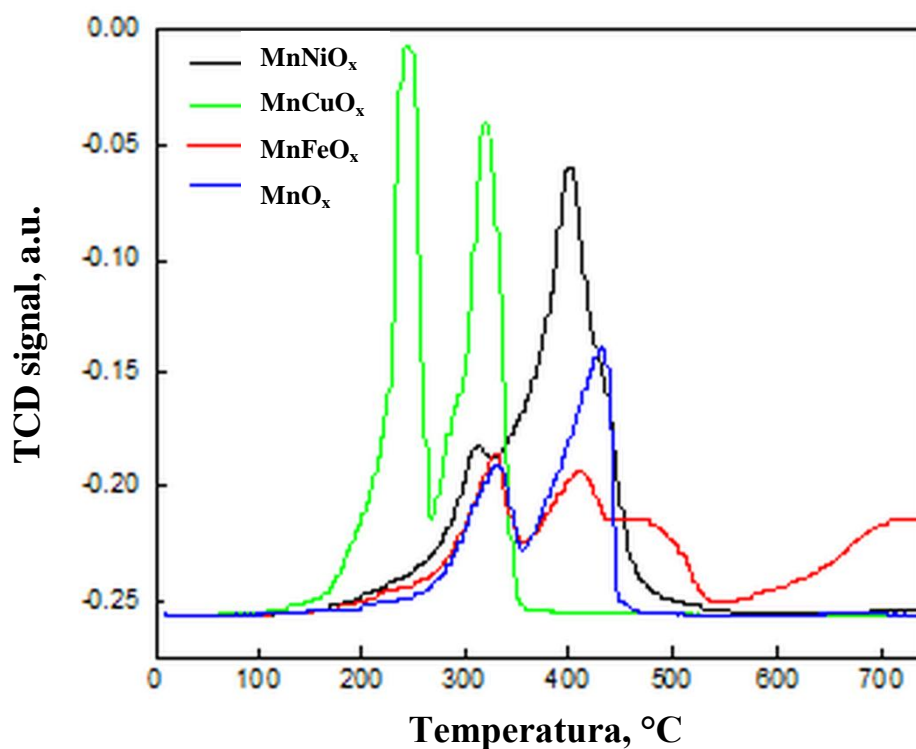
Tablica 5.17 Proračun podataka prikazanih na slici 5.25

Iz prikaza TCD signal vs. vrijeme					
Katalizator	Površina vrha	320 – 500 K	500 – 750 K	750 – 1173 K	Ukupno
MnFeO _x	cm ³ CO ₂ g ⁻¹	1,91	1,47	45,27	48,65
	mol CO ₂ g ⁻¹	$8,53 \cdot 10^{-5}$	$6,56 \cdot 10^{-5}$	$2,02 \cdot 10^{-3}$	$2,17 \cdot 10^{-3}$
MnNiO _x	cm ³ CO ₂ g ⁻¹	1,27	1,62	46,44	49,33
	mol CO ₂ g ⁻¹	$5,67 \cdot 10^{-5}$	$7,23 \cdot 10^{-5}$	$2,07 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \cdot 10^{-3}$
MnCuO _x	cm ³ CO ₂ g ⁻¹	0,76	0,90	66,94	68,60
	mol CO ₂ g ⁻¹	$3,39 \cdot 10^{-5}$	$4,02 \cdot 10^{-5}$	$2,99 \cdot 10^{-3}$	$3,06 \cdot 10^{-3}$

Temperaturno programirana redukcija s H₂ (H₂-TPR)

Iz oblika snimljenih H₂-TPR krivulja dobivenih primjenom temperaturno programirane redukcije (slika 5.26) može se zaključiti da se prisutnošću različitih metala u miješanom metalnome oksidu jako modificira reaktivnost kisika unutar kristalne strukture (engl. *lattice oxygen*).

Kod MnO_x katalizatora opažaju se dva redukcijska vrha centrirana na 320 i 420 °C. Na temelju rezultata SEM-EDX analize i vodika (H₂) utrošenog tijekom H₂-TPR analize (tablica 5.18) zaključeno je da se početni MnO₂ reducira do Mn₂O₃. Katalizator MnCuO_x započinje redukciju pri oko 100 °C, tj. pri temperaturi nižoj za oko 50 °C u usporedbi s drugim katalizatorima. Prisutnost oksida željeza u MnFeO_x katalizatoru uzrokuje, osim tipičnih redukcijskih vrhova MnO₂, također i redukciju pri 480 °C te vrh pri visokim temperaturama koji se nastavlja iznad 750 °C. Kod MnNiO_x katalizatora uočava se samo jedan izraženi vrh i to pri temperaturi od približno 400 °C, koji se također, slično kao i kod MnO_x katalizatora, može pripisati redukciji manganovih oksida.



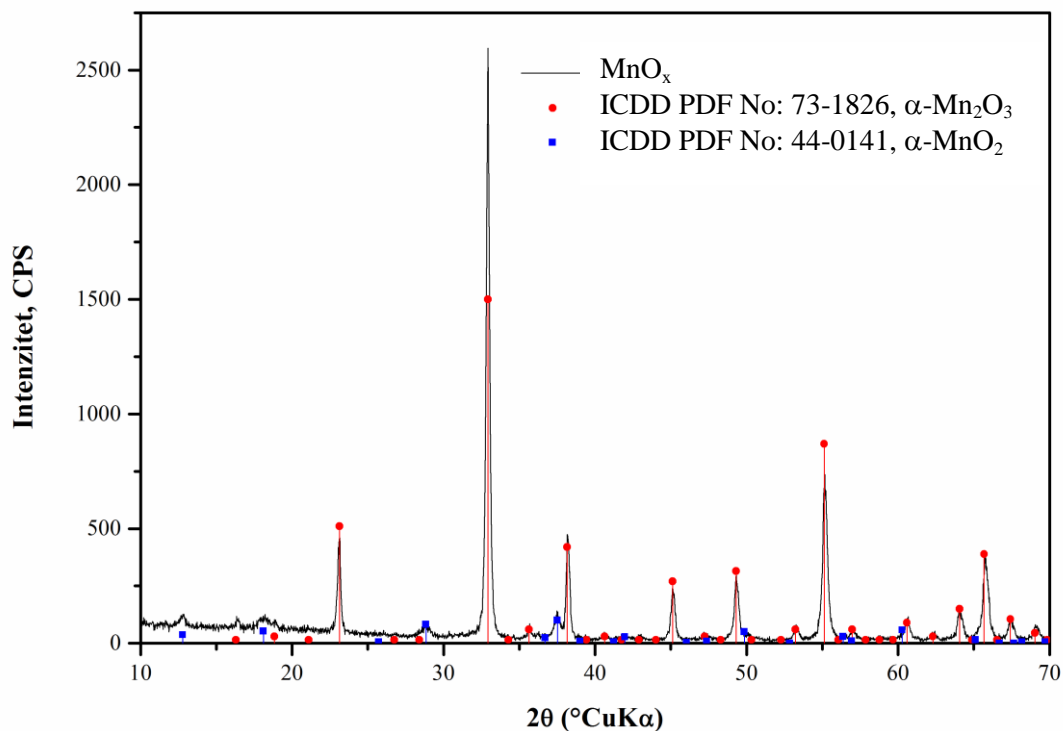
Slika 5.26 H₂-TPR profili analiziranih praškastih katalizatora

Tablica 5.18 Utrošak vodika (H₂) prilikom H₂-TPR analize praškastih katalizatora

Uzorak	MnO _x	MnFeO _x	MnNiO _x	MnCuO _x
Utrošeni H ₂ cm ³ g ⁻¹	149	226	257	237

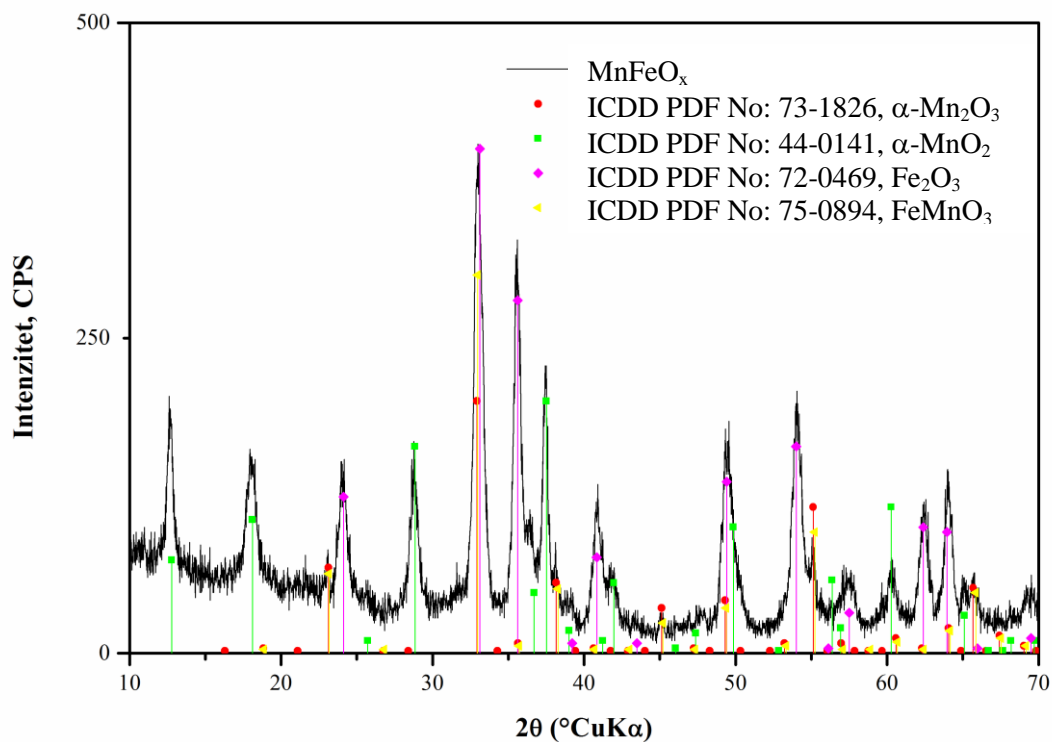
Rendgenska difrakcija (XRD)

Rendgenska difrakcijska analiza, XRD, u ovom je radu primijenjena radi identifikacije kristalnih faza (kvalitativna analiza) praškastih MnO_x , MnFeO_x , MnNiO_x i MnCuO_x katalizatora.



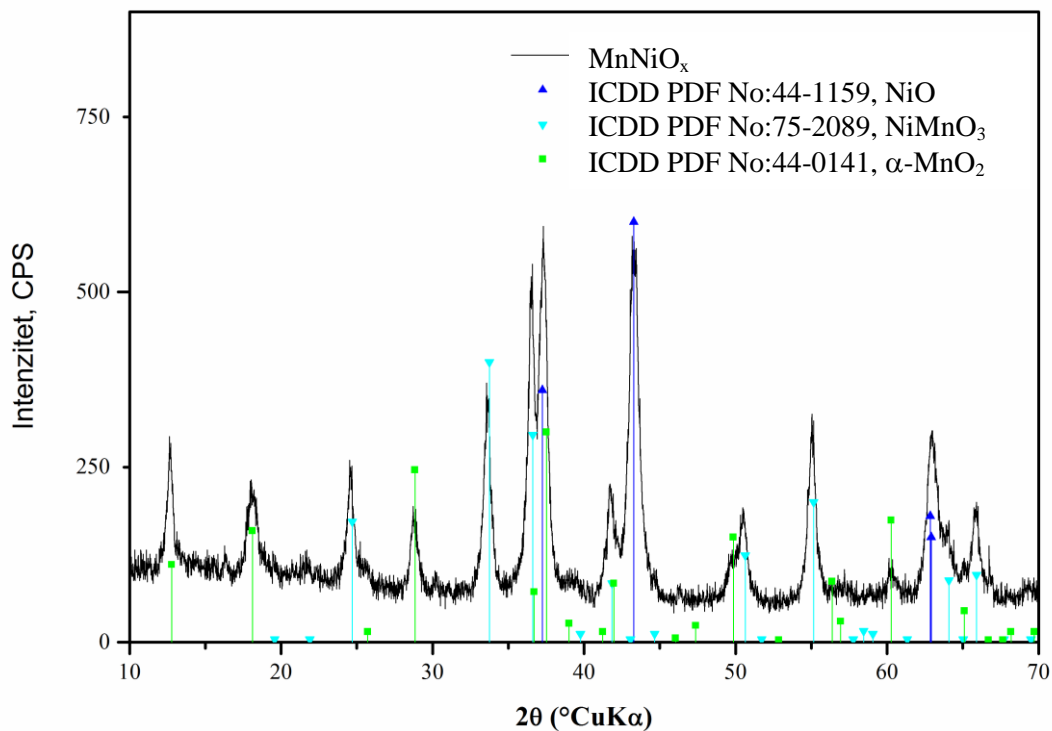
Slika 5.27 Difraktogram MnO_x katalizatora nakon termičke obrade (kalciniranja)

Iz difraktograma MnO_x katalizatora (slika 5.27) mogu se nedvojbeno identificirati dvije faze: Mn_2O_3 i MnO_2 , dok Mn_3O_4 faza nije prisutna. Katalizator je dobro kristaličan, kristaliti su veliki, pa je difraktogram jasno definiran. Na difraktogramu je vidljivo da su svi difrakcijski maksimumi atribuirani. Ako postoji još neka kristalna faza u ovom katalizatoru to može biti samo u neznatnim količinama koje su ispod razine detekcije rendgenske difrakcije.



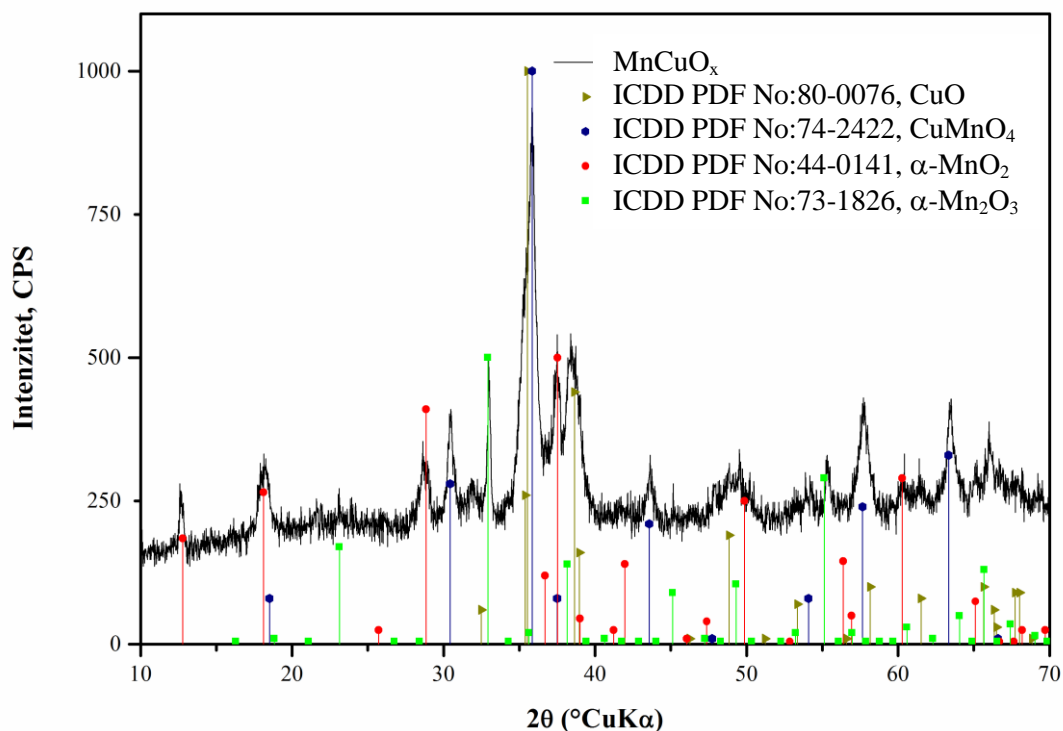
Slika 5.28 Difraktogram MnFeO_x katalizatora nakon termičke obrade (kalciniranja)

Difraktogram MnFeO_x katalizatora (slika 5.28) pokazuje tri ili četiri faze. Sigurno se mogu identificirati difrakcijski maksimumi MnO_2 i Fe_2O_3 , međutim Mn_2O_3 i FeMnO_3 je teže identificirati jer imaju vrlo slične difraktograme (ista struktura i sličan radijus kationa), pa se ne može sa sigurnošću zaključiti da li ovaj katalizator posjeduje obje ili samo jednu od navedenih kristalnih faza. Iz difraktograma je također vidljivo da se radi o kristalnim fazama s finim kristalinitima te da je u uzorku možda prisutno i nešto amorfne faze.



Slika 5.29 Difraktogram MnNiO_x katalizatora nakon termičke obrade (kalciniranja)

Difraktogram MnNiO_x katalizatora (slika 5.29) prikazuje tri faze: NiO, NiMnO₃ i MnO₂. Postoji mogućnost da ovaj katalizator posjeduje još neku kristalnu fazu, ali u vrlo malim količinama. U usporedbi s difraktogramom MnO_x katalizatora vidljivo je da ovaj difraktogram ima šire difrakcijske maksimume puno slabijeg intenziteta, što ukazuje na finije kristalite (u nanometarskom području). Također, bazna linija je nešto viša, pa bi to moglo ukazivati da u ovom katalizatoru ima i nešto amorfne faze.



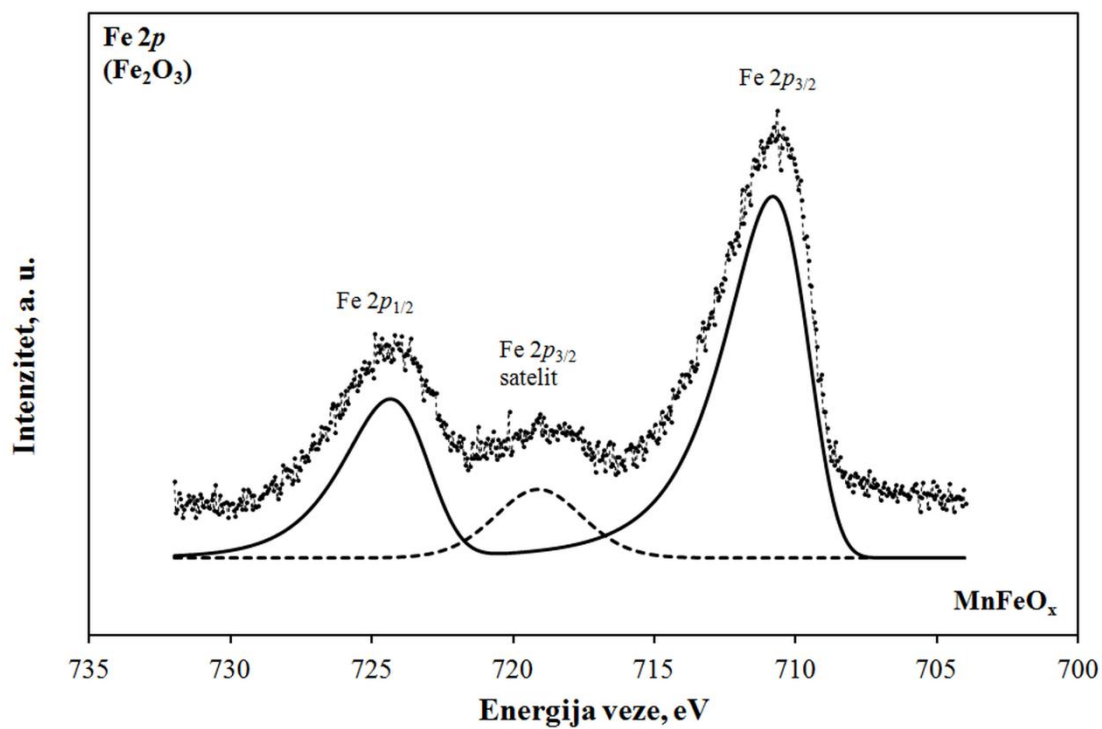
Slika 5.30 Difraktogram MnCuO_x katalizatora nakon termičke obrade (kalciniranja)

Iz difraktograma MnCuO_x katalizatora (slika 5.30) mogu se identificirati četiri faze: CuO , CuMnO_4 , MnO_2 i Mn_2O_3 . Postoji mogućnost da ovaj katalizator posjeduje još neku kristalnu fazu, ali u vrlo malim količinama koja se ne može identificirati rendgenskom difrakcijskom analizom. Difraktogram ukazuje da se MnCuO_x sastoji od finih kristalita, a prema visini bazne linije može se zaključiti da također ima i nešto amorfne faze.

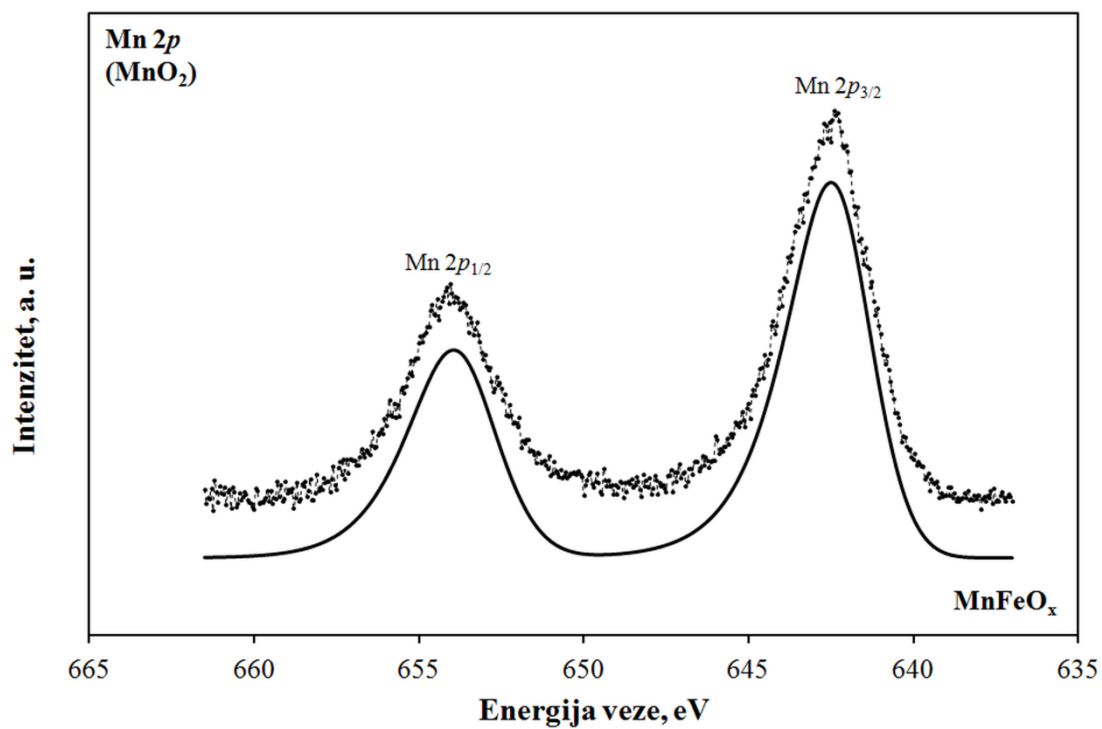
Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS) u ovom radu primijenjena je za proučavanje elementarne strukture i kemijskih stanja u površinskim slojevima praškastih MnFeO_x , MnNiO_x i MnCuO_x katalizatora.

Prilikom analize MnFeO_x katalizatora široki spektar (nije ovdje prikazan) pokazao je mangan (Mn), željezo (Fe) i kisik (O) te nešto onečišćenja ugljikom (C) i natrijem (Na) koji se u XPS analizi opažaju gotovo na svim površinama. XPS za željezo u ovom katalizatoru mjereno je oko Fe $2p$ razina (engl. *core-levels*) (slika 5.31). Razina $2p$ se zbog spin-orbit vezanja cijepa na $2p_{3/2}$ i $2p_{1/2}$. XPS pokazuje satelitsku liniju koja je karakteristična za Fe_2O_3 i oksidacijsko stanje Fe (III).

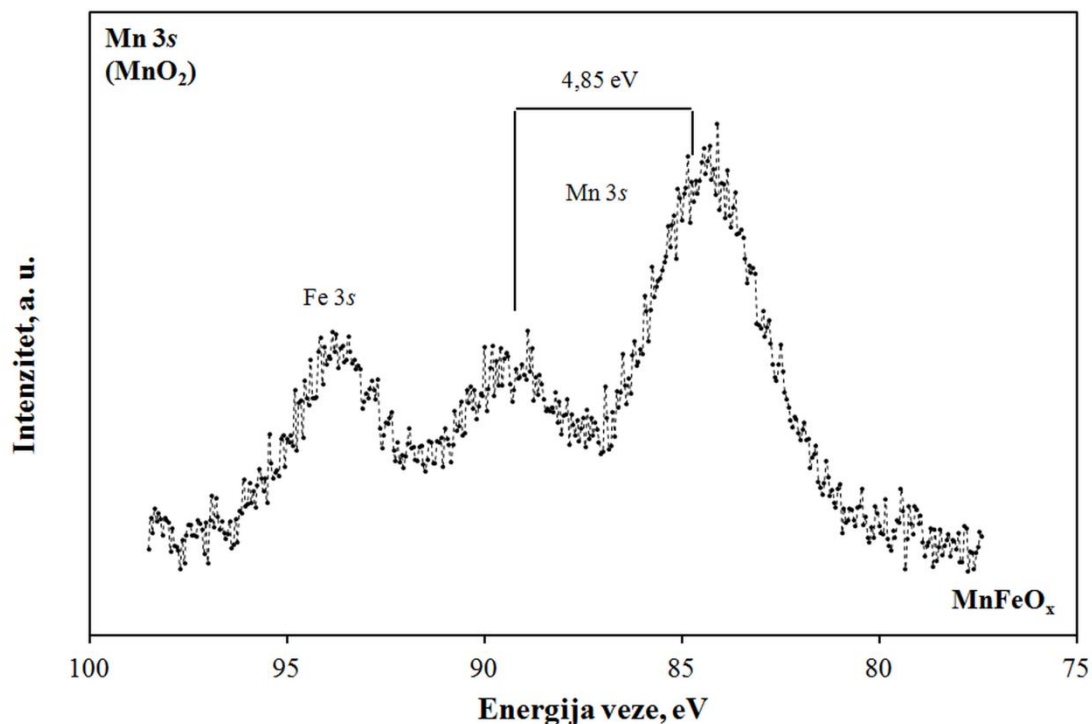


Slika 5.31 Fe 2p XPS spektar praškastog MnFeO_x katalizatora



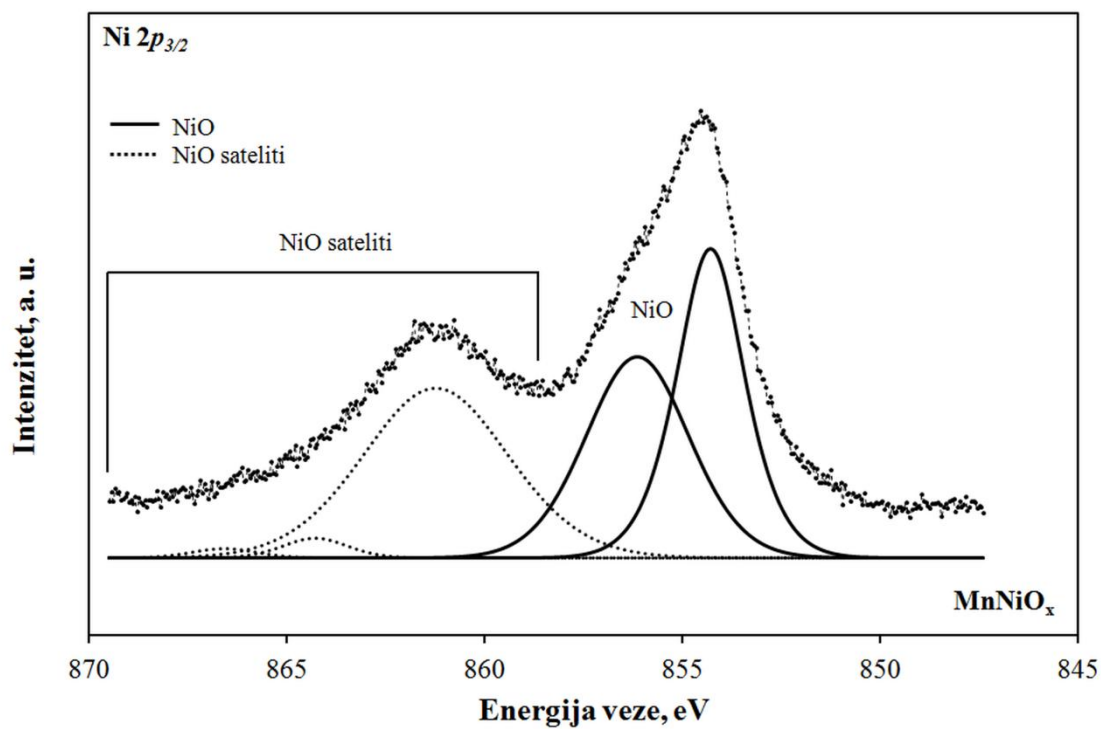
Slika 5.32 Mn 2p XPS spektar praškastog MnFeO_x katalizatora

Kod mangana je promatran XPS oko Mn 2*p* (slika 5.32) razina i Mn 3*s* (slika 5.33) razina. Energije veze za Mn 2*p* iz različitih oksidacijskih stanja mangana su jako blizu, pa je teško razlučiti doprinose MnO, Mn₂O₃ i MnO₂. No, Mn 2*p* vrhovi su dosta uski te se može zaključiti da se radi o samo jednom oksidu. Iz razmaka između dva Mn 3*s* vrha (tzv. *multiplet split* komponente), koji je različit za različite okside mangana, utvrđeno je da se radi o MnO₂.

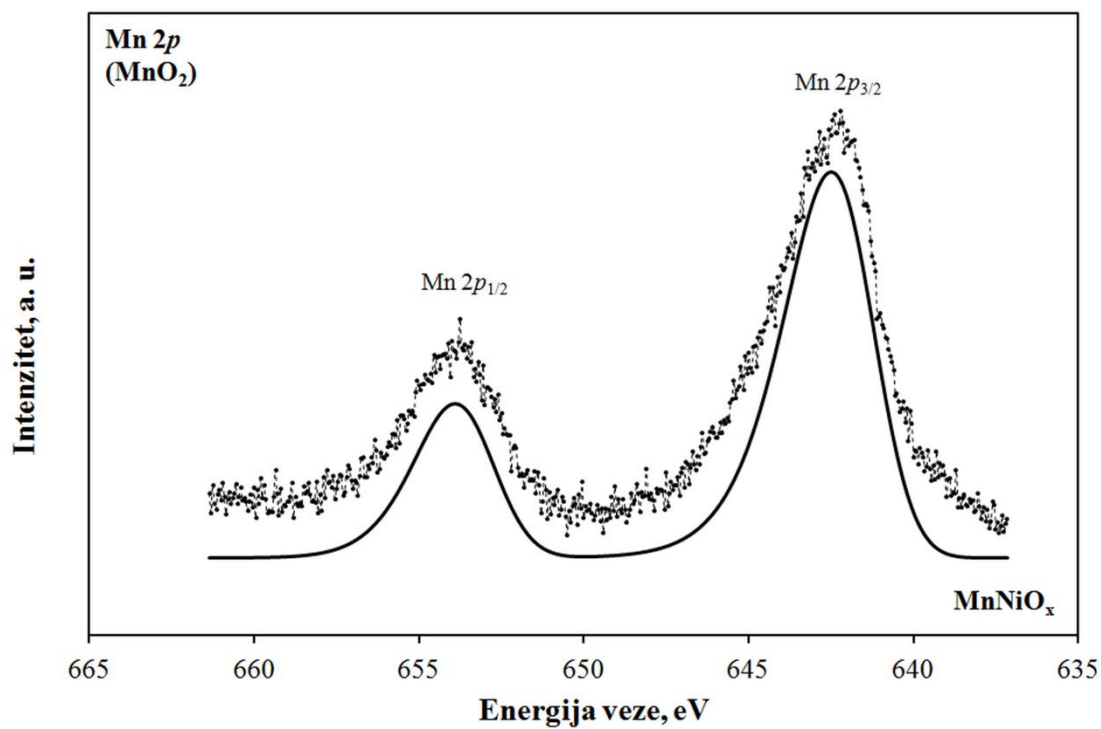


Slika 5.33 Mn 3*s* XPS spektar praškastog MnFeO_x katalizatora

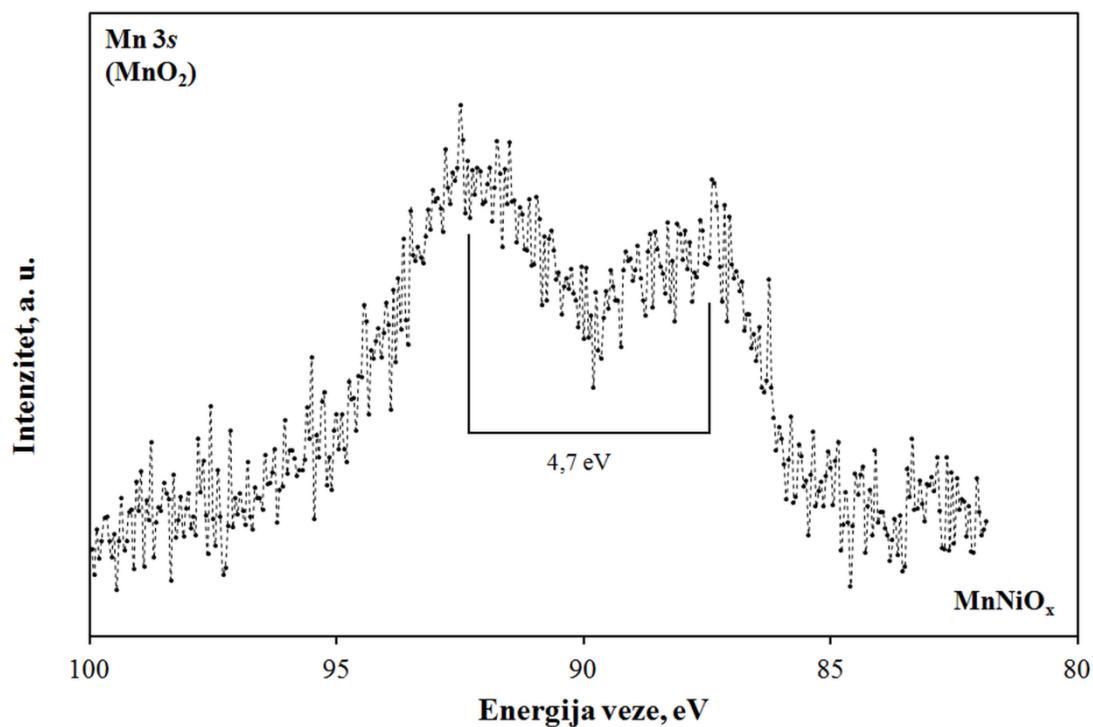
Prilikom analize MnNiO_x katalizatora široki spektar (nije ovdje prikazan) pokazao je uz očekivane elemente, mangan (Mn), nikal (Ni) i kisik (O) i nešto onečišćenja ugljikom (C) i natrijem (Na). Ni 2*p* XPS signal (slika 5.34) ima karakterističan oblik doprinosa NiO sa nekoliko satelita poznatih iz literature. Manganov spektar (slika 5.35) sličan je onom od MnFeO_x i karakterizira ga samo jedan oksid - MnO₂ (dakle samo doprinos iz Mn (IV) oksidacijskog stanja). To je vidljivo i iz Mn 3*s* spektra (slika 5.36).



Slika 5.34 Ni 2p XPS spektar praškastog MnNiO_x katalizatora

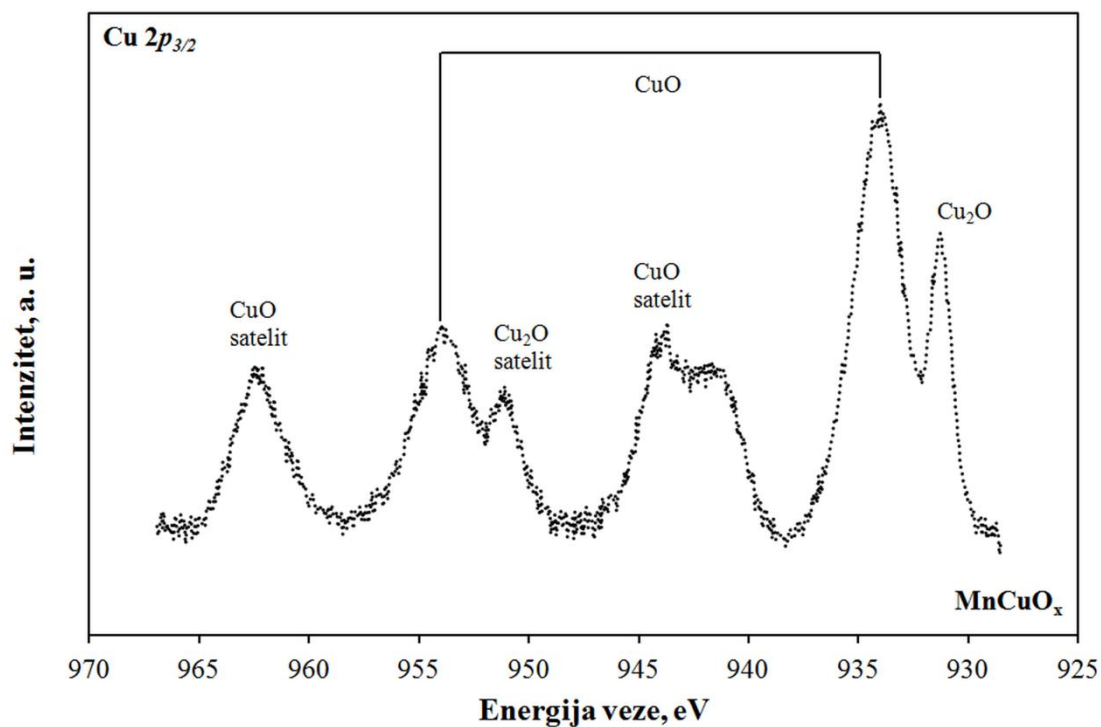


Slika 5.35 Mn 2p XPS spektar praškastog MnNiO_x katalizatora



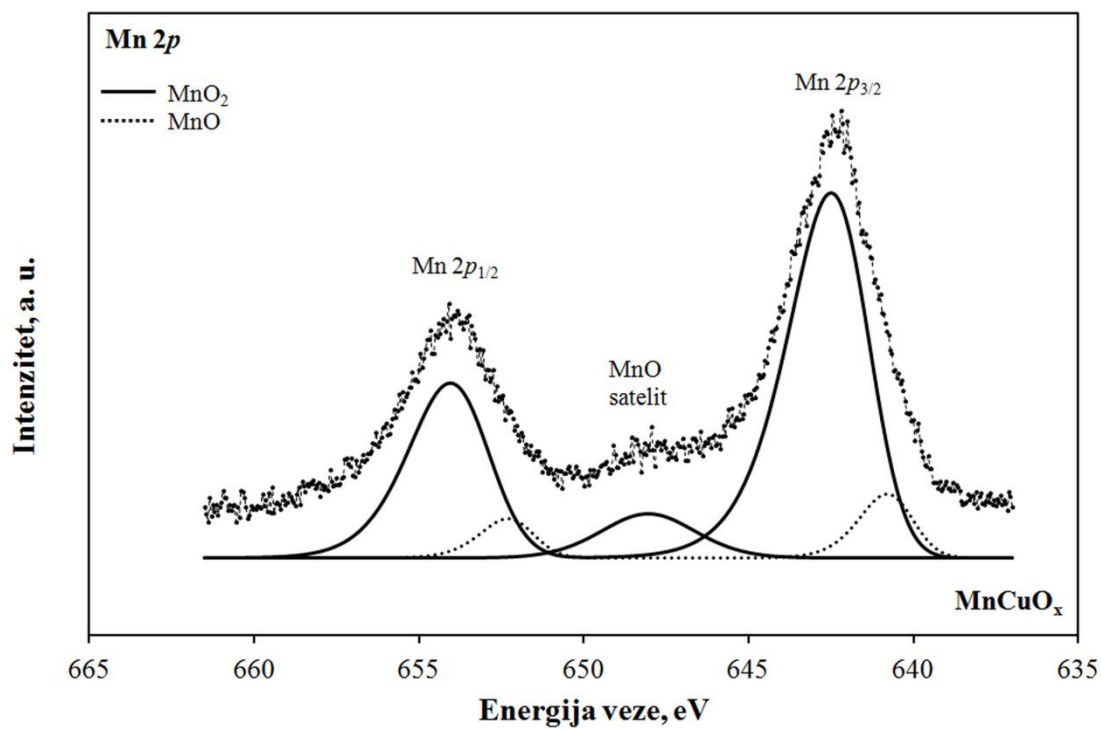
Slika 5.36 Mn 3s XPS spektar praškastog MnNiO_x katalizatora

Analiza MnCuO_x katalizatora u širokom spektru (nije ovdje prikazan) pokazala je uz očekivane elemente i nešto onečišćenja ugljikom (C) i natrijem (Na), kao i na ranijim katalizatorima. Prilikom spektroskopije fotoelektrona rendgenskim zrakama MnCuO_x katalizatora bakar (Cu) je promatran oko Cu 2*p* razina (slika 5.37). Spektar pokazuje dva dobro razlučena vrha oko Cu 2*p*_{3/2} i izražen satelit s dvostrukim vrhom. Ovaj satelit karakterističan je za CuO, dok bi se prvi vrh na najnižoj energiji veze mogao pripisati doprinosu Cu₂O. Ipak energija veze tog vrha i njegov energetski razmak prema CuO vrhu od oko 2.7 eV ukazuju da se tu zapravo radi o Cu(OH)₂ doprinosu.

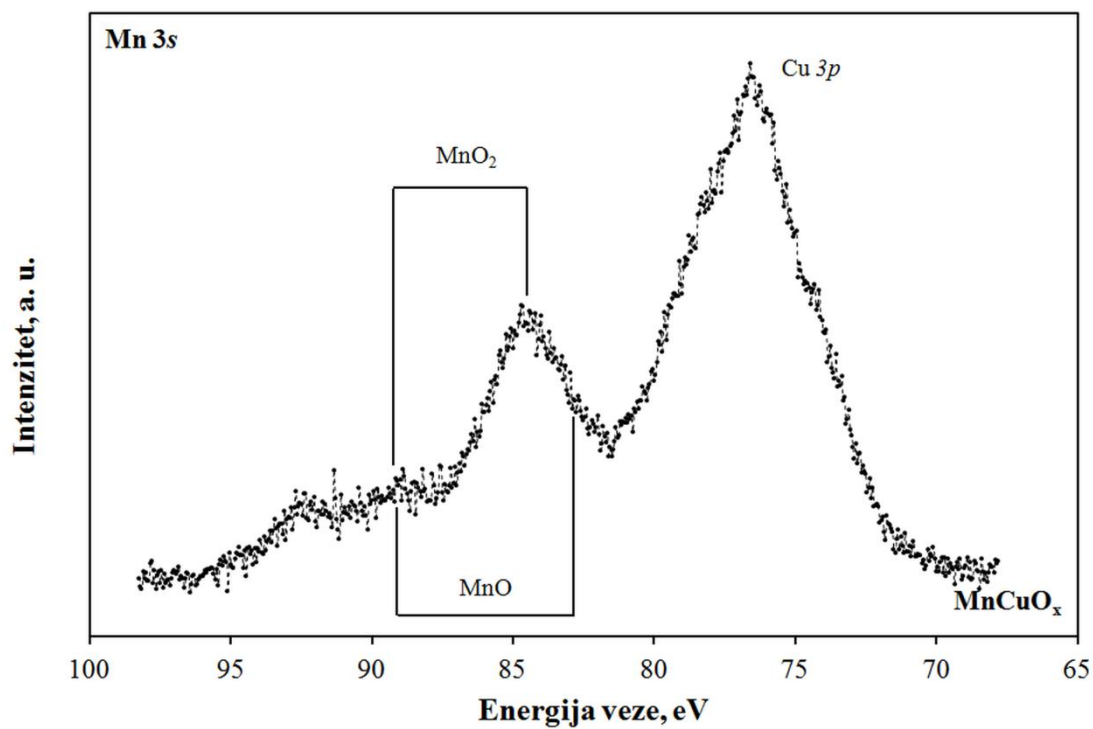


Slika 5.37 Cu 2p_{3/2} XPS spektar praškastog MnCuO_x katalizatora

Kod Mn vrhova prilikom analize MnCuO_x katalizatora (slika 5.38) primijećeno je povećanje poluširine u odnosu na isti XPS spektar dobiven analizom MnFeO_x katalizatora. To povećanje može se opisati prisutnošću dviju oksidacijskih faza, MnO₂ i MnO, pri čemu je MnO₂ dominantna faza. Za MnO fazu karakterističan je opaženi satelit. Dva oksidacijska stanja od Mn vidljiva su i u Mn 3s multipletu (slika 5.39).



Slika 5.38 Mn 2p XPS spektar praškastog MnCuO_x katalizatora

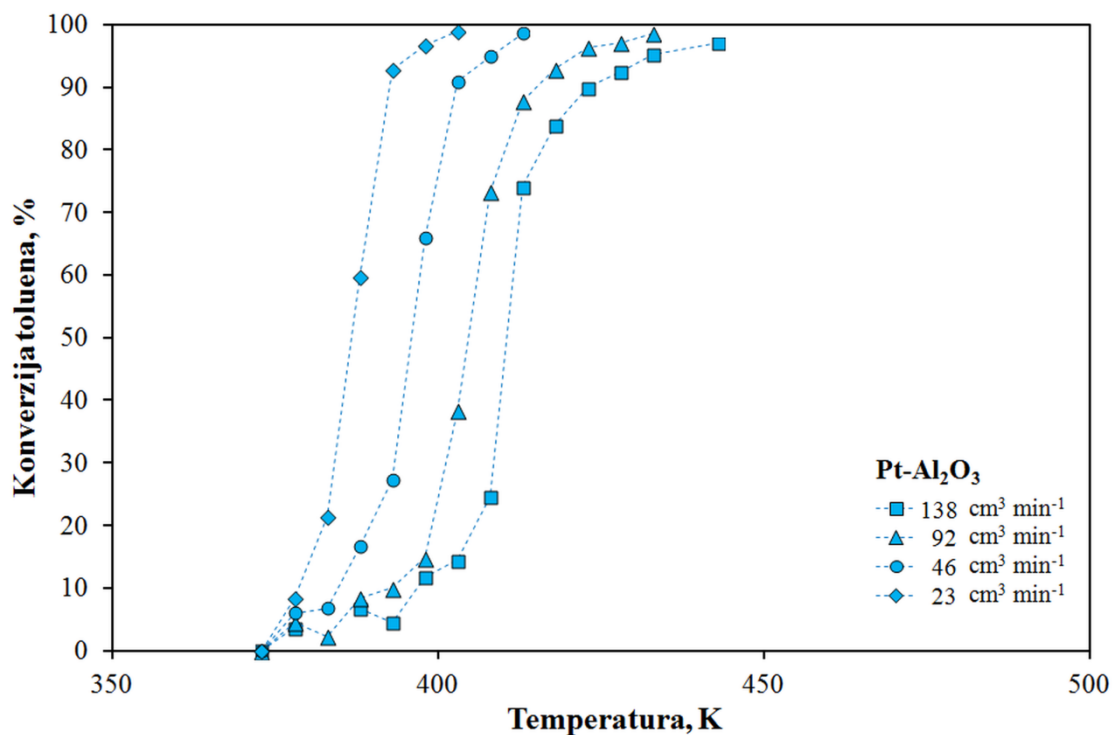


Slika 5.39 Mn 3s XPS spektar praškastog MnCuO_x katalizatora

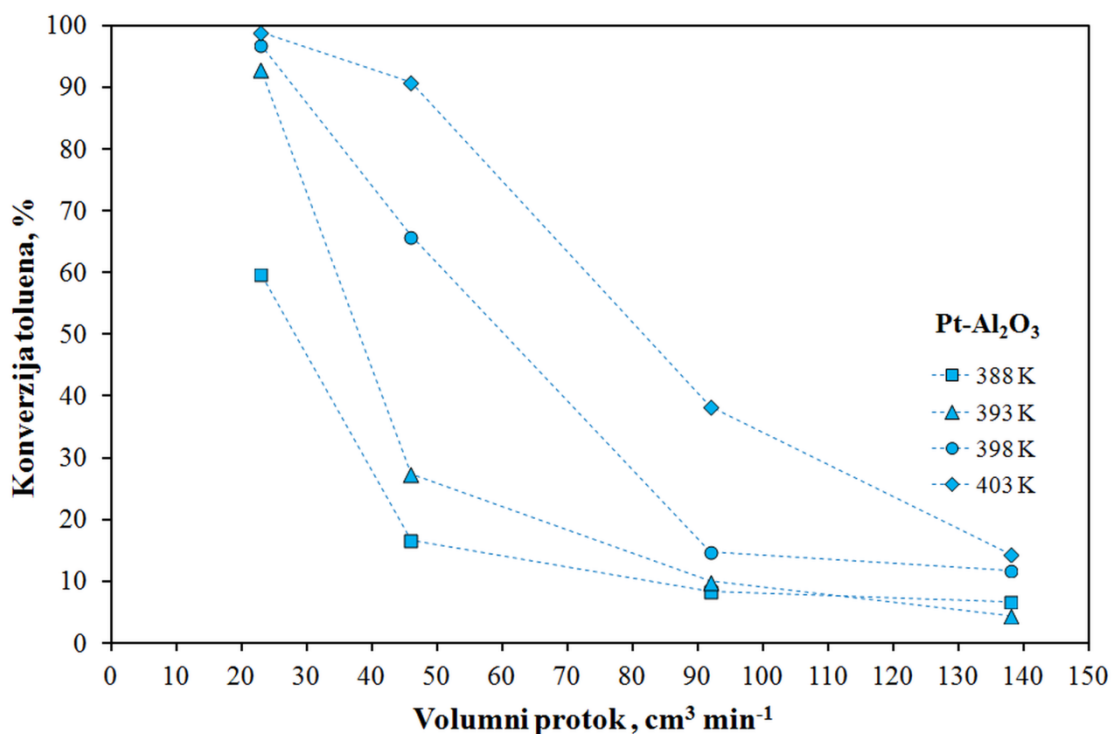
5.2.2. Aktivnost komercijalnog katalizatora pri katalitičkoj oksidaciji toluena

U ovom dijelu rada ispitane su katalitičke značajke komercijalnog praškastog katalizatora koji u svom sastavu sadrži plemeniti metal platinu ($\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$). Komercijalni $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ katalizator poznat je kao izuzetno aktivan katalizator za oksidaciju. U ovom radu uzet je kao pokazatelj učinkovitosti novo pripremljenih katalizatora korištenih tijekom istraživanja (oksida prijelaznih metala, perovskita i cerijevih oksida), jer je cilj rada bio pronaći katalizatore koji će poslužiti kao zamjena za komercijalne katalizatore s plemenitim metalima ili koji će im biti vrlo slični s obzirom na očekivanu aktivnost, a ujedno prihvatljivi u ekonomskom smislu te izrađeni od materijala prihvatljivijih za okoliš.

Na slikama 5.40 i 5.41 prikazan je utjecaj temperature i protoka reakcijske smjese na konverziju toluena na praškastom $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ katalizatoru.



Slika 5.40 Utjecaj temperature na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ katalizatora (tablica 8.10, Prilozi)



Slika 5.41 Utjecaj protoka na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem s nepokretnim slojem Pt- Al₂O₃ katalizatora (tablica 8.10, Prilozi)

Dodatni uvid u učinkovitost katalizatora postiže se i usporedbom temperatura pri kojima se ostvaruje 10%-tna, 50 %-tna i 90 %-tna konverzija, stoga su karakteristične vrijednosti temperatura T₁₀, T₅₀ i T₉₀ prikazane u tablici 5.19.

Tablica 5.19 Prikaz vrijednosti T₁₀, T₅₀ i T₉₀ pri različitim protocima reakcijske smjese za komercijalni katalizator Pt-Al₂O₃

	v ₀ (ukupni), cm ³ min ⁻¹	T, K			
		138	92	46	23
Pt-Al ₂ O ₃	T ₁₀	397	393	384	378
	T ₅₀	411	404	396	387
	T ₉₀	423	415	403	393

Može se uočiti da navedeni komercijalni Pt-Al₂O₃ katalizator ostvaruje prijelaz od 10%-tne na 90%-tnu konverziju vrlo brzo, odnosno u relativno malom rasponu temperatura. Tako pri najvećem ispitivanom protoku (138 cm³ min⁻¹) konverziju od 10% postiže već pri 397 K, a 90%-tnu konverziju pri 423 K. Taj raspon od 26 K smanjuje se sa smanjenjem ukupnog protoka, tj. s povećanjem prostornog vremena, pa tako navedeni katalizator pri

najnižem ispitivanom protoku ($23 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) prijelaz od 10%-tne do 90%-tne konverzije postiže u rasponu od 15 K, odnosno pri temperaturama od 378 - 393 K.

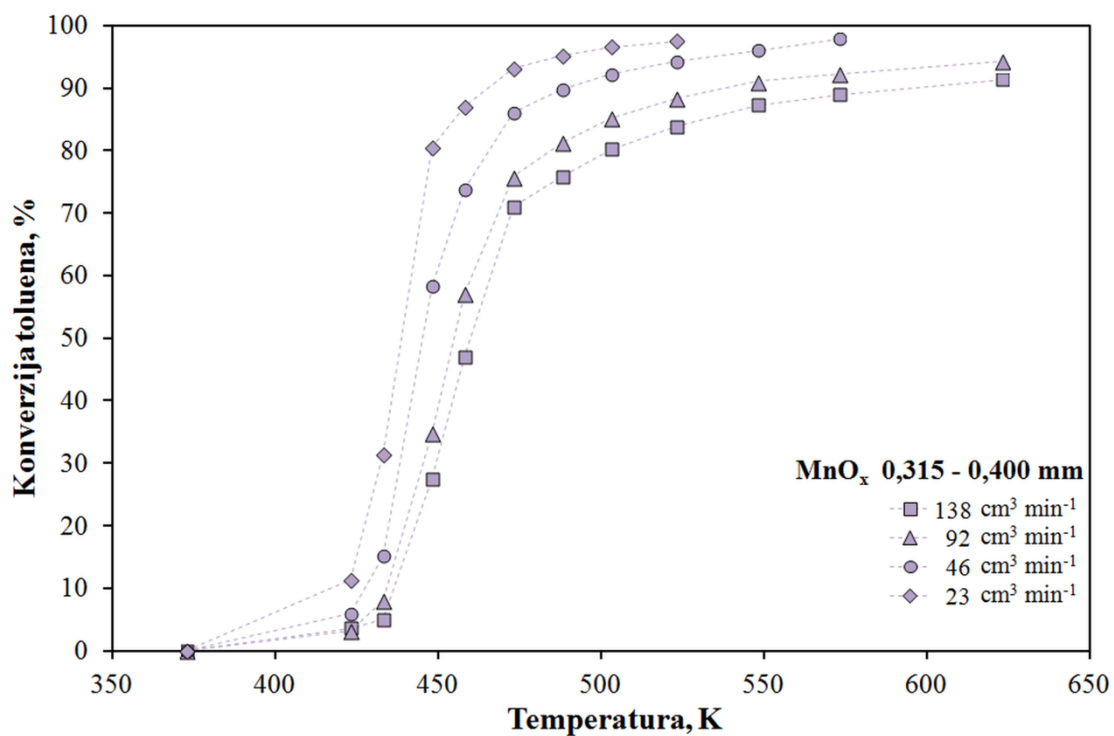
5.2.3. Aktivnost oksida prijelaznih metala pri katalitičkoj oksidaciji toluena

5.2.3.1. Utjecaj temperature i protoka reakcijske smjese

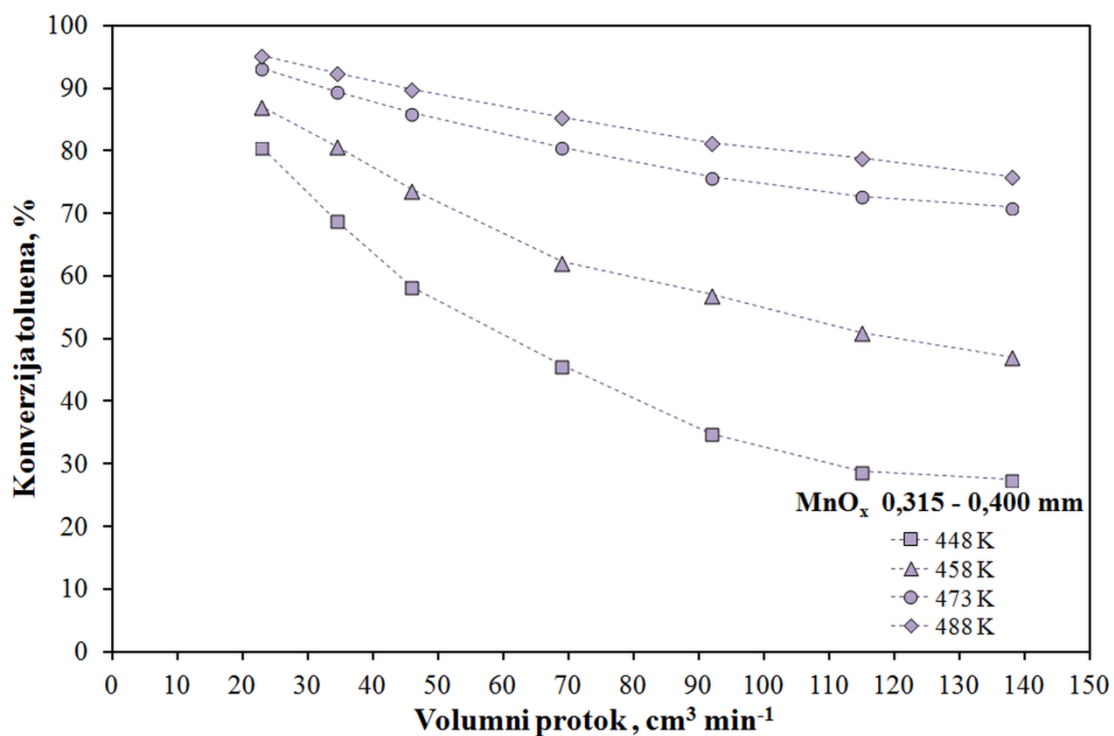
Utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora uz konstantnu ulaznu koncentraciju toluena (210 ppm) i konstantan omjer volumnih protoka smjese toluen/ N_2 i zraka (20:3) detaljno je ispitan na miješanim metalnim oksidima: MnO_x , MnFeO_x , MnNiO_x i MnCuO_x .

Na slikama 5.42 - 5.49 prikazane su konverzije toluena dobivene primjenom oksida prijelaznih metala s karakterističnim veličinama čestica 0,315 - 0,400 mm. Tablični podaci nalaze se u prilogu (tablica 8.11 - 8.14). Vidljivo je da s porastom temperature pri svim protocima reakcijske smjese raste konverzija toluena i postiže maksimalnu vrijednost zavisno o uvjetima rada, tj. zavisno o prostornim vremenima. Pri radu s manjim ukupnim protocima reakcijske smjese (većim prostornim vremenima) maksimalna konverzija od 100% postiže se pri nižim temperaturama (npr. katalizator MnFeO_x postiže 100%-tnu konverziju pri 503 K kod protoka $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, dok pri $23 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 100%-tnu konverziju postiže pri 473 K), tj. sa smanjenjem prostornog vremena potpuna konverzija postiže se pri višim temperaturama. Krivulje ovisnosti konverzije toluena o temperaturi imaju karakteristični S-oblik neovisno o ukupnom protoku reakcijske smjese, odnosno prostornom vremenu, pri čemu je s porastom ukupnog protoka reakcijske smjese uočen pomak karakterističnih krivulja u desno, tj. prema višim temperaturama. Dobivene krivulje S-oblika ukazuju da konverzija toluena naglo raste s porastom temperature do postizanja točke infleksije, a nakon toga dolazi do sporijeg porasta konverzije toluena s porastom temperature. Takav oblik krivulje naziva se ponekad „krivulja samozagrijavanja“ (ili samozapaljenja; engl. *light off curve*), a karakterističan je za egzotermne reakcije oksidacije pri kojima dolazi do naglog oslobađanja reakcijske topline i prijelaza iz kinetičkog u difuzijsko područje tijekom reakcijskog puta. Jako egzotermne reakcije često su prisutne u industrijskoj praksi, a potrebno im je posvetiti veliku pažnju tijekom same izvedbe reaktora zbog potencijalne mogućnosti da reakcija izmakne kontroli i da se cijeli proces dovede u stanje opasnosti. Krivulje S-oblika karakteristične su za mnoge reakcije katalitičke oksidacije kao npr. oksidaciju CO i različitih ugljikovodika, kao što su toluen, aceton i 2-propanol i sl. [7, 45, 47, 72, 75, 109, 110].

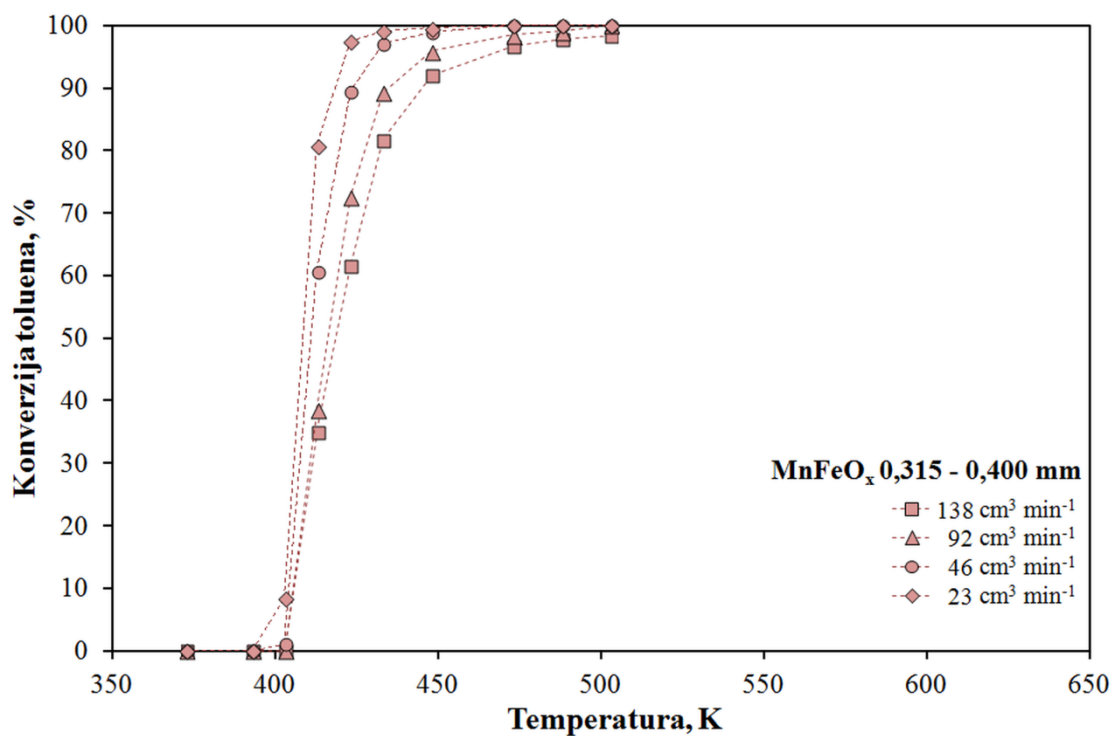
Iz samog oblika S-krivulje moguće je dobiti i uvid u određene kinetičke značajke samog katalizatora, odnosno izvesti zaključke o redu reakcije te utjecaju unutarfazne i međufazne difuzije na ukupnu brzinu reakcije [139]. Tako se iz oblika krivulja koje su dobivene na ispitivanim katalizatorima može zaključiti da se radi o kemijskoj reakciji prvog reda. Međutim, prilikom određivanja utjecaja unutarfazne i/ili međufazne difuzije teže je doći do preciznih zaključaka. Promjena nagiba tangente povučene u točki infleksije S-krivulje obično ukazuje na utjecaj unutarfazne difuzije ili na prijelaz iz kinetičkog područja (gdje je najsporiji proces kemijska reakcija) u difuzijsko područje (gdje je najsporiji proces međufazna difuzija), što je čest slučaj kod reakcija u kojima sudjeluju krutine i plinovi.



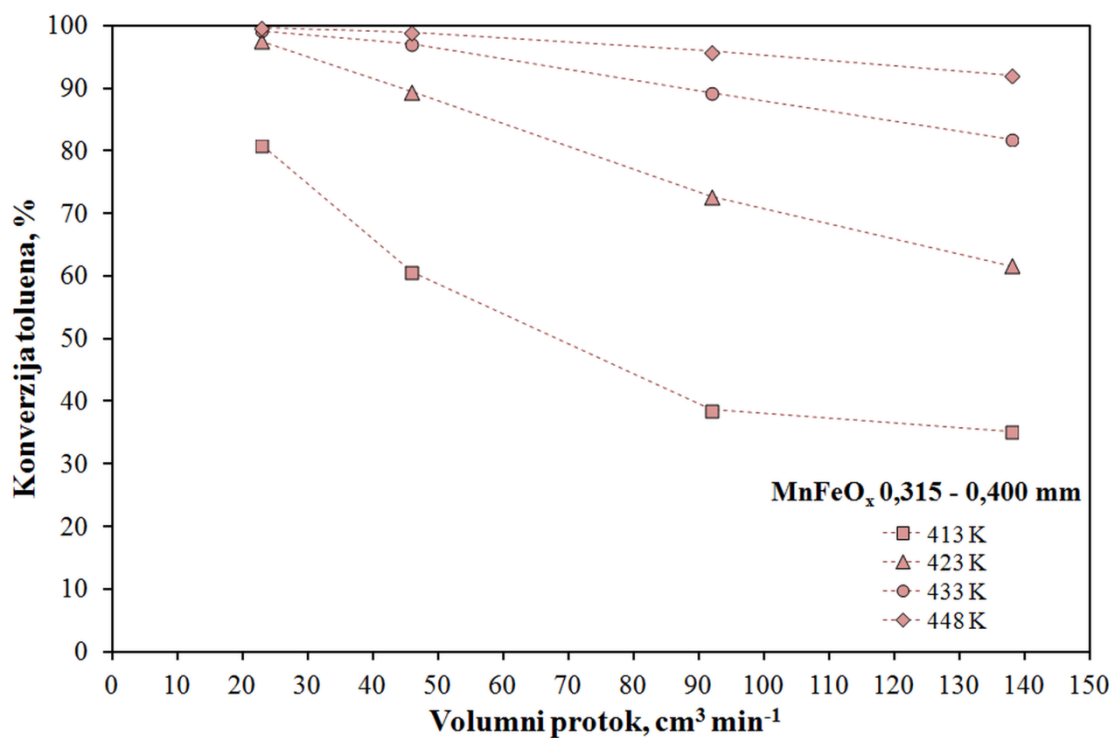
Slika 5.42 Utjecaj temperature na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem MnO_x katalizatora, veličine čestica 0,315 - 0,400 mm (tablica 8.11, Prilozi)



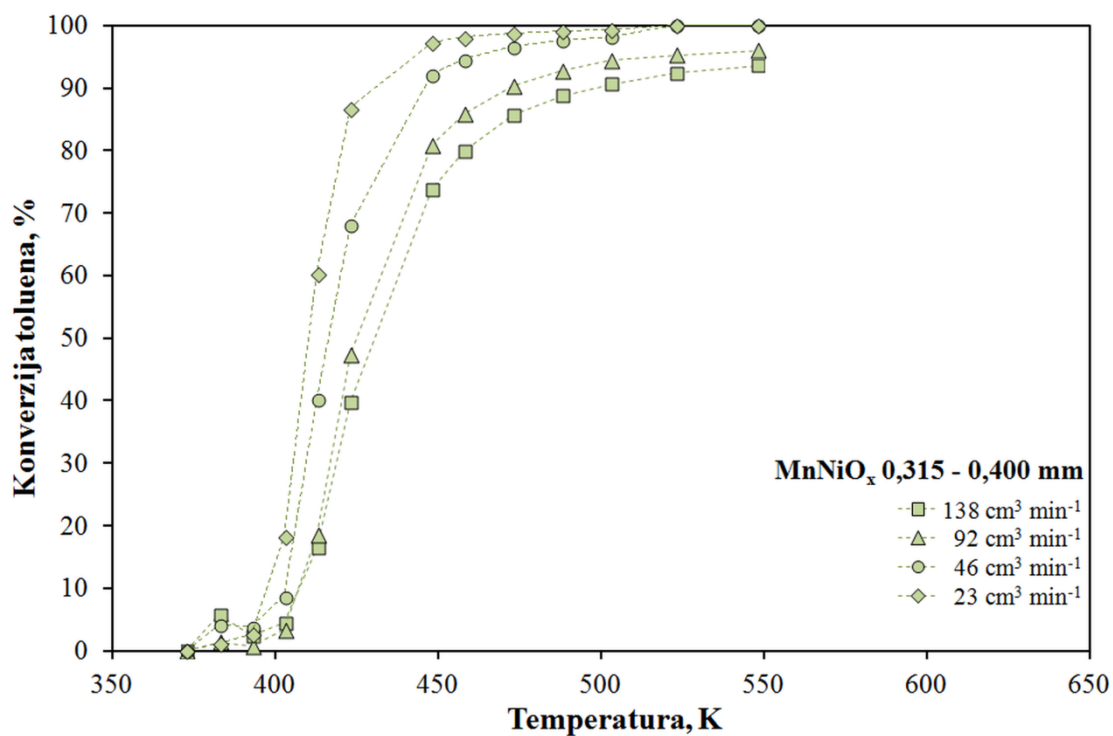
Slika 5.43 Utjecaj protoka na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem MnO_x katalizatora, veličine čestica 0,315 - 0,400 mm (tablica 8.11, Prilozi)



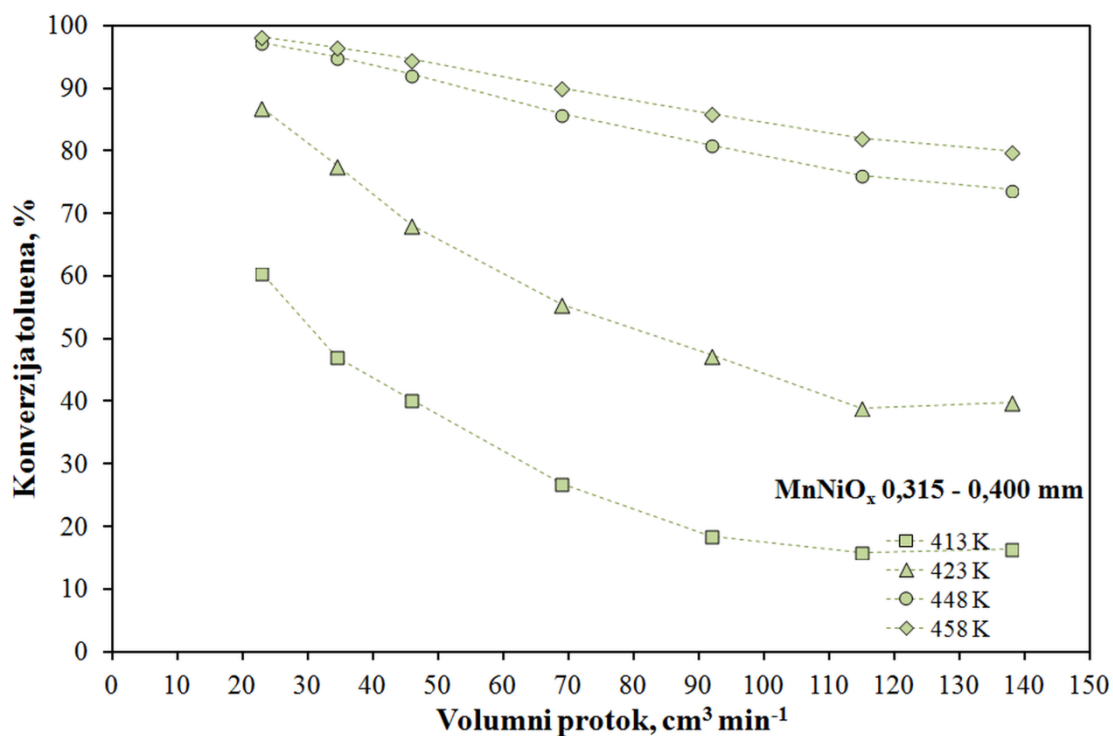
Slika 5.44 Utjecaj temperature na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem MnFeO_x katalizatora, veličine čestica 0,315 - 0,400 mm (tablica 8.12, Prilozi)



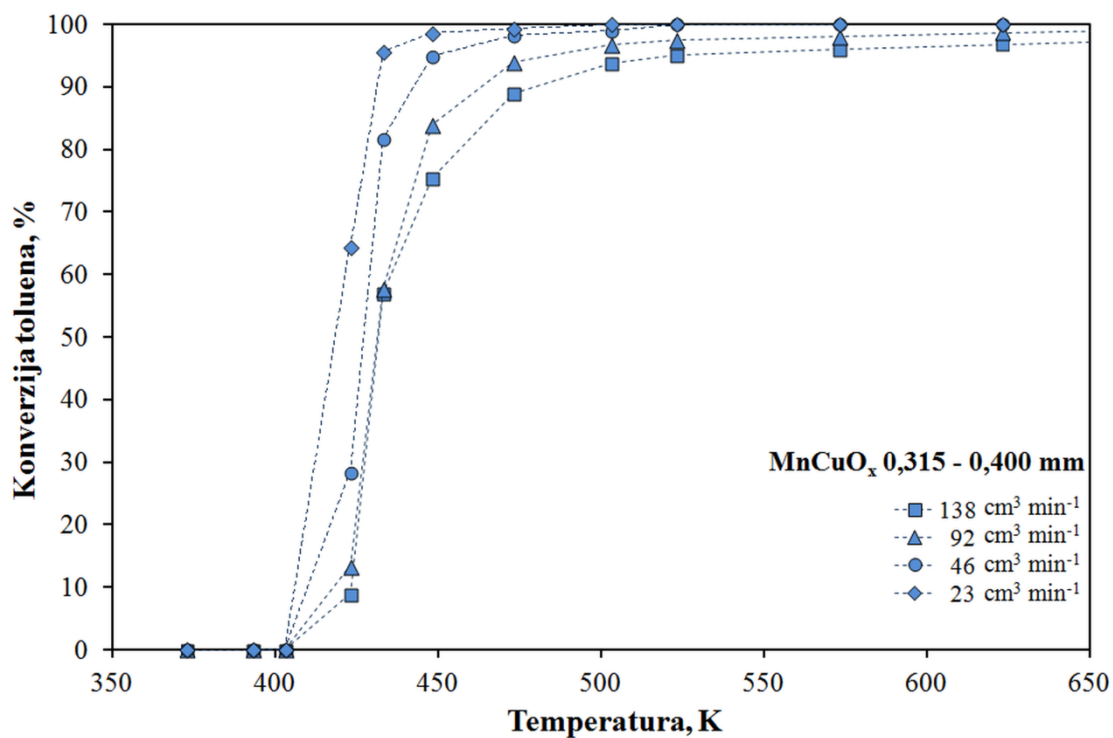
Slika 5.45 Utjecaj protoka na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem MnFeO_x katalizatora, veličine čestica 0,315 - 0,400 mm (tablica 8.12, Prilozi)



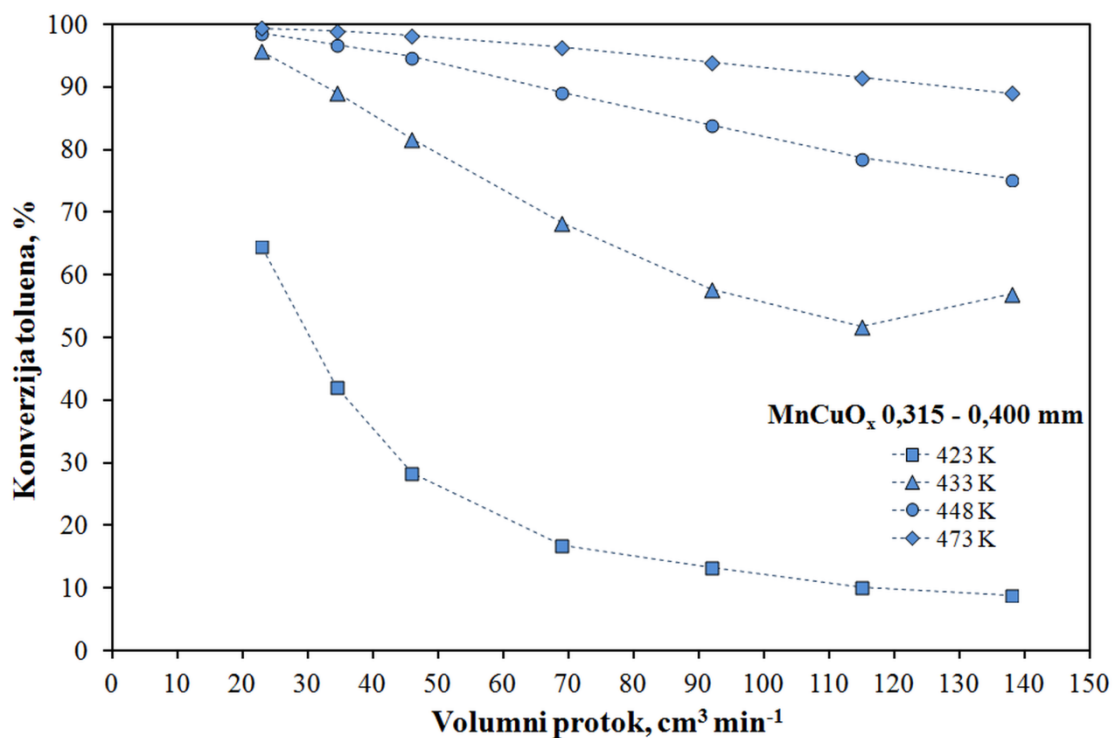
Slika 5.46 Utjecaj temperature na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem MnNiO_x katalizatora, veličine čestica 0,315 - 0,400 mm (tablica 8.13, Prilozi)



Slika 5.47 Utjecaj protoka na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem MnNiO_x katalizatora, veličine čestica 0,315 - 0,400 mm (tablica 8.13, Prilozi)



Slika 5.48 Utjecaj temperature na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem MnCuO_x katalizatora, veličine čestica 0,315 - 0,400 mm (tablica 8.14, Prilozi)



Slika 5.49 Utjecaj protoka na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem MnCuO_x katalizatora, veličine čestica 0,315 - 0,400 mm (tablica 8.14, Prilozi)

REZULTATI I RASPRAVA

Može se vidjeti (slika 5.43, 5.45, 5.47 i 5.49) da se kod svih ispitivanih katalizatora s povećanjem ukupnog protoka ulazne smjese, odnosno smanjenjem prostornog vremena pri istoj temperaturi postiže niža konverzija toluena. Utjecaj temperature i protoka na konverziju toluena detaljnije je prikazan u tablici 5.20, gdje su prikazane karakteristične vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} koje predstavljaju temperaturu pri kojoj se postiže konverzija toluena od 10, 50 i 90 %. Uočeno je da se T_{10} , T_{50} i T_{90} , smanjuju sa smanjenjem ukupnog protoka reakcijske smjese bez obzira na primijenjeni katalizator. Tako se T_{50} za katalizator $MnCuO_x$ pri protoku $138 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ s vrijednosti 431 K smanjuje na 419 K pri protoku $23 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

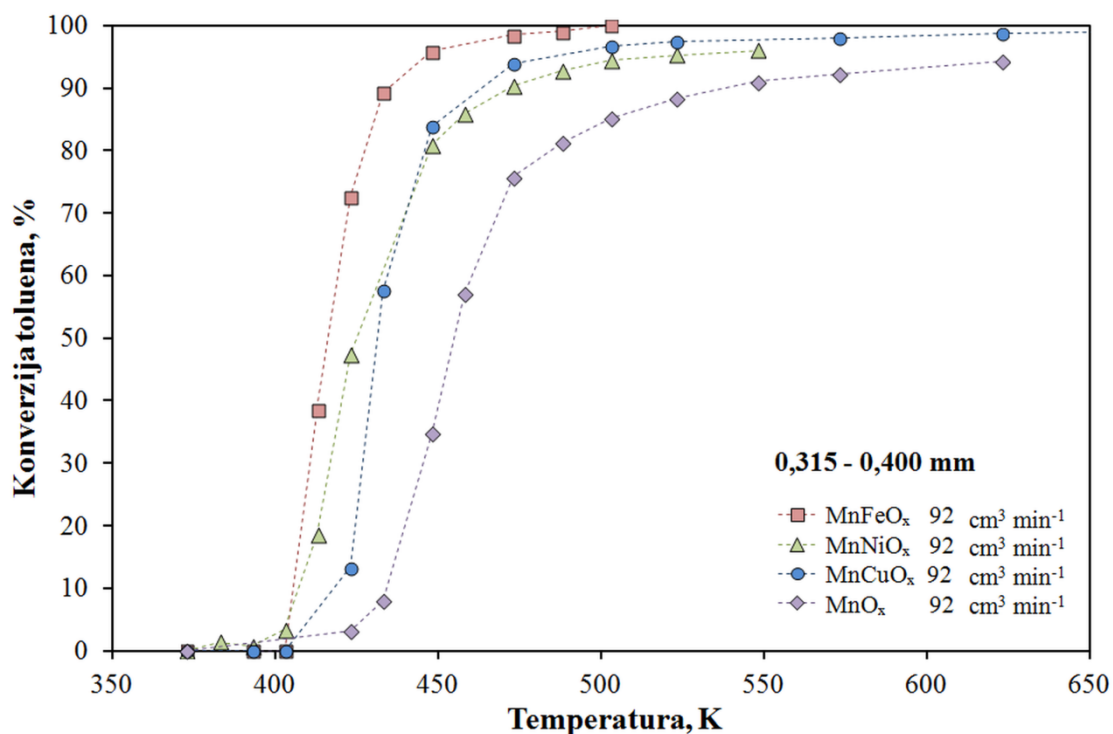
Tablica 5.20 Usporedba aktivnosti praškastih katalizatora miješanih prijelaznih metala (0,315 - 0,400 mm) i $Pt-Al_2O_3$ s obzirom na T_{10} , T_{50} i T_{90} pri različitim protocima reakcijske smjese

$v_0(\text{ukupni}), \text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$		138	92	46	23
		T, K			
MnO_x	T_{10}	436	433	428	420
	T_{50}	460	455	445	438
	T_{90}	595	540	490	465
$MnFeO_x$	T_{10}	406	406	405	404
	T_{50}	419	417	411	409
	T_{90}	446	435	425	419
$MnNiO_x$	T_{10}	408	408	403	398
	T_{50}	430	425	416	410
	T_{90}	500	470	447	430
$MnCuO_x$	T_{10}	423	419	410	405
	T_{50}	431	431	428	419
	T_{90}	480	462	442	431
$Pt-Al_2O_3$	T_{10}	397	393	384	378
	T_{50}	411	404	396	387
	T_{90}	423	415	403	393

Usporedbom praškastih MnO_x , MnFeO_x , MnNiO_x i MnCuO_x katalizatora s komercijalnim $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ katalizatorom može se uočiti nekoliko detalja. Raspon temperatura potreban da komercijalni $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ katalizator postigne prijelaz sa 10%-tne na 90%-tnu konverziju relativno je malen, kao što je ranije navedeno (tj. 26 K pri protoku $138 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ i 15 K pri $23 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), dok je za praškaste MnO_x , MnFeO_x , MnNiO_x i MnCuO_x katalizatore taj raspon daleko veći (MnO_x : 159 K pri $138 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ i 45 K pri $23 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; MnFeO_x : 40 K pri $138 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ i 15 K pri $23 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; MnNiO_x : 92 K pri $138 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ i 32 K pri $23 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; MnCuO_x : 57 K pri $138 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ i 26 K pri $23 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) te je jedino miješani MnFeO_x katalizator s obzirom na dobivene rezultate usporediv s komercijalnim katalizatorom. Međutim, kada se usporede vrijednosti T_{50} može se uočiti da raspon koji taj parametar poprima od najvećeg ($138 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) do najmanjeg ($23 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) protoka reakcijske smjese za komercijalni $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ katalizator 24 K, što je veće čak i od MnO_x (22 K) i MnNiO_x (20 K) koji su pokazali najlošije katalitičke značajke prilikom oksidacije toluena te skoro dvostruko veće od MnCuO_x (12 K) i MnFeO_x (10 K). Iz navedenog se može zaključiti da se S-krivulje komercijalnog $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ katalizatora s povećanjem protoka reakcijske smjese značajnije pomiču prema višim temperaturama u usporedbi s ispitivanim oksidima prijelaznih metala (MnO_x , MnFeO_x , MnNiO_x i MnCuO_x).

5.2.3.2. Usporedba s obzirom na kemijski sastav katalizatora

U ovom radu uspoređene su aktivnosti nekoliko različitih katalizatora čiji kemijski sastav uključuje pojedinačne okside mangana (MnO_x) te miješane okside mangana i željeza (MnFeO_x), mangana i nikla (MnNiO_x) te mangana i bakra (MnCuO_x). Na slici 5.50 prikazan je utjecaj kemijskog sastava katalizatora na konverziju toluena pri ukupnom protoku reakcijske smjese $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ i različitim reakcijskim temperaturama uz konstantnu ulaznu koncentraciju toluena (210 ppm), konstantnu masu katalizatora (0,05 g) i veličinu čestica katalizatora 0,135 - 0,400 mm. Rezultati dobiveni pri ostalim protocima reakcijske smjese nalaze se u priložima (slike 8.1 - 8.3, Prilozi).



Slika 5.50 Utjecaj kemijskog sastava na katalitičku aktivnost katalizatora prilikom oksidacije toluena pri konstantnom protoku ulazne smjese ($92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) (tablice 8.11 - 8.14, Prilozi)

Iz prikazanih slika i rezultata navedenih u tablici 5.20 može se uočiti da postoji mala razlika u temperaturi potrebnoj za postizanje istih konverzija toluena primjenom navedenih katalizatora, što upućuje da su svi katalizatori jako učinkoviti pri oksidaciji toluena, uz iznimku čistog oksida mangana, MnO_x , kojemu su potrebne nešto više temperature za postizanje potpune konverzije toluena. Pri ukupnom protoku od $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ vrijednost T_{50} iznosi 417 K za MnFeO_x , 425 K za MnNiO_x , 431 K za MnCuO_x te 455 K za MnO_x . Prema tome, sve su vrijednosti postignute pri relativno niskim temperaturama i relativno su slične, osim za MnO_x čija se vrijednost T_{50} značajnije razlikuje od ostalih. Slično se opaža i na ostalim protocima, uključujući i vrijednosti T_{90} . Tako T_{90} iznosi 435 K za MnFeO_x , 470 K za MnNiO_x , 462 K za MnCuO_x te 540 K za MnO_x .

Na temelju nagiba krivulja (slika 5.50) u području oko T_{50} može se zaključiti da promjena kemijskog sastava navedenih katalizatora ne dovodi do promjene reakcijskog područja, tj. do prijelaza iz kinetičkog u difuzijsko područje (što bi bio slučaj da su nagibi krivulja u području T_{50} različiti). Međutim, uočen pomak prema višim temperaturama ($T_{50}(\text{MnFeO}_x) < T_{50}(\text{MnNiO}_x) < T_{50}(\text{MnCuO}_x) < T_{50}(\text{MnO}_x)$) pri svim ispitivanim protocima vjerojatno je rezultat promjene elektronskih značajki odnosno kemijskog sastava katalizatora. Treba napomenuti da su ranije opisani rezultati karakterizacije MnFeO_x katalizatora ukazivali

na najveću specifičnu površinu ($44,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) i volumen pora ($0,21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), koji su povezani i s nešto drugačijom morfologijom u odnosu na ostale katalizatore. Isto tako rezultati XRD i XPS analiza ukazivali su na karakteristične faze $\alpha\text{-MnO}_2$ i Fe_2O_3 odnosno oksidacijska stanja Mn(IV) i Fe(III) koji su odgovorni za postignutu aktivnost MnFeO_x katalizatora.

Može se zaključiti da pri navedenim radnim uvjetima najbolja katalitička svojstva pokazuje praškasti MnFeO_x , a zatim slijede MnNiO_x i MnCuO_x koji pokazuju slične konverzije te MnO_x katalizator koji je, u skladu s očekivanjima, pokazao najlošiju katalitičku aktivnost od svih prethodno izučavanih manganovih katalizatora, zbog odsutnosti sinergijskog djelovanja dodatne metalne komponente.

5.2.3.3. Utjecaj unutarfazne difuzije na ukupnu brzinu oksidacije toluena

Da bi se ispitaio utjecaj unutarfazne difuzije na ukupnu brzinu oksidacije toluena na praškastim katalizatorima provedena su mjerenja s dva raspona veličina zrna katalizatora ($0,315 - 0,400 \text{ mm}$ i $0,500 - 0,630 \text{ mm}$). Kao kod praškastih manganovih katalizatora s manjom veličinom zrna ($0,315 - 0,400 \text{ mm}$), tako je i kod katalizatora s većim rasponom veličine zrna ($0,500 - 0,630 \text{ mm}$) ispitan utjecaj temperature i protoka reakcijske smjese, a rezultati prikazani su u priložima (slike 8.4 - 8.7, Prilozi).

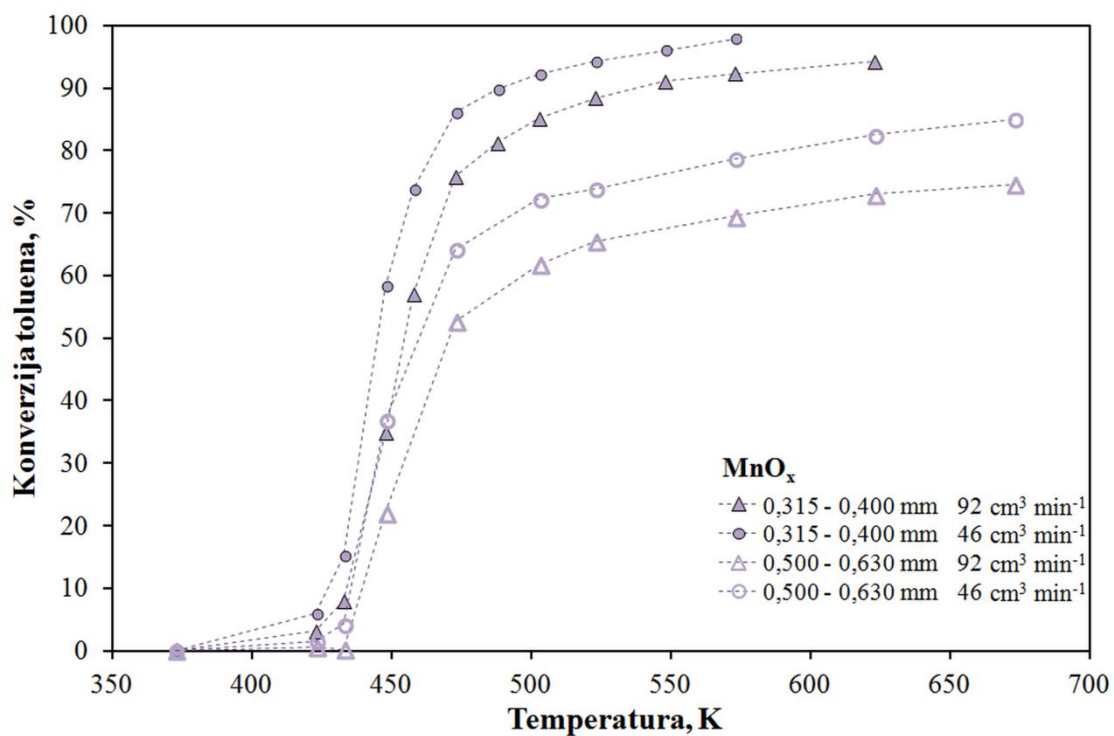
U tablici 5.21 prikazane su vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} . Prema očekivanjima maksimalna konverzija toluena postiže se pri nižim temperaturama kod manjeg ukupnog protoka reakcijske smjese.

REZULTATI I RASPRAVA

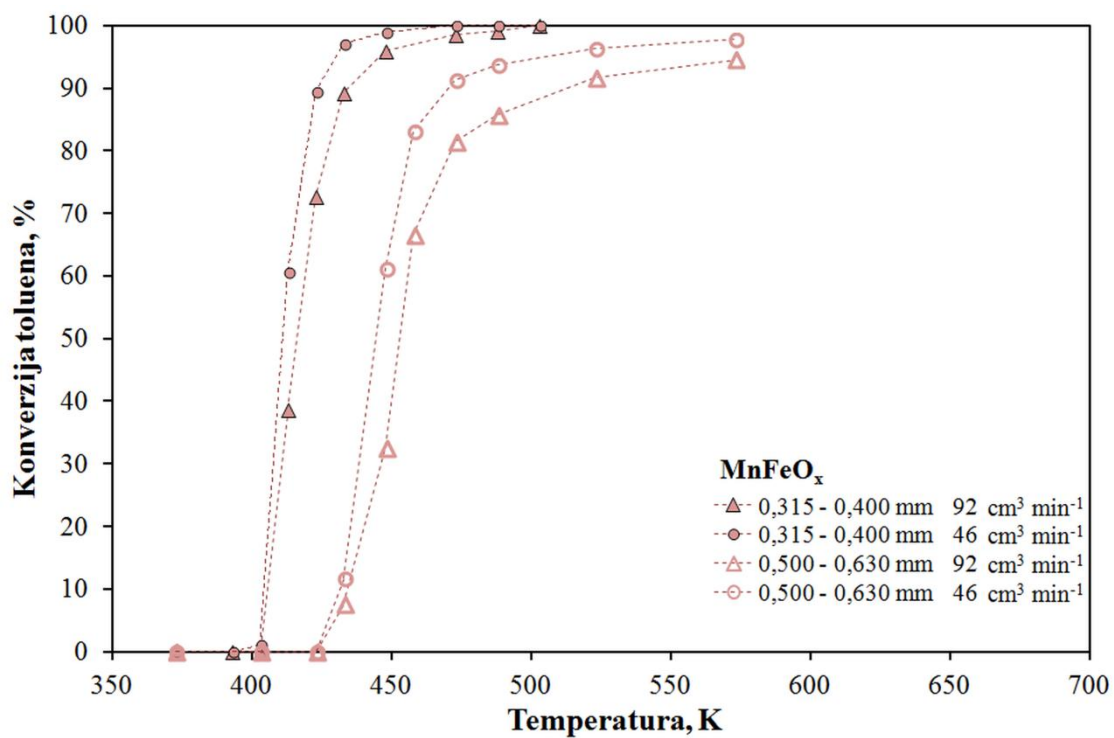
Tablica 5.21 Usporedba katalitičke aktivnosti praškastih miješanih prijelaznih metala (0,500 - 0,630 mm) na temelju T_{10} , T_{50} i T_{90} pri različitim protocima reakcijske smjese

v_0 (ukupni), $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$		138	92	46	23
		T, K			
MnO_x	T_{10}	445	440	435	430
	T_{50}	485	470	460	445
	T_{90}	>700	>700	>700	600
MnFeO_x	T_{10}	439	435	429	428
	T_{50}	458	453	445	440
	T_{90}	550	512	470	455
MnNiO_x	T_{10}	435	435	426	418
	T_{50}	454	449	441	435
	T_{90}	490	480	460	448
MnCuO_x	T_{10}	460	450	440	435
	T_{50}	525	500	477	460
	T_{90}	653	624	540	500

Usporedba rezultata mjerenja provedenih s dva raspona veličina zrna katalizatora prikazana je na slikama 5.51 - 5.54 za praškaste okside mangana pri protocima reakcijske smjese od 46 i 92 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$.

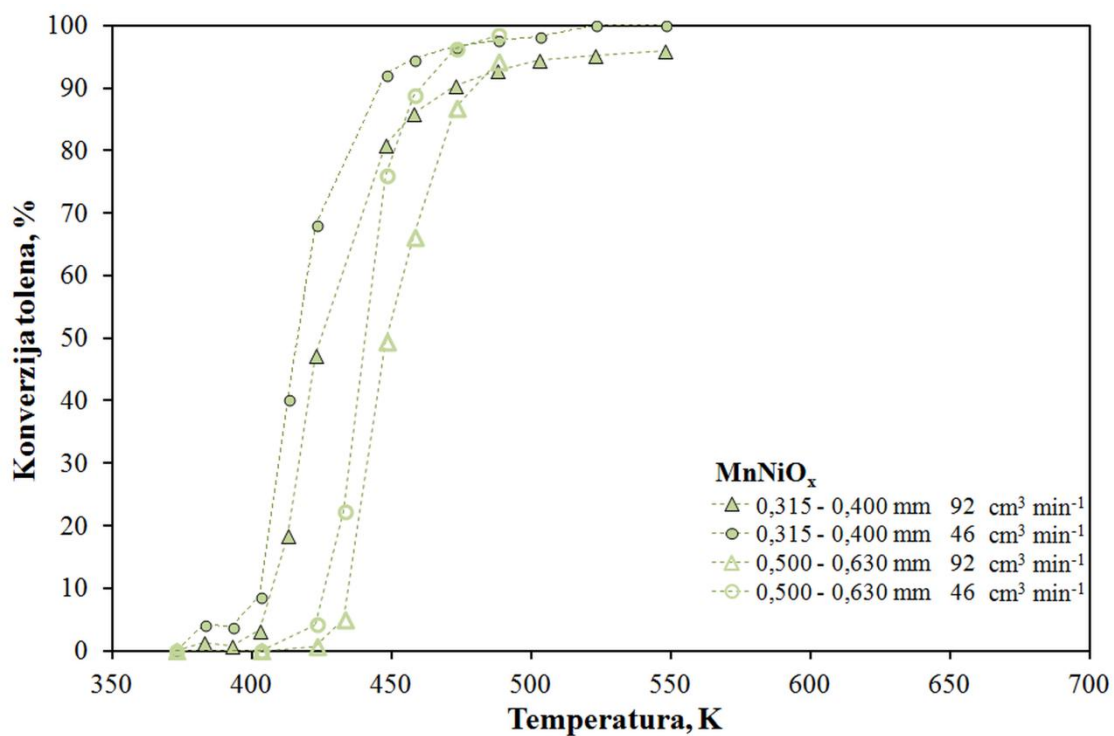


Slika 5.51 Utjecaj veličine čestica na aktivnost MnO_x katalizatora (tablica 8.11 i 8.15, Prilozi)



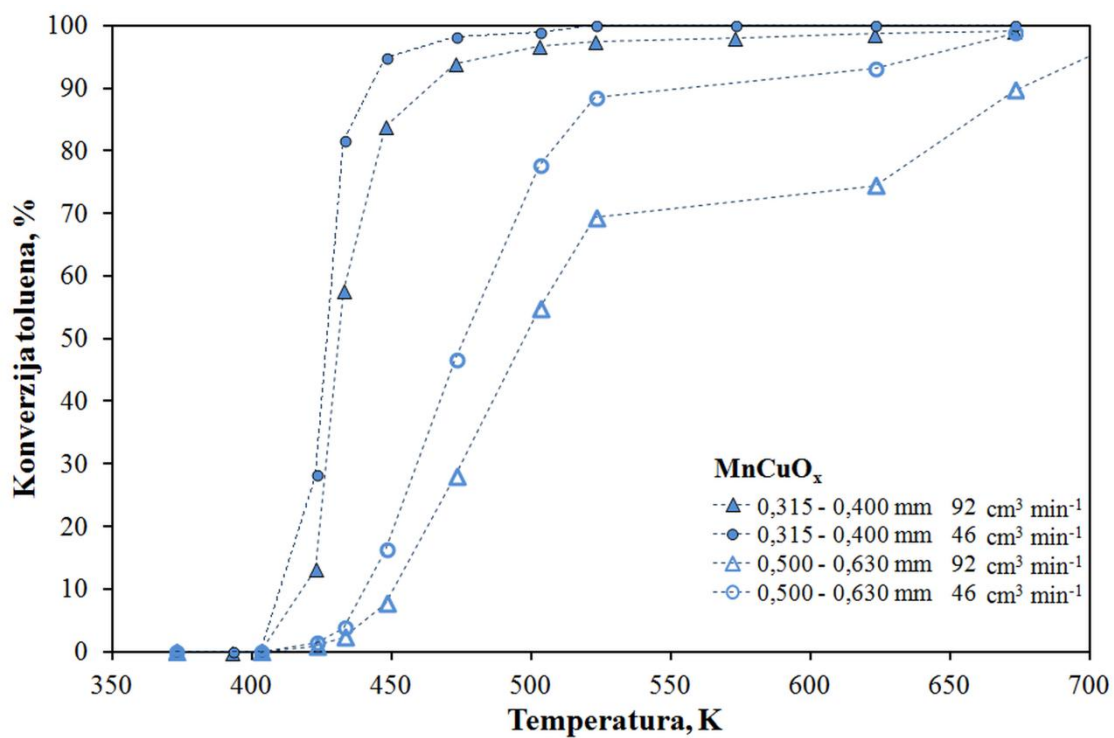
Slika 5.52 Utjecaj veličine čestica na aktivnost MnFeO_x katalizatora (tablica 8.12 i 8.16, Prilozi)

REZULTATI I RASPRAVA



Slika 5.53 Utjecaj veličine čestica na aktivnost MnNiO_x katalizatora (tablica 8.13 i 8.17,

Prilozi)



Slika 5.54 Utjecaj veličine čestica na aktivnost MnCuO_x katalizatora (tablica 8.14 i 8.18,

Prilozi)

Rezultati istraživanja na praškastim oksidima prijelaznih metala različitih veličina zrna katalizatora (0,315 - 0,400 mm i 0,500 - 0,630 mm) pokazuju da se pri istim uvjetima temperature i protoka veća konverzija toluena postiže na katalizatorima s manjim veličinama zrna, što podrazumijeva veću specifičnu površinu i bolju dostupnost aktivnih centara molekulama reaktanta. Tako se, na primjer, usporedbom rezultata navedenih u tablicama 5.20 i 5.21 može vidjeti da praškasti katalizator MnFeO_x pri protoku $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ postiže konverziju toluena od 50% pri 453 K uz veličinu čestica 0,500 - 0,630 mm, dok tu istu konverziju s veličinom čestica 0,315 - 0,400 mm postiže već pri 417 K. Slični rezultati dobiveni su na ostalim protocima te uz ostale katalizatore.

Može se zaključiti da povećanje veličina zrna katalizatora povećavaju vrijednosti karakterističnih temperatura T_{50} i T_{90} zbog većeg utjecaja unutarfazne difuzije na ukupnu brzinu reakcije pri većim veličinama zrna, odnosno zbog smanjenja dostupnih aktivnih centara.

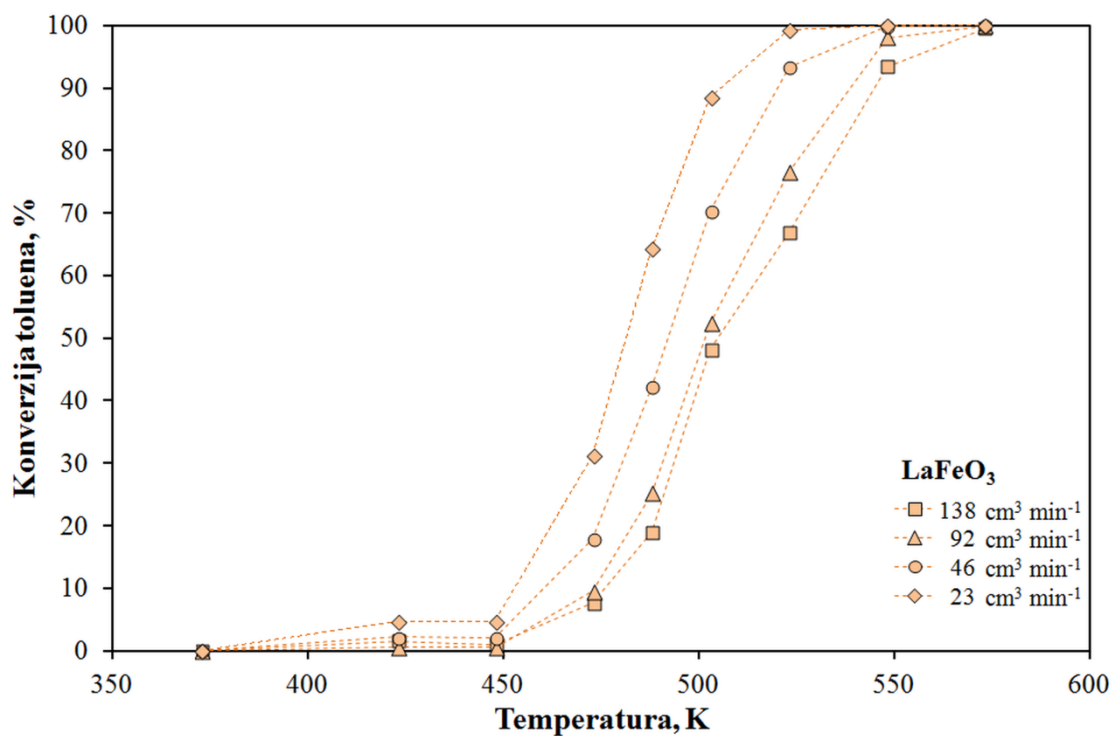
5.2.4. Aktivnost perovskitnih katalizatora pri katalitičkoj oksidaciji toluena

Uz sve veću potražnju za jeftinijim i ekološki prihvatljivijim katalitičkim materijalima izbjegava se primjena plemenitih metala, a sve se više koriste alternativne vrste katalizatora. Osim oksida prijelaznih metala posebnu pozornost privukli su perovskiti i slični materijali, radi njihove velike dostupnosti i zadovoljavajuće aktivnosti u nekim katalitičkim sustavima.

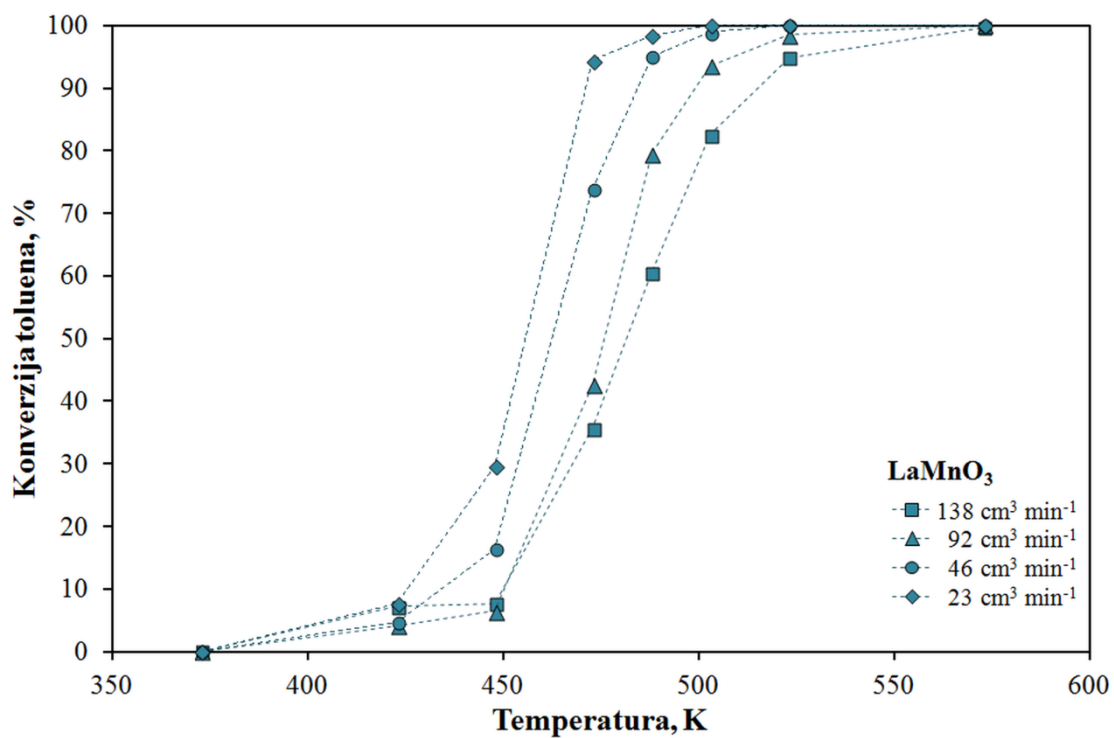
U ovom dijelu rada ispitane su i uspoređene katalitičke značajke dvaju perovskitnih katalizatora (LaFeO_3 i LaMnO_3) pri katalitičkoj oksidaciji toluena, pri čemu je u oba slučaja uobičajena komponenta perovskita bio La, a kao dodatne komponente korišteni su Mn i Fe koji su se u prethodnim istraživanjima pokazali učinkovitim metalnim komponentama katalizatora za oksidaciju toluena. Kao što je opisano u ranijem poglavlju, praškasti perovskitni katalizatori pripremljeni su primjenom citratne metode (4.3.1.2).

5.2.4.1. Utjecaj temperature i protoka reakcijske smjese

Utjecaj temperature na konverziju toluena na LaFeO_3 i LaMnO_3 kao katalizatorima prikazan je na slici 5.55 odnosno na slici 5.56, dok je na slikama 8.8 i 8.9 (Prilozi) prikazana promjena konverzije toluena s promjenom ukupnog protoka reakcijske smjese pri konstantnim temperaturama reakcije.



Slika 5.55 Utjecaj temperature na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem LaFeO₃ katalizatora (tablica 8.19, Prilozi)

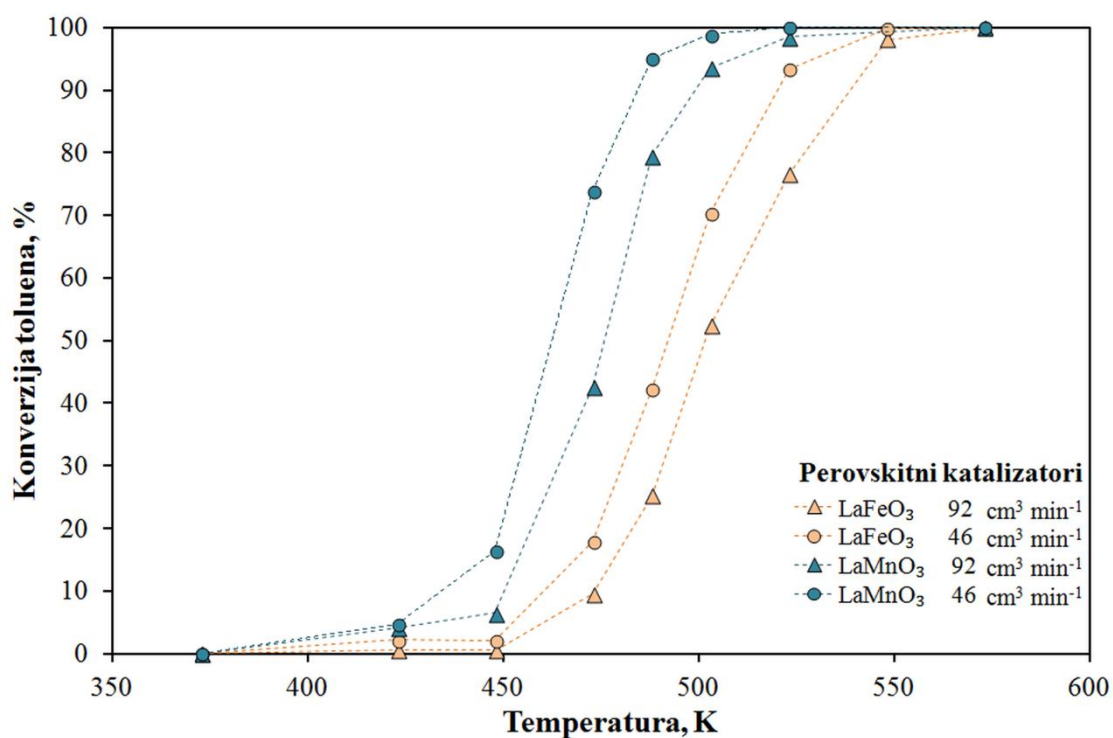


Slika 5.56 Utjecaj temperature na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem LaMnO₃ katalizatora (tablica 8.20, Prilozi)

Kao što se može uočiti, dobiveni su isti trendovi kao i uz praškaste okside prijelaznih metala, ali vidljiv je pomak prema višim temperaturama, što ukazuje da su ovi katalizatori manje prikladni za primjenu u reakciji katalitičke oksidacije toluena od miješanih oksida mangana.

5.2.4.2. Utjecaj kemijskog sastava

Usporedbom katalitičke aktivnosti praškastih perovskita LaFeO_3 i LaMnO_3 pri protocima 46 i $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (slika 5.57) vidljivo je da se LaMnO_3 pokazao učinkovitijim katalizatorom, jer su uz njegovu primjenu prihvatljive konverzije toluena ostvarene pri nižim temperaturama, što povoljno utječe na ekonomičnost procesa.



Slika 5.57 Utjecaj kemijskog sastava na aktivnost perovskitnih katalizatora LaFeO_3 i LaMnO_3 prilikom oksidacije toluena pri konstantnom protoku ulazne smjese (tablica 8.19 i 8.20, Prilozi)

REZULTATI I RASPRAVA

Tablica 5.22 Usporedba aktivnosti praškastih perovskitnih katalizatora i Pt-Al₂O₃ na temelju T₁₀, T₅₀ i T₉₀ pri različitim protocima reakcijske smjese

v ₀ (ukupni), cm ³ min ⁻¹		138	92	46	23
		T, K			
LaFeO ₃	T ₁₀	477	474	460	453
	T ₅₀	506	502	492	481
	T ₉₀	545	540	520	505
LaMnO ₃	T ₁₀	450	450	435	425
	T ₅₀	481	477	462	456
	T ₉₀	515	500	485	471
Pt-Al ₂ O ₃	T ₁₀	397	393	384	378
	T ₅₀	411	404	396	387
	T ₉₀	423	415	403	393

U tablici 5.22 prikazane su karakteristične vrijednosti T₁₀, T₅₀ i T₉₀. Vidljivo je da karakteristična vrijednost T₅₀ za katalizator LaMnO₃ iznosi 456 - 481 K, dok za LaFeO₃ iznosi od 481 - 506 K ovisno o protoku reakcijske smjese, odnosno o prostornim vremenima. Prosječna razlika u temperaturama potrebnim za postizanje 90 %-tne konverzije u zadanom radnom području za navedene katalizatore iznosi 30 - 40 K, što može značajno utjecati na ekonomičnost komercijalnih sustava. Usporedbom vrijednosti T₉₀ dobivenih kod perovskitnih katalizatora i komercijalnog Pt-Al₂O₃ uočava se da LaMnO₃ postiže 90 %-tnu konverziju pri temperaturama koje su za 78 - 92 K (ovisno o protoku) više u odnosu na Pt-Al₂O₃, dok su kod LaFeO₃ te razlike još izraženije (112 - 125 K, ovisno o protoku). Ove temperaturne razlike ukazuju da perovskitni katalizatori imaju znatno lošije katalitičke značajke pri katalitičkoj oksidaciji toluena u usporedbi s komercijalnim Pt-Al₂O₃ katalizatorom.

5.2.5. Aktivnost cerijevih oksida pri katalitičkoj oksidaciji toluena

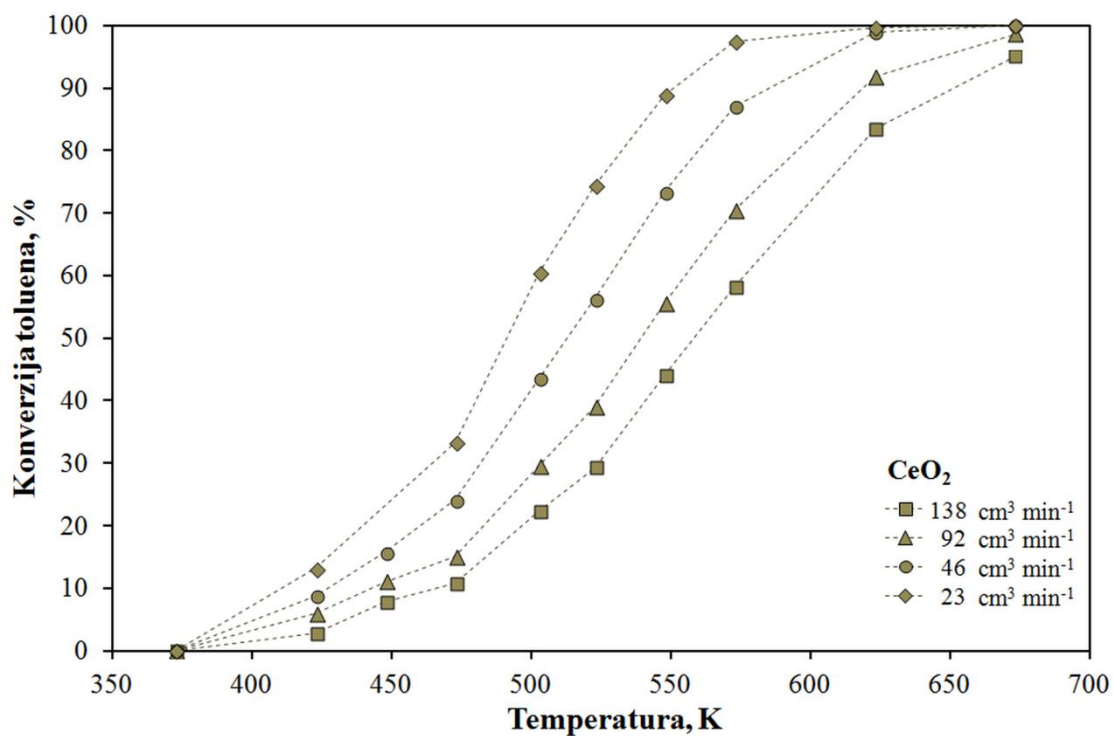
U nastavku istraživanja ispitane su katalitičke značajke cerijevog oksida i dopiranih cerijevih oksida te je prikazana usporedba njihovih katalitičkih značajki pri oksidaciji toluena. Posebno se želio ispitati utjecaj dopiranja s ionima kao što su: Ni, Al, Fe, Mn, Zn, Co, Cu i Cd na aktivnost i stabilnost cerijevog(IV) oksida, CeO₂. Kao što je ranije navedeno, praškasti cerijevi oksidi pripremljeni su primjenom hidrotermalne sinteze (4.3.1.3).

5.2.5.1. Utjecaj temperature i protoka reakcijske smjese

U prvom ciklusu ovog dijela mjerenja ispitan je utjecaj temperature i protoka reakcijske smjese na katalitičku aktivnost čistog cerijevog oksida, CeO₂. Cerijev (IV) oksid često se primjenjuje u industriji i drugim katalitičkim primjenama, a posebice kao česta komponenta katalizatora s trostrukim djelovanjem (engl. *three-way catalysts*) koji se primjenjuje za obradu ispušnih plinova iz automobila. U navedenim sustavima visoka katalitička aktivnost pripisuje se posebnim strukturnim značajkama CeO₂ [140]. Iako je velik napredak tehnika karakterizacije materijala znatno olakšao razumijevanje aktivnosti cerijevog oksida, još uvijek nisu u potpunosti razjašnjene elektronske i ostale kemijske značajke koje doprinose njegovoj katalitičkoj aktivnosti. U literaturi se navodi da parametri kao što su morfologija, veličina i oblik čestica CeO₂ posebno utječu na njegovu potencijalnu katalitičku aktivnost [140].

Rezultati dobiveni primjenom CeO₂ kao katalizatora za katalitičku oksidaciju toluena grafički su prikazani na slikama 5.58 i 8.10 (Prilozi).

Maksimalna konverzija postignuta je pri najmanjem protoku reakcijske smjese (23 cm³ min⁻¹) te pri temperaturi od 623 K, a iznosila je 99,73%, dok je pri većim protocima maksimalna konverzija postignuta pri višim temperaturama (> 650 K). U tablici 5.23 prikazane su karakteristične vrijednosti T₁₀, T₅₀ i T₉₀. Može se uočiti da i ovaj katalizator, kao i perovskitni katalizatori, pokazuje lošija katalitička svojstva u usporedbi s Pt-Al₂O₃ kao katalizatorom, što će detaljnije biti opisano u nastavku rada.



Slika 5.58 Utjecaj temperature na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem CeO_2 katalizatora (tablica 8.21, Prilozi)

Tablica 5.23 Usporedba aktivnosti praškastog CeO_2 i komercijalnog $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ katalizatora na temelju T_{10} , T_{50} i T_{90} pri različitim protocima reakcijske smjese

V_0 (ukupni), $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$		138	92	46	23
		T, K			
CeO_2	T_{10}	470	445	428	411
	T_{50}	560	540	512	491
	T_{90}	651	620	585	551
$\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$	T_{10}	397	393	384	378
	T_{50}	411	404	396	387
	T_{90}	423	415	403	393

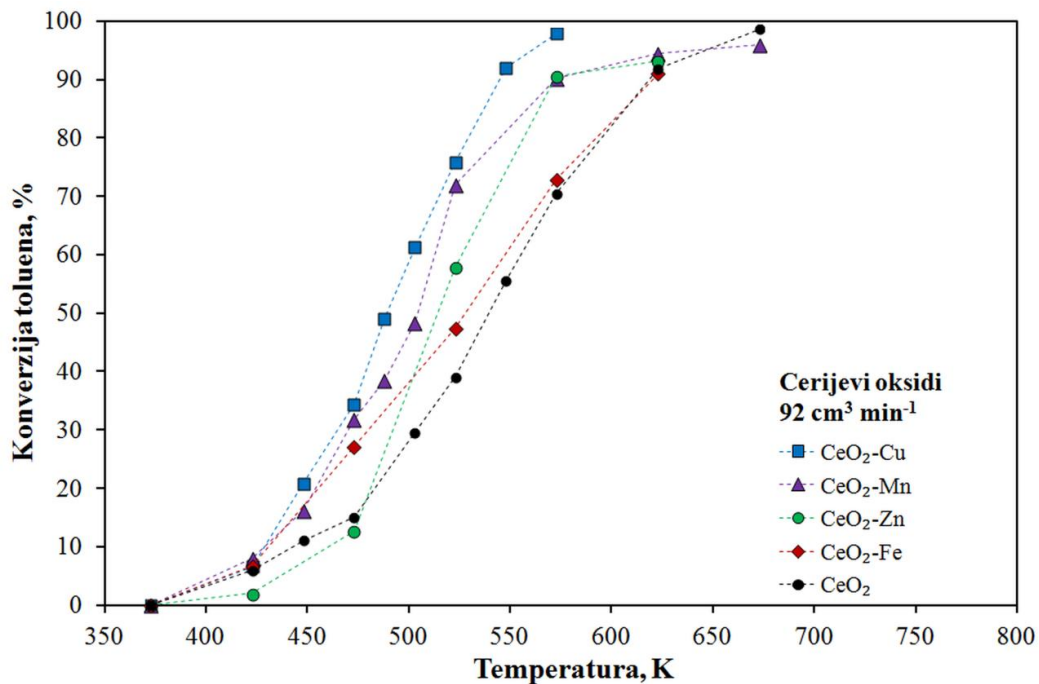
5.2.5.2. Utjecaj dopiranja CeO_2 na njegove kemijske i katalitičke značajke

U nastavku istraživanja ispitana je mogućnost poboljšanja katalitičke aktivnosti CeO_2 katalizatora dopiranjem s ionima sljedećih metala: Cu, Mn, Al, Cd, Fe, Ni, Zn i Co (pritom je 10 % cerija zamijenjeno s navedenim ionima). Uvid u osnovne kemijske značajke cerija i metala korištenih za njegovo dopiranje dan je u tablici 5.24.

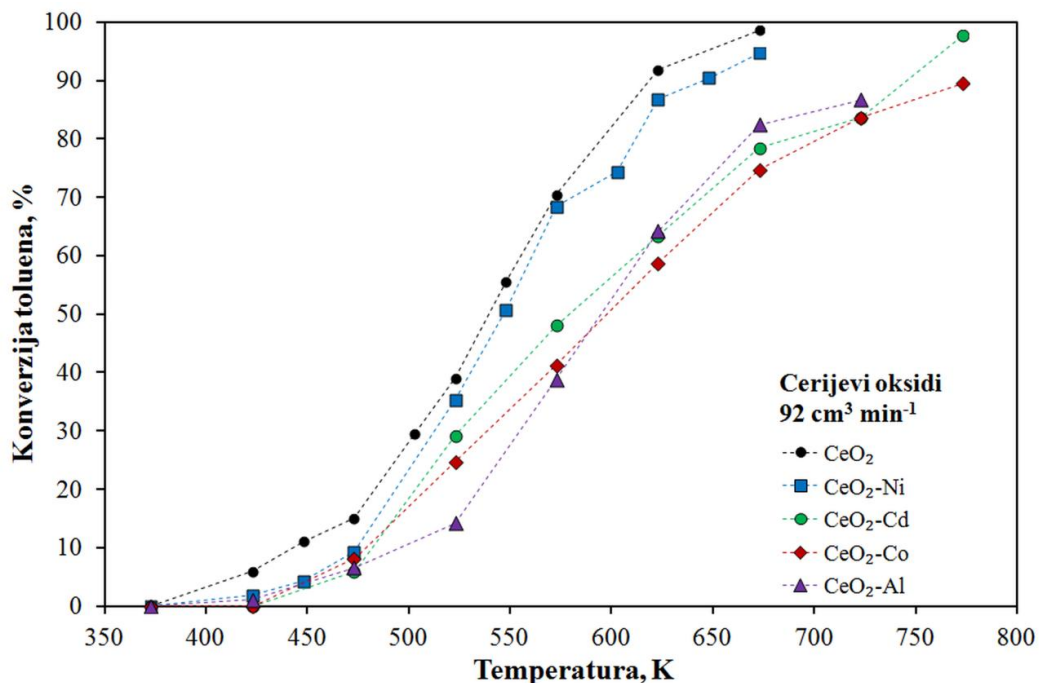
Tablica 5.24 Osnovne kemijske značajke cerija i metala korištenih za njegovo dopiranje

Metal	Atomski broj	Temperatura tališta, K	Atomski polumjer, pm	Oksidacijsko stanje
Ce	58	971	183	3,4
Cu	29	1257	128	1,2
Mn	25	1419	124	2,3,4,6,7
Ni	28	1624	125	2,3
Al	13	833	143	3
Co	27	1668	125	2,3
Cd	48	494	149	2
Zn	30	592	133	2
Fe	26	1711	124	2,3,6

Na slikama 5.59 i 5.60 prikazan je utjecaj dopiranja CeO_2 na njegove katalitičke značajke, pri čemu je oksidacija toluena provedena pri konstantnom protoku reakcijske smjese od $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Nađeno je da dopiranje CeO_2 s Cu, Mn, Zn i Fe dovodi do poboljšanja aktivnosti dopiranog CeO_2 u odnosu na čisti CeO_2 što se očituje u pomaku karakterističnih S-krivulja prema nižim temperaturama (slika 5.59), dok dopiranje s ostalim metalnim ionima (Ni, Cd, Co i Al) nije dalo pozitivne rezultate, tj. nije dovelo do poboljšanja katalitičke aktivnosti CeO_2 (slika 5.60).



Slika 5.59 Utjecaj temperature na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem CeO₂-M (M: Cu, Mn, Zn, Fe, -) katalizatora pri ukupnom protoku reakcijske smjese 92 cm³ min⁻¹ (tablice 8.21 i 8.22, Prilozi)



Slika 5.60 Utjecaj temperature na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem CeO₂-M (M: -, Ni, Cd, Co, Al) katalizatora pri ukupnom protoku reakcijske smjese 92 cm³ min⁻¹ (tablice 8.21 i 8.22, Prilozi)

Dopiranje s manganom i bakrom te djelomično s cinkom i željezom dovodi do poboljšanja aktivnosti tako dopiranih CeO₂ u odnosu na čisti CeO₂, što se osim iz pomaka karakterističnih krivulja u lijevo u odnosu na čisti CeO₂ očituje i u sniženju temperatura pri kojima se postiže 10 %-tna, 50 %-tn, 90 %-tna konverzija, T₁₀, T₅₀, T₉₀ (tablica 5.25).

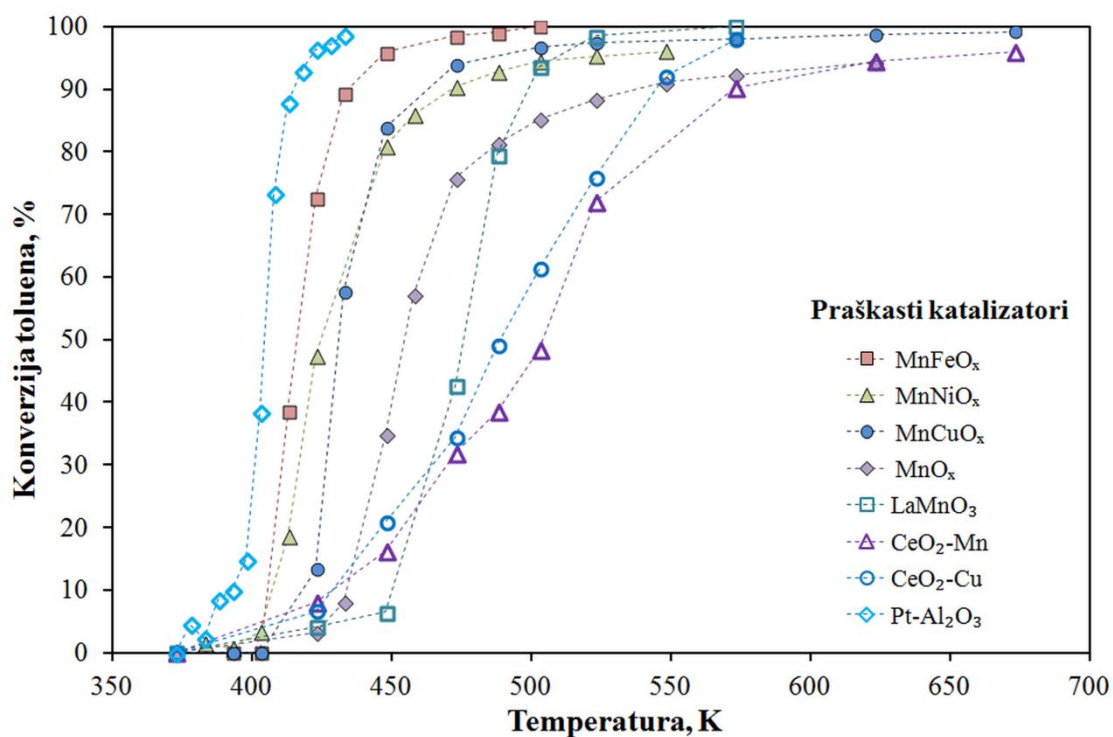
Tablica 5.25 Usporedba aktivnosti praškastih CeO₂ i dopiranih CeO₂ katalizatora na temelju T₁₀, T₅₀ i T₉₀ pri protoku reakcijske smjese od 92 cm³ min⁻¹

Katalizator	CeO ₂ -	CeO ₂ -	CeO ₂ -	CeO ₂ -	CeO ₂ -	CeO ₂ -	CeO ₂ -	CeO ₂ -	CeO ₂
	Cu	Ni	Al	Fe	Mn	Zn	Co	Cd	
T, K									
T ₁₀	430	475	495	430	428	460	479	481	442
T ₅₀	490	545	595	530	505	515	600	580	540
T ₉₀	545	648	>720	621	573	573	780	748	620

S obzirom na karakteristične atomske polumjere mangana, bakra, nikla i cinka koji se nalaze u području od 124 do 133 pm (tablica 5.24) u odnosu na atomski polumjer cerija (183 pm) moguće je da su se navedeni metali ugradili u osnovnu kristalnu rešetku CeO₂ stvarajući 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. Uvidom u moguća oksidacijska stanja metala dopanada (tablica 5.24) vidljivo je da Mn i Ni pokazuju dodatnu sličnost s Ce po tome što mogu doći s istim oksidacijskim stanjem +3, dok su Cu (koji se pokazao najboljim dopandom) i Zn (koji se pokazao manje uspješnim) slični 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 T₁₀, T₅₀ i T₉₀ prikazani u tablici 5.25.

5.2.6. Usporedba praškastih katalizatora

Iz do sada prikazanih rezultata ispitivanja praškastih katalizatora vidljivo je da metalni oksidi mangana, perovskitni katalizatori i dopirani cerijevi oksidi pokazuju prihvatljivu katalitičku aktivnost za oksidaciju toluena. Da bi se jednostavnije i brže usporedila njihova katalitička aktivnost i donijela odluka o najpogodnijem katalizatoru za daljnja istraživanja slijedi usporedba katalizatora koji su se u prethodnim istraživanjima pokazali najaktivniji. Zbog toga su u nastavku uspoređeni manganovi oksidi MnFeO_x , MnNiO_x , MnCuO_x i MnO_x s perovskitnim katalizatorom LaMnO_3 te s dva najaktivnija dopirana cerijeva oksida $\text{CeO}_2\text{-Mn}$ i $\text{CeO}_2\text{-Cu}$ (slika 5.61).



Slika 5.61 Usporedba praškastih katalizatora u reaktoru s nepokretnim slojem pri različitim temperaturama te pri ukupnom protoku reakcijske smjese $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

Kao što se može vidjeti na slici 5.61 miješani oksidi prijelaznih metala pokazuju izvrsne katalitičke značajke usporedive čak i s komercijalnim katalizatorom, $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$.

Dodatni uvid u učinkovitost katalizatora postiže se usporedbom karakterističnih vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} (tablica 5.26) koje pokazuju da oksidi prijelaznih metala postižu konverziju toluena od 10, 50 i 90 % pri nižim temperaturama od ostalih katalizatora.

Tablica 5.26 Usporedba najaktivnijih praškastih katalizatora na temelju T_{10} , T_{50} i T_{90} pri protoku reakcijske smjese od $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

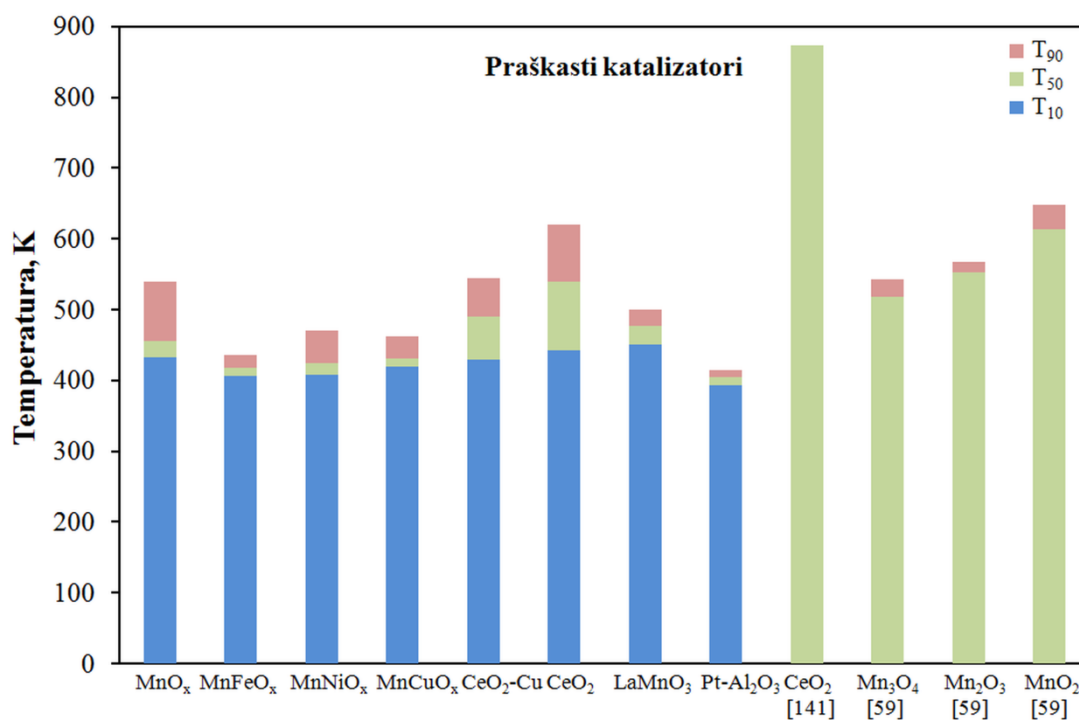
Katalizator	MnFeO_x	MnNiO_x	MnCuO_x	LaMnO_3	$\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$
T, K					
T_{10}	406	408	419	450	393
T_{50}	417	425	431	477	404
T_{90}	435	470	462	500	415

Karakteristični parametri navedeni u tablici 5.26 omogućuju usporedbu oksida prijelaznih metala (MnFeO_x , MnNiO_x , MnCuO_x i MnO_x) s perovskitnim katalizatorom LaMnO_3 i komercijalnim katalizatorom $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ pri identičnim uvjetima rada. Cerijevi oksidi dopirani manganom i bakrom nisu prikazani u ovoj tablici, jer su se pokazali najlošijim katalizatorima. Na temelju teorijskih saznanja te usporedbom rezultata dobivenih primjenom dopiranih cerijevih oksida s rezultatima dobivenom primjenom manganovih oksida i perovskitnih katalizatora može se zaključiti da je primjena cerijevih oksida opravdana tek pri relativno visokim temperaturama ($> 600 \text{ K}$) vjerojatno za oksidaciju spojeva koji teško podliježu oksidaciji. Dodatan razlog za primjenu cerijevih oksida su njihove specifične značajke koje se očituju velikom kapacitetu za pohranu kisika, dobrim redoks svojstvima i velikoj toplinskoj stabilnosti koja se dodatno poboljšava dopiranjem s prijelaznim metalima poput Cu, Co, Ni, itd. Nadalje, ustanovljeno je da perovskitni katalizator LaMnO_3 pokazuje bolje katalitičke značajke od dopiranih cerijevih oksida, ali i znatno lošije od miješanih oksida prijelaznih metala.

Također se može uočiti da je najstrmija S-krivulja dobivena primjenom $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ katalizatora usporediva jedino s krivuljom dobivenom za MnFeO_x , dok su S-krivulje s najmanjim nagibom dobivene uz uporabu dopiranih CeO_2 kao katalizatora.

Rezultati ovog dijela istraživanja mogu se usporediti s rezultatima dobivenim u sličnim eksperimentalnim sustavima objavljenim u literaturi. Tako su Scire i sur. [141] u sličnom eksperimentalnom sustavu s $0,1 \text{ g CeO}_2$ postigli 50 %-tnu konverziju toluena tek pri temperaturi od 873 K . S druge strane, Kim i sur. [59] su provodeći katalitičku oksidaciju toluena na različitim manganovim oksidima ustanovili da je najučinkovitiji oblik manganovog oksida Mn_3O_4 uz koji je 90%-tna konverzija toluena ostvarena pri nižim temperaturama (543 K), nego uz Mn_2O_3 (568 K) i MnO_2 (648 K). Međutim, kao što je opisano u ranijem poglavlju (5.2.1) miješani manganovi oksidi primijenjeni u ovom radu uglavnom su sadržavali dvije

oksidne faze mangana: Mn_2O_3 i MnO_2 , pri čemu je najaktivniji MnFeO_x katalizator kao dominantnu fazu sadržavao MnO_2 .



Slika 5.62 Usporedba praškastih katalizatora korištenih u ovom radu s katalizatorima opisanim u literaturi s obzirom na temperature pri kojima su postignute 10 %-tne, 50 %-tne i 90 %-tne konverzije toluena

Kao što se može vidjeti na slici 5.62 MnO_x katalizator pripremljen i ispitivan u ovom radu, u čijem se sastavu dominantno nalazi $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ pokazuje 90%-tnu konverziju pri temperaturi od 540 K, što ga čini učinkovitijim i boljim katalizatorom od katalizatora opisanih u literaturi. Cerijev oksid, posebice dopirani cerijevi oksidi izučavani u ovom radu također pokazuju bolje aktivnosti u usporedbi s katalizatorima opisanim u literaturi.

Usporedbom aktivnosti svih katalizatora ispitivanih u ovom radu može se zaključiti da su miješani oksidi mangana i prijelaznih metala (Fe, Ni i Cu), pored komercijalnog $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ katalizatora, pokazali najbolje katalitičke značajke pri katalitičkoj oksidaciji toluena, stoga su u nastavku istraživanja korišteni za pripremu monolitnih izvedbi katalizatora.

5.2.7. Modeli cijevnog reaktora s nepokretnim slojem katalizatora

U ovom dijelu istraživanja prikazani su rezultati analize rada i modeliranja cijevnog reaktora s nepokretnim slojem katalizatora, uključujući jednodimenzijski (1D) pseudohomogeni model i dvodimenzijski (2D) heterogeni model cijevnog reaktora s unutarfaznom difuzijom te su uspoređeni dobiveni rezultati. U tekstu koji slijedi dane su temeljne značajke matematičkog modeliranja i njegova primjena s obzirom na izvedbu reaktora koji su korišteni u ovom istraživanju, ističući osnovna načela pri razvoju modela.

S obzirom na male dimenzije čestica katalizatora te malu ukupnu masu katalizatora može se pretpostaviti da je debljina sloja praškastog katalizatora bila vrlo mala. Uz radne uvjete, koji su podrazumijevali relativno veliku brzinu strujanja reakcijske smjese kroz katalitički sloj te mali promjer čestice katalizatora, pri izvođenju modela reaktora mogu se uzeti u obzir sljedeće pretpostavke:

- idealno strujanje reakcijske smjese,
- izotermni uvjeti rada,
- zanemariv otpor međufaznom prijenosu tvari,
- reakcija oksidacije koja se može aproksimirati reakcijom prvog reda.

5.2.7.1. Jednodimenzijski pseudohomogeni model cijevnog reaktora

Uz pretpostavku beznačajnog otpora prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom može se koristiti jednostavni jednodimenzijski (1D) pseudohomogeni model cijevnog reaktora:

$$-u \frac{dc_A}{dz} = f(c_A) = r_A^s \rho_b \quad (5.2)$$

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

Jednostavan kinetički model prvog reda koristi se za opisivanje brzine oksidacije:

$$r_A^s \rho_b = f(c_A^s) = k c_A^s \quad (5.3)$$

Početni uvjeti primijenjeni u jednadžbama modela su:

$$z = 0, c_A = c_{A0}, c_A^s = c_{A0} \quad (5.4)$$

Numeričko rješavanje jednadžbi modela i ocjena prihvatljivosti predloženog pseudohomogenog modela

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

$$y_A = \frac{c_A}{c_{A0}} \quad (5.5)$$

$$\tau = \frac{\tau^*}{\tau_{\max}^*}$$

pri čemu se dobiva sljedeći bezdimenzijski oblik modela reaktora:

$$-\frac{dy_A}{d\tau} = \tau_{\max}^* \rho_b r_A^s \quad (5.6)$$

Uz kinetički model reakcije prvog reda:

$$r_A^s \rho_b = k y_A^s \quad (5.7)$$

te odgovarajući rubni uvjet:

$$\tau = 0, y_{A0} = 1, y_A^s = 1 \quad (5.8)$$

Reaktorski prostor smatra se homogenim, a kako je brzina definirana s obzirom na masu katalizatora to se množenjem s nasipnom gustoćom prevodi u brzinu po volumenu reaktora. Jednadžba 5.6 može se riješiti analitički ili numerički. Pogodnije je numeričko rješavanje jednadžbi modela, jer se tada bez promjene osnovnog algoritma mogu testirati i drugi oblici kinetičkog modela.

Na temelju poznavanja konstanti brzine reakcije pri različitim temperaturama moguće je provjeriti i Arrheniusov izraz te odrediti značajku frekvencije i energiju aktivacije. Temperaturna zavisnost konstante brzine reakcije, k , općenito je dana Arrheniusovim izrazom:

$$k = A_r e^{\frac{E_A}{RT}} \quad (5.9)$$

gdje je energija aktivacije E_A (kJ mol^{-1}), a A_r Arrheniusova značajka (min^{-1}).

Prema izrazu 5.9 pretpostavlja se da je energija aktivacije stalna vrijednost u određenom rasponu temperatura, što je u realnim sustavima samo djelomično točno. Eksperimentalno se parametri Arrheniusovog izraza određuju izračunavanjem konstante brzine, k pri različitim temperaturama. Pogodnim numeričkim metodama dobivaju se optimalne vrijednosti parametara, a često se provodi i jednostavan grafički test na pravac. Ako

se logaritmiraju Arrheniusov izraz 5.9 i grafički prikaže ovisnost $\ln k$ o $1/T$, moguće je odrediti E_A i A_r u slučaju da dobivene točke leže na pravcu.

$$\ln k = \ln A_r - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \quad (5.10)$$

5.2.7.2. Dvodimenzijski heterogeni model cijevnog reaktora

Na temelju provedenih ispitivanja zaključeno je da reakcija uz praškasti katalizator može biti usporena značajnim otporom prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom, posebice ako se mjerenja provode s krupnijim česticama katalizatora. Za provjeru ove tvrdnje može se primijeniti odgovarajući model reaktora uz pretpostavku postojanja značajnog otpora prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom unutar zrna katalizatora, ali bez značajnog otpora međufaznom prijenosu tvari. Takav zaključak može biti opravdan činjenicom da su brzine strujanja kroz sloj čestica vrlo velike (oko 6 cm s^{-1}). U tom slučaju odgovarajući model dan je sljedećim izrazom:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{1}{V_r} \int_0^R r_A(r) \rho_b 4\pi r^2 dr \quad (5.11)$$

U izrazu 5.11 ukazuje se na činjenicu da je množina tvari u fluidu koja se izmijeni u diferencijalnom vremenu (ili diferencijalnoj duljini) jednaka množini tvari koja nestane kemijskom reakcijom u česticama katalizatora unutar promatranog volumena. Da bi se mogla izračunati desna strana izraza 5.11 potrebno je odrediti brzine reakcije unutar čestice katalizatora, koje su funkcije polumjera (jer te brzine nisu iste zbog usporenja unutarfaznom difuzijom). Zbog toga je potrebno napisati odgovarajuću bilancu tvari za čestice katalizatora, odnosno:

$$\frac{\partial c_A^s}{\partial \tau} = D_e \left[\frac{\partial^2 c_A^s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_A^s}{\partial r} \right] - r_A^s \rho_b \quad (5.12)$$

uz početni uvjet:

$$\tau = 0, c_A^f(0) = c_{A0}^f, c_A^s(0, r = R) = c_{A0}^f \quad (5.13)$$

dok su rubni uvjeti:

$$\text{za } r = R, c_A^s(\tau, R) = c_A^f(\tau) \quad (5.14)$$

$$\text{za } r = 0, \frac{\partial c_A^s(\tau, 0)}{\partial r} = 0 \quad (5.15)$$

Bilanca za tvar u fluidu slijedi model za reakciju u cijevnom reaktoru s idealnim strujanjem, odnosno

$$\frac{dc_A^f}{d\tau} + r_A^f \rho_B = 0 \quad (5.16)$$

Međutim, u fluidu ne postoji kemijska reakcija, pa se generacijski član, odnosno brzina reakcije, zamjenjuje se s članom kojim se definira prijenos tvari do površine čestice katalizatora, odnosno fluksom:

$$-\frac{dn_A^f}{d\tau} = N_A^f A_p \quad (5.17)$$

gdje je N_A^f fluks tvari A kroz vanjsku površinu katalizatora, pri čemu je A_p ukupna geometrijska (vanjska) površina svih čestica u promatranom volumenu reaktora, koja je jednaka umnošku površine jedne čestice i broja čestica. Iz jednadžbe 5.17 izvodi se sljedeća relacija:

$$-\frac{dc_A^f}{d\tau} = N_A^f a_v \quad (5.18)$$

gdje je a_v specifična površina, odnosno vanjska površina čestica po volumenu reaktora, $m^2 m^{-3}$. Treba napomenuti da je fluks tvari promjenljiva veličina koja je određena bilancom tvari u čestici katalizatora (kemijska reakcija i unutarfazna difuzija) te se mijenja zavisno o duljini reaktora (ili s prostornim vremenom). Taj se fluks zapravo jednak količini tvari koja nestaje kemijskom reakcijom unutar čestice. Kako ta količina tvari koja je uvjetovana brzinom reakcije nije ista u čitavom zrnu već se mijenja s polumjerom, potrebno je naći srednju brzinu:

$$N_A^f a_v = r_A^s(\tau, R) = \frac{1}{V} \int_0^R r_A^s(r) 4\pi r^2 dr \quad (5.19)$$

Brzine na pojedinim udaljenostima unutar čestice nalaze se kao rješenja bilance tvari unutar zrna za odgovarajuću duljinu (ili prostornom vremenu) reaktora prema jednadžbi 5.12. Prema tome, da bi se riješila bilanca tvari u fluidu (jednadžba 5.16, odnosno jednadžba 5.18) potrebno je riješiti bilancu tvari u čestici te izračunati srednju brzinu, tj. fluks i uvrstiti u jednadžbu 5.18.

Numeričko rješavanje jednadžbi modela i ocjena prihvatljivosti predloženog dvodimenzijskog heterogenog modela s unutarfaznom difuzijom

Numeričko rješavanje jednadžbi modela započinje prevođenjem jednadžbi u bezdimenzijski oblik uvođenjem novih bezdimenzijskih veličina:

$$y^f = \frac{c_A^f}{c_{A0}}, \quad y^s = \frac{c_A^s}{c_{A0}}, \quad \tau = \frac{\tau_t}{\tau_{\max}}, \quad r = \frac{r^*}{R} \quad (5.20)$$

Na taj način jednadžba 5.12 poprima sljedeći bezdimenzijski oblik:

$$\frac{\partial y^s}{\partial \tau} = \frac{D_e \tau_{\max}}{R^2} \left[\frac{\partial^2 y^s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial y^s}{\partial r} \right] - r_A^s \rho_B \tau_{\max} = 0 \quad (5.21)$$

dok jednadžba 5.18 u bezdimenzijskom prikazu poprima sljedeći oblik:

$$\frac{\partial y^f}{\partial \tau} = -\frac{a_v \tau_{\max}}{R} D_e \frac{\partial y^s}{\partial r} \quad (5.22)$$

U jednadžbi 5.22 parcijalna derivacija po polumjeru zamjenjuje se konačnom razlikom pa se dobiva:

$$\frac{\partial y_A^f}{\partial \tau} = -\frac{a_v \tau_{\max}}{R \Delta r} D_e \left[y_{i-1}^f - y_{(i,M)}^s \right] \quad (5.23)$$

uz početne uvjete:

$$z = 0 \text{ odnosno } \tau = 0: y_A^f = 1 \text{ i } y_{(0,R)}^s = 1 \quad (5.24)$$

dok su rubni uvjeti:

$$\text{za } r = R, \quad \frac{\partial y_A^f}{\partial \tau} = -\frac{a_v \tau_{\max}}{R \Delta r} D_e \left[y_{i-1}^f - y_{(i,M)}^s \right] \quad (5.25)$$

$$\text{za } r = 0, \quad \frac{\partial y_A^s(\tau, 0)}{\partial r} = 0 \quad (5.26)$$

Iz jednadžbe 5.25 može se vidjeti da je rubni uvjet bilance tvari na površini čestice zapravo bilanca tvari u fluidu, jednadžba 5.23, što je posljedica pretpostavke da su udjeli u fluidu jednaki udjelu na površini čestice za određeno prostorno vrijeme ili određenu duljinu reaktora.

Za procjenu parametara korišten je ID algoritam uz Nelder - Meadovu metodu optimiranja. Unutar tog algoritma iterativno su rješavane jednadžbe 5.21 i 5.23. Bilanca tvari u zrnju, jednadžba 5.21, rješavana je numerički metodom linija, a dobivene diferencijalne

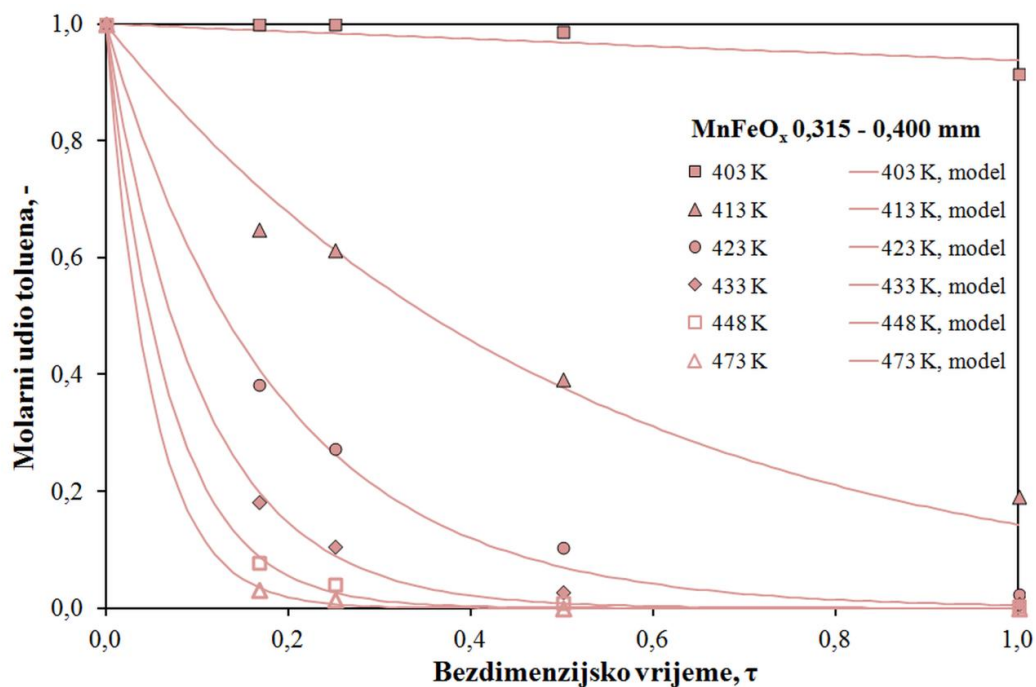
jednadžbe rješavane su metodom Runge – Kutta IV. Jednadžba 5.23 također je rješavana metodom Runge – Kutta.

5.2.7.3. Usporedba eksperimentalnih rezultata i rezultata dobivenih predloženim modelima

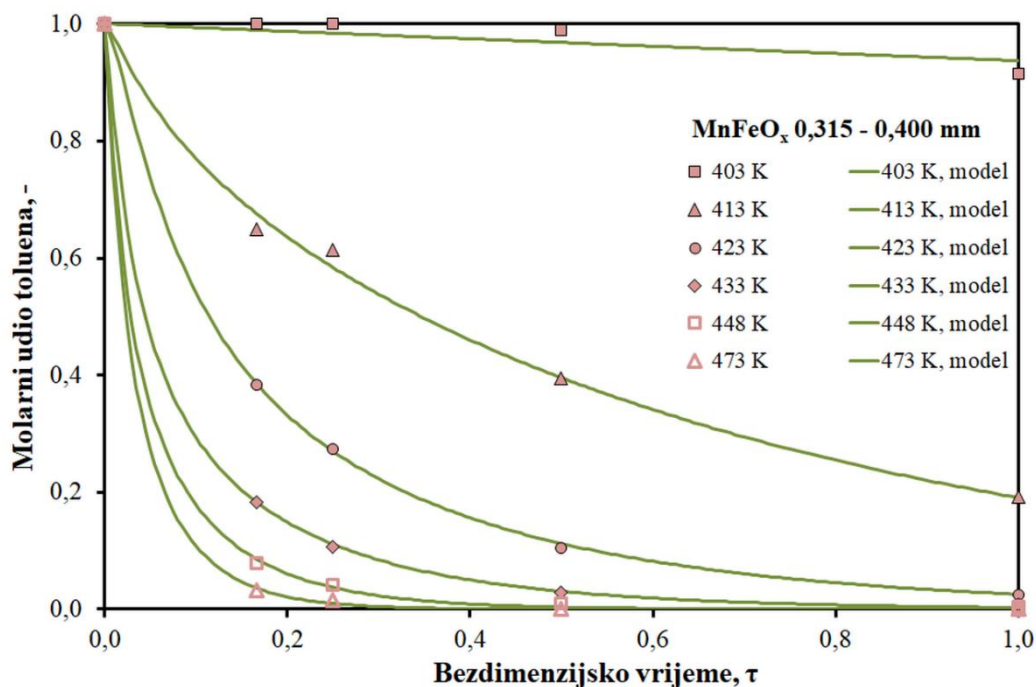
Testiranjem eksperimentalnih rezultata na prethodno opisane modele provedena je ocjena prihvatljivosti predloženih modela te su procijenjeni parametri modela i određene pripadajuće vrijednosti energije aktivacije, E_A , Arrheniusove značajke, A , te korijen srednjeg kvadratnog odstupanja, SD . Za opisane modele razvijeni su vlastiti algoritmi, a programi su napisani u programskom paketu *Matlab*.

Navedeni modeli primijenjeni su za opisivanje eksperimentalnih rezultata dobivenih primjenom svih praškastih katalizatora izučavanih u ovom radu, međutim u nastavku će biti prikazani samo rezultati dobiveni primjenom oksida prijelaznih metala (MnO_x , $MnFeO_x$, $MnNiO_x$ i $MnCuO_x$) s posebnim naglaskom na $MnFeO_x$ katalizator koji se pokazao najaktivnijim praškastim katalizatorom.

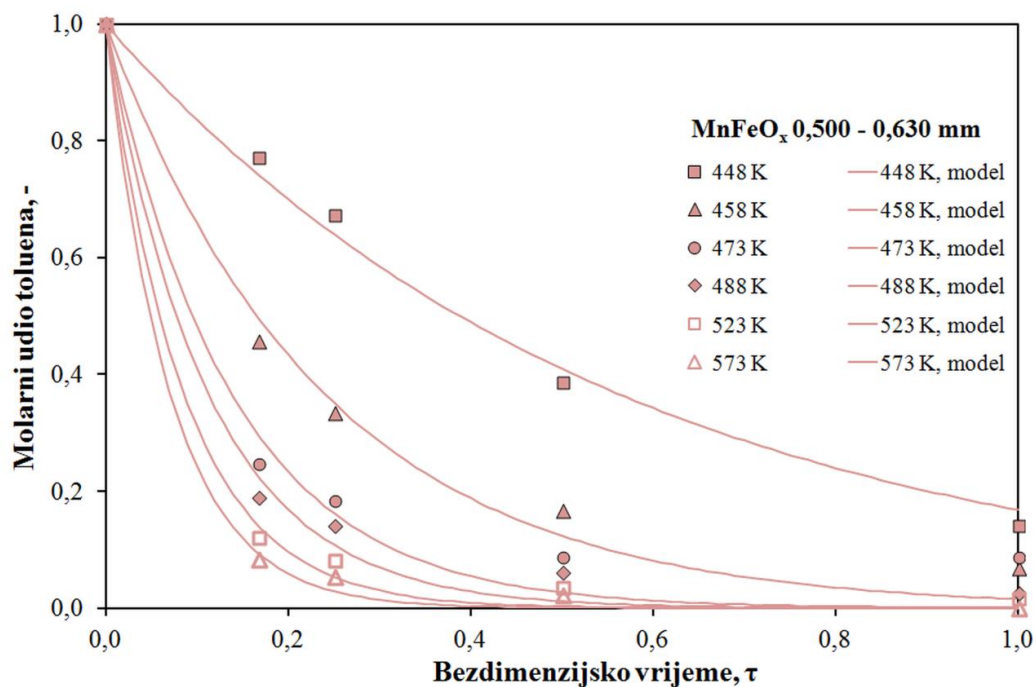
Na slikama 5.63 - 5.66 prikazani su rezultati testiranja eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema jednodimenzijском pseudohomogenom modelu i dvodimenzijском heterogenom modelu s unutarfaznom difuzijom pri različitim temperaturama (413 - 573 K) i za oba raspona veličine zrna katalizatora (0,315 - 0,400 mm i 0,500 - 0,0630 mm).



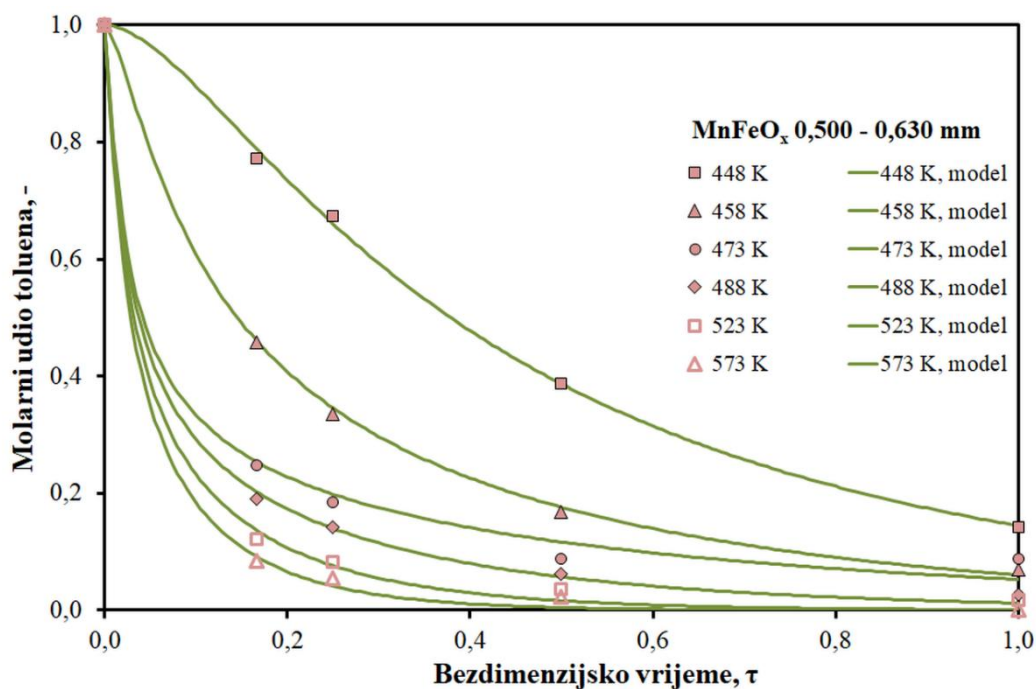
Slika 5.63 Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke) s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom **pseudohomogenom modelu** (linije) za MnFeO_x (0,315 - 0,400 mm) katalizator pri različitim temperaturama



Slika 5.64 Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke) s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom **heterogenom modelu s unutarfaznom difuzijom** (linije) za MnFeO_x (0,315 - 0,400 mm) katalizator pri različitim temperaturama



Slika 5.65 Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke) s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom **pseudohomogenom modelu** (linije) za MnFeO_x (0,500 - 0,630 mm) katalizator pri različitim temperaturama



Slika 5.66 Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke) s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom **heterogenom modelu s unutarfaznom difuzijom** (linije) za MnFeO_x (0,500 - 0,630 mm) katalizator pri različitim temperaturama

U tablicama 5.27 i 5.28 navedeni su procijenjeni kinetički parametri te vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja koji se koristi kao uobičajeni kriterij slaganja eksperimentalnih podataka s vrijednostima dobivenim prema modelu.

Na slikama 5.63 - 5.66 može se vidjeti da molarni udio toluena na izlazu iz reaktora opada s povećanjem bezdimenzijskog/normaliziranog prostornog vremena. Najveći pad molarnog udjela (ili najveća aktivnost) javlja se kod najveće temperature. Na temelju rezultata prikazanih na slikama i vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja navedenih u tablicama 5.27 i 5.28 može se zaključiti da je postignuto vrlo dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenim modelima, što ukazuje na prihvatljivost predloženih modela za opisivanje promatranog sustava s MnFeO_x praškastim katalizatorom.

Tablica 5.27 Procijenjeni parametri modela za pseudohomogeni model cijevnog reaktora primjenom MnFeO_x katalizatora

0,315 - 0,400 mm			0,500 - 0,630 mm		
<i>T</i> , K	<i>k</i> , min ⁻¹	<i>SD</i> · 10 ³	<i>T</i> , K	<i>k</i> , min ⁻¹	<i>SD</i> · 10 ³
403	35,41	6,80	448	983,10	11,07
413	1066,68	16,81	458	2301,46	15,82
423	2904,76	10,72	473	4003,51	24,02
433	5256,96	6,89	488	4898,91	14,37
448	7901,82	3,39	523	6435,56	10,50
473	10909,25	2,73	573	7789,81	6,03
488	12368,80	1,33	623	8295,63	3,67
503	12725,25	0,62			
	$\overline{SD} \cdot 10^3$	6,16		$\overline{SD} \cdot 10^3$	12,21
$A_r = 4,13 \cdot 10^8 \text{ min}^{-1}; E_A = 42,01 \text{ kJ mol}^{-1}$			$A_r = 1,01 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1}; E_A = 23,17 \text{ kJ mol}^{-1}$		

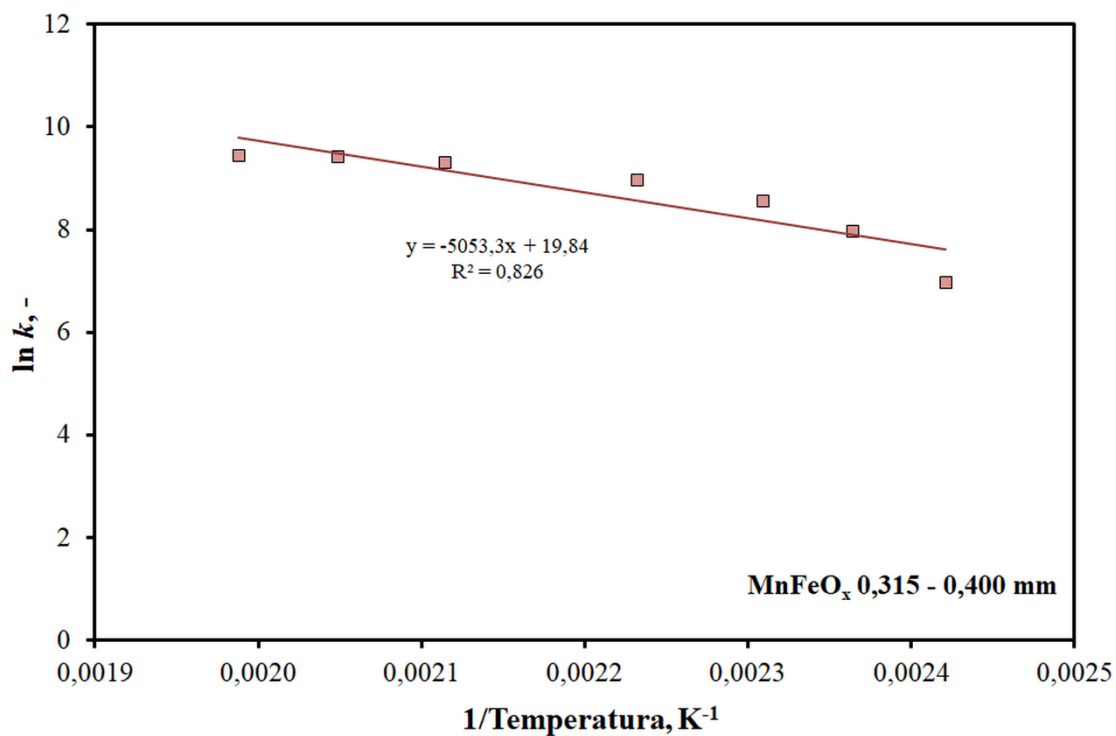
REZULTATI I RASPRAVA

 Tablica 5.28 Procijenjeni parametri modela za heterogeni model s unutarfaznom difuzijom primjenom MnFeO_x katalizatora

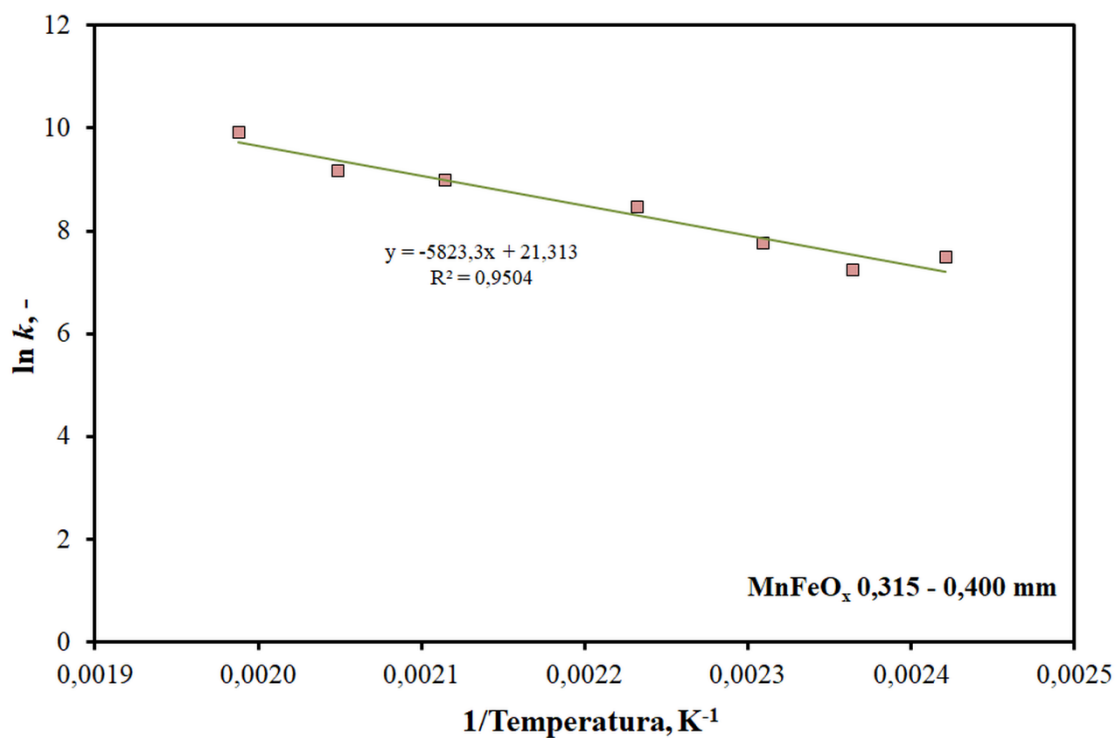
0,315 - 0,400 mm				0,500 - 0,630 mm					
<i>T</i> , K	<i>k</i> , min ⁻¹	<i>D_e</i> · 10 ³ , cm ² min ⁻¹	<i>SD</i> · 10 ³	<i>T</i> , K	<i>k</i> , min ⁻¹	<i>D_e</i> · 10 ³ , cm ² min ⁻¹	<i>SD</i> · 10 ³		
403	21724,68	18,37	6,74	448	902,23	1,01	3,34		
413	1804,34	18,14	6,78	458	926,33	5,35	2,82		
423	1386,46	2,55	1,02	473	708,13	32,69	9,30		
433	2362,91	8,07	1,46	488	1156,25	42,56	4,03		
448	4801,45	12,57	1,47	523	3051,12	32,01	6,63		
473	7999,14	12,24	2,18	573	4547,45	31,55	3,89		
488	9665,77	12,07	1,05	623	5172,11	31,54	1,90		
503	20280,35	1,15	0,46						
			$\overline{SD} \cdot 10^3$	2,65				$\overline{SD} \cdot 10^3$	4,56
$A_r = 1,80 \cdot 10^9 \text{ min}^{-1}; E_A = 48,42 \text{ kJ mol}^{-1}$				$A_r = 1,45 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1}; E_A = 28,26 \text{ kJ mol}^{-1}$					

Iz tablica je vidljivo da konstanta brzine reakcije *k* raste s porastom temperature, što je u skladu sa očekivanjima, tj. ukazuje na uobičajenu ovisnost brzine reakcije o temperaturi. Određena odstupanja procijenjenih parametara postoje i kod pseudohomogenog i kod heterogenog modela s unutarfaznom difuzijom pri nižim temperaturama, pri kojima još nisu postignute dovoljno velike konverzije toluena.

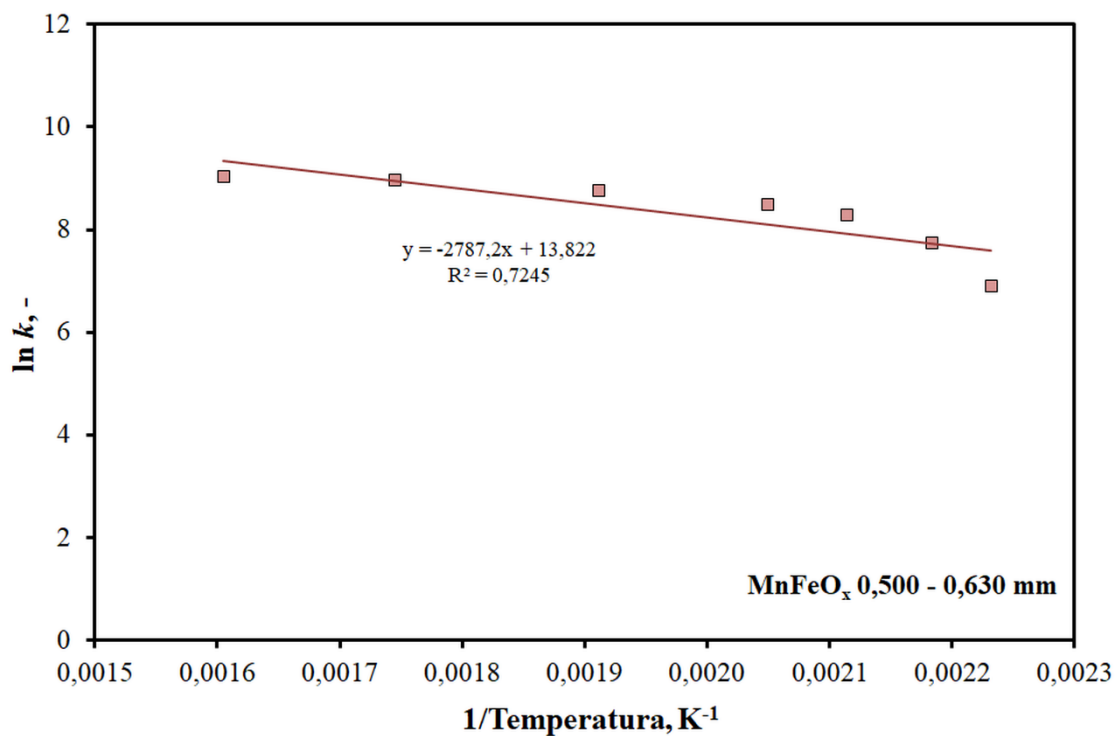
Energije aktivacije i Arrheniusove značajke određene su iz grafičkog prikaza ovisnosti ln *k* o 1/*T*, tj. iz grafičkog testa Arrheniusovog izraza, kao što je prikazano na slikama 5.67 - 5.70, a dobivene vrijednosti prikazane su u tablicama 5.27 i 5.28.



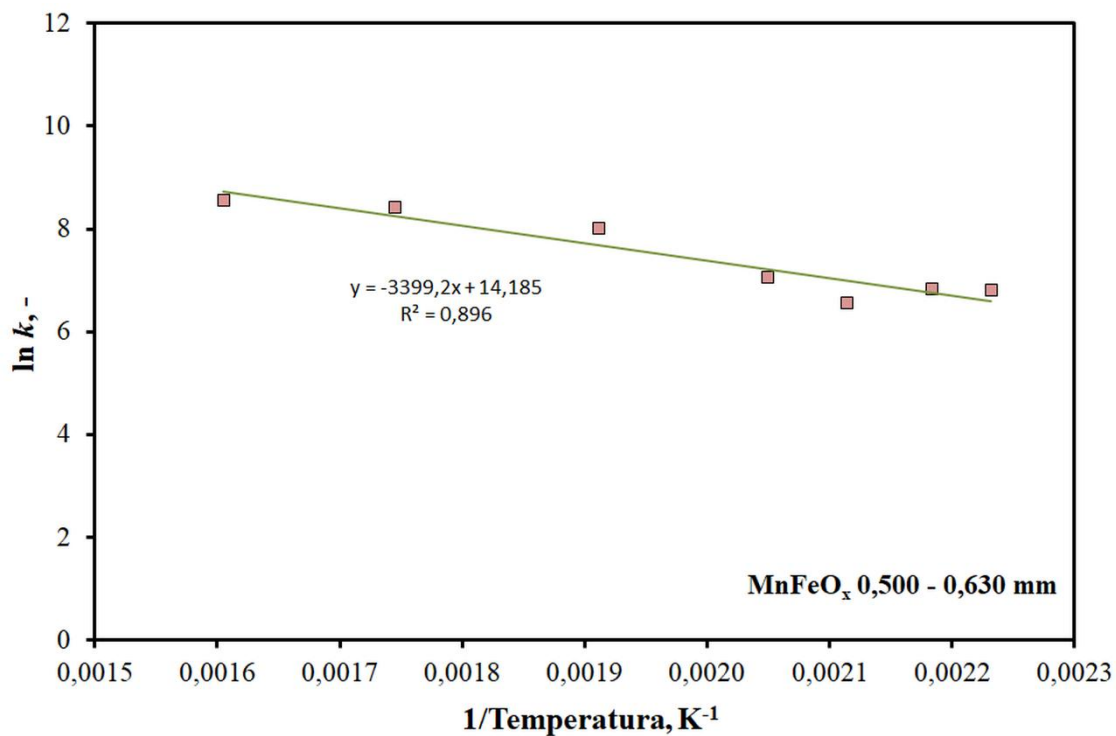
Slika 5.67 Grafički test Arrheniusovog izraza za **pseudohomogeni model** na katalizatoru $MnFeO_x$ (0,315 - 0,400 mm)



Slika 5.68 Grafički test Arrheniusovog izraza za heterogeni **model s unutarfaznom difuzijom** na katalizatoru $MnFeO_x$ (0,315 - 0,400 mm)



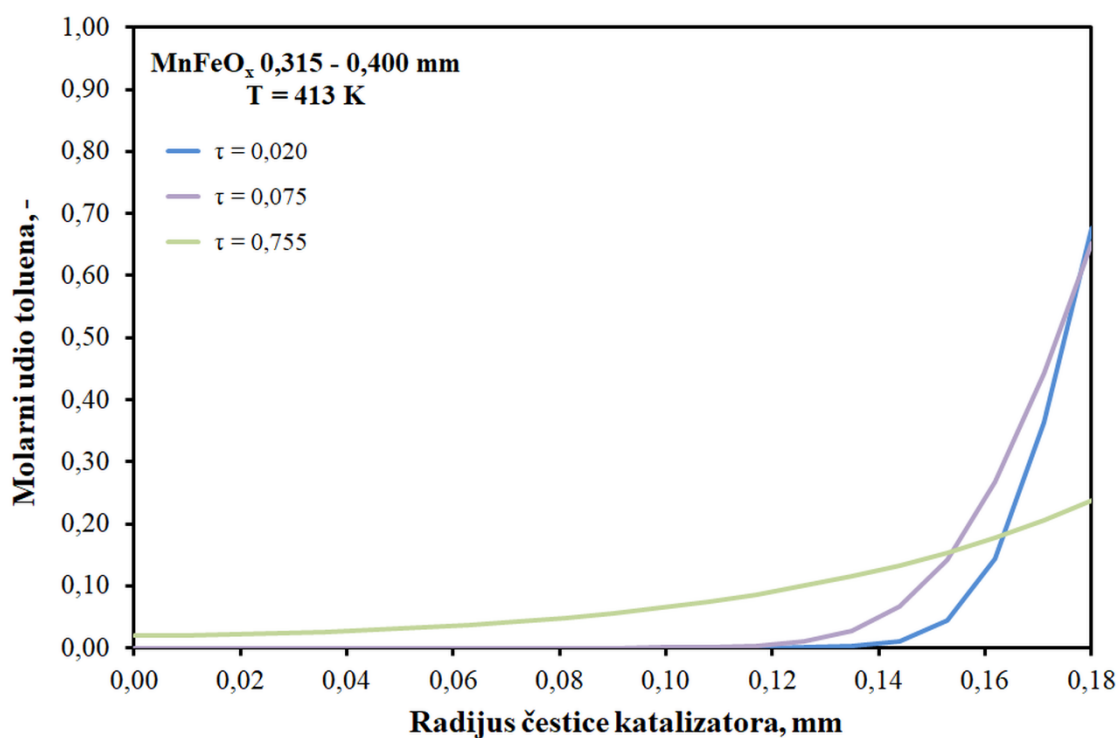
Slika 5.69 Grafički test Arrheniusovog izraza za **pseudohomogeni model** na katalizatoru MnFeO_x (0,500 - 0,630 mm)



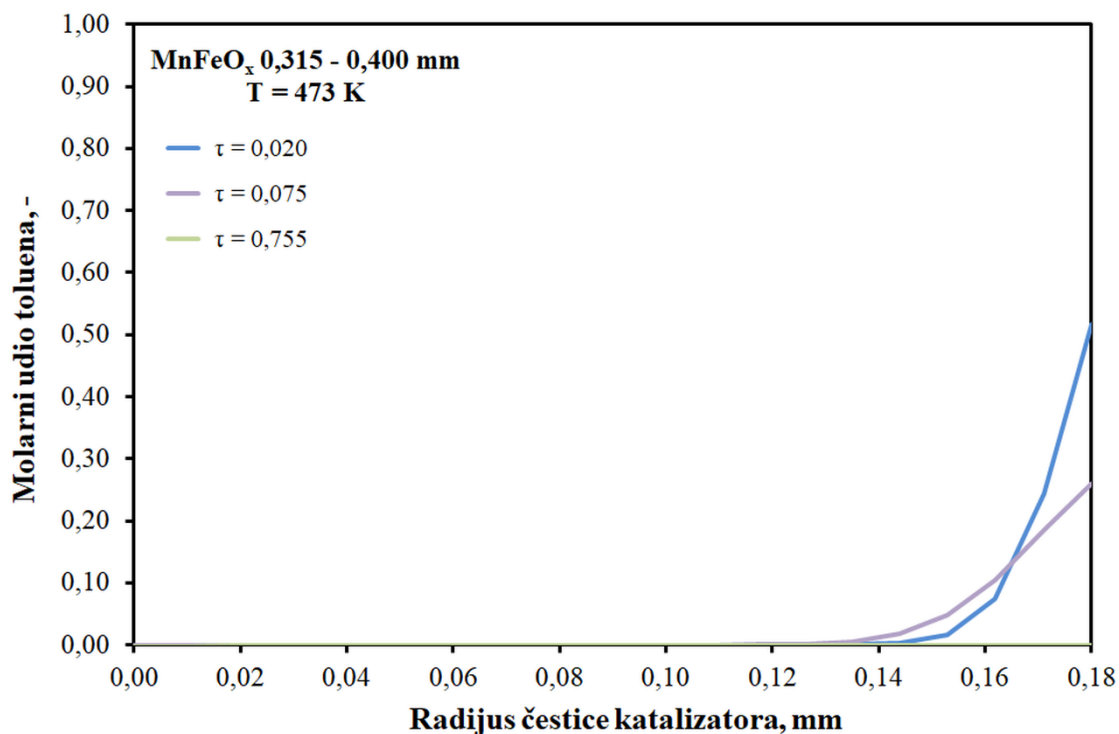
Slika 5.70 Grafički test Arrheniusovog izraza za heterogeni **model s unutarfaznom difuzijom** na katalizatoru MnFeO_x (0,500 - 0,630 mm)

Na temelju dobivenih vrijednosti energija aktivacije prikazanih u tablicama 5.27 i 5.28 vidljivo je da na većim česticama katalizatora (0,500 - 0,630 mm) dolazi do tzv. maskiranja kinetike, bez obzira na primijenjeni model, što je rezultat povećanog otpora prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom. Usporedbom prosječnih vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja, \overline{SD} navedenih u tablicama 5.27 i 5.28 vidljivo je da su manja odstupanja dobivena primjenom 2D heterogenog modela s unutarfaznom difuzijom, što ukazuje da je taj model prihvatljiviji za opisivanje katalitičke oksidacije toluena na praškastim katalizatorima izučavanim u ovom radu.

Kao što je već prethodno navedeno 2D heterogeni model s unutarfaznom difuzijom pored procjene udjela toluena po bezdimenzijskom prostornom vremenu, odnosno po duljini reaktora, omogućava i procjenu udjela toluena unutar čestice katalizatora, odnosno po polumjeru čestice. Na slikama 5.71 i 5.72 prikazan je molarni udio toluena u ovisnosti o polumjeru čestice pri tri različita bezdimenzijska prostorna vremena ($\tau = 0,020$; $0,075$ i $0,755$).



Slika 5.71 Simulacija profila molarnih udjela toluena po polumjeru čestice katalizatora pri temperaturi od 413 K i različitim bezdimenzijskim prostornim vremenima



Slika 5.72 Simulacija profila molarnih udjela toluena po polumjeru čestice katalizatora pri temperaturi od 473 K i različitim bezdimenzijskim prostornim vremenima

Može se vidjeti da je pri nižim prostornim vremenima ($\tau = 0,020$ i $0,075$) u centru čestice katalizatora udio toluena blizu ili jednak nuli što je posljedica brze katalitičke reakcije i spore difuzije toluena kroz česticu. Na površini čestice, prema pretpostavkama modela, udio toluena jednak je udjelu toluena u plinovitoj fazi. Uspoređujući dobivene vrijednosti (pri radijusu čestice katalizatora od 0,18 mm) vidljivo je da s povećanjem prostornog vremena udio toluena na površini čestice katalizatora opada. Usporedbom vrijednosti udjela toluena dobivenih pri većim prostornim vremenima ($\tau = 0,755$) može se uočiti da pri nižim temperaturama (413 K), pri kojima je brzina reakcije manja, postoji prosječan (ili relativno jednolik) molarni udio toluena po čitavom radijusu čestice katalizatora. Pri višim temperaturama (473 K) reakcija je puno brža i samim time veća je potrošnja reaktanta, pa su pri najvećem bezdimenzijskom prostornom vremenu od 0,755 udjeli toluena na površini čestice jednaki kao i po cijelom polumjeru odnosno radijusu čestice, tj. vrlo mali ili jednaki nuli.

Slični rezultati dobiveni su i za ostale katalizatore, međutim u nastavku će biti prikazane samo tablice s procijenjenim parametrima oba modela za praškaste MnO_x , MnNiO_x i MnCuO_x katalizatore za obje veličine čestica katalizatora (tablice 5.29 - 5.34) te usporedba karakterističnih vrijednosti energija aktivacije, E_A , i Arrheniusovih značajki, A_r , za oba

matematička modela, tj. pseudohomogeni model i model s unutarfaznom difuzijom (tablica 5.35).

Tablica 5.29 Procijenjeni parametri modela za pseudohomogeni model cijevnog reaktora primjenom MnO_x katalizatora

0,315 - 0,400 mm			0,500 - 0,630 mm		
T, K	k, min^{-1}	$SD \cdot 10^3$	T, K	k, min^{-1}	$SD \cdot 10^3$
433	217,17	2,78	423	72,30	10,34
448	1052,72	3,82	433	65,54	7,77
458	1842,87	18,08	448	527,53	7,48
473	3548,67	22,06	473	1458,59	43,93
488	4306,49	17,85	503	2188,09	45,66
503	4962,55	13,59	523	2445,58	44,50
523	5646,51	12,10	573	2901,05	37,58
548	6515,52	8,30	623	3305,17	32,50
573	7124,60	6,32	673	3589,11	27,54
623	7911,23	4,89			
	$\overline{SD} \cdot 10^3$	10,30		$\overline{SD} \cdot 10^3$	28,59
$A_r = 1,07 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1}; E_A = 23,60 \text{ kJ mol}^{-1}$			$A_r = 1,12 \cdot 10^5 \text{ min}^{-1}; E_A = 17,86 \text{ kJ mol}^{-1}$		

REZULTATI I RASPRAVA

 Tablica 5.30 Procijenjeni parametri modela za heterogeni model s unutarfaznom difuzijom primjenom MnO_x katalizatora

0,315 - 0,400 mm				0,500 - 0,630 mm			
<i>T</i> , K	<i>k</i> , min ⁻¹	<i>D_e</i> · 10 ³ , cm ² min ⁻¹	<i>SD</i> · 10 ³	<i>T</i> , K	<i>k</i> , min ⁻¹	<i>D_e</i> · 10 ³ , cm ² min ⁻¹	<i>SD</i> · 10 ³
433	11,71	0,30	3,21	423	378,20	0,03	4,54
448	628,12	0,28	3,16	433	354,83	0,03	2,37
458	556,50	0,70	2,79	448	154,43	1,37	3,07
473	797,36	2,46	3,90	473	54,89	7,86	2,32
488	1400,30	9,79	7,09	503	109,81	14,09	5,02
503	2043,65	9,69	6,62	523	141,07	16,83	5,02
523	2705,40	9,59	7,55	573	293,76	20,99	3,70
548	3644,13	9,51	5,32	623	505,59	24,37	3,47
573	4298,086	9,41	4,04	673	721,05	24,25	3,72
623	5137,346	9,34	3,42				
		$\overline{SD} \cdot 10^3$	4,57			$\overline{SD} \cdot 10^3$	3,69
$A_r = 3,84 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1}; E_A = 32,55 \text{ kJ mol}^{-1}$				$A_r = 3,38 \cdot 10^5 \text{ min}^{-1}; E_A = 33,91 \text{ kJ mol}^{-1}$			

Tablica 5.31 Procijenjeni parametri modela za pseudohomogeni model cijevnog reaktora primjenom MnNiO_x katalizatora

0,315 - 0,400 mm			0,500 - 0,630 mm		
<i>T</i> , K	<i>k</i> , min ⁻¹	<i>SD</i> · 10 ³	<i>T</i> , K	<i>k</i> , min ⁻¹	<i>SD</i> · 10 ³
393	19,78	3,79	433	274,44	13,66
403	96,82	4,20	448	1479,67	5,48
413	492,13	5,56	458	2443,30	7,83
423	1233,14	7,83	473	4369,96	5,26
448	3621,50	11,59	488	6272,94	4,21
458	4411,55	9,70			
473	5386,10	7,68			
488	6128,49	6,04			
503	6796,41	4,68			
523	7357,68	3,81			
548	7949,08	2,77			
	$\overline{SD} \cdot 10^3$	6,15		$\overline{SD} \cdot 10^3$	7,29
$A_r = 2,94 \cdot 10^7 \text{ min}^{-1}; E_A = 35,21 \text{ kJ mol}^{-1}$			$A_r = 1,71 \cdot 10^{14} \text{ min}^{-1}; E_A = 96,23 \text{ kJ mol}^{-1}$		

REZULTATI I RASPRAVA

 Tablica 5.32 Procijenjeni parametri modela za heterogeni model s unutarfaznom difuzijom primjenom MnNiO_x katalizatora

0,315 - 0,400 mm				0,500 - 0,630 mm			
<i>T</i> , K	<i>k</i> , min ⁻¹	<i>D_e</i> · 10 ³ , cm ² min ⁻¹	<i>SD</i> · 10 ³	<i>T</i> , K	<i>k</i> , min ⁻¹	<i>D_e</i> · 10 ³ , cm ² min ⁻¹	<i>SD</i> · 10 ³
393	17189,51	24,04	3,79	433	312,12	0,43	4,54
403	29032,90	24,04	4,11	448	1027,48	2,47	4,67
413	29602,67	24,00	5,42	458	1517,50	4,58	5,38
423	2997,05	23,70	3,62	473	2394,36	12,29	1,23
448	1260,52	6,59	1,44	488	17,86	44,03	57,35
473	2258,15	16,22	2,16				
488	3009,38	16,09	2,47				
503	3717,94	15,96	2,30				
523	4345,395	15,95	1,92				
548	5299,135	18,01	2,21				
		$\overline{SD} \cdot 10^3$	6,48			$\overline{SD} \cdot 10^3$	14,63
$A_r = 1,20 \cdot 10^5 \text{ min}^{-1}; E_A = 14,83 \text{ kJ mol}^{-1}$				$A_r = 9,0 \cdot 10^{12} \text{ min}^{-1}; E_A = 86,09 \text{ kJ mol}^{-1}$			

Tablica 5.33 Procijenjeni parametri modela za pseudohomogeni model cijevnog reaktora primjenom MnCuO_x katalizatora

0,315 - 0,400 mm			0,500 - 0,630 mm		
<i>T</i> , K	<i>k</i> , min ⁻¹	<i>SD</i> · 10 ³	<i>T</i> , K	<i>k</i> , min ⁻¹	<i>SD</i> · 10 ³
423	443,86	17,81	393	567,20	5,35
433	2118,93	14,39	403	939,56	8,32
448	4331,63	6,88	423	1800,84	6,49
473	7062,01	4,73	448	3059,13	5,92
503	8890,21	2,89	458	3649,16	4,57
523	9436,87	2,95	473	4321,64	4,44
573	10320,92	1,71	503	5727,33	1,73
623	11507,92	0,63	523	6807,81	1,73
673	11507,92	0,63	548	8597,01	5,27
		$\overline{SD} \cdot 10^3$			$\overline{SD} \cdot 10^3$
		5,85			4,87
$A_r = 1,15 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1}; E_A = 22,68 \text{ kJ mol}^{-1}$			$A_r = 7,31 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1}; E_A = 29,81 \text{ kJ mol}^{-1}$		

REZULTATI I RASPRAVA

 Tablica 5.34 Procijenjeni parametri modela za heterogeni model s unutarfaznom difuzijom primjenom MnCuO_x katalizatora

0,315 - 0,400 mm				0,500 - 0,630 mm			
<i>T</i> , K	<i>k</i> , min ⁻¹	<i>D_e</i> · 10 ³ , cm ² min ⁻¹	<i>SD</i> · 10 ³	<i>T</i> , K	<i>k</i> , min ⁻¹	<i>D_e</i> · 10 ³ , cm ² min ⁻¹	<i>SD</i> · 10 ³
423	768,62	0,09	6,38	393	367,69	0,99	3,01
433	1033,78	2,19	11,48	403	528,94	1,91	10,29
448	2012,96	6,61	0,74	423	1111,54	3,25	2,66
473	4333,07	10,77	3,01	448	1855,27	5,84	1,44
503	6255,09	10,57	2,08	458	2322,63	6,62	0,71
523	6814,88	10,51	2,28	473	2702,03	8,52	1,45
573	7790,27	10,41	1,25	503	4209,68	8,40	0,39
623	9111,46	10,34	0,44	523	6195,72	33,86	1,11
673	9111,46	10,34	0,44	548	14143,41	1,56	3,88
			$\overline{SD} \cdot 10^3$				$\overline{SD} \cdot 10^3$
			3,12				2,77
$A_r = 8,75 \cdot 10^5 \text{ min}^{-1}; E_A = 22,85 \text{ kJ mol}^{-1}$				$A_r = 4,79 \cdot 10^7 \text{ min}^{-1}; E_A = 38,15 \text{ kJ mol}^{-1}$			

Tablica 5.35 Usporedba vrijednosti energija aktivacije, E_A , Arrheniusovih značajki, A_r , i prosječnih kvadratnih odstupanja za pseudohomogeni model i model s unutarfaznom difuzijom za ispitivane praškaste katalizatore

	0,315 - 0,400 mm			0,500 - 0,630 mm		
	A_r, min^{-1}	$E_A, \text{kJ mol}^{-1}$	$\overline{SD} \cdot 10^3$	A_r, min^{-1}	$E_A, \text{kJ mol}^{-1}$	$\overline{SD} \cdot 10^3$
Jednodimenzijski pseudohomogeni model						
MnO_x	$1,07 \cdot 10^6$	23,60	10,30	$1,12 \cdot 10^5$	17,86	28,59
MnFeO_x	$4,13 \cdot 10^8$	42,01	6,16	$1,01 \cdot 10^6$	23,17	12,21
MnNiO_x	$2,94 \cdot 10^7$	35,21	6,15	$1,71 \cdot 10^{14}$	96,23	7,29
MnCuO_x	$1,15 \cdot 10^6$	22,68	5,85	$7,31 \cdot 10^6$	29,81	4,87
Dvodimenzijski heterogeni model s unutarfaznom difuzijom						
MnO_x	$3,84 \cdot 10^6$	32,55	4,57	$3,38 \cdot 10^5$	33,91	3,69
MnFeO_x	$1,80 \cdot 10^9$	48,42	2,65	$1,45 \cdot 10^6$	28,26	4,56
MnNiO_x	$1,20 \cdot 10^5$	14,83	6,48	$9,0 \cdot 10^{12}$	86,09	14,63
MnCuO_x	$8,75 \cdot 10^5$	22,85	3,12	$4,79 \cdot 10^7$	38,15	2,77

Iz vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja, SD , navedenih u tablicama 5.27 - 5.34 može se zaključiti da je postignuto vrlo dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenim modelima, pa se može zaključiti da su predloženi modeli pogodni za opisivanje promatranih sustava. U tablici 5.35 navedena su i prosječna kvadratna odstupanja, \overline{SD} , za pseudohomogeni model i model s unutarfaznom difuzijom za sve ispitivane praškaste katalizatore. Kao što je ranije istaknuto, može se vidjeti da dvodimenzijski heterogeni model bolje opisuje promatrane reakcijske sustave.

5.3. Katalitička oksidacija toluena na monolitnim katalizatorima

Nakon pronalazjenja najučinkovitijih katalizatora za katalitičku oksidaciju toluena pristupilo se razvoju monolitnog katalizatora s potencijalnom primjenom u realnom sustavu. U tablici 4.2 navedeni su ispitivani monolitni katalizatori i korištene metode pripreme. U tablici 4.3 navedeni su materijali i kemikalije korištene pri pripremi.

REZULTATI I RASPRAVA

Tablica 5.36 Pregled monolitnih katalizatora testiranih u ovom radu

Katalizator	Anodizacija nosača	Duljina monolita, cm	Masa katalitički aktivne tvari, g	Uk. protok reak. smjese, cm ³ min ⁻¹	Konc. toluena na ulazu u reaktor, ppm
Al/Al ₂ O ₃ -MnCuO _x Mn:Cu=1:1	Sumporna kis. 293 K	4	0,0006	23 - 138	210
Al/Al ₂ O ₃ -MnCuO _x Mn:Cu=1:1	Sumporna kis. 278 K	4	0,0031	23 - 138	210
Al/Al ₂ O ₃ -MnCuO _x Mn:Cu=1:1	Oksalna kis. 293 K	4	0,0038	23 - 207	210
Al/Al ₂ O ₃ -MnCuO _x Mn:Cu=1:1	Oksalna kis. 313 K	4	0,0024	23 - 138 55 - 250	210 195 – 880
Al/Al ₂ O ₃ -MnO _x Mn:M=1:0 *	Oksalna kis. 313 K	4	0,0011	23 - 138	210
Al/Al ₂ O ₃ -MnFeO _x Mn:Fe=1:1	Oksalna kis. 313 K	4	0,0037	23 - 137	210
Al/Al ₂ O ₃ -MnNiO _x Mn:Ni=1:1	Oksalna kis. 313 K	4	0,0025	23 - 138	210
Al/Al ₂ O ₃ -MnCuO _x Mn:Cu=5:1	Oksalna kis. 313 K	4	0,0020	23 - 138	210
Al/Al ₂ O ₃ -MnCuO _x Mn:Cu=1:5	Oksalna kis. 313 K	4	0,0030	23 - 138	210
Al/Al ₂ O ₃ -CuO _x Mn:Cu=0:1	Oksalna kis. 313 K	4	0,0009	23 - 138	210
Al/Al ₂ O ₃ -MnCuO _x Mn:Cu=1:1	Oksalna kis. 293 K	2	0,0024	23 - 115	210
Al/Al ₂ O ₃ -MnCuO _x Mn:Cu=1:1	Oksalna kis. 293 K	6	0,0042	34,5 - 207	210
Al/Al ₂ O ₃ -MnCuO _x Mn:Cu=1:1	Oksalna kis. 293 K	8	0,0042	34,5 - 230	210
Al/Al ₂ O ₃ -MnCuO _x Mn:Cu=1:1	Oksalna kis. 313 K	4	0,0040	23 - 138	210
Kordijerit-MnCuO _x Mn:Cu=1:1	-	4	0,0065	23 - 138	210
<i>Purelyst PH – 304</i>	-	4	n/a	23 - 138	210

Preliminarnim istraživanjima nađeno je da monolitni katalizatori pokazuju vrlo dobru ponovljivost eksperimentalnih rezultata i prihvatljivu mehaničku stabilnost.

Ispitan je veliki broj katalizatora pri različitim reakcijskim uvjetima, uz različite duljine i sastav primarnih nosača te primjenom različitog sastava katalitički aktivne tvari. Pregled testiranih katalizatora sa svojim bitnim značajkama naveden je u tablici 5.36.

5.3.1. Razvoj metalnih monolitnih katalizatora/reaktora

U nastavku su prikazani rezultati kinetičkih mjerenja provedenih na pripremljenim metalnim monolitnim katalizatorima, s obzirom da je jedan od ciljeva istraživanja priprema metalnih monolitnih katalizatora s tankim slojem miješanog oksida kao katalitički aktivnom tvari za provođenje katalitičke oksidacije toluena pri različitim radnim uvjetima.

Iako su rezultati ispitivanja praškastih $MnMO_x$ (M: -, Fe, Ni, Cu) katalizatora pokazali da $MnFeO_x$ pokazuje najveću aktivnost prilikom oksidacije toluena, u nastavku istraživanja su svi prethodno testirani $MnMO_x$ uzorci korišteni za pripremu monolitnih izvedbi katalizatora. Kao što će kasnije biti potvrđeno metalni monolitni $Al/Al_2O_3-MnCuO_x$ katalizator pokazao se najboljim monolitnim katalizatorom u promatranom sustavu, bez obzira što se $MnFeO_x$ pokazao najboljim praškastim katalizatorom u prethodnim istraživanjima.

Prilikom pripreme ovih metalnih katalizatora kao primarni nosač korištena je aluminijska (Al) pločica, pri čemu je sekundarni nosač bio aluminijev oksid koji je dobiven procesom anodne oksidacije. Anodna oksidacija provedena je u različitim kiselinama, kako je navedeno u tablici 4.3, a kao katalitički aktivne tvari korišteni su oksidi mangana (Mn), željeza (Fe), nikla (Ni), bakra (Cu) i njihove kombinacije, kako je navedeno u tablici 5.36. Anodna oksidacija aluminijske pločice omogućuje povećanje hrapavosti površine i nastajanje tankog sloja Al_2O_3 na površini pločice. Na taj način povećana je površina dostupna za impregnaciju katalitički aktivne tvari te je postignuta zadovoljavajuća adhezija katalitičkog sloja. Monolitni katalizator dobiven je uranjanjem monolitnog nosača u odgovarajuću otopinu koja je sadržavala polazne komponente potrebne za pripremu miješanog oksida kako je opisano u postupku pripreme metalnih monolitnih katalizatora (4.3.2.1).

5.3.1.1. Utjecaj pripreme primarnog nosača na katalitičku aktivnost

U početnom dijelu istraživanja ispitivani su različiti postupci nanošenja katalitički aktivne tvari na stijenke primarnog metalnog nosača aluminijska (Al). Ispitano je izravno nanošenje katalitičke aktivne tvari na pločicu iz vodene suspenzije uz prisutnost disperzanta

REZULTATI I RASPRAVA

(Darvan) te nanošenje katalitičke aktivne tvari na pločicu iz vodene suspenzije uz prisutnost disperzanta (Darvan) i koloidne vodene otopine Al_2O_3 . Navedeni pokušaji rezultirali su katalitičkim slojem koji je pucao i bio nestabilan što nije bilo pogodno za daljnja katalitička ispitivanja. Pokušalo se i s različitim pripremama primarnog nosača poput izlaganja aluminijskih pločica visokim temperaturama da se dobije sekundarni nosač, Al_2O_3 , te izlaganja aluminijskih pločica djelovanju kiseline radi povećanja hrapavosti. Međutim ništa od navedenog nije rezultiralo stabilnim slojem katalitički aktivne tvari pogodnim za katalitička ispitivanja.

Rješenje problema nađeno je u dobivanju stabilnog sloja sekundarnog nosača, Al_2O_3 , procesom anodne oksidacije koja je provedena u Cinkarni Celje d. d. Priprema obostranog sekundarnog sloja Al_2O_3 na aluminijskim pločicama debljine 0,0145 mm provodila se u nekoliko koraka. Prvo je provedeno 10 minutno elektrokemijsko zrnčanje u klorovodičnoj kiselini (HCl , 7 g dm^{-3}) pri 50 A, nakon čega je pločica isprana natrijevom lužinom (NaOH) i nitratnom kiselinom (HNO_3). Slijedila je anodna oksidacija pločica i to pri sljedećim uvjetima:

- Sumporna kiselina (H_2SO_4), 293 K, 20 minuta, 5A, napon 13,7 V,
- Sumporna kiselina (H_2SO_4), 278 K, 15 minuta, 5A, napon 23,5 V,
- Oksalna kiselina ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), 293 K, 15 minuta, 5A, napon 32,5 V,
- Oksalna kiselina ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), 313 K, 30 minuta, 5A, napon 12 V.

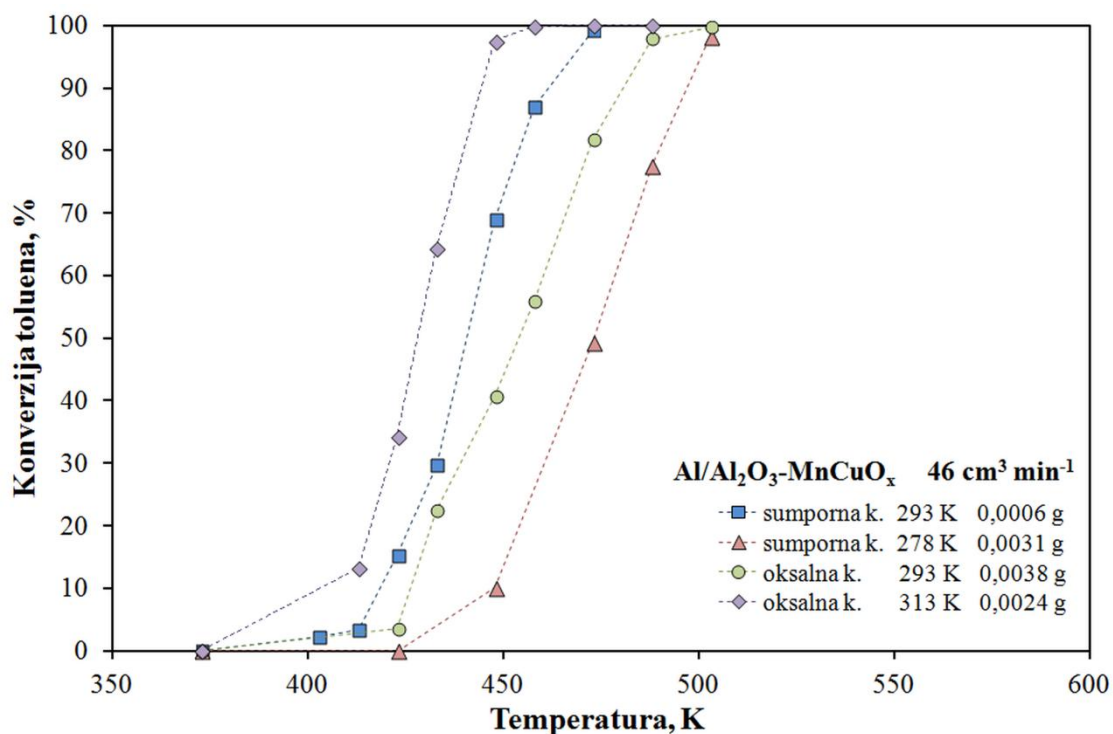
Opisanim postupkom dobiveni su stabilni slojevi aluminijevog oksida debljine 1,79 do 2,64 μm , što je izračunato prema promjeni mase anodno oksidirane Al pločice uz pretpostavku da gustoća Al_2O_3 iznosi $2,5 \text{ g cm}^{-3}$. Međutim, točnost mjerenja debljine samih Al pločica iznosi $\pm 5 \mu\text{m}$, stoga sama debljina sekundarnog nosača, Al_2O_3 , ne utječe značajno na ukupnu debljinu dobivene Al/ Al_2O_3 pločice. Općenito se smatra da se prilikom anodne oksidacije debljina aluminijske stanje za 2/3 oksida, jer se prilikom same anodne oksidacije aluminij otapa, tako da cjelokupna debljina Al/ Al_2O_3 pločice u odnosu na debljinu Al pločice poraste za samo 1/3 debljine oksida.

Da bi se provjerio utjecaj postupka anodne oksidacije Al pločica na katalitičku aktivnost prilikom katalitičke oksidacije toluena pripremljeni su i uspoređeni sljedeći metalni monolitni katalizatori navedeni u tablici 5.36:

- Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u **sumpornoj kiselini** pri **293 K**, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0006 g, 210 ppm),
- Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u **sumpornoj kiselini** pri **278 K**, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0031 g, 210 ppm),
- Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u **oksalnoj kiselini** pri **293 K**, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0038 g, 210 ppm) i
- Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u **oksalnoj kiselini** pri **313 K**, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0024 g, 210 ppm).

Kao što se može vidjeti svi navedeni monolitni katalizatori kao katalitički aktivnu tvar sadrže okside mangana i bakra (Mn : Cu = 1 : 1), iste su duljine (4 cm), prilikom ispitivanja korištena je ista ulazna koncentracija toluena (210 ppm), a razlikuju se po načinu provedene anodne oksidacije te prema nanesejoj masi katalitički aktivne tvari. Slike 8.11 - 8.14 u priložima prikazuju konverzije toluena dobivene katalitičkom oksidacijom toluena na navedenim metalnim monolitnim katalizatorima. Sva četiri ispitana metalna monolitna katalizatora pokazuju dobru katalitičku aktivnost pri oksidaciji toluena, dok su najbolje katalitičke značajke ostvarene katalizatorom pripremljenim na aluminijskom nosaču koji je anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K.

Na slici 5.73 prikazana je usporedba prethodno navedena četiri metalna monolitna katalizatora pri konstantnom protoku reakcijske smjese od 46 cm³ min⁻¹, pri čemu se monoliti razlikuju po načinu provedene anodne oksidacije primarnog nosača (Al pločice), uz isti sastav katalitički aktivne tvari, istu duljinu od 4 cm te uz istu ulaznu koncentraciju toluena (210 ppm). Slični trendovi postignuti su i pri drugim ispitivanim protocima reakcijske smjese (podaci nisu ovdje prikazani).



Slika 5.73 Ispitivanje utjecaja uvjeta anodne oksidacije na konverziju toluena pri konstantnom protoku reakcijske smjese $46 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (tablice 8.23 - 8.26, Prilozi)

Ustanovljeno je da se uspoređeni metalni monolitni katalizatori razlikuju prema masi nanese katalitički aktivne tvari, koja ovisi o samom sastavu katalitički aktivnog sloja, kao i o načinu provedbe anodne oksidacije primarnog nosača. No, bez obzira na neujednačenu masu katalitički aktivne tvari može se zaključiti da povećanje mase ne znači nužno i povećanje katalitičke aktivnosti. Primjerice, usporedbom monolitnih katalizatora anodno oksidiranih u sumpornoj kiselini nađeno je da pri svim prostornim vremenima puno veću katalitičku aktivnost pokazuje katalizator s 0,0006 g katalitički aktivne tvari od onog s 0,0031 g katalitički aktivne tvari. Može se zaključiti da metalni monolitni katalizator čiji je primarni nosač Al pločica anodno oksidirana u oksalnoj kiselini pri 313 K pokazuje najveću katalitičku aktivnost prilikom katalitičke oksidacije toluena, što je u skladu s dosadašnjim istraživanjima [71]. Ustanovljeno je da je anodizacija Al pločica oksalnom kiselinom ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) prikladniji način anodizacije od anodizacije sumpornom kiselinom (H_2SO_4), jer se pretpostavlja da se sulfatni ioni (SO_4^{2-}) zaostali u katalitičkom sloju tijekom postupka anodizacije ponašaju kao katalitički otrovi.

5.3.1.2. Utjecaj radnih uvjeta na konverziju toluena

Utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena u monolitnom reaktoru uz konstantnu ulaznu koncentraciju toluena (210 ppm) i konstantan omjer volumnih protoka smjese toluen/N₂ i zraka (20:3) ispitan je na četiri metalna monolitna katalizatora čija je aluminijska pločica anodno oksidirana u oksalnoj kiselini pri 313 K, a koja se u prethodnim ispitivanjima pokazala kao metoda anodne oksidacije s kojom se dobivaju katalizatori s najvećom katalitičkom aktivnošću pri katalitičkoj oksidaciji toluena. Za tu svrhu pripremljeni su i ispitani sljedeći metalni monolitni katalizatori navedeni u tablici 5.36:

- Al/Al₂O₃-MnO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0011 g, 210 ppm),
- Al/Al₂O₃-MnFeO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0037 g, 210 ppm),
- Al/Al₂O₃-MnNiO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0025 g, 210 ppm) i
- Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0024 g, 210 ppm).

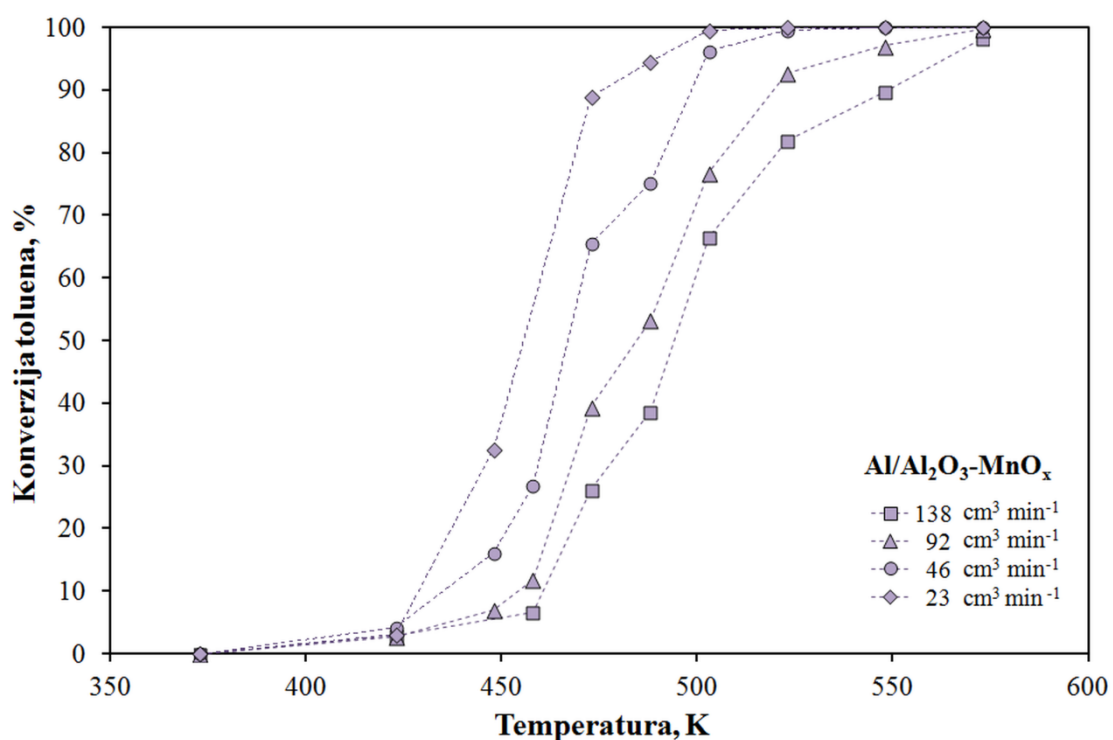
Kao što se može uočiti svi navedeni monolitni katalizatori su bili iste duljine (4 cm), prilikom ispitivanja korištena je ista ulazna koncentracija toluena (210 ppm), a monoliti se razlikuju po kemijskom sastavu i masi katalitički aktivne tvari.

Razlike u masi katalitički aktivne tvari, nanese na jednaku površinu monolitnog Al/Al₂O₃ nosača istom metodom pripreme katalizatora, teško se mogu objasniti usporedbom karakterističnih atomskih polumjera, jer su oni za sve korištene prijelazne metale (mangan (124 pm), željezo (124 pm), nikal (125 pm) i bakar (128 pm)) vrlo slični. Treba napomenuti da su rezultati SEM analize ukazivali na različitu morfologiju manganovih oksida u praškastom obliku, što je također moglo utjecati na formiranje katalitičkog sloja na površini monolitnog nosača. Nadalje, uvidom u moguća oksidacijska stanja tih metala (tablica 5.24) vidljivo je da su Mn (+2, +3, +4, +6 i +7) i Fe (+2, +3 i +6) slični po tome što mogu tvoriti okside s više različitih oksidacijskih stanja, što vrlo vjerojatno rezultira mnogo kompleksnijim sastavom površinskog sloja oksida na takvom monolitnom katalizatoru te većom masom nanesenog katalitičkog sloja. Za razliku od Mn i Fe, ioni Ni (+2 i +3) i Cu (+1 i +2) dolaze u manje oksidacijskih stanja te tvore okside koji sadrže manje iona kisika te tako tvore katalitički sloj manje mase na monolitnom nosaču.

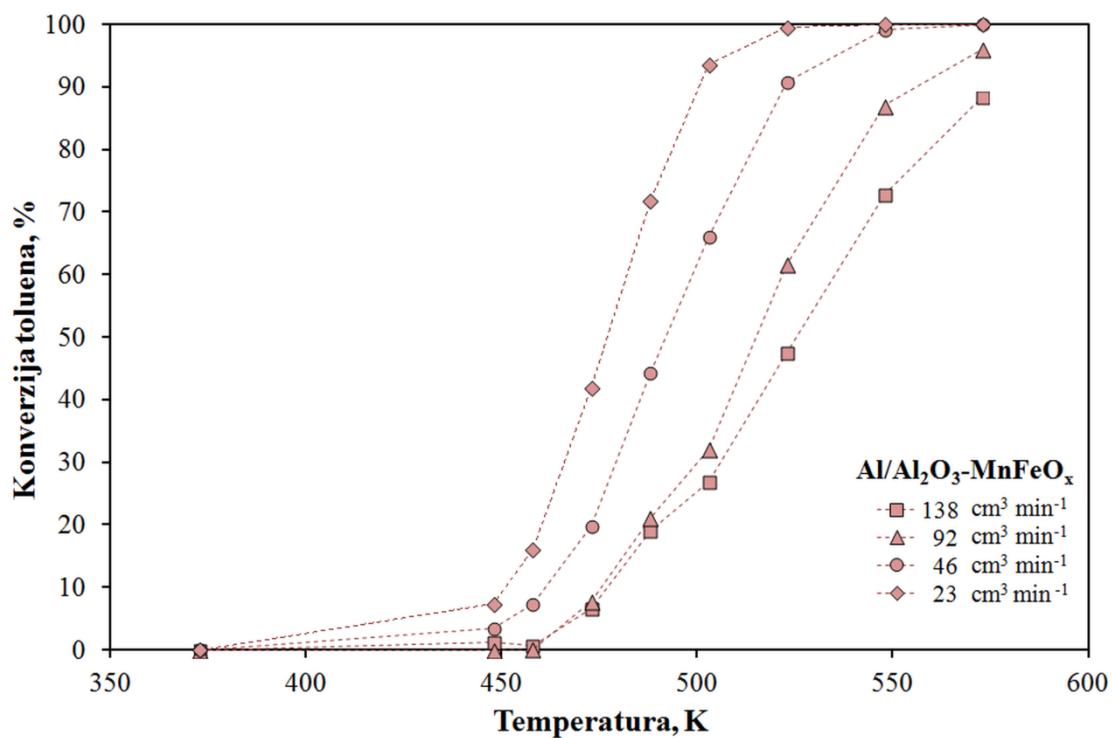
REZULTATI I RASPRAVA

Na slikama 5.74 - 5.77 prikazane su konverzije toluena dobivene mjerenjima na navedenim metalnim monolitnim katalizatorima. Tablični podaci nalaze se u prilogu u tablicama 8.26 - 8.29.

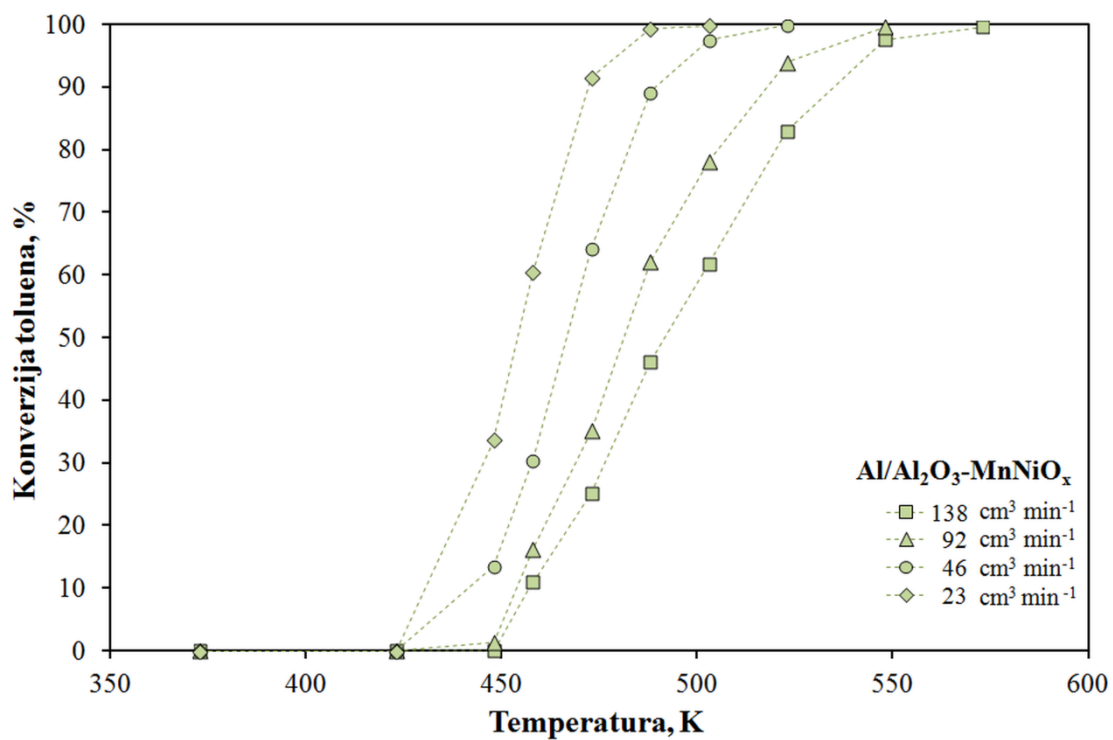
Kao i kod praškastih katalizatora krivulje ovisnosti konverzije o temperaturi poprimile su karakterističan S-oblik pri svim protocima reakcijske smjese te pokazuju da konverzija toluena naglo raste s porastom temperature do postizanja točke infleksije, a nakon toga dolazi do sporijeg porasta konverzije toluena s porastom temperature kod svih testiranih katalizatora.



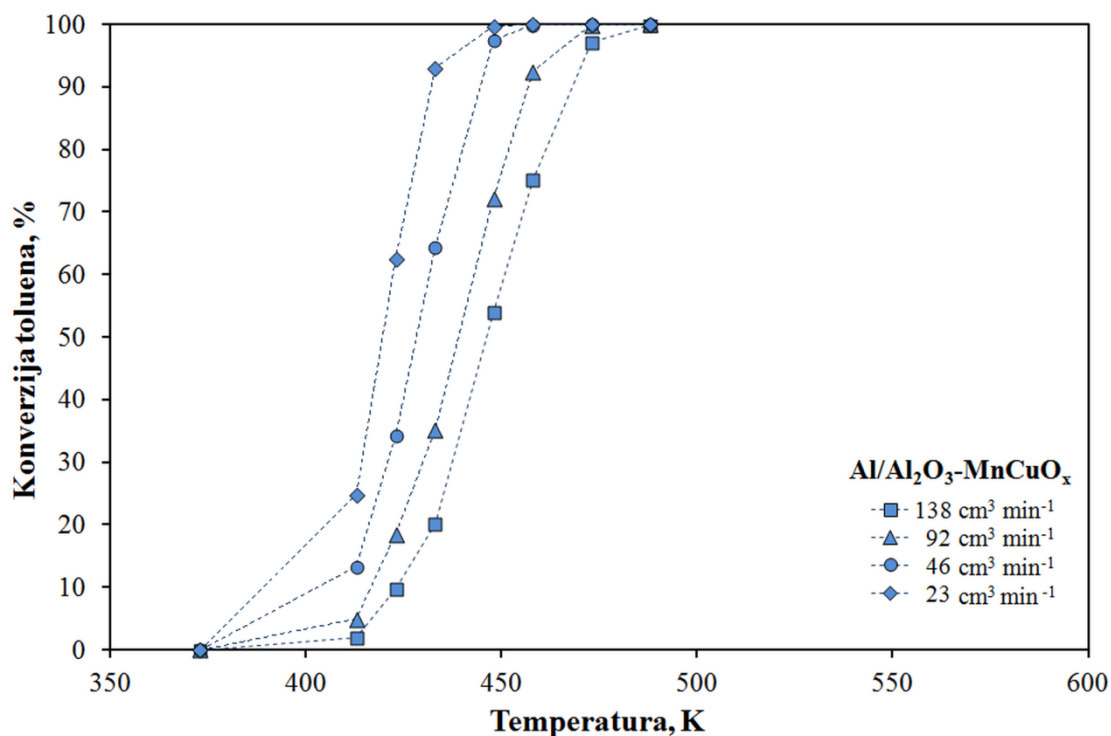
Slika 5.74 Utjecaj temperature na konverziju toluena u monolitnom reaktoru s $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x$ katalizatorom (tablica 8.27, Prilozi)



Slika 5.75 Utjecaj temperature na konverziju toluena u monolitnom reaktoru s Al/Al₂O₃-MnFeO_x katalizatorom (tablica 8.28, Prilozi)



Slika 5.76 Utjecaj temperature na konverziju toluena u monolitnom reaktoru s Al/Al₂O₃-MnNiO_x katalizatorom (tablica 8.29, Prilozi)



Slika 5.77 Utjecaj temperature na konverziju toluena u monolitnom reaktoru s $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnCuO}_x$ katalizatorom (tablica 8.26, Prilozi)

Slike 8.15 - 8.18 koje se nalaze u prilogima prikazuju promjenu konverzije toluena s promjenom ukupnog protoka reakcijske smjese pri konstantnim temperaturama reakcije te identičnim radnim uvjetima kao na slikama 5.74 - 5.77. Kako je i očekivano s porastom volumnog protoka pri konstantnoj temperaturi dolazi do smanjenja konverzije toluena, pri čemu je trend smanjenja konverzije najviše izražen u području temperatura koje se nalaze blizu točaka infleksije na S-krivuljama prikazanim na slikama 5.74 - 5.77.

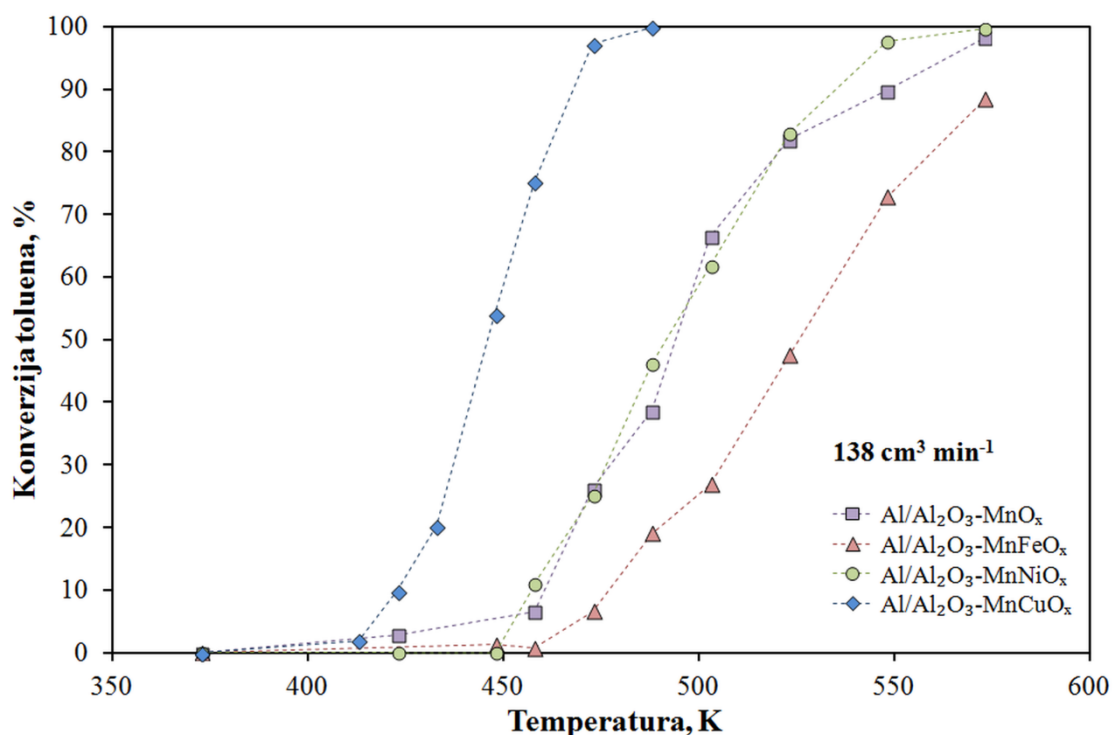
5.3.1.3. Usporedba s obzirom na kemijski sastav katalitički aktivne tvari

Da bi se utvrdio utjecaj kemijskog sastava katalitički aktivne tvari na katalitičku aktivnost metalnih monolitnih katalizatora na slikama 5.78 i 8.19 - 8.21 (Prilozi) uspoređena su četiri metalna monolitna katalizatora koji su se razlikovali prema sastavu katalitički aktivne tvari. Za tu svrhu pripremljeni su i ispitani slijedeći metalni monolitni katalizatori navedeni u tablici 5.36:

- $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x$ (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0011 g, 210 ppm),
- $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnFeO}_x$ (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0037 g, 210 ppm),

- Al/Al₂O₃-MnNiO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0025 g, 210 ppm) i
- Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0024 g, 210 ppm).

Na slici 5.78 uspoređene su konverzije toluena dobivene primjenom različitih monolitnih katalizatora uz konstantnu ulaznu koncentraciju toluena (210 ppm) pri ukupnom volumnom protoku reakcijske smjese od 138 cm³ min⁻¹.



Slika 5.78 Utjecaj sastava na katalitičku aktivnost metalnih monolitnih katalizatora prilikom oksidacije toluena pri konstantnom protoku ulazne smjese (138 cm³ min⁻¹) (tablice 8.26 - 8.29, Prilozi)

Kao što se može vidjeti, 100 % konverzija toluena primjenom Al/Al₂O₃-MnCuO_x (mase katalitički aktivne tvari 0,0024 g) postiže se već pri temperaturi od 488 K, dok su ostalim monolitnim katalizatorima potrebne više temperature za postizanje maksimalne konverzije toluena i to ca. 573 K za Al/Al₂O₃-MnNiO_x (mase katalitički aktivne tvari 0,0025 g) i Al/Al₂O₃-MnO_x katalizator (mase katalitički aktivne tvari 0,0011 g) te temperatura viša od 573 K za Al/Al₂O₃-MnFeO_x (mase katalitički aktivne tvari 0,0037 g). Usporedbe radi, pri najnižem ukupnom volumnom protoku od 23 cm³ min⁻¹, potpuna konverzija uz Al/Al₂O₃-MnCuO_x (mase katalitički aktivne tvari 0,0024 g) postiže se pri 448 K, dakle pri temperaturi

REZULTATI I RASPRAVA

nižoj za 40 K u odnosu na temperaturu potrebnu pri najvećem mjerenom protoku. Slično je dobiveno i kod ostalih ispitivanih katalizatora, s tim da su bile potrebne više temperature u odnosu na Al/Al₂O₃-MnCuO_x za postizanje potpune konverzije, a i temperaturne razlike su veće, pa tako Al/Al₂O₃-MnNiO_x (mase katalitički aktivne tvari 0,0025 g) potpunu konverziju pri 138 cm³ min⁻¹ postiže na 573 K, a pri 23 cm³ min⁻¹ na 488 K, dakle s razlikom od 85 K. Na temelju dobivenih rezultata slijedi da metalni monolitni katalizator s miješanim oksidima mangana i bakra kao katalitički aktivnom tvari, Al/Al₂O₃-MnCuO_x pokazuje veću aktivnost od ostalih ispitivanih metalnih monolitnih katalizatora.

Usporedba monolitnih katalizatora, čije su aktivnosti predočene odgovarajućim S-krivuljama provedena je i s obzirom na iznose temperatura pri kojima se ostvaruje 10%-tna, 50%-tna, 90 %-tna konverzija. U tablici 5.37 prikazane su karakteristične vrijednosti T₁₀, T₅₀ i T₉₀.

Tablica 5.37 Usporedba aktivnosti metalnih monolitnih katalizatora Al/Al₂O₃-MnMO_x (M: -, Fe, Ni ili Cu) s obzirom na veličine T₁₀, T₅₀ i T₉₀ pri različitim protocima reakcijske smjese

v ₀ (ukupni), cm ³ min ⁻¹		138	92	46	23
		T, K			
Al/Al ₂ O ₃ - MnO _x	T ₁₀	460	455	435	429
	T ₅₀	495	484	467	455
	T ₉₀	548	520	499	475
Al/Al ₂ O ₃ - MnFeO _x	T ₁₀	476	475	461	450
	T ₅₀	525	515	492	477
	T ₉₀	575	557	522	500
Al/Al ₂ O ₃ - MnNiO _x	T ₁₀	457	454	441	430
	T ₅₀	491	481	467	455
	T ₉₀	535	518	489	472
Al/Al ₂ O ₃ - MnCuO _x	T ₁₀	424	416	403	390
	T ₅₀	446	440	428	420
	T ₉₀	468	457	445	432

Kao što se može vidjeti iz navedene tablice karakteristična temperatura T_{50} najniža je za $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnCuO}_x$ i iznosi 420 - 446 K ovisno o ukupnom protoku reakcijske smjese, a najviša za $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnFeO}_x$ te iznosi 477 - 525 K ovisno o ukupnom protoku reakcijske smjese. Slično je i za ostale navedene karakteristične vrijednosti temperatura. U skladu s očekivanjima, pri većim prostornim vremenima, odnosno manjim volumnim protocima, 90 %-tna konverzija postiže se pri nižim temperaturama, pa tako $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnCuO}_x$ pri najvećem prostornom vremenu ($23 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) 90 %-tnu konverziju postiže pri temperaturi 432 K te se ta temperatura povećava smanjenjem prostornog vremena i pri najmanjem prostornom vremenu ($138 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) iznosi 468 K.

U usporedbi s rezultatima dobivenim na praškastim katalizatorima, gdje je poredak katalitički najaktivnijih oksida prijelaznih metala bio sljedeći: $\text{MnFeO}_x > \text{MnNiO}_x \approx \text{MnCuO}_x > \text{MnO}_x$, ovdje se može se uočiti da, iako je u praškastom obliku MnFeO_x pokazivao najbolja katalitička svojstva, miješani oksid mangana i željeza u monolitnom obliku, $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnFeO}_x$ pokazuje najlošija katalitička svojstva, dok se $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnCuO}_x$ pokazao najaktivnijim katalizatorom pri katalitičkoj oksidaciji toluena. Razlog promjeni poretka aktivnosti praškastih i monolitnih oksida prijelaznih metala vjerojatno se nalazi u različitim načinima pripreme praškastih, odnosno monolitnih katalizatora. Naime, priprema praškastih katalizatora provodi se u lužnatim uvjetima, jer se pH otopine prekursora podešava pomoću otopine Na_2CO_3 do $\text{pH}=8,4$ pri čemu dolazi do suspendiranja čestica katalizatora. Prilikom pripreme monolitnih katalizatora metalni monolitni nosači uranjaju se u otopinu prekursora u koju je dodana otopina limunske kiseline i čiji pH iznosi oko 1,5. Iako su u oba slučaja, kod istih praškastih i monolitnih katalizatora (isti miješani oksidi, npr. praškasti MnFeO_x i monolitni $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnFeO}_x$), katalitički aktivne tvari oksidi navedenih metala, razlike u načinu pripreme (pH) vjerojatno utječu na kemijski sastav željenog oksida i njegove elektronske značajke, što rezultira odgovarajućom katalitičkom aktivnošću.

5.3.1.4. Utjecaj kemijskog sastava (omjer Mn:Cu)

Iz prethodno prikazanih rezultata može se zaključiti da se najaktivnijim metalnim monolitnim katalizatorom za katalitičku oksidaciju toluena pokazao monolit izrađen od pločica aluminijske anodne oksidirane u oksalnoj kiselini pri 313 K, s nanesenim oksidima mangana i bakra kao aktivnom tvari. U nastavku istraživanja ispitan je utjecaj promjene omjera Mn i Cu na katalitičku aktivnost monolitnih katalizatora. U ovoj seriji mjerenja

REZULTATI I RASPRAVA

uspoređeno je pet monolitnih katalizatora koji su pripremljeni na Al nosaču anodno oksidiranom u oksalnoj kiselini pri 313 K (tablica 5.36):

- Al/Al₂O₃-MnO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0011 g, 210 ppm, **Mn : Cu = 1 : 0**),
- Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0020 g, 210 ppm, **Mn : Cu = 5 : 1**),
- Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0024 g, 210 ppm, **Mn : Cu = 1 : 1**),
- Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0030 g, 210 ppm, **Mn : Cu = 1 : 5**),
- Al/Al₂O₃-CuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0009 g, 210 ppm, **Mn : Cu = 0 : 1**).

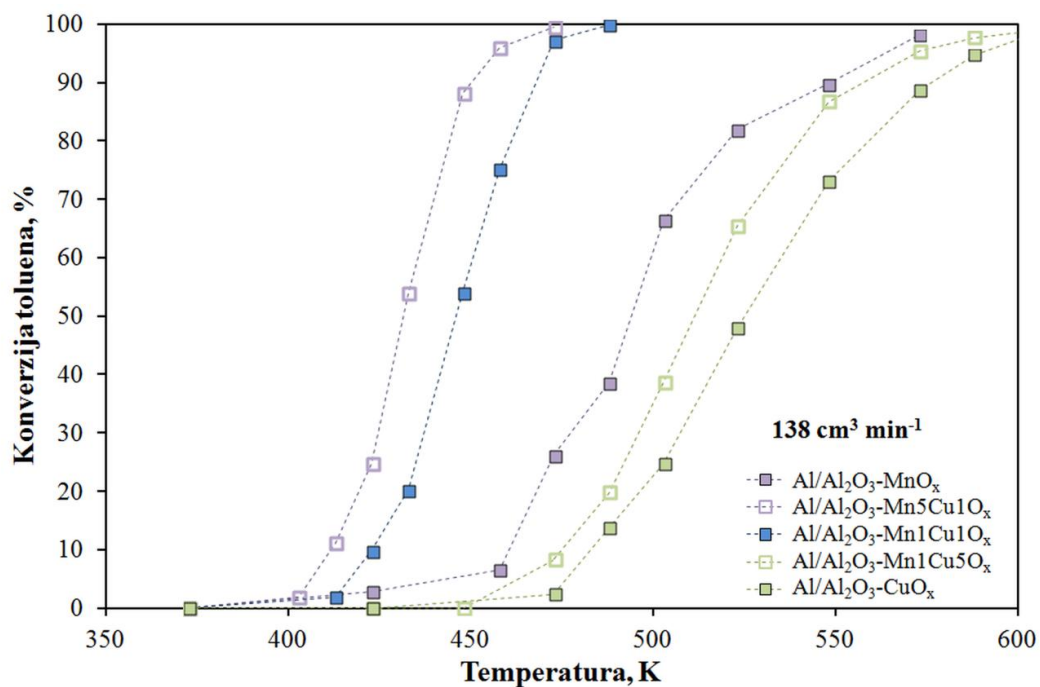
Radi lakšeg razlikovanja navedenih katalizatora u tablicama i slikama će, u ovom dijelu, monolitni katalizatori koji kao aktivnu tvar sadrže miješane okside mangana i bakra omjer udjela imati naveden i u nazivu kako slijedi:

- Al/Al₂O₃-MnCuO_x s omjerom Mn : Cu = 5 : 1 → Al/Al₂O₃-Mn5Cu1O_x,
- Al/Al₂O₃-MnCuO_x s omjerom Mn : Cu = 1 : 1 → Al/Al₂O₃-Mn1Cu1O_x,
- Al/Al₂O₃-MnCuO_x s omjerom Mn : Cu = 1 : 5 → Al/Al₂O₃-Mn1Cu5O_x.

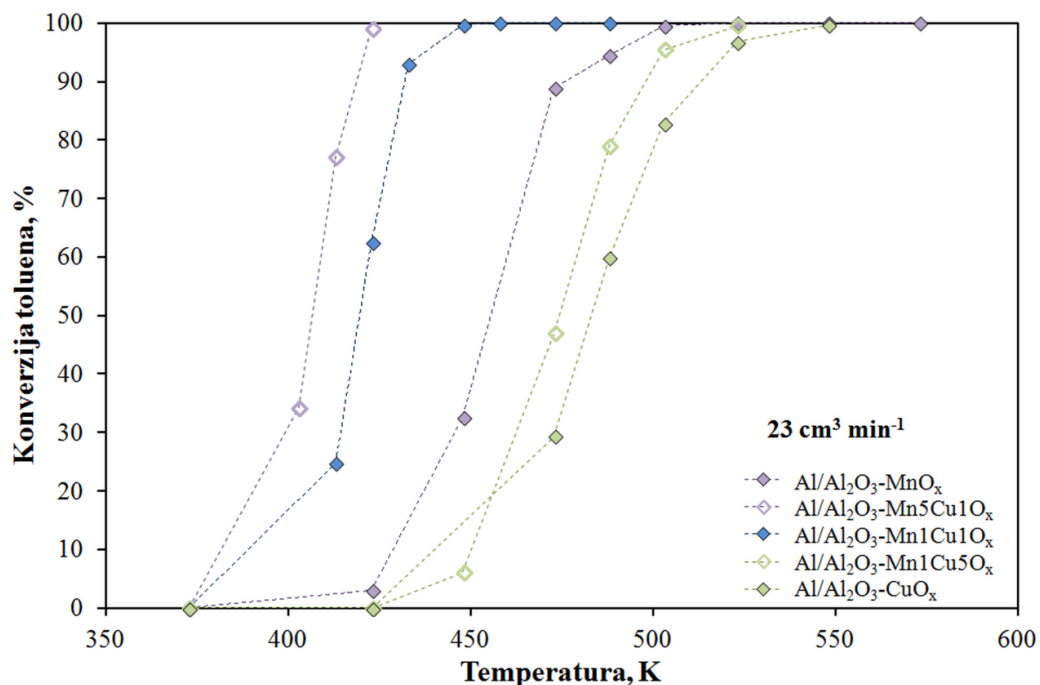
Kao što se uočava iz navedenog svi katalizatori pripremljeni su na sličan način (isti postupak anodne oksidacije aluminijskih pločica, iste duljine pločica (4 cm)), a pri ispitivanju katalitičke aktivnosti korištena je jednaka ulazna koncentracija toluena (210 ppm).

Utjecaj temperature i ukupnog volumnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena na monolitnim katalizatorima prikazan je na slikama 8.22 - 8.26 (Prilozi). U skladu s ranijim opažanjima i teorijskim očekivanjima konverzija toluena raste s porastom temperature i prostornog vremena, pri čemu karakteristične krivulje poprimaju S-oblik.

Na temelju rezultata prikazanih na slikama 8.22 - 8.26 (Prilozi) može se vidjeti da nagib S-krivulja oko T₅₀, tj. u točki infleksije, ne zavisi o volumnom protoku reakcijske smjese uz primjenu istih katalizatora, međutim nagib se djelomično mijenja zavisno o kemijskom sastavu katalitičkog sloja (slika 5.79 i 5.80) što može ukazivati na prisutnost utjecaja unutarfazne difuzije (što je malo vjerojatno zbog vrlo tankog katalitičkog sloja na metalnim monolitnim nosačima) ili na prijelaz iz kinetičkog područja u difuzijsko područje, kao što je već ranije objašnjeno.



Slika 5.79 Utjecaj Mn : Cu omjera na katalitičku aktivnost metalnih monolitnih katalizatora prilikom oksidacije toluena pri konstantnom protoku ulazne smjese ($138 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) (tablice 8.26, 8.27, 8.30 - 8.32, Prilozi)



Slika 5.80 Utjecaj Mn : Cu omjera na katalitičku aktivnost metalnih monolitnih katalizatora prilikom oksidacije toluena pri konstantnom protoku ulazne smjese ($23 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) (tablice 8.26, 8.27, 8.30 - 8.32, Prilozi)

REZULTATI I RASPRAVA

Iz prikazanih slika može se, također, zaključiti da se povećanjem udjela mangana poboljšavaju katalitička svojstva miješanog manganovog oksida te da uvođenje bakra rezultira sinergističkim djelovanjem. Prema tome, najboljim katalizatorom pokazao se monolit s dominantnim udjelom mangana, tj. s omjerom Mn : Cu = 5 : 1, Al/Al₂O₃-Mn₅Cu₁O_x. To je vidljivo i iz usporedbe karakterističnih vrijednosti T₁₀, T₅₀ i T₉₀ (tablica 5.38), gdje se može uočiti da monolitni katalizator Al/Al₂O₃-Mn₅Cu₁O_x pri najvećem protoku (138 cm³ min⁻¹) postiže 90 %-tnu konverziju toluena pri temperaturi od 450 K, koja je manja od temperatura pri kojima ostali katalizatori da postižu istu konverziju i to za 98 K uz Al/Al₂O₃-MnO_x katalizator, za 18 K uz Al/Al₂O₃-Mn₁Cu₁O_x katalizator, za 109 K uz Al/Al₂O₃-Mn₁Cu₅O_x katalizator te za 127 K uz Al/Al₂O₃-CuO_x katalizator. Slični rezultati dobiveni su i pri ostalim prostornim vremenima.

Na slikama 5.79 i 5.80 uspoređeni su navedeni katalizatori pri protocima reakcijske smjese od 138 i 23 cm³ min⁻¹. Može se vidjeti da je monolit Al/Al₂O₃-Mn₅Cu₁O_x s omjerom Mn : Cu = 5 : 1 pokazao najbolja katalitička svojstva prilikom oksidacije toluena, dok je monolitni katalizator koji sadrži samo oksid bakra, Al/Al₂O₃-CuO_x (Mn : Cu = 0 : 1) pokazao najlošije rezultate neovisno o prostornom vremenu. Slični rezultati uočeni su i pri ostalim ispitivanim protocima reakcijske smjese (rezultati nisu prikazani na slikama).

Tablica 5.38 Usporedba aktivnosti metalnih monolitnih katalizatora s promjenjivim omjerom oksida metala Mn:Cu s obzirom na T_{10} , T_{50} i T_{90} pri različitim protocima reakcijske smjese

v_0 (ukupni), $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$		138	92	46	23
		T, K			
Al/Al ₂ O ₃ - MnO _x	T ₁₀	460	455	435	429
	T ₅₀	495	484	467	455
	T ₉₀	548	520	499	475
Al/Al ₂ O ₃ - Mn5Cu1O _x	T ₁₀	412	405	391	382
	T ₅₀	432	424	413	404
	T ₉₀	450	443	428	418
Al/Al ₂ O ₃ - Mn1Cu1O _x	T ₁₀	424	416	403	390
	T ₅₀	446	440	428	420
	T ₉₀	468	457	445	432
Al/Al ₂ O ₃ - Mn1Cu5O _x	T ₁₀	475	466	457	450
	T ₅₀	501	495	487	475
	T ₉₀	559	540	517	498
Al/Al ₂ O ₃ - CuO _x	T ₁₀	484	477	455	440
	T ₅₀	525	514	497	484
	T ₉₀	577	559	531	513

5.3.1.5. Utjecaj promjene prostornog vremena na konverziju toluena

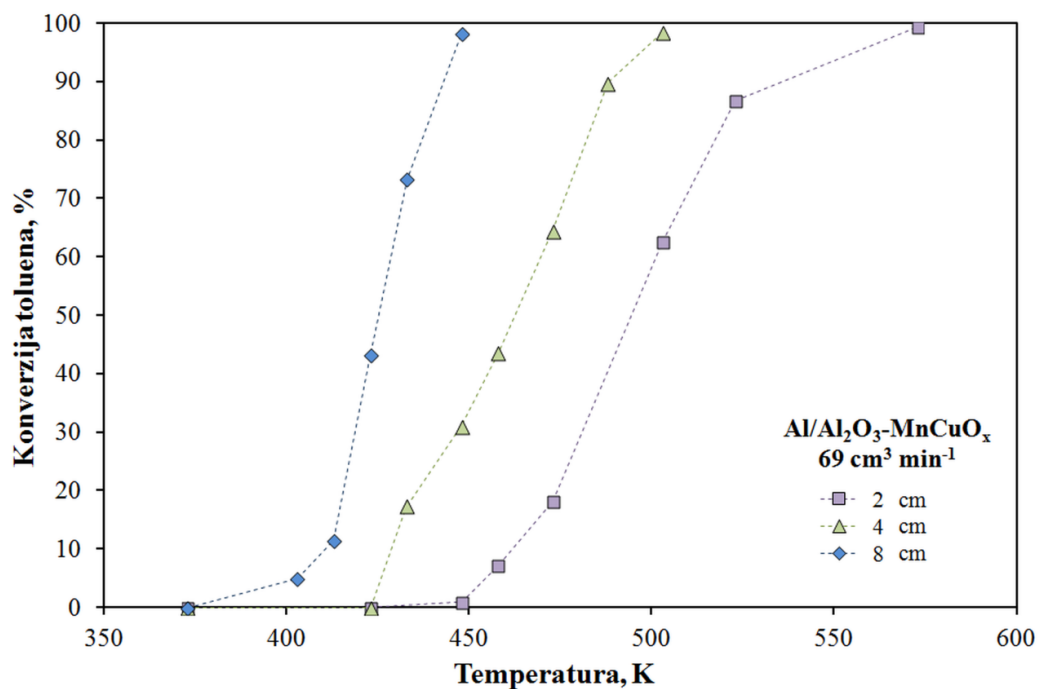
Utjecaj prostornog vremena na konverziju toluena u monolitnim reaktorima može se ispitati na dva načina: a) promjenom protoka reakcijske smjese uz konstantnu duljinu monolita (kao što je bio slučaj u dosada prikazanim ispitivanjima) ili b) promjenom duljine monolita uz konstantni protok reakcijske smjese, što će biti prikazano u ovom dijelu rada. Za tu svrhu pripremljeni su i uspoređeni monolitni katalizatori različitih duljina (2 cm, 4 cm, 6 cm i 8 cm) s katalitičkim slojem manganovih i bakrenih oksida (tablica 5.36):

REZULTATI I RASPRAVA

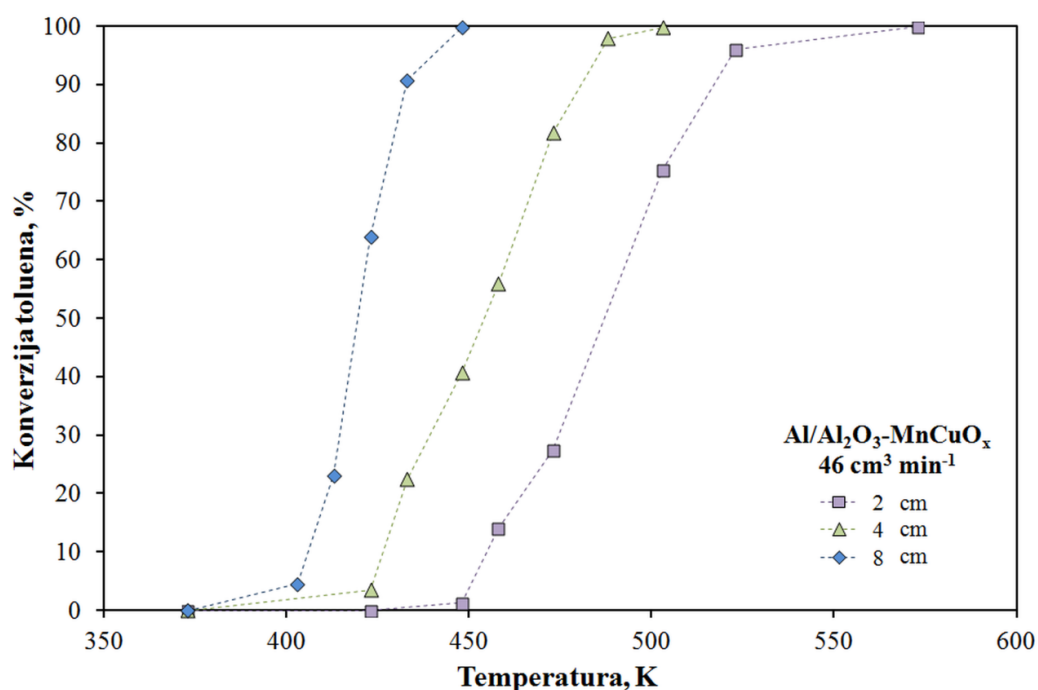
- Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 293 K, **duljine 2 cm**, masa katalitički aktivne tvari 0,0024 g, 210 ppm, Mn : Cu = 1 : 1),
- Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 293 K, **duljine 4 cm**, masa katalitički aktivne tvari 0,0038 g, 210 ppm, Mn : Cu = 1 : 1),
- Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 293 K, **duljine 6 cm**, masa katalitički aktivne tvari 0,0042 g, 210 ppm, Mn : Cu = 1 : 1),
- Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 293 K, **duljine 8 cm**, masa katalitički aktivne tvari 0,0042 g, 210 ppm, Mn : Cu = 1 : 1).

U ovoj seriji mjerenja kao primarni nosač korištene su aluminijske pločice obostrano anodno oksidirane u oksalnoj kiselini pri 293 K, a utjecaj promjene radnih uvjeta (temperature i protoka) na konverziju toluena na navedenim katalizatorima prikazan je u prilogu na slikama 8.27 - 8.30. Kao i ranije ispitivani katalizatori, tako i ovi pokazuju da konverzija toluena raste s porastom temperature i prostornog vremena, pri čemu karakteristične krivulje poprimaju S-oblik što je u skladu s ranijim opažanjima i teorijskim očekivanjima. Također, s porastom duljine monolitnog katalizatora raste i konverzija toluena, što se može pripisati porastu koncentracije katalitički aktivnih centara neophodnih za adsorpciju reaktanata i provođenje reakcije. Smanjenjem duljine monolitnog katalizatora, raste temperatura potrebna za potpunu konverziju toluena, pa tako monolit duljine 2 cm postiže potpunu konverziju u rasponu temperatura od 523 - 573 K, dok monolit od 8 cm potpunu konverziju postiže pri temperaturama od 450 - 503 K ovisno o ukupnom protoku reakcijske smjese.

Na slikama 5.81 i 5.82 prikazan je utjecaj promjene prostornog vremena na konverziju toluena uz promjenu duljine katalizatora/reaktora pri konstantnom ukupnom protoku (69 i 46 cm³ min⁻¹) za različite duljine monolitnog reaktora (od 2, 4 i 8 cm).



Slika 5.81 Utjecaj duljine monolitnog Al/Al₂O₃-MnCuO_x katalizatora na konverziju toluena u monolitnom reaktoru pri protoku reakcijske smjese 69 cm³ min⁻¹ (tablice 8.25, 8.33 i 8.35, Prilozi)



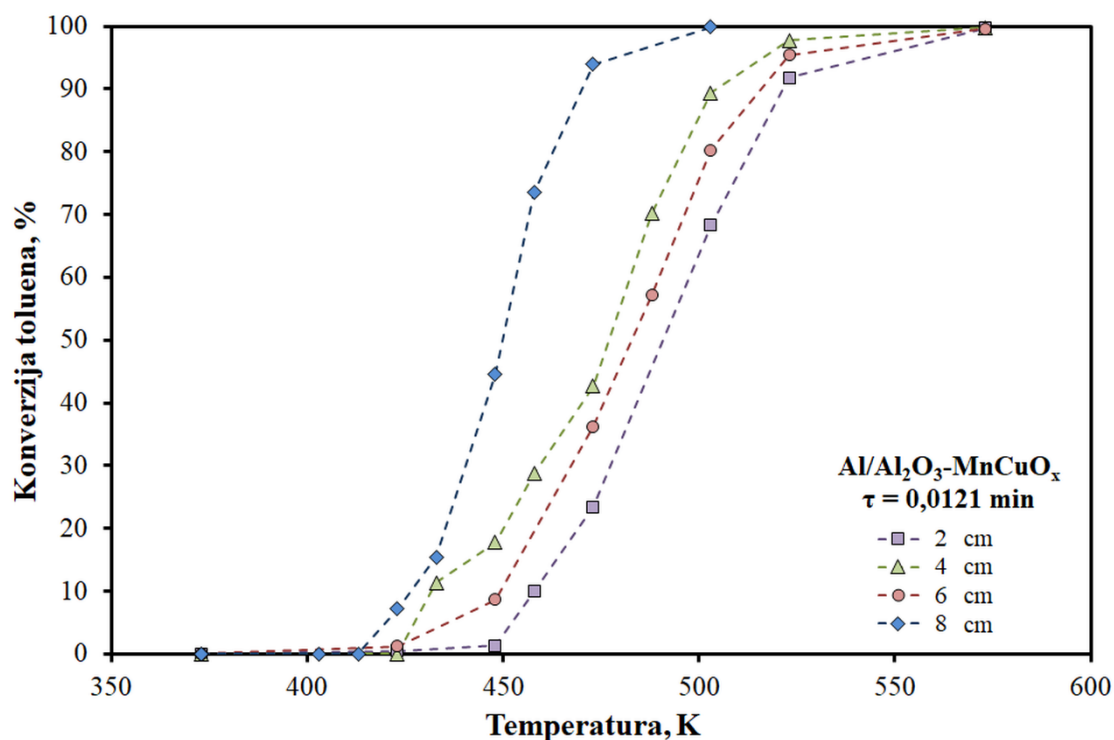
Slika 5.82 Utjecaj duljine monolitnog Al/Al₂O₃-MnCuO_x katalizatora na konverziju toluena u monolitnom reaktoru pri protoku reakcijske smjese 46 cm³ min⁻¹ (tablice 8.25, 8.33 i 8.35, Prilozi)

REZULTATI I RASPRAVA

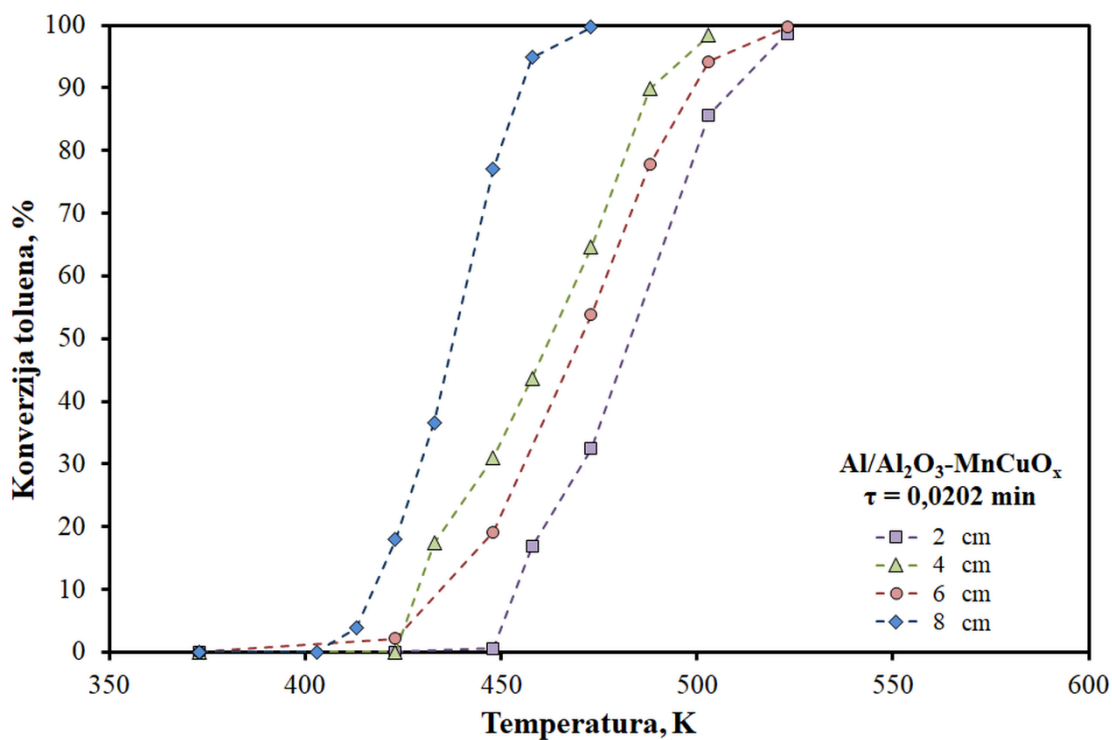
Iz prikazanih slika (slika 5.81 i 5.82) može se uočiti da se povećanjem duljine monolita pri oba prikazana protoka snižava temperatura potrebna za postizanje potpune konverzije toluena i to pri protoku $69 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ s 573 K (2 cm) na ca. 448 K (8 cm). Isto prostorno vrijeme u monolitnim reaktorima različite duljine postiže se promjenom protoka reakcijske smjese kako je navedeno u tablici 5.39.

Tablica 5.39 Ukupni protoci reakcijske smjese potrebni za postizanje prostornih vremena, τ , u monolitnim reaktorima

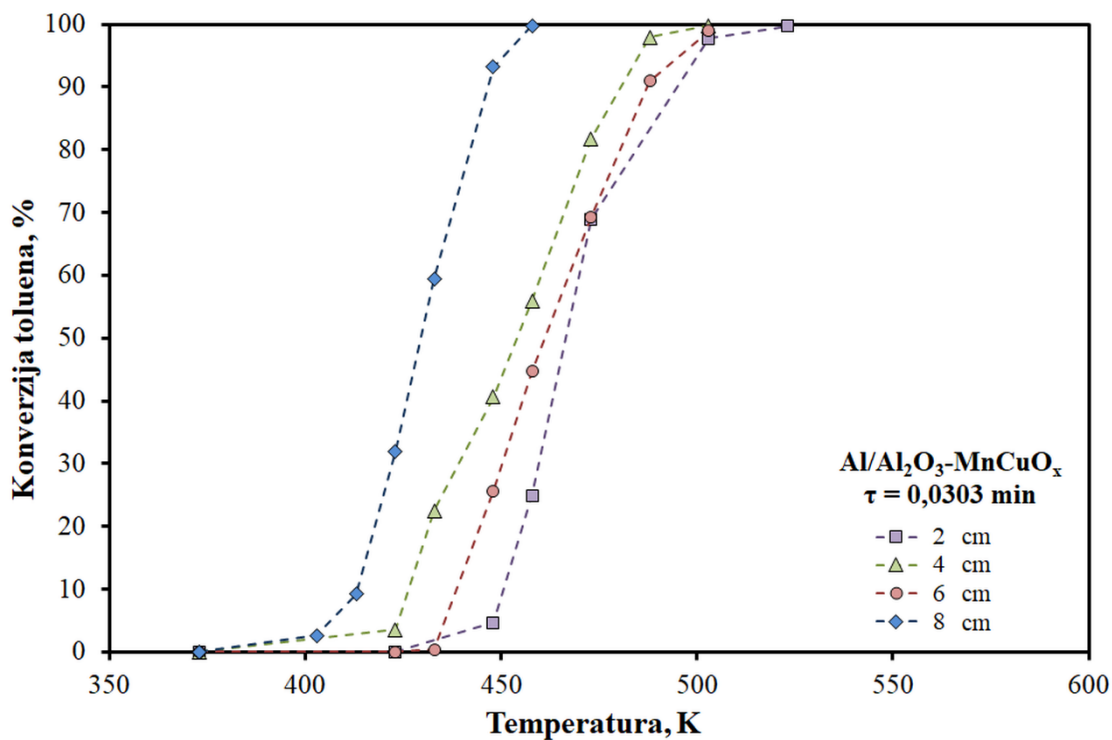
Duljina monolita, cm	8	6	4	2
τ , min	$v_{(\text{ukupni})}, \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$			
0,0121	230	172,5	115	57,2
0,0202	138	103,5	69	34,5
0,0303	92	69	46	23



Slika 5.83 Utjecaj duljine monolitnog Al/Al₂O₃-MnCuO_x katalizatora na konverziju toluena u monolitnom reaktoru pri istom prostornom vremenu (0,0121 min)



Slika 5.84 Utjecaj duljine monolitnog Al/Al₂O₃-MnCuO_x katalizatora na konverziju toluena u monolitnom reaktoru pri istom prostornom vremenu (0,0202 min)



Slika 5.85 Utjecaj duljine monolitnog Al/Al₂O₃-MnCuO_x katalizatora na konverziju toluena u monolitnom reaktoru pri istom prostornom vremenu (0,0303 min)

Iz rezultata prikazanih na slikama 5.83 - 5.85 moguće je uočiti da uz isto vrijeme zadržavanja reakcijske smjese dulji monoliti omogućavaju postizanje željenih konverzija pri znatno nižim temperaturama što se može objasniti većim brojem dostupnih aktivnih centara.

Na temelju prethodno prikazanih rezultata može se zaključiti da se izborom optimalne duljine monolita odnosno odgovarajućeg prostornog vremena može postići očekivana konverzija toluena pri nižim temperaturama, što, naravno zavisi i o ulaznoj koncentraciji reaktanta (toluena) u reakcijskoj smjesi.

5.3.1.6. Procjena utjecaja međufazne difuzije

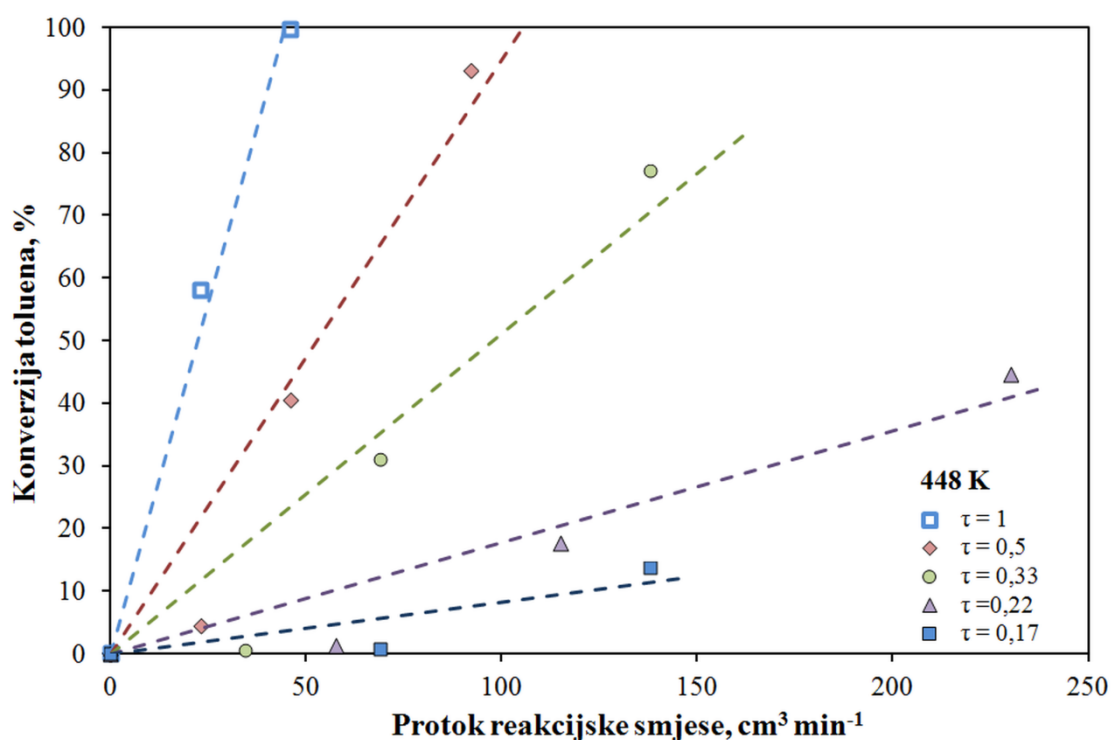
Prijenos tvari iz mase fluida do površine katalitičkog sloja nanesenog na monolitne stijenke procesom molekularne difuzije određuje tijek reakcije u određenim uvjetima rada te pri određenim izvedbama monolitnog reaktora. Brzina međufaznog prijenosa tvari mijenja se s promjenom duljine/debljine difuzijskog puta, odnosno s promjenom hidrodinamike u graničnom sloju. Utjecaj međufazne difuzije u heterogenim katalitičkim sustavima eksperimentalno se ispituje promjenom relativne brzine strujanja fluida preko površine katalizatora (katalitičkog sloja), odnosno s porastom protoka reakcijske smjese. Općenito, brzina reakcije može se predočiti izrazom 5.19:

$$r_{Au} = c_{A0} \frac{dX_A}{d\left(\frac{V}{v_0}\right)} \quad (5.19)$$

Ukoliko je omjer $\frac{dX_A}{d\left(\frac{V}{v_0}\right)}$ stalan i brzina reakcije će biti stalna. U slučaju da međufazna difuzija ne utječe na ukupnu brzinu procesa, dobivat će se iste konverzije. Ispod kritičnog protoka reakcijske smjese, konverzija će početi opadati što ukazuje da međufazna difuzija počinje utjecati na ukupnu brzinu [87]. Usporenje ukupne brzine heterogenog katalitičkog procesa zbog otpora prijenosu tvari međufaznom difuzijom u praksi se kvalitativno opisuje značajkom djelotvornosti s obzirom na međufaznu difuziju (η_m), koja predstavlja omjer brzine reakcije na površini katalitičkog sloja i brzine reakcije u masi fluida (tj. u plinskoj fazi).

Mjerenja su provedena na monolitnim katalizatorima različite duljine (2 cm, 4 cm, 6 cm i 8 cm) pripremljenima na primarnim nosačima od aluminijske pločice obostrano anodno oksidirane u oksalnoj kiselini pri 293 K s nanesenim katalitičkim slojem manganovih i bakrenih oksida, Al/Al₂O₃-MnCuO_x (tablica 5.36).

Kao što se može vidjeti na slici 5.86 te slikama 8.31 i 8.32 u prilogima, konverzija raste proporcionalno s porastom protoka reakcijske smjese pri svim prikazanim temperaturama uz konstantno prostorno vrijeme, τ , što ukazuje da je ukupna brzina određena brzinom međufazne difuzije u uvjetima rada korištenim u ispitivanom sustavu, odnosno da koncentracija toluena na površini katalitičkog sloja nije identična koncentraciji u plinskoj fazi.



Slika 5.86 Procjena utjecaja međufazne difuzije na ukupnu brzinu reakcije pri 448 K uz konstantna prostorna vremena, τ (0,17 - 1) te uz katalizatore Al/Al₂O₃-MnCuO_x (duljine 2, 4 i 8 cm) (tablice 8.25, 8.33 i 8.35, Prilozi)

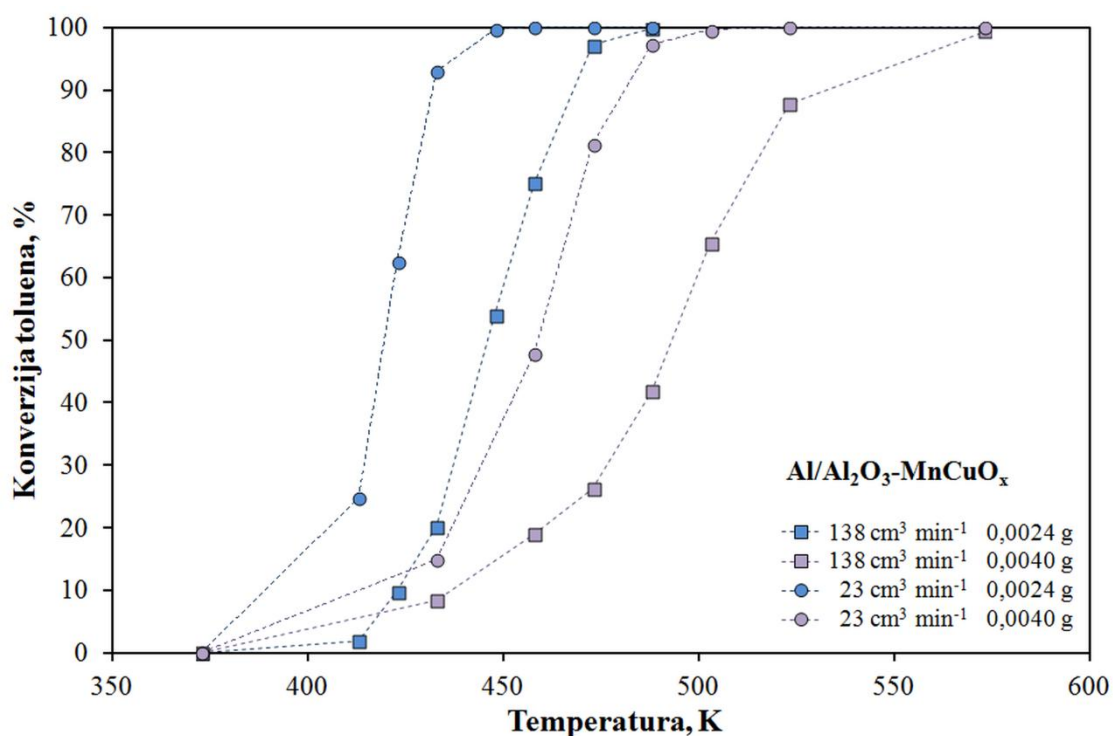
5.3.1.7. Procjena utjecaja unutarfazne difuzije

Priprema Al/Al₂O₃-MnCuO_x monolitnog katalizatora opisana je ranije. Da bi se dobio deblji sloj katalitički aktivne tvari na monolitnom nosaču bilo je potrebno postupak nanošenja katalitičkog sloja ponoviti nekoliko puta. Pritom su primijenjena dva postupka nanošenja. Prvi postupak uključivao je uzastopno nanošenje katalitičkog sloja i sušenje pri 393 K (1 h), a sam postupak je ponovljen pet puta. Drugi postupak pripreme uključivao je uranjanje monolitne strukture u prethodno pripremljenu otopinu prekursora u vremenu od 30 minuta, zatim sušenje pri 393 K (1 h) i kalciniranje pri 773 K (2 h). Navedeni postupak uranjanja, sušenja i kalciniranja također je ponovljen pet puta. S obzirom da je drugim postupkom

pripremljen monolit koji je sadržavao veću ukupnu masu katalitičkog sloja (0,0040 g vs. 0,0030 g), a samim time i katalitički sloj veće debljine, tako pripremljen monolitni katalizator korišten je u nastavku istraživanja. Tako dobiveni katalizator, Al/Al₂O₃-MnCuO_x (0,0040 g), uspoređen je s monolitnim katalizatorom Al/Al₂O₃-MnCuO_x (0,0024 g) dobivenim jednim uranjanjem prethodno opisanim postupkom (tablica 5.36):

- Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, **masa katalitički aktivne tvari 0,0024 g**, 210 ppm, Mn : Cu = 1 : 1),
- Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, **masa katalitički aktivne tvari 0,0040 g**, 210 ppm, Mn : Cu = 1 : 1).

Na slici 8.33 u prilogu prikazan je utjecaj temperature i protoka na konverziju toluena na primijenjenom monolitnom katalizatoru, Al/Al₂O₃-MnCuO_x (0,0040 g). Kao i ranije ispitivani katalizatori, tako i ovaj pokazuje da konverzija toluena raste s porastom temperature i prostornog vremena, pri čemu karakteristične krivulje poprimaju S-oblik što je u skladu s ranijim opažanjima i teorijskim očekivanjima.



Slika 5.87 Procjena utjecaja unutarfazne difuzije na ukupnu brzinu reakcije na Al/Al₂O₃-MnCuO_x monolitima različite mase katalitički aktivne tvari (0,0024 i 0,0040 g) pri dva različita volumna protoka reakcijske smjese (tablice 8.26 i 8.36, Prilozi)

Na slici 5.87 prikazan je utjecaj debljine katalitičkog sloja (odnosno mase katalitičkog sloja) na konverziju toluena u rasponu temperatura od 373 do 573 K, pri dva ukupna volumna protoka reakcijske smjese (23 i 138 cm³ min⁻¹). Suprotno očekivanjima, s porastom debljine, odnosno mase katalitičkog sloja (0,0024 g vs. 0,0040 g) dolazi do pomaka karakterističnih S-krivulja prema višim temperaturama, pri kojima se postižu odgovarajuće konverzije toluena. To je moguće objasniti difuzijskim ograničenjima, tj. porastom otpora prijenosu reaktanta (toluena) do odgovarajućeg katalitičkog aktivnog centra unutar katalitičkog sloja. Utjecaj unutarfazne difuzije na brzinu heterogenog katalitičkog procesa u praksi se kvantitativno iskazuje pomoću značajke djelotvornosti s obzirom na unutarfaznu difuziju (η_u), koja predstavlja omjer opažene brzine reakcije (u uvjetima otpora prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom) i brzine reakcije na površni katalitičkog sloja.

U tablici 5.40 prikazane su karakteristične vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} koje predstavljaju temperature pri kojima su postignute konverzije toluena od 10, 50 i 90 % uz različite debljine katalitičkog sloja, odnosno mase katalitičkog sloja i različite protoke reakcijske smjese. Reakcijska temperatura T_{50} , pri kojoj je postignuta 50 %-tna konverzija toluena za Al/Al₂O₃-MnCuO_x (0,0040 g) iznosila je 459 - 494 K, dok je za Al/Al₂O₃-MnCuO_x (0,0024 g) iznosila 420 - 446 K, ovisno o protoku reakcijske smjese. 90 %-tna konverzija toluena postignuta je pri temperaturama 480 - 531 K za Al/Al₂O₃-MnCuO_x (0,0040 g) i 432 - 468 K za Al/Al₂O₃-MnCuO_x (0,0024 g). Vidljivo je, također, da se utjecaj unutarfazne difuzije može djelomično kompenzirati provedbom reakcije pri većim prostornim vremenima (tj. uz manje protoke reakcijske smjese ili veće duljine monolita).

Tablica 5.40 T_{10} , T_{50} i T_{90} kao funkcije mase katalitičkog sloja i volumnog protoka reakcijske smjese

v_0 (ukupni), cm ³ min ⁻¹		138	92	46	23
		T, K			
Al/Al ₂ O ₃ -	T_{10}	424	416	403	390
MnCuO _x	T_{50}	446	440	428	420
0,0024 g	T_{90}	468	457	445	432
Al/Al ₂ O ₃ -	T_{10}	436	440	421	411
MnCuO _x	T_{50}	494	483	470	459
0,0040 g	T_{90}	531	517	496	480

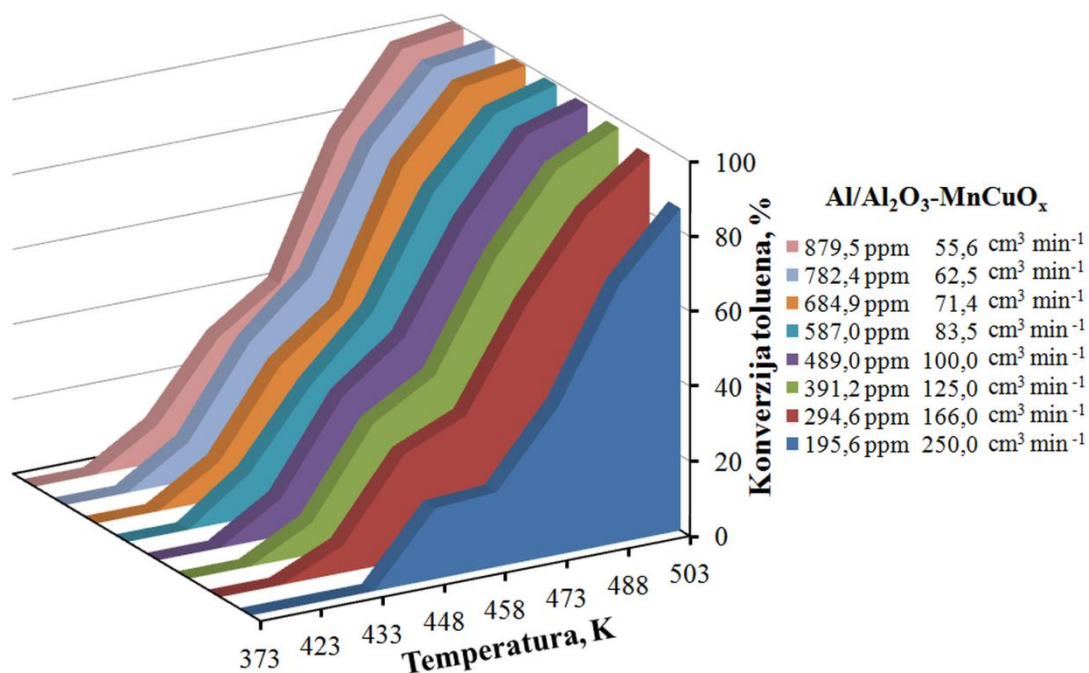
5.3.1.8. Utjecaj ulazne koncentracije toluena na konverziju toluena

U ovom dijelu istraživanja ispitan je utjecaj ulazne koncentracije reaktanta (toluena) na njegovu konverziju tijekom katalitičke oksidacije. Pritom je kao katalizator korišten metalni monolit Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0024 g, Mn : Cu = 1 : 1) koji je ranije prikazanim rezultatima (uz ulaznu koncentraciju toluena od 210 ppm i ulazne protoke reakcijske smjese 23 - 138 cm³ min⁻¹) pokazao najbolja katalitička svojstva. U nastavku su prikazani opsežni rezultati istraživanjima na navedenom metalnome monolitnom katalizatoru koji je podvrgnut različitim ulaznim koncentracijama toluena (195,6 - 879,5 ppm) pri različitim temperaturama (373 - 550 K) i ukupnim ulaznim protocima reakcijske smjese (55,6 - 250,0 cm³ min⁻¹) te je stoga ovaj dio istraživanja podijeljen u nekoliko cjelina.

Utjecaj ulazne koncentracije toluena i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena

Metalni monolitni Al/Al₂O₃-MnCuO_x katalizator u ovom je dijelu podvrgnut ispitivanjima koja su provedena pri značajno povišenim koncentracijama toluena i povećanim ulaznim protocima reakcijske smjese. Cilj je bio ispitati sposobnost navedenog katalizatora da u širem rasponu radnih uvjeta katalitički oksidira toluen do željenih konverzija te da se na temelju tog uvida u njegove katalitičke značajke osmisli nastavak istraživanja. Ispitivanja su provedena uz konstantan protok smjese N₂/toluena (50,00 cm³ min⁻¹), uz ulazne koncentracije toluena u rasponu od 195 do 880 ppm te u širokom rasponu ukupnih protoka reakcijske smjese (55,6 - 250,0 cm³ min⁻¹) i temperatura (373 - 523 K).

Rezultati navedenih ispitivanja prikazani su trodimenzionalno (3D) na slici 5.88. Vidljivo je da se iste konverzije toluena postižu pri nižem ukupnom protoku uz veću koncentraciju, kao i pri većim protocima uz smanjenu koncentraciju toluena. To se može posebno primijetiti pri većim ulaznim koncentracijama toluena i nižim protocima, tako da se npr. pri temperaturi 448 K postiže konverzija toluena od 31% do 33% za cijeli raspon koncentracija od 391,2 ppm do 879,5 ppm, pri čemu se smanjuje protok od 125 cm³ min⁻¹ do 55,6 cm³ min⁻¹.



Slika 5.88 Utjecaj promjene ulazne koncentracije toluena (195,5 - 879,5 ppm) i protoka reakcijske smjese (250,0 - 55,6 cm³ min⁻¹) na konverziju toluena pri različitim temperaturama na Al/Al₂O₃-MnCuO_x monolitnom katalizatoru (tablica 8.37, Prilozi)

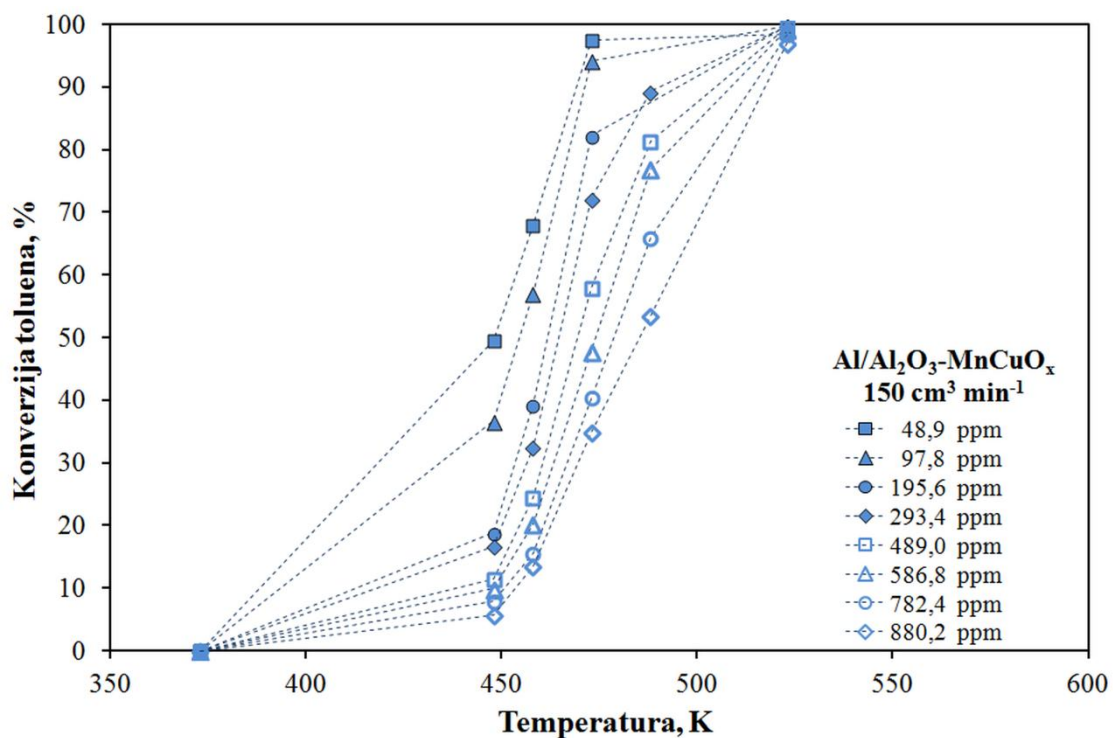
Uočeno je da ispitivani monolitni Al/Al₂O₃-MnCuO_x katalizator postiže zadovoljavajuće konverzije toluena u cijelom rasponu ulaznih koncentracija toluena od 195,5 do 879,5 ppm uz istovremeno povećanje prostornog vremena (tj. smanjenje protoka reakcijske smjese). Primjerice, kod ulaznih koncentracija toluena od 195,60 i 294,58 ppm maksimalna konverzija postignuta je pri temperaturi od približno 523 K, dok je pri većim ulaznim koncentracijama toluena maksimalna konverzija od ca. 99% postignuta već pri 503 K uz povećanje prostornog vremena. Velike konverzije postignute su čak i pri relativno niskim temperaturama (< 503 K).

Navedeni rezultati ukazuju da pri radu s ulaznim koncentracijama toluena u rasponu korištenom u ovom radu katalizator posjeduje dovoljan broj katalitički aktivnih centara neophodnih za adsorpciju reaktanta (kemisorpciju) i naknadnu površinsku reakciju.

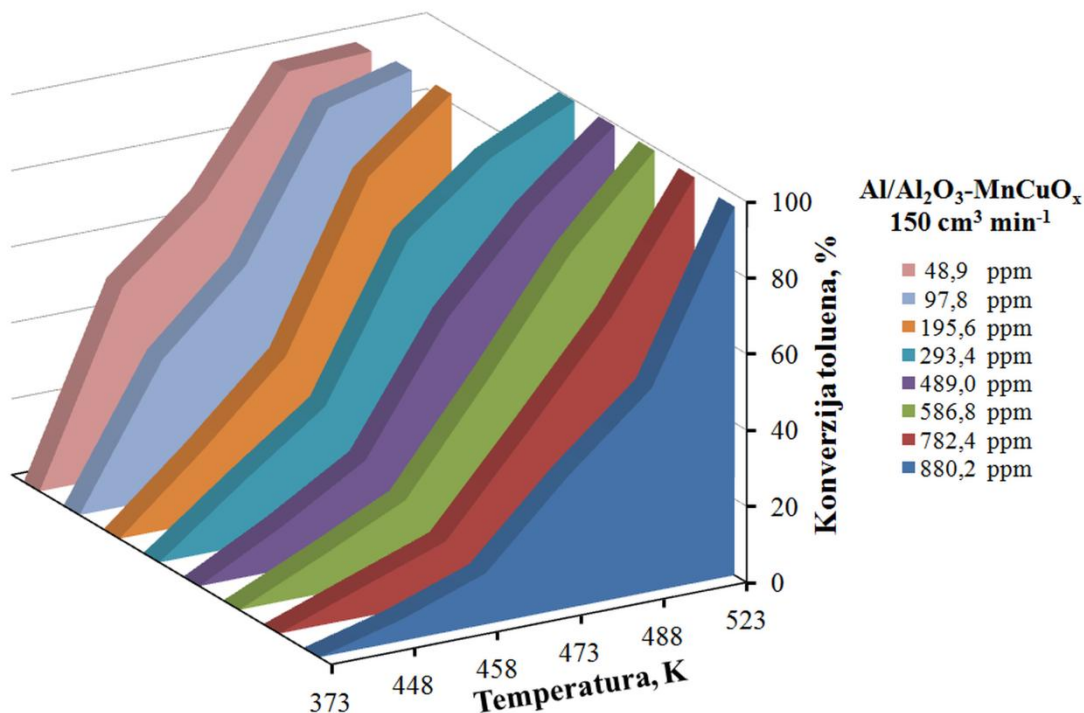
REZULTATI I RASPRAVA

Ispitivanje utjecaja ulazne koncentracije toluena na konverziju uz konstantan ukupni protok reakcijske smjese

U ovom dijelu istraživanja ispitan je utjecaj ulazne koncentracije toluena na ukupnu konverziju, pri čemu su mjerenja provedena pri relativno velikom ukupnom protoku reakcijske smjese ($150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) da bi se smanjio utjecaj međufazne difuzije na ukupnu brzinu procesa. Pritom je ulazna koncentracija toluena u reaktor (od 48,9 ppm do 880,2 ppm) mijenjana promjenom karakterističnog omjera volumnih protoka toluena i sintetskog zraka. Mjerenja su provedena pri širokom rasponu omjera volumnih protoka smjese N_2/toluen i oksidansa (0,05 - 9), pri čemu je oksidans bio prisutan u značajnom suvišku. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 5.89, te trodimenzionalno (3D) na slici 5.90.



Slika 5.89 Utjecaj temperature i ulazne koncentracije na konverziju toluena u metalnome monolitnom reaktoru $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnCuO}_x$ pri protoku od $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (tablica 8.38, Prilozi)

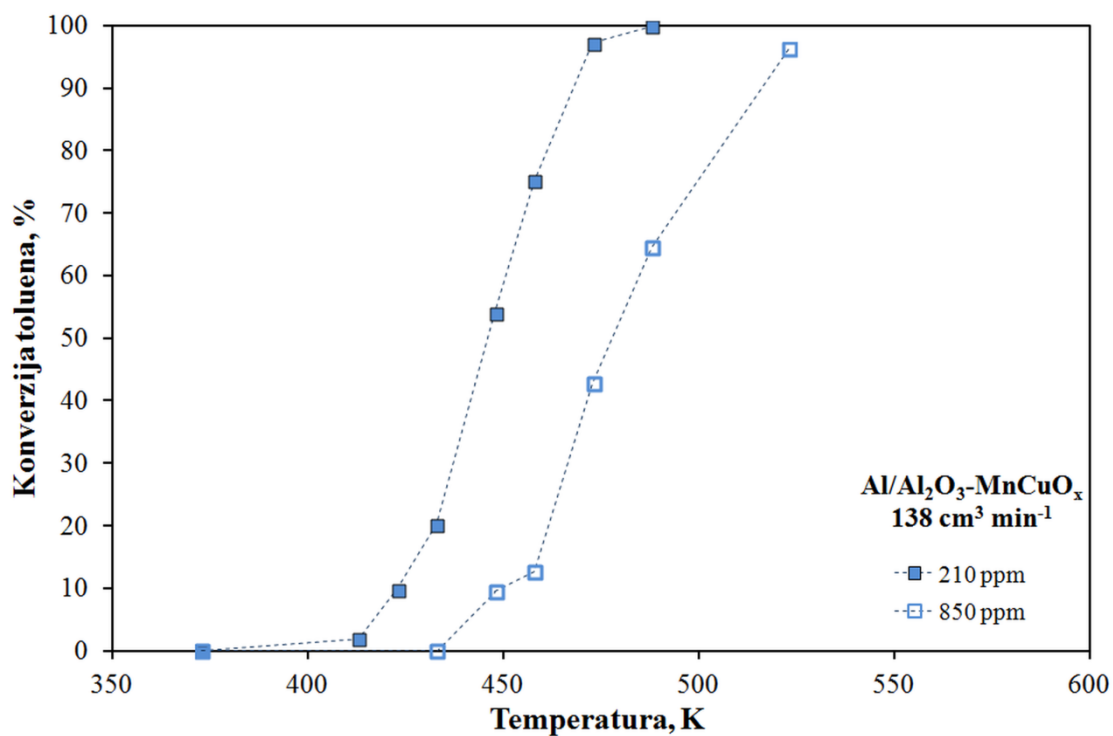


Slika 5.90 Utjecaj ulazne koncentracije (48,9 - 880,2 ppm) na konverziju toluena u metalnome monolitnom reaktoru Al/Al₂O₃-MnCuO_x pri protoku od 150 cm³ min⁻¹ (tablica 8.38, Prilozi)

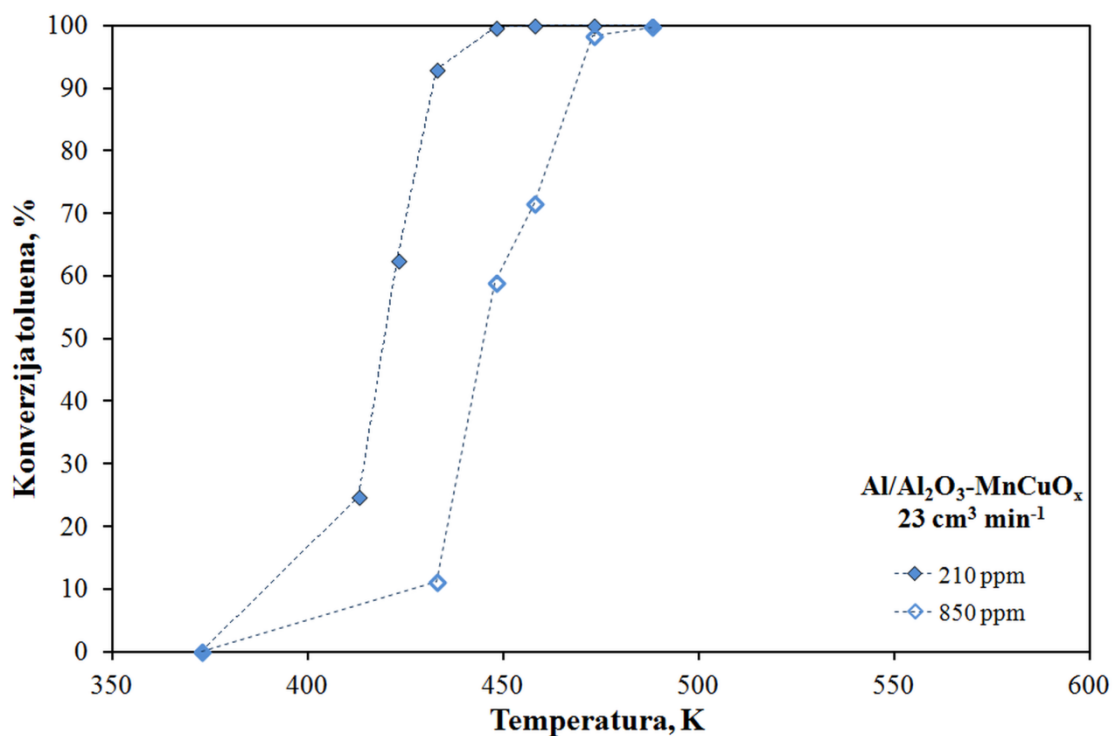
Ponovno se može vidjeti da presudan utjecaj na dobivene ukupne konverzije toluena ima temperatura, dok ostale reakcijske varijable neznatno utječu na dobivene rezultate.

Ispitivanje utjecaja ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena uz konstantnu ulaznu koncentraciju toluena

Navedeni Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0024 g, Mn : Cu = 1 : 1) monolitni katalizator, kao i ostali ispitivani katalizatori u ovom radu, ispitivan je uz ulaznu koncentraciju toluena od 210 ppm i ulazne protoke reakcijske smjese 23 - 138 cm³ min⁻¹ te uz karakterističan omjer volumnih protoka toluena i oksidansa (20:3). U ovom dijelu rada provedena su ispitivanja uz iste procesne parametre, ali uz znatno povećanu ulaznu koncentraciju toluena od 850 ppm. Rezultati tih ispitivanja (slika 8.34, Prilozi) uspoređeni su s prije provedenim mjerenjima na istom monolitnom katalizatoru pri istim uvjetima, ali uz ulaznu koncentraciju toluena od 210 ppm (slika 5.77). Usporedba dobivenih rezultata pri protocima 138 i 23 cm³ min⁻¹ prikazana je na slikama 5.91 i 5.92.



Slika 5.91 Utečaj ulazne koncentracije toluena na konverziju u monolitnom reaktoru s Al/Al₂O₃-MnCuO_x katalizatorom pri protoku 138 cm³ min⁻¹ (tablice 8.26 i 8.39, Prilozi)



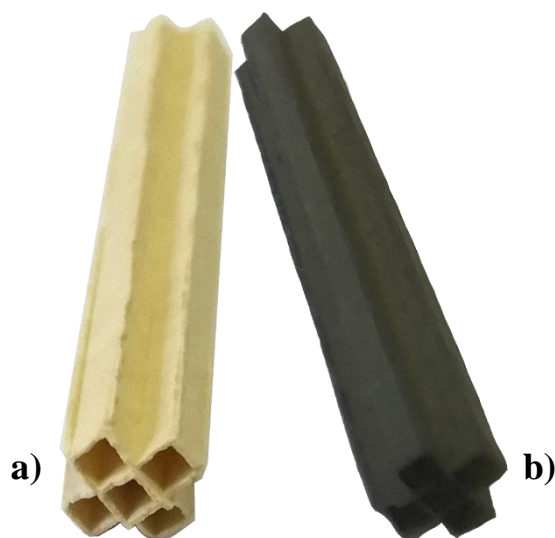
Slika 5.92 Utečaj ulazne koncentracije toluena na konverziju u monolitnom reaktoru s Al/Al₂O₃-MnCuO_x katalizatorom pri protoku 23 cm³ min⁻¹ (tablice 8.26 i 8.39, Prilozi)

Navedeni rezultati pokazuju da su za postizanje 100 %-tne konverzije toluena potrebne više temperature prilikom povećanja koncentracije toluena s 210 na 850 ppm pri oba prikazana protoka, a slično je pri ostalim ispitivanim protocima. Tako se 100 %-tna konverzija toluena pri protoku $138 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ i koncentraciji toluena 210 ppm postiže pri 488 K, dok je uz ulaznu koncentraciju od 850 ppm potrebna temperatura od ca. 530 K. Slično je i pri protoku od $23 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, gdje se 100 %-tna konverzija postiže pri 448 K (210ppm) odnosno pri 488 K (850 ppm).

5.3.2. Razvoj keramičkog monolitnog katalizatora/reaktora

5.3.2.1. Nanošenje katalitičkog sloja na inertni keramički nosač

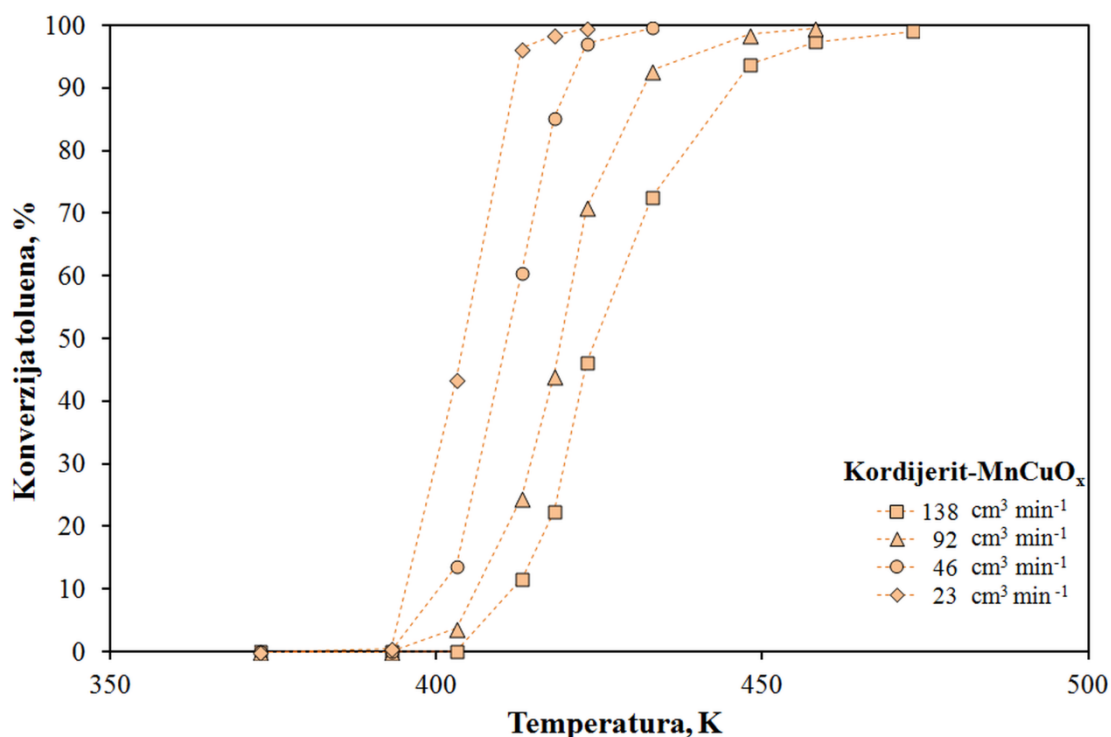
U okviru istraživanja provedenih u ovom radu pripremljen je i keramički monolitni katalizator. Cilj je bio usporediti učinkovitost metalnih i keramičkih monolitnih katalizatora pri katalitičkoj oksidaciji hlapivih organskih spojeva, tj. toluena kao modelne komponente. Za tu svrhu razvijena je i metoda impregnacije za nanošenje katalitički aktivnog sloja na keramički monolitni nosač, kako je opisano ranije (4.3.2.2). Prilikom pripreme monolitnih keramičkih katalizatora kao primarni nosač korištena je kordijeritna keramika, a kao katalitički aktivna tvar nanošeni su miješani oksidi mangana (Mn) i bakra (Cu) u omjeru 1:1. Značajke pripremljenog keramičkog katalizatora navedene su u tablici 5.36. Na slici 5.93 prikazani su keramički katalizatori prije i nakon nanošenja katalitički aktivne tvari, gdje je vidljiva promjena boje uvjetovana nanošenjem katalitičkog sloja.



Slika 5.93 Monolitni kordijeritni katalizator prije (a) i nakon (b) nanošenja katalitički aktivne tvari

REZULTATI I RASPRAVA

Katalitička aktivnost keramičkog katalizatora, Kordijerit-MnCuO_x (masa katalitički aktivne tvari 0,0065 g) također je ispitana pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese, a dobiveni rezultati prikazani su na slici 5.94.



Slika 5.94 Utjecaj temperature i protoka na konverziju toluena u monolitnom reaktoru s Kordijerit-MnCuO_x katalizatorom (tablica 8.40, Prilozi)

Kao što se može uočiti, dobiveni su slični rezultati i trendovi zavisnosti konverzije toluena o temperaturi i prostornim vremenima, kao i uz primjenu metalnih monolitnih katalizatora opisanih ranije. Razlika se nalazi u činjenici da su odgovarajuće konverzije toluena odnosno pripadajuće vrijednosti T₁₀, T₅₀ i T₉₀ postignute pri nižim temperaturama, kao što se može vidjeti u tablici 5.41.

Katalizator Kordijerit-MnCuO_x 50 %-tnu konverziju postiže pri temperaturama koje su za 16 do 22 K niže od temperatura pri kojima metalni monolitni katalizator Al/Al₂O₃-MnCuO_x postiže istu konverziju pri istim ispitivanim protocima reakcijske smjese. Slično je i kod 90 %-tne konverzije, ali su razlike temperatura nešto veće, od 20 do 25 K.

Tablica 5.41 Usporedba aktivnosti keramičkog katalizatora (Kordijerit-MnCuO_x) i metalnog monolitnog katalizatora (Al/Al₂O₃-MnCuO_x) s obzirom na T₁₀, T₅₀ i T₉₀ pri različitim protocima reakcijske smjese

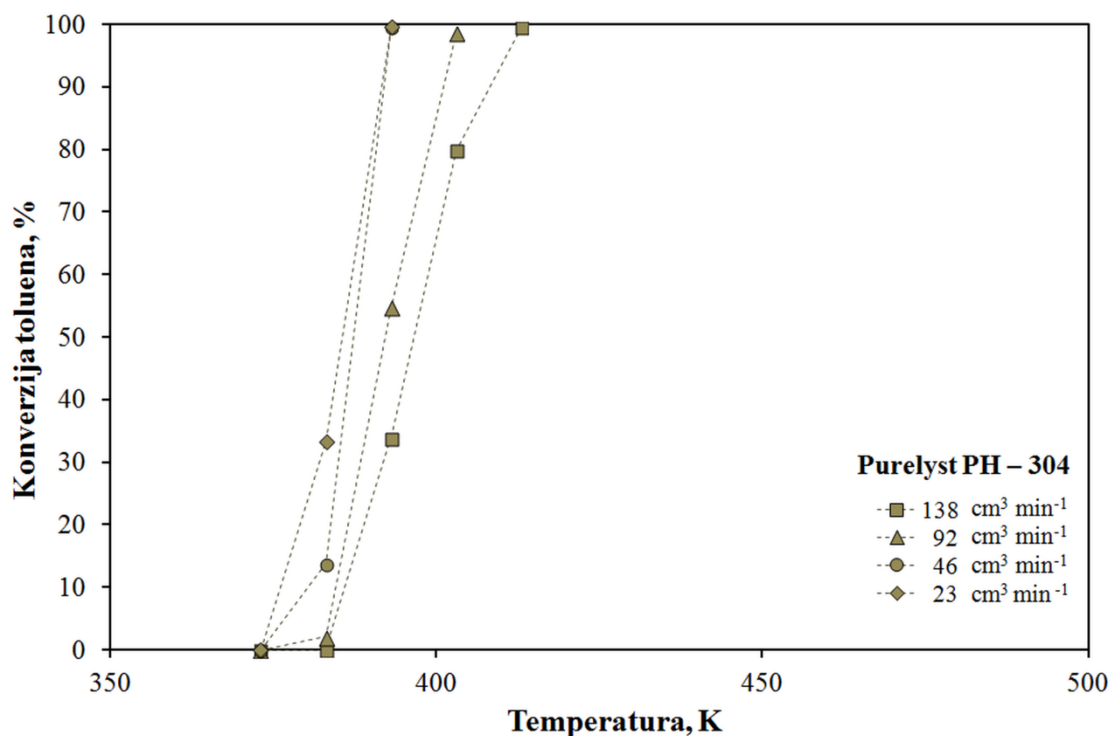
V ₀ (ukupni), cm ³ min ⁻¹		138	92	46	23
T, K					
Kordijerit- MnCuO _x	T ₁₀	412	406	400	395
	T ₅₀	424	419	411	404
	T ₉₀	445	432	420	412
Al/Al ₂ O ₃ - MnCuO _x	T ₁₀	424	416	403	390
	T ₅₀	446	440	428	420
	T ₉₀	468	457	445	432

5.3.2.2. Aktivnost komercijalnog keramičkog katalizatora/reaktora

Aktivnost komercijalnog keramičkog monolitnog katalizatora, *Purelyst PH – 304* (*Puresphere*, Južna Koreja) ispitana je radi usporedbe s pripremljenim keramičkim katalizatorom, Kordijerit-MnCuO_x, odnosno da bi se dobio bolji uvid u učinkovitost pripremljenog keramičkog katalizatora analiziranog u prethodnom poglavlju.

Purelyst PH – 304 je keramički monolitni katalizator čiji je primarni nosač kordijeritna keramika, a katalitički aktivne komponente su plemeniti metali (Pt, Pd). Maksimalna radna temperatura katalizatora iznosi 1223 K, a prema specifikacijama proizvođača namijenjen je za katalitičku oksidaciju hlapivih organskih spojeva, CO, H₂ i CH₄ te razgradnju plinova neugodnih mirisa [142].

Katalitička aktivnost komercijalnog keramičkog monolitnog katalizatora *Purelyst PH – 304* pri katalitičkoj oksidaciji toluena ispitana je pri istim uvjetima opisanim u prethodnom poglavlju. Iz rezultata prikazanih na slici 5.95 vidljivo je da je komercijalni katalizator izuzetno aktivan, jer 100 %-tnu konverziju toluena postiže već pri temperaturi od 393 K (pri 23 cm³ min⁻¹) naviše, ovisno o protoku reakcijske smjese. Ovakva aktivnost bila je očekivana i rezultat je prisutnosti plemenitih metala (Pt, Pd) kao katalitički aktivnih komponenata.



Slika 5.95 Testiranje aktivnosti komercijalnog *Purelyst PH – 304* katalizatora/reaktora (tablica 8.41, Prilozi)

Tablica 5.42 Prikaz vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} pri različitim protocima reakcijske smjese za komercijalni katalizator *Purelyst PH – 304*

V_0 (ukupni), cm ³ min ⁻¹		138	92	46	23
		T, K			
<i>Purelyst</i>	T_{10}	386	384	380	375
	T_{50}	396	392	387	385
<i>PH – 304</i>	T_{90}	408	401	392	392

U tablici 5.42 prikazane su karakteristične vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} koje su pokazatelji učinkovitosti komercijalnog katalizatora (*Purelyst PH – 304*).

Uvidom u rezultate prikazane u tablicama 5.41 i 5.42 može se uočiti da su vrijednosti T_{90} komercijalnog katalizatora *Purelyst PH – 304* za 20 do 37 K niže od istih vrijednosti dobivenih za pripremljeni keramički katalizator Kordijerit-MnCuO_x, ovisno o protoku reakcijske smjese. Iz prikazanih rezultata može se zaključiti da je komercijalni katalizator *Purelyst PH – 304* aktivniji od pripremljenog keramičkog katalizatora, Kordijerit-MnCuO_x te

ujedno i od svih pripremljenih metalnih monolitnih katalizatora, što će biti detaljnije raspravljeno u sljedećem poglavlju.

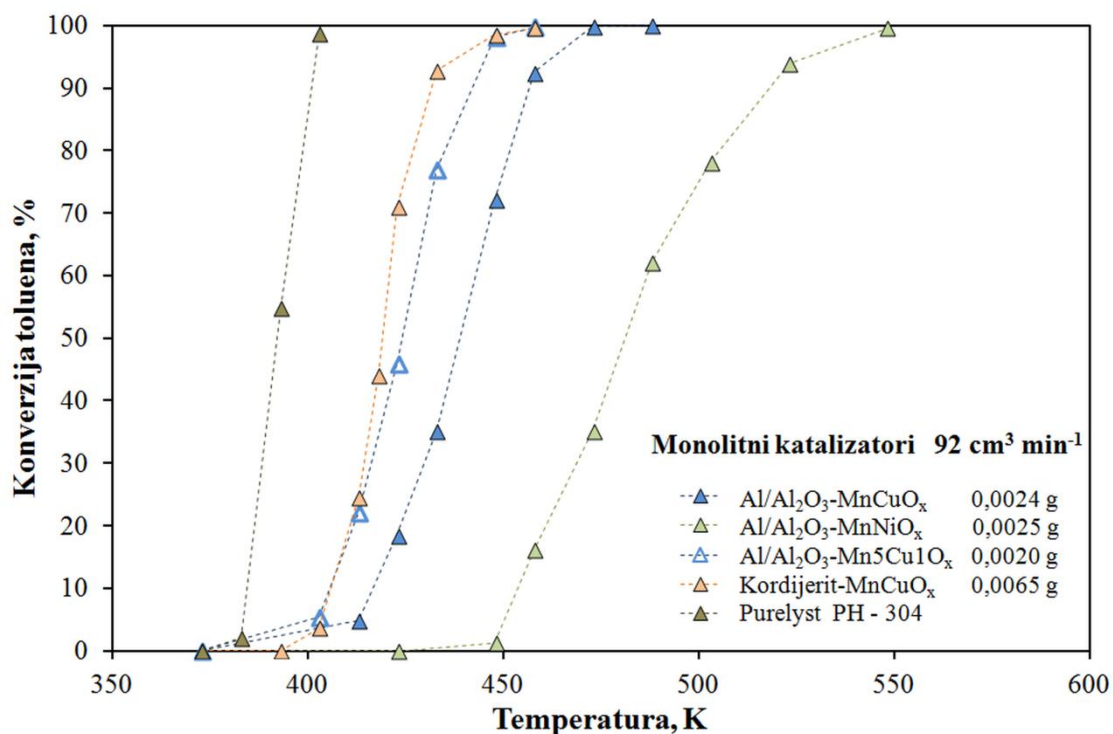
5.3.3. Usporedba monolitnih katalizatora/reaktora

Kao što se moglo zaključiti na temelju predočenih rezultata svi ispitivani monolitni katalizatori pokazivali su relativno veliku katalitičku aktivnost prilikom oksidacije toluena. Na slici 5.96 dana je usporedba monolitnih katalizatora koji su se pokazali najučinkovitijima u promatranom sustavu:

- Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0024 g, 210 ppm, Mn : Cu = 1 : 1),
- Al/Al₂O₃-MnNiO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0025 g, 210 ppm, Mn : Ni = 1 : 1),
- Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0020 g, 210 ppm, Mn : Cu = 5 : 1), radi lakšeg raspoznavanja na slikama i u tablicama ima naziv Al/Al₂O₃-Mn5Cu1O_x,
- Kordijerit-MnCuO_x (Kordijerit, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0065 g, 210 ppm, Mn : Cu = 1 : 1) i
- komercijalni keramički monolitni katalizator *Purelyst PH – 304*.

Može se uočiti da je u promatranom sustavu najučinkovitiji bio komercijalni keramički monolitni katalizator *Purelyst PH – 304*, a slijed aktivnosti uspoređenih monolitnih katalizatora dan je u sljedećem nizu: *Purelyst PH – 304* > Kordijerit-MnCuO_x > Al/Al₂O₃-Mn5Cu1O_x > Al/Al₂O₃-MnCuO_x > Al/Al₂O₃-MnNiO_x.

Iz prikazane slike 5.96 može se vidjeti da metalni monolitni katalizatori koji kao katalitički aktivnu tvar sadrže miješane okside mangana i bakra pokazuju bolja katalitička svojstva od metalnog monolitnog katalizatora s oksidima mangana i nikla (Al/Al₂O₃-MnNiO_x) te da je njihova katalitička aktivnost usporediva s keramičkim monolitnim katalizatorom, Kordijerit-MnCuO_x. Iz slike se također uočava da od metalnih monolitnih katalizatora s nanesenim oksidima mangana i bakra kao katalitički aktivnom tvari, najbolje katalitičke značajke pokazuje Al/Al₂O₃-Mn5Cu1O_x odnosno katalizator koji je pripremljen s omjerom mangana i bakra 5 : 1.



Slika 5.96 Usporedba monolitnih katalizatora pri ukupnom protoku reakcijske smjese od $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

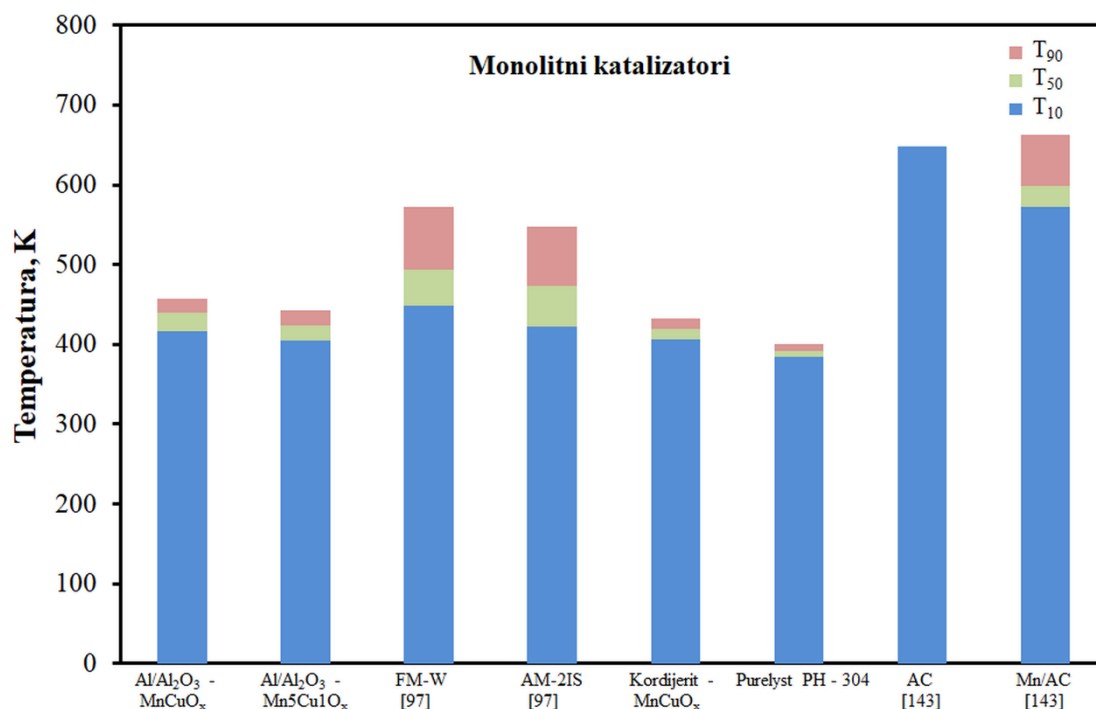
Komercijalni keramički katalizator *Purelyst PH – 304* omogućavao je maksimalne konverzije toluena pri najnižim temperaturama (ca. 403 K), što se, kao što je već ranije navedeno, tumači prisutnošću plemenitih metala (Pt i Pd) kao katalitički aktivnih komponenata. Dodatni uvid u učinkovitost katalizatora postiže se usporedbom temperatura T_{10} , T_{50} i T_{90} , čije su karakteristične vrijednosti prikazane u tablici 5.43.

Tablica 5.43 Usporedba monolitnih katalizatora s obzirom na T_{10} , T_{50} i T_{90} pri protoku reakcijske smjese od $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

Katalizator	Al/Al ₂ O ₃ -	Al/Al ₂ O ₃ -	Al/Al ₂ O ₃ -	Kordijerit-	<i>Purelyst</i>
	MnCuO _x	MnNiO _x	Mn5Cu1O _x	MnCuO _x	<i>PH – 304</i>
T, K					
T_{10}	416	454	405	406	384
T_{50}	440	481	424	419	392
T_{90}	457	518	443	432	401

Na slici 5.97 dana je usporedba monolitnih katalizatora korištenih u ovom radu s odabranim primjerima monolitnih katalizatora za koje su podaci bili dostupni u literaturi.

Treba napomenuti da je usporedba vrlo otežana zbog različitih značajki monolitnih katalizatora te različitih uvjeta ispitivanja njihove aktivnosti.



Slika 5.97 Usporedba monolita korištenih u ovom radu s monolitima čiji su podaci dostupni u literaturi

Morales i sur. [97] su u sličnom eksperimentalnom sustavu na monolitnom katalizatoru FM-W (monolit s primarnim nosačem izvedenim iz legure FeCrAlloy te pripremljen metodom uranjanja u suspenziju praškastog katalizatora Mn₉Cu₁) postigli 50 %-tnu konverziju toluena pri temperaturi od ca. 493 K, a 90 %-tnu konverziju pri temperaturi od ca. 573 K, dok katalizator korišten u ovom radu, Al/Al₂O₃-Mn₅Cu₁O_x, navedene konverzije postiže pri nižim temperaturama, tj. pri 424 odnosno pri 443 K. Colman-Lerner i sur. [143] su provodeći slična istraživanja katalitičke oksidacije toluena na keramičkim monolitima ustanovili da katalizator Mn/AC (AC - prirodni bentonit s katalitički aktivnom tvari koja sadrži mangan) postiže 90 %-tnu konverziju toluena pri ca. 663 K, za razliku od samog nosača AC koji pri ca. 648 K postiže oko 10% konverzije toluena, što su značajno više temperature od onih koje su potrebne da se postigne 90 %-tna konverzija toluena s keramičkim katalizatorom korištenim u ovom radu, Kordijerit-MnCuO_x (432 K).

Navedene karakteristične veličine u tablici 5.43 omogućuju usporedbu metalnih monolitnih katalizatora s ispitivanim keramičkim katalizatorima pri identičnim uvjetima rada,

REZULTATI I RASPRAVA

ali prilikom usporedbe navedenih monolitnih katalizatora bitno je napomenuti da se oni razlikuju prema masi nanosene katalitički aktivne tvari, prema geometrijskoj površini na koju je ta masa katalitički aktivne tvari nanosena te prema dimenzijama i obliku kanala monolita kroz koje prolazi reakcijska smjesa. Geometrijska površina metalnih monolitnih katalizatora korištenih u ovom radu iznosila je 20 cm^2 (duljina 4 cm), dok je kod keramičkih monolita duljine ca. 4 cm iznosila $26,5 \text{ cm}^2$.

Zbog prethodno navedenog ovakvi sustavi često se uspoređuju prema stvarnoj katalitičkoj aktivnosti (mg konvertiranog toluena $\text{g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) [144] prema izrazu 5.27:

$$\frac{[\text{mg}]}{[\text{g} \cdot \text{h}]} = \frac{X_A \cdot Q_m}{m_{\text{kat}} \cdot 100} \quad (5.27)$$

gdje X_A predstavlja konverziju toluena pri određenoj temperaturi (%); Q_m maseni protok toluena ($\text{mg} \text{ h}^{-1}$); m_{kat} masu katalitički aktivne tvari nanosene na monolitni katalizator (g).

U tablici 5.44 prikazane su postotne konverzije, X_A , i stvarne vrijednosti katalitičke aktivnosti ($\frac{[\text{mg}]}{[\text{g} \cdot \text{h}]}$) monolitnih katalizatora uspoređenih u ovom dijelu rada.

Tablica 5.44 Usporedba monolitnih katalizatora na temelju postignute konverzije toluena i stvarne katalitičke aktivnosti postignute pri protoku reakcijske smjese od $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

Katalizator	Al/Al ₂ O ₃ -MnCuO _x		Al/Al ₂ O ₃ -MnNiO _x		Al/Al ₂ O ₃ -Mn5Cu1O _x		Kordijerit-MnCuO _x	
	X_A , %	$\frac{[\text{mg}]}{[\text{g} \cdot \text{h}]}$	X_A , %	$\frac{[\text{mg}]}{[\text{g} \cdot \text{h}]}$	X_A , %	$\frac{[\text{mg}]}{[\text{g} \cdot \text{h}]}$	X_A , %	$\frac{[\text{mg}]}{[\text{g} \cdot \text{h}]}$
Masa katalitički aktivne tvari, g	0,0024		0,0025		0,0020		0,0065	
T, K	X_A , %	$\frac{[\text{mg}]}{[\text{g} \cdot \text{h}]}$	X_A , %	$\frac{[\text{mg}]}{[\text{g} \cdot \text{h}]}$	X_A , %	$\frac{[\text{mg}]}{[\text{g} \cdot \text{h}]}$	X_A , %	$\frac{[\text{mg}]}{[\text{g} \cdot \text{h}]}$
423	18,58	338,29	0,00	0,00	45,88	1002,46	70,95	477,01
448	72,25	1315,55	1,27	22,23	98,18	2145,22	98,59	662,86
458	92,56	1685,38	16,25	284,04	99,74	2179,41	99,54	669,23
473	99,86	1818,40	35,08	613,20	100,00	2185,09	100,00	672,34

Iz prikazanih vrijednosti vidljivo je da među metalnim monolitnim katalizatorima Al/Al₂O₃-Mn5Cu1O_x pokazuje najbolje katalitičke značajke s obzirom na konverziju toluena (X_A , %) i s obzirom na stvarnu katalitičku aktivnost, iako je za njega karakteristična najmanja masa katalitički aktivne tvari (0,0020 g). Kao što se može vidjeti pri temperaturi od 448 K monolit Al/Al₂O₃-Mn5Cu1O_x (0,0020 g) postiže 98,18 %-tnu konverziju toluena te ujedno

2145,22 mg konvertiranog toluena po gramu nanese katalitički aktivne tvari po satu, dok monolit Al/Al₂O₃-MnCuO_x (0,0024 g) pri istim uvjetima postiže 72,25 %- tnu konverziju toluena, odnosno 1315,55 mg konvertiranog toluena po gramu nanese katalitički aktivne tvari po satu. Još se veća razlika u postignutoj stvarnoj katalitičkoj aktivnosti može uočiti kada se uspoređuje metalni monolit Al/Al₂O₃-Mn₅Cu₁O_x (0,0020 g) s keramičkim monolitom Kordijerit-MnCuO_x (0,0065 g). Tako keramički monolit Kordijerit-MnCuO_x, sa čak 3,25 puta većom masom katalitički aktivne tvari (0,0065 vs. 0,0020 g) nanesenom na nešto veću površinu (26,5 vs. 20 cm²) postiže vrlo sličnu konverziju toluena (98,59 vs. 98,18 %) kao i metalni monolit Al/Al₂O₃-Mn₅Cu₁O_x pri 448 K. Međutim, uspoređujući stvarnu katalitičku aktivnost vidljivo je da postiže 3,2 puta manju konverziju toluena po masi katalitički aktivne tvari (662,86 vs. 2145,22 mg g⁻¹ h⁻¹).

Na temelju prethodne analize i interpretacije rezultata može se zaključiti da metalni monolitni katalizatori izučavani u ovom radu koji kao aktivnu tvar sadrže manganove i bakrove okside pokazuju izuzetno dobru učinkovitost prilikom katalitičke oksidacije toluena. Njihova učinkovitost može se dodatno poboljšati optimiranjem udjela oksida mangana i bakra te optimiranjem duljine, kao što je prikazano u prethodnim poglavljima.

5.3.4. Model katalitičkog monolitnog reaktora

U cilju matematičkoga opisivanja monolitnih reaktora izučavanih u ovome radu, razvijen je jednodimenzijski (1D) heterogeni model s međufaznom difuzijom. Model je izveden uz sljedeće pretpostavke:

- idealno strujanje smjese kroz reaktor (monolitnu strukturu),
- reakcija se provodi samo na površini katalitičkog sloja nanijetog na osnovnu monolitnu strukturu,
- reaktor se nalazi u stacionarnom stanju,
- temperatura tijekom reakcije je stalna (izotermni rad),
- toluen se prenosi do površine katalitičkog sloja međufaznom difuzijom,
- zanemariva je unutarfazna difuzija (zbog vrlo tankog sloja katalizatora na površini metalnog monolitnog nosača),
- zanemariv je pad tlaka po duljini monolita,

- zanemarena je deaktivacija katalizatora pri radnim uvjetima korištenim u ovom radu (katalizator je stabilan i postojan, što je eksperimentalno potvrđeno ponovljenim mjerenjima pri identičnim radnim uvjetima).

Pri razvoju modela uzeta je u obzir heterogenost sustava, zbog čega su izvedene odvojene bilance množine tvari za toluen u fluidu (tj. plinovitoj fazi) te za toluen na površini katalizatora odnosno katalitičkog sloja. Na temelju toga dobivene su sljedeće bilance množine tvari:

- bilanca tvari za toluen u plinskoj fazi:

$$-u \frac{dc_A^f}{dz} = -\frac{dc_A^f}{d\tau} = k_g a_V (c_A^f - c_A^s) \quad (5.28)$$

- bilanca tvari na površini katalizatora:

$$r_A^s \rho_b = k_g a_V (c_A^f - c_A^s) \quad (5.29)$$

Početni uvjeti potrebni za rješavanje jednadžbi modela monolitnog reaktora su:

$$z = 0, \quad c_A^f = c_{A0}^f, \quad c_A^s = c_{A0}^s \quad (5.30)$$

Kao što se može vidjeti, bilanca za fluidnu fazu povezana je s bilancom na površini katalizatora preko odgovarajućeg člana kojim se opisuje međufazni prijenos tvari. Odgovarajući koeficijent međufaznog prijenosa tvari, k_g , uobičajeno se izračunava na temelju izraza koji ga povezuje sa Sherwoodovom značajkom (Sh), koeficijentom molekularne difuzije u fluidu (D_f) te karakterističnom geometrijom (d):

$$k_g = \frac{Sh D_f}{d} \quad (5.31)$$

U literaturi postoje različite korelacije kojima se opisuje funkcijska zavisnost $Sh = f(Re, Sc)$, a najčešće se koristi korelacija koju je predložio Hawthorn:

$$Sh = 2,977 \left[1 + 0,095 Re Sc \left(\frac{d}{L} \right) \right]^{0,45} \quad (5.32)$$

pri čemu se vrijednosti koeficijenta molekularne difuzije, D_f , iz izraza 5.31 uglavnom preuzimaju iz literature zbog problema pri njihovom eksperimentalnom određivanju s obzirom na specifičnu izvedbu monolitnog reaktora.

Kinetički model

Katalitička oksidacija toluena u monolitnom reaktoru, kao i u svakom drugom tipu protočnog kemijskog reaktora promatra se analizirajući koncentracije toluena na ulazu i izlazu

iz reaktora. U ovom radu je primijenjen jednostavan kinetički model reakcije prvog reda koji je dan sljedećim izrazom:

$$r_A^s \rho_b = f(c_A^s) = k c_A^s \quad (5.33)$$

Navedeni kinetički model uvršten je u prethodno opisani model monolitnog reaktora, koji je definiran odgovarajućim bilancama tvari i pripadajućim početnim uvjetima (5.28 - 5.30).

Numeričko rješavanje jednadžbi modela i ocjena prihvatljivosti predloženog modela monolitnog reaktora

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

$$\begin{aligned} y_A &= \frac{c_A}{c_{A0}} \\ \tau &= \frac{\tau^*}{\tau_{\max}^*} \end{aligned} \quad (5.34)$$

Na taj način jednadžbe modela monolitnog reaktora dane izrazima 5.28 i 5.29 prevode se u bezdimenzijski oblik:

- bilanca tvari za toluen u plinskoj fazi:

$$\frac{dy_A^f}{d\tau} = k_g a_V \tau_{\max}^* (y_A^f - y_A^s) \quad (5.35)$$

- bilanca tvari na površini katalizatora:

$$r_A^s \rho_b = k_g a_V (y_A^f - y_A^s) \quad (5.36)$$

Rubni uvjeti na ulazu u reaktor:

$$\tau = 0, y_{A0}^f = 1, y_{A0}^s = 1 \quad (5.37)$$

Odgovarajući kinetički model:

$$r_A^s \rho_b = k y_A^s \quad (5.38)$$

Procjena parametara modela, tj. konstante brzine reakcije, k , provedena je primjenom modificirane diferencijalne metode analize te Nelder-Meadove metode nelinearnog optimiranja. U svakom optimizacijsko-iteracijskom ciklusu jednadžbe 5.35, 5.36 i 5.37 rješavaju se istovremeno koristeći trenutne vrijednosti konstante brzine reakcije, k , za

dobivanje teorijskih vrijednosti molarnog udjela toluena, koje se uspoređuju s eksperimentalnim vrijednostima. Jednadžba 5.35 riješena je primjenom Runge-Kutta IV metode, a nepoznati molarni udio toluena na površini katalizatora, y_A^s izračunat je za svaku iteraciju Runge-Kutta pomoću analitičkog rješenja jednadžbe 5.36:

$$y_{A(i)}^s = \frac{k_g a_V \tau_{\max} y_{A(i-1)}}{k + k_g a_V \tau_{\max}} \quad (5.39)$$

U svakoj iteraciji izračunata je nova vrijednost k_g , s obzirom da se ona mijenja s prostornim vremenom u reaktoru. Ove vrijednosti su interpolirane iz kalibracijske krivulje (k_g je izračunat za svaki eksperimentalni protok), jednadžba 5.40:

$$k_g = 8,2609 (\tau + \Delta\tau)^{-0,559} \quad (5.40)$$

Kao kriterij slaganja eksperimentalnih vrijednosti i podataka dobivenih na temelju modela, korišten je korijen srednjeg kvadratnog odstupanja, SD , definiran izrazom:

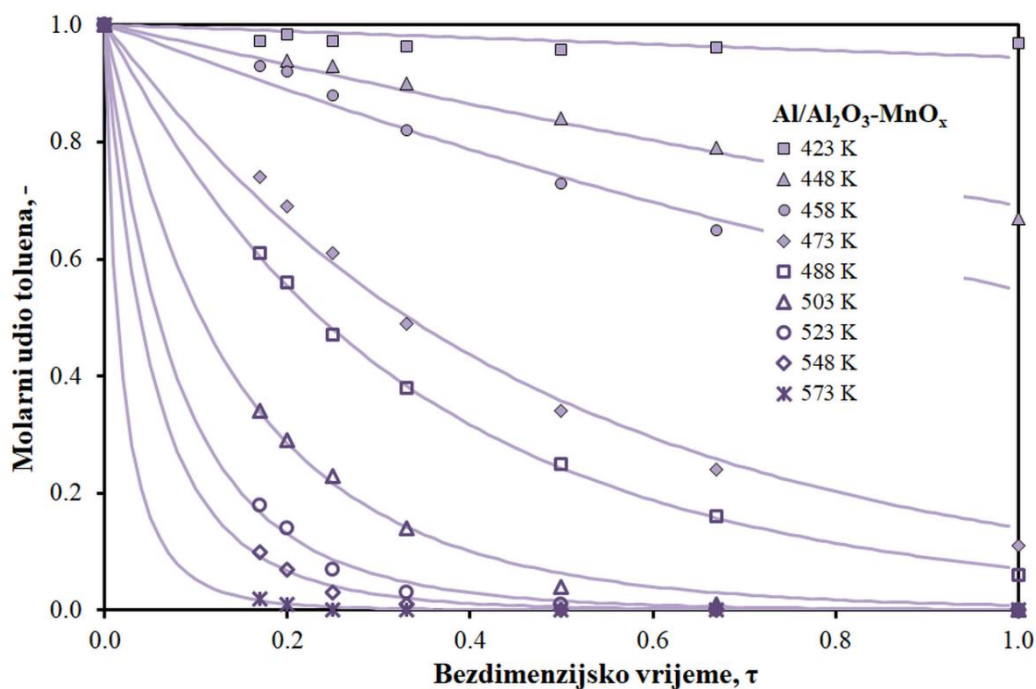
$$SD = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_1^N (y_e - y_t)^2} \quad (5.41)$$

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

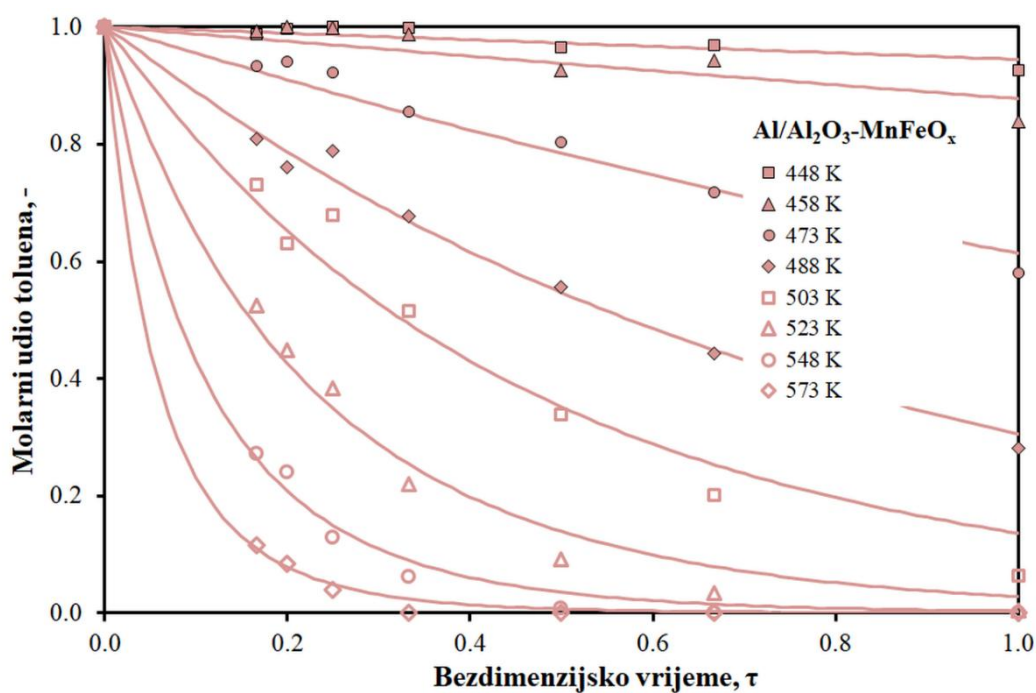
5.3.4.1. Usporedba eksperimentalnih rezultata i rezultata dobivenih predloženim modelom

Testiranjem eksperimentalnih rezultata na prethodno opisani model provedena je ocjena prihvatljivosti predloženog modela te su procijenjeni parametri modela i određene pripadajuće vrijednosti energije aktivacije, E_A , Arrheniusove značajke, A_r , te korijen srednjeg kvadratnog odstupanja, SD . Za opisani model razvijen je vlastiti algoritam, a program je napisan u programskom paketu *Matlab*.

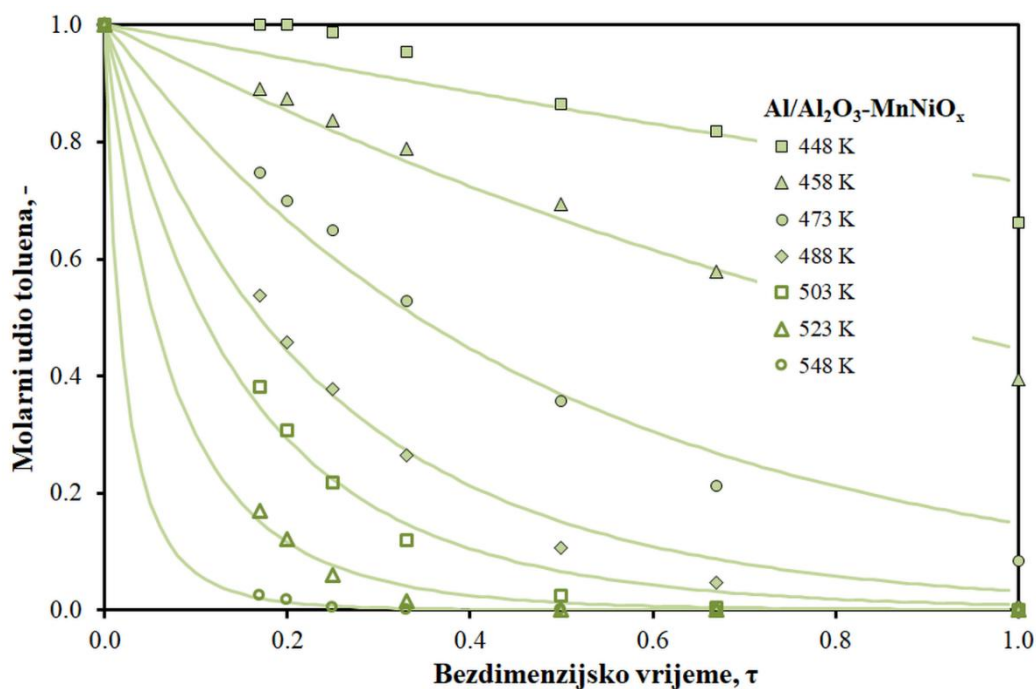
Navedeni model primijenjen je za opisivanje eksperimentalnih rezultata svih istraživanih monolitnih katalizatora, međutim u nastavku će biti prikazani samo rezultati dobiveni uz metalne monolitne katalizatore s oksidima prijelaznih metala kao katalitički aktivnom tvari (Al/Al₂O₃-MnO_x, Al/Al₂O₃-MnFeO_x, Al/Al₂O₃-MnNiO_x i Al/Al₂O₃-MnCuO_x). Usporedba eksperimentalnih rezultata i rezultata dobivenih na temelju modela prikazana je na slikama 5.98 - 5.101.



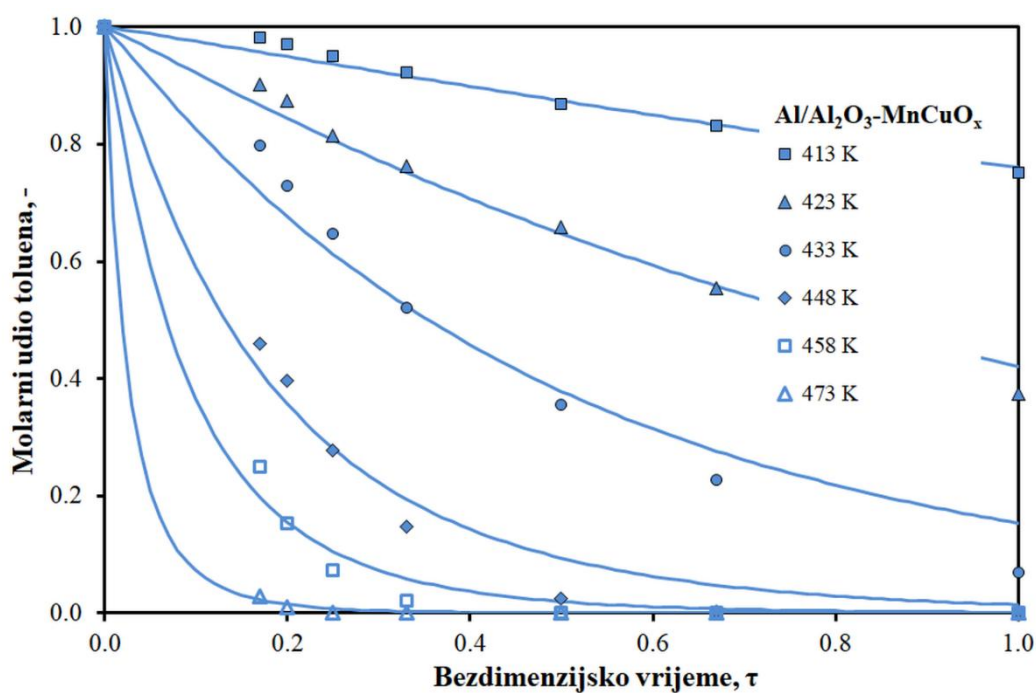
Slika 5.98 Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke) s vrijednostima dobivenim prema **heterogenom modelu s međufaznom difuzijom** (linije) pri različitim temperaturama u monolitnom reaktoru $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x$



Slika 5.99 Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke) s vrijednostima dobivenim prema **heterogenom modelu s međufaznom difuzijom** (linije) pri različitim temperaturama u monolitnom reaktoru $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnFeO}_x$



Slika 5.100 Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke) s vrijednostima dobivenim prema heterogenom modelu s međufaznom difuzijom (linije) pri različitim temperaturama u monolitnom reaktoru $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnNiO}_x$



Slika 5.101 Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke) s vrijednostima dobivenim prema heterogenom modelu s međufaznom difuzijom (linije) pri različitim temperaturama u monolitnom reaktoru $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnCuO}_x$

U tablicama 5.45 i 5.46 prikazani su kinetički parametri i vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja. Prema očekivanjima, konstanta brzine reakcije, k raste s temperaturom. Može se zaključiti da je postignuto dobro slaganje između rezultata predviđenih modelom i eksperimentalnih rezultata, što je potvrđeno vrlo malim vrijednostima SD -a.

Energije aktivacije i Arrheniusove značajke određene su iz grafičkog prikaza ovisnosti $\ln k$ o $1/T$, tj. iz grafičkog testa Arrheniusovog izraza, kao što je prikazano na slikama 5.102 - 5.105, a dobivene vrijednosti su prikazane u tablicama 5.45 i 5.46.

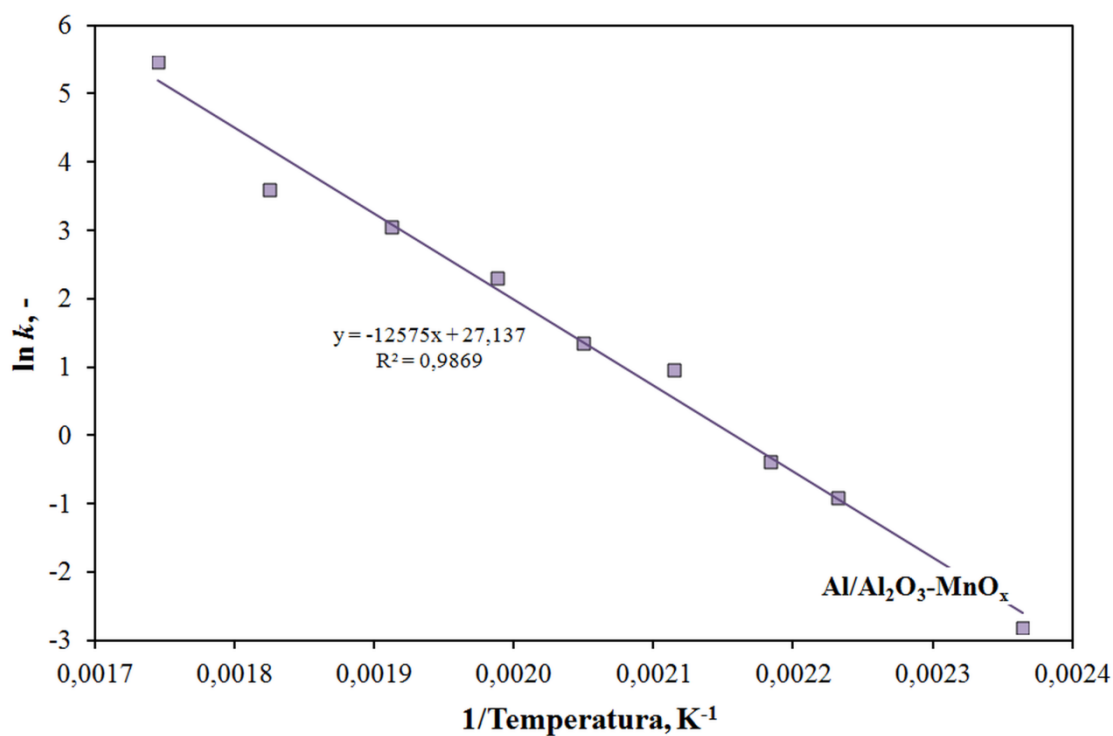
Tablica 5.45 Procijenjeni parametri modela (k) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja (SD) za model monolitnog reaktora koji uključuje međufaznu difuziju uz MnO_x i $MnFeO_x$ kao katalitički aktivnu komponentu

Al/Al ₂ O ₃ -MnO _x			Al/Al ₂ O ₃ -MnFeO _x		
T, K	k, min^{-1}	$SD \cdot 10^3$	T, K	k, min^{-1}	$SD \cdot 10^3$
423	0,06	5,73	448	0,06	3,72
448	0,41	4,58	458	0,14	8,47
458	0,68	6,77	473	0,55	7,28
473	2,64	8,56	488	1,44	8,15
488	3,90	2,40	503	2,70	17,52
503	10,00	4,38	523	6,04	11,93
523	21,23	3,85	548	13,83	7,37
548	36,90	2,35	573	32,37	3,90
573	236,8235	0,90			
	$\overline{SD} \cdot 10^3$	4,39		$\overline{SD} \cdot 10^3$	8,54
$A_r = 6,10 \cdot 10^{11} \text{ min}^{-1}; E_A = 104,55 \text{ kJ mol}^{-1}$			$A_r = 1,60 \cdot 10^{11} \text{ min}^{-1}; E_A = 104,90 \text{ kJ mol}^{-1}$		

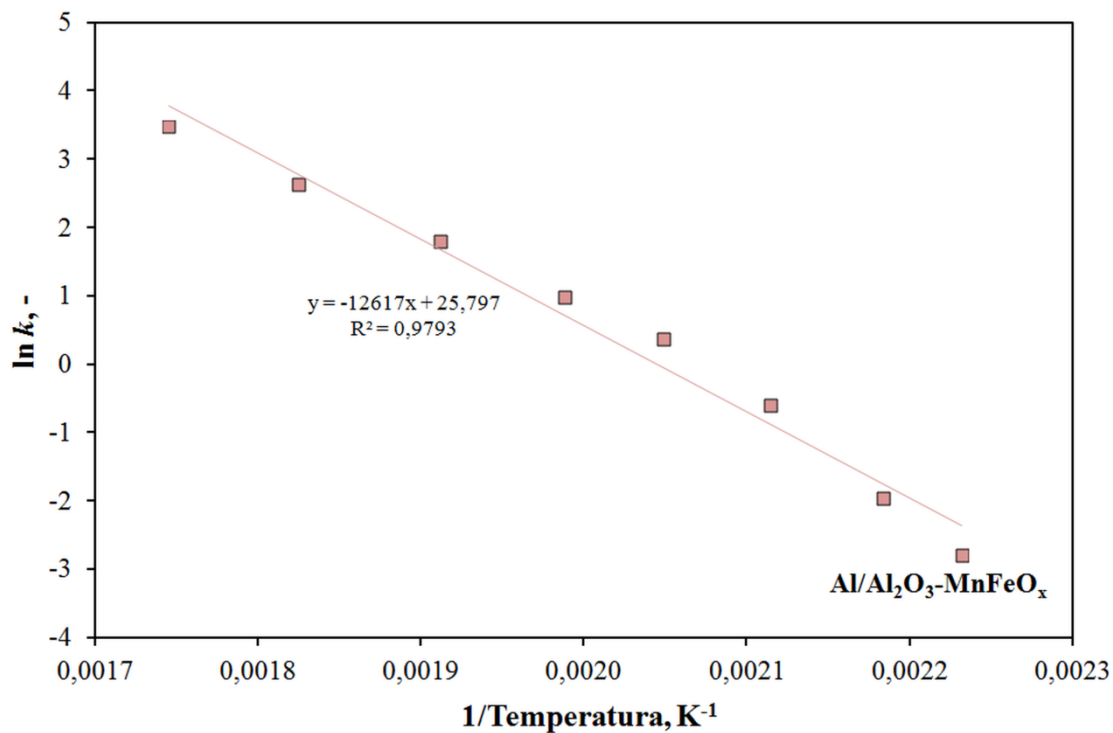
REZULTATI I RASPRAVA

Tablica 5.46 Procijenjeni parametri modela (k) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja (SD) za model monolitnog reaktora koji uključuje međufaznu difuziju uz $MnNiO_x$ i $MnCuO_x$ kao katalitički aktivnu komponentu

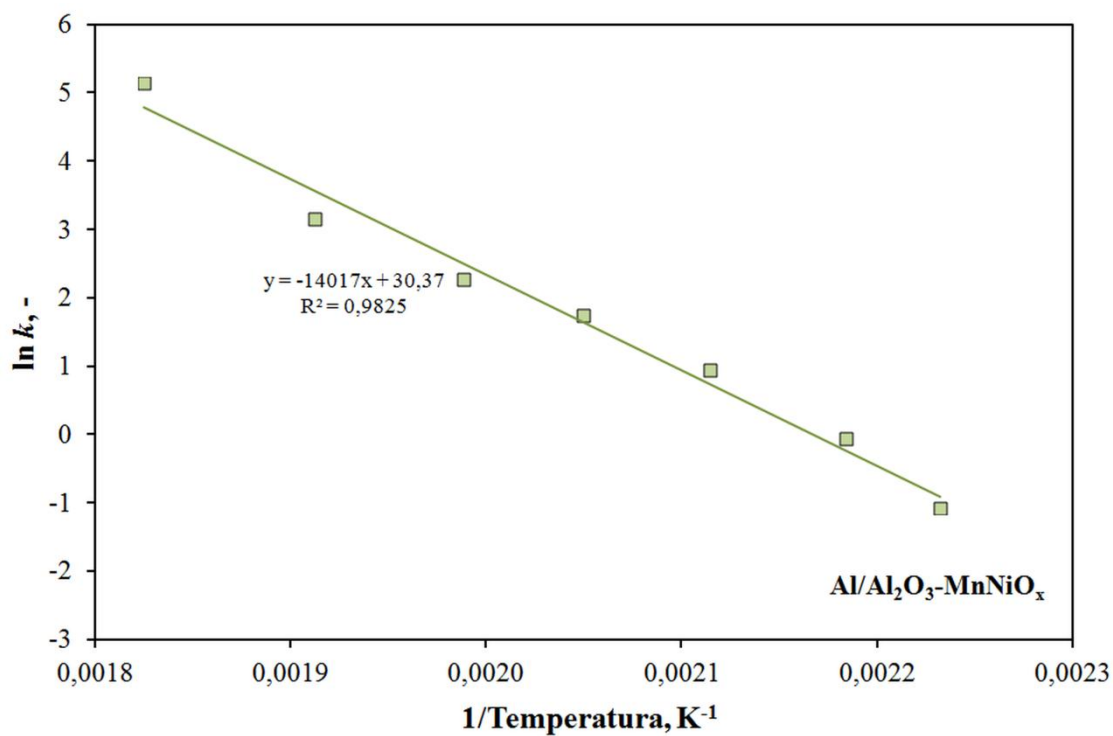
Al/Al ₂ O ₃ -MnNiO _x			Al/Al ₂ O ₃ -MnCuO _x		
T, K	k, min^{-1}	$SD \cdot 10^3$	T, K	k, min^{-1}	$SD \cdot 10^3$
448	0,34	16,04	413	0,30	4,42
458	0,94	8,84	423	1,01	7,55
473	2,55	13,93	433	2,45	17,90
488	5,69	9,85	448	7,58	14,07
503	9,71	8,81	458	17,37	9,67
523	23,37	4,81	473	111,83	1,51
548	170,51	1,28			
	$\overline{SD} \cdot 10^3$	9,80		$\overline{SD} \cdot 10^3$	9,19
$A_r = 1,55 \cdot 10^{13} \text{ min}^{-1}; E_A = 116,54 \text{ kJ mol}^{-1}$			$A_r = 4,27 \cdot 10^{18} \text{ min}^{-1}; E_A = 151,39 \text{ kJ mol}^{-1}$		



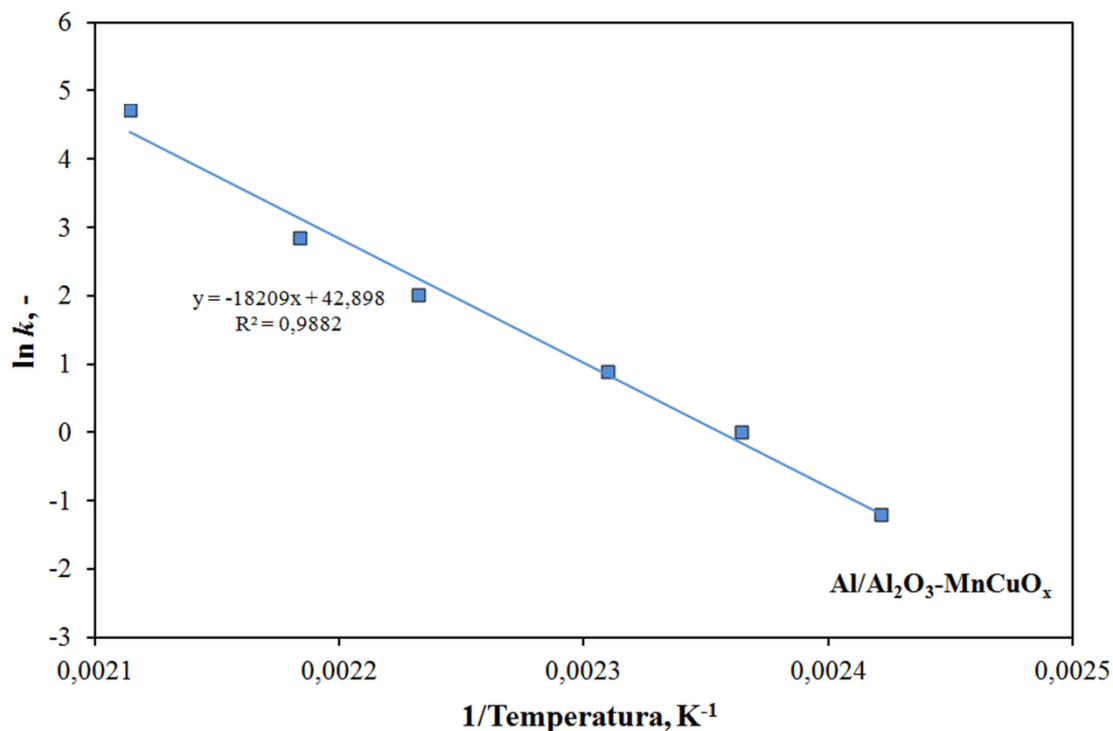
Slika 5.102 Grafički test Arrheniusovog izraza za monolitni reaktor Al/Al₂O₃-MnO_x



Slika 5.103 Grafički test Arrheniusovog izraza za monolitni reaktor $\text{Al/Al}_2\text{O}_3\text{-MnFeO}_x$



Slika 5.104 Grafički test Arrheniusovog izraza za monolitni reaktor $\text{Al/Al}_2\text{O}_3\text{-MnNiO}_x$



Slika 5.105 Grafički test Arrheniusovog izraza za monolitni reaktor Al/Al₂O₃-MnCuO_x

U tablici 5.47 prikazana je usporedba vrijednosti energija aktivacije, E_A , Arrheniusovih značajki, A_r , i prosječnih kvadratnih odstupanja, \overline{SD} , za heterogeni model s međufaznom difuzijom za ispitivane metalne monolitne katalizatore.

Tablica 5.47 Usporedba vrijednosti energija aktivacije, E_A , Arrheniusovih značajki, A_r , i prosječnih kvadratnih odstupanja za heterogeni model s međufaznom difuzijom za ispitivane metalne monolitne katalizatore

Jednodimenzijski heterogeni model s međufaznom difuzijom			
	A_r, min^{-1}	$E_A, \text{kJ mol}^{-1}$	$\overline{SD} \cdot 10^3$
Al/Al ₂ O ₃ -MnO _x	$6,10 \cdot 10^{11}$	104,55	4,39
Al/Al ₂ O ₃ -MnFeO _x	$1,60 \cdot 10^{11}$	104,90	8,54
Al/Al ₂ O ₃ -MnNiO _x	$1,55 \cdot 10^{13}$	116,54	9,80
Al/Al ₂ O ₃ -MnCuO _x	$4,27 \cdot 10^{18}$	151,39	9,19

Zanimljivo je primijetiti da su primjenom heterogenog modela s međufaznom difuzijom (monolitni reaktor) dobivene znatno veće vrijednosti energija aktivacije, E_A , od vrijednosti dobivenih pseudohomogenim modelom i heterogenim modelom s unutarfaznom difuzijom kod odgovarajućih praškastih katalizatora. Tako energija aktivacije kod monolita Al/Al₂O₃-MnCuO_x iznosi 151,39 kJ mol⁻¹, dok su kod odgovarajućeg MnCuO_x praškastog katalizatora iznosile 22,68 i 22,85 kJ mol⁻¹ za jednodimenzijski pseudohomogeni, odnosno dvodimenzijski heterogeni model s unutarfaznom difuzijom za veličinu čestica 0,315 - 0,400 mm. Ove razlike se mogu objasniti činjenicom da kod praškastih katalizatora bez obzira na vrlo male dimenzije čestica katalizatora dolazi do izražaja utjecaj unutarfazne difuzije na ukupnu brzinu reakcije te da je za izučavanje prave kinetike oksidacije toluena bolje primjenjivati monolitne katalizatore s vrlo tankim katalitičkim slojem, gdje su ti utjecaji svedeni na najmanju mjeru, a ujedno je izbjegnuto i utjecaj pada tlaka koji kod primjene praškastih katalizatora može biti značajan.

6. ZAKLJUČAK

U radu je provedeno opsežno teorijsko i eksperimentalno istraživanje katalitičke oksidacije hlapivih organskih spojeva, pri čemu je kao modelna komponenta izabran toluen. Eksperimentalna istraživanja provedena su u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem praškastog katalizatora te u monolitnom reaktoru. Utvrđivanjem odnosa između fizičko-kemijskih i katalitičkih značajki pripremljenih praškastih i monolitnih katalizatora izvedeni su zaključci o njihovoj učinkovitosti pri katalitičkoj oksidaciji toluena. Tijekom istraživanja predloženi su odgovarajući kinetički i reaktorski modeli s ciljem detaljne analize rada i modeliranja izučavanih katalitičkih sustava. Na temelju dobivenih eksperimentalnih rezultata i provedene rasprave mogu se izvesti sljedeći zaključci:

Priprema katalizatora

- Praškasti miješani metalni oksidi mangana i željeza, mangana i nikla te mangana i bakra pripremljeni su modifikacijom postupaka opisanog u literaturi, a metoda koprecipitacije (usporednog taloženja) pokazala se kao pouzdana metoda za pripremu praškastih katalizatora izučavanih u ovom radu.
- Priprema monolitnih katalizatora metodom uranjanja aluminijskih pločica u odgovarajuće otopine metalnih prekursora uključujući naknadno sušenje i kalciniranje pokazalo se učinkovitom metodom pripreme izuzetno aktivnih monolitnih katalizatora za uklanjanje toluena iz plinskih smjesa katalitičkom oksidacijom.

Karakterizacija katalizatora

Detaljno su ispitane fizičko-kemijske značajke praškastih miješanih oksida mangana različitim metodama.

- Adsorpcijsko-desorpcijska analiza (BET) pokazala je da su svi ispitivani praškasti katalizatori mezoporozni te da MnFeO_x katalizator posjeduje najveću specifičnu površinu ($44,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) i najveći volumen pora ($0,21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).
- Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) utvrđena je temperatura pri kojoj je potrebno provesti kalciniranje katalizatora da bi se izbjegle strukturne promjene kojima

ZAKLJUČAK

su podložni pripremljeni praškasti katalizatori tijekom katalitičke oksidacije toluena pri radnim uvjetima primijenjenim u ovom istraživanju.

- Spektroskopija u infracrvenim području (FTIR) pokazala je da tijekom oksidacije toluena ne dolazi do značajne adsorpcije reaktanata ili mogućih intermedijera reakcije (npr. benzaldehida ili benzojeve kiselina) na površinu katalizatora te da ne dolazi do značajnih promjena u strukturi katalizatora uslijed same reakcije.
- Na temelju rezultata pretražne elektronske mikroskopije (SEM) nađeno je da se površina MnO_x , $MnNiO_x$ i $MnCuO_x$ katalizatora uglavnom sastoji od kuglastih klastera dimenzija od oko 1 do 2 μm , dok su za $MnFeO_x$ katalizator karakteristični klasteri kvadratnog oblika veličine od 2 do 10 μm .
- Rezultati SEM-EDX analize potvrđivali su očekivani sastav katalizatora s obzirom na primijenjenu metodu pripreme katalizatora koja je uključivala ekvimolarne omjere metala, a analizom rezultata SEM-EDX mapiranja nađena je dobra i jednolika raspodjela iona mangana, željeza, nikla i bakra kod svih navedenih katalizatora po cijeloj površini čestica, ovisno o sastavu katalizatora.
- Temperaturno programiranom desorpcijom CO_2 potvrđena je prisutnost jako bazičnih centara u svim analiziranim katalizatorima, dok je temperaturno programiranom redukcijom s H_2 otkrivena prisutnost različitih oksidacijskih stanja metala u miješanim metalnim oksidima, o čemu zavisi i reaktivnost kisika unutar kristalne strukture.
- Primjenom rendgenske difrakcijske analize (XRD) i rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS) potvrđena je kristalna struktura i definirana su kemijska stanja površinskih slojeva praškastih MnO_x , $MnFeO_x$, $MnNiO_x$ i $MnCuO_x$ katalizatora. Zaključeno je da se MnO_x katalizator sastoji od dvije faze: Mn_2O_3 i MnO_2 ; $MnFeO_x$ katalizator od MnO_2 i Fe_2O_3 , te vjerojatno još jedne faze (Mn_2O_3 ili $FeMnO_3$); $MnNiO_x$ katalizator uključuje tri faze: NiO , $NiMnO_3$ i MnO_2 ; dok se kod $MnCuO_x$ katalizatora mogu identificirati četiri faze: CuO , $CuMnO_4$, MnO_2 i Mn_2O_3 te $Cu(OH)_2$ faza koja je otkrivena XPS analizom.

Preliminarna ispitivanja

- Utvrđeno je da svi izučavani katalizator pokazuje veliku i stabilnu aktivnost tijekom provedenih istraživanja odnosno da tijekom rada ne dolazi do pada aktivnosti katalizatora.

- Eksperimentalno je potvrđen beznačajan doprinos nekatalitičke/toplinske oksidacije pri reakcijskim uvjetima korištenima u ovom radu, budući da je značajniji doprinos prisutan tek pri temperaturama većim od 550 K pri kojima svi ispitivani katalizatori postižu velike konverzije toluena.
- Nađeno je da su svi eksperimentalni rezultati dobiveni katalitičkom oksidacijom toluena s praškastim i monolitnim katalizatorima ponovljivi.
- Ustanovljeno je da su keramički i metalni monolitni nosači (kordijerit i Al/Al₂O₃ pločice) inertni, pri čemu kordijeritni nosač zbog veće poroznosti uzrokuje dulje vrijeme zadržavanja reakcijske smjese (ili prostorno vrijeme) unutar reaktora.
- Primjenom keramičkih monolita postiže se mehanički stabilniji katalitički sloj, a metalni monoliti usprkos relativno velikim gubitcima mase prilikom određivanja mehaničke stabilnosti katalitičkog sloja pokazuju rezultate podudarne onima objavljenima u literaturi.

Ispitivanje katalitičke aktivnosti

- Ispitivanjem utjecaja temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora odnosno u monolitnom reaktoru zaključeno je sljedeće:
 - Dobiven je karakteristični S-oblik krivulje ovisnosti konverzije o temperaturi.
 - U reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora maksimalna se konverzija postiže pri nižim temperaturama uz manji ukupni protok reakcijske smjese, a smanjenjem prostornog vremena (ili povećanjem protoka) maksimalna konverzija toluena pomiče se prema višim temperaturama. Isti trendovi dobiveni su i pri radu s monolitnim reaktorom.
 - U monolitnom reaktoru u odnosu na praškasti katalizator područje radnih temperatura pri kojima se postiže maksimalna konverzija pomiče se prema višim temperaturama, neovisno o vrijednostima prostornih vremena, zbog manje dostupnosti aktivnih centara molekulama reaktanta.

Praškasti katalizatori

- Ispitivanjem katalitičke aktivnosti praškastih miješanih metalnih oksida mangana utvrđen je sljedeći redoslijed katalitičke aktivnosti: MnFeO_x > MnNiO_x ≈ MnCuO_x > MnO_x.

ZAKLJUČAK

- Rezultati istraživanja na praškastim oksidima prijelaznih metala različitih veličina zrna katalizatora (0,315 - 0,400 mm i 0,500 - 0,630 mm) pokazuju da se povećanjem veličine zrna katalizatora povećavaju vrijednosti karakterističnih temperatura T_{50} i T_{90} zbog većeg utjecaja unutarfazne difuzije na ukupnu brzinu reakcije pri radu s krupnijim zrnima katalizatora, odnosno zbog smanjenja broja dostupnih aktivnih centara.
- Prilikom ispitivanja katalitičke aktivnosti praškastih katalizatora (miješani metalni oksidi mangana (Mn) i prijelaznih metala (Fe, Ni i Cu); perovskitni katalizatori (LaFeO_3 i LaMnO_3); modificirani cerijevi oksidi) utvrđeno je da u usporedbi s komercijalnim Pt- Al_2O_3 katalizatorom najbolja katalitička svojstva pokazuju miješani metalni oksidi mangana te su zbog toga odabrani kao katalitički aktivne komponente za razvoj metalnih monolitnih katalizatora/reaktora.

Monolitni katalizatori

- Ispitivanjem utjecaja pripreme primarnog nosača na katalitičku aktivnost nađeno je da metalni monolitni katalizator čiji je primarni nosač Al pločica anodno oksidirana u oksalnoj kiselini pri 313 K pokazuje najveću katalitičku aktivnost prilikom katalitičke oksidacije toluena.
- S obzirom na utjecaj kemijskog sastava katalitički aktivne tvari na katalitičku aktivnost monolita utvrđen je sljedeći slijed aktivnosti: $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnCuO}_x > \text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnNiO}_x \approx \text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x > \text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnFeO}_x$. Najveću aktivnost pokazuje metalni monolitni katalizator koji sadrži miješani oksid mangana i bakra, MnCuO_x , kod kojeg se 90%-tna konverzija postiže već pri temperaturama T_{90} od 432 do 468 K, zavisno o prostornim vremenima.
- Promjenom omjera Mn i Cu može se utjecati na poboljšanje katalitičke aktivnosti monolitnih $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnCuO}_x$ katalizatora, a kao najbolji katalizator pokazao se monolit s dominantnim udjelom mangana, tj. s omjerom Mn : Cu = 5 : 1, $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mn}_5\text{Cu}_1\text{O}_x$.
- Utjecaj prostornog vremena na konverziju toluena u monolitnim reaktorima ispitan je i s promjenom duljine monolita uz konstantan protok reakcijske smjese te je ustanovljeno da se izborom optimalne duljine monolita odnosno odgovarajućeg prostornog vremena može postići očekivana konverzija toluena pri nižim temperaturama, što, naravno zavisno i o ulaznoj koncentraciji reaktanta (toluena) u reakcijskoj smjesi.

- Utjecaj međufazne difuzije u monolitnim katalizatorima/reaktorima eksperimentalno je ispitan promjenom relativne brzine strujanja fluida preko površine katalizatora (katalitičkog sloja), odnosno s porastom protoka reakcijske smjese te je utvrđeno da je ukupna brzina određena brzinom međufazne difuzije u uvjetima rada korištenim u ispitivanom sustavu, odnosno da koncentracija toluena na površini katalitičkog sloja nije identična njegovoj koncentraciji u plinskoj fazi.
- Procjena utjecaja unutarfazne difuzije eksperimentalno je provedena usporedbom dvaju monolitnih katalizatora različite mase nanese katalitičke tvari, odnosno različite debljine katalitičkog sloja (Al/Al₂O₃-MnCuO_x (0,0040 g) vs. Al/Al₂O₃-MnCuO_x (0,0024 g)) te je suprotno očekivanjima (u oba slučaja sloj katalitički aktivne tvari je bez obzira na povećanje mase i dalje relativno tanak) uočeno da dolazi do pomaka karakterističnih S-krivulja prema višim temperaturama, što je moguće objasniti difuzijskim ograničenjima, tj. porastom otpora prijenosu reaktanta (toluena) do odgovarajućeg katalitičkog aktivnog centra unutar katalitičkog sloja.
- Ispitivanjem utjecaja ulazne koncentracije toluena nađeno je da katalizator Al/Al₂O₃-MnCuO_x posjeduje dovoljan broj katalitički aktivnih centara neophodnih za adsorpciju reaktanta (kemisorpciju) i naknadnu površinsku reakciju te je također ustanovljeno da:
 - prilikom ispitivanja pri konstantnom protoku reakcijske smjese (150 cm³ min⁻¹) uz promjenu ulazne koncentracije toluena (od 48,9 ppm do 880,2 ppm) presudan utjecaj na dobivene ukupne konverzije toluena ima temperatura, dok ostale reakcijske varijable neznatno utječu na dobivene rezultate,
 - prilikom ispitivanja pri konstantnoj ulaznoj koncentraciji toluena od 850 ppm uz različite ulazne protoke reakcijske smjese 23 - 138 cm³ min⁻¹ utvrđeno je da su za postizanje 100 %-tne konverzije toluena potrebne više temperature prilikom povećanja koncentracije toluena s 210 na 850 ppm pri svim ispitivanim protocima.
- Usporedbom dobivenih konverzija toluena na keramičkim i metalnim monolitnim katalizatorima ustanovljeno je da, iako keramički monoliti postižu potpunu konverziju toluena pri nižim temperaturama od metalnih monolita, usporedbom stvarne katalitičke aktivnosti izražene u mg konvertiranog toluena g⁻¹ h⁻¹ metalni monoliti postižu i do 3,2 puta veću konverziju toluena po masi katalitički aktivne tvari (npr. Kordijerit-MnCuO_x vs. Al/Al₂O₃-Mn₅Cu₁O_x pri 448K → 662,86 vs. 2145,22 mg g⁻¹ h⁻¹).

ZAKLJUČAK

Rezultati provedenih ispitivanja katalitičke aktivnosti praškastih i monolitnih katalizatora usporedivi su s rezultatima objavljenim u dostupnoj literaturi i u većini slučajeva znatno bolji u usporedbi s literaturnim rezultatima, a zadovoljavajuće konverzije toluena dobivene su čak i pri relativno niskim temperaturama.

Matematičko modeliranje katalitičkih reaktora

Provedena je usporedba eksperimentalnih rezultata, dobivenih u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem praškastog katalizatora, s vrijednostima dobivenim prema jednodimenzijском pseudohomogenom modelu i dvodimenzijском heterogenom modelu s unutarfaznom difuzijom pri različitim temperaturama odnosno usporedba eksperimentalnih vrijednosti, dobivenih u monolitnom reaktoru, s vrijednostima dobivenim prema jednodimenzijском heterogenom modelu s međufaznom difuzijom, na temelju koje je zaključeno sljedeće:

- Konstanta brzine reakcije k raste s porastom temperature što ukazuje na uobičajenu ovisnost brzine reakcije o temperaturi, a razlike u vrijednostima konstante brzine reakcije za praškasti i monolitni katalizator mogu se pripisati manjoj promjeni strukture katalizatora odnosno katalitičkog sloja.
- Postignuto je dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s vrijednostima predviđenima prema predloženom modelu monolitnog reaktora koji je uključivao međufaznu difuziju. Prema tome, predloženi model može se uspješno primijeniti za opisivanje metalnih monolitnih reaktora s potencijalnom primjenom za katalitičko uklanjanje sličnih hlapivih organskih spojeva iz otpadnih plinova.
- Molarni udio toluena na izlazu iz reaktora opada s povećanjem bezdimenzijского/normaliziranog vremena zadržavanja, što je bilo u skladu s očekivanjima.
- Postignuto je vrlo dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenim modelima, što ukazuje na prihvatljivost predloženih modela za opisivanje promatranog sustava.

Smjernice i preporuke za buduća istraživanja

Osim rezultata istraživanja prikazanih u ovom doktorskom radu i dostupnoj literaturi, još uvijek postoje dodatne mogućnosti za daljnje unaprjeđenje procesa katalitičke oksidacije hlapivih organskih spojeva. U ovom doktorskom radu prikazani su rezultati dobiveni primjenom praškastih i monolitnih katalizatora koji su pokazali veliku aktivnost pri oksidaciji toluena, usporedivu s aktivnošću komercijalnih katalizatora koji sadrže plemenite metale kao aktivne komponente. Izvrsni rezultati dobiveni primjenom miješanih oksida mangana i prijelaznih metala motiviraju daljnja istraživanja, primarno s ciljem pronalaženja novih i naprednijih metoda pripreme, optimiranja kemijskog sastava te fizičko-kemijskih, toplinskih i geometrijskih značajki, kao i iznalaženja novih izvedbi strukturiranih monolitnih nosača pogodnih za primjenu u realnim sustavima. S obzirom na najnovije trendove istraživanja od velikog interesa bila bi dodatna istraživanja vezana uz pripremu, karakterizaciju i uporabu monolitnih katalizatora. To se posebno odnosi na primjenu tehnike 3D tiska ili tehnologije aditivne proizvodnje kao napredne metode izrade vrlo zahtjevnih monolitnih izvedbi reaktora. Dodatne mogućnosti za veću komercijalizaciju monolitnih katalizatora/reaktora mogle bi proizaći kao rezultat istraživanja koja bi uključivala složenije smjese polaznih reaktanata za katalitičku oksidaciju, pri čemu se smjesa benzena, toluena, etilbenzena i o-ksilena (BTEX) čini kao logičan izbor, s obzirom da u realnim sustavima otpadni plinovi često sadrže smjesu aromatskih spojeva.

ZAKLJUČAK

7. POPIS LITERATURE

- [1] R. J. Heinsohn, R. L. Kabel, Sources and control of air pollution, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1999.
- [2] S. Reimann, A. C. Lewis, Anthropogenic VOCs, u R. Koppmann (ur.), Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. John Wiley and Sons Ltd, Chicester, United Kingdom, 2007, str. 33-81.
- [3] European Council. Directive 2010/75/EU Industrial Emissions. Off J Eur Union. 2010; L334:17-119. doi:10.3000/17252555.L_2010.334.eng.
- [4] URL: <https://www3.epa.gov/ttnchie1/le/toluene.pdf> (pristup: 19.1.2018.)
- [5] URL:
http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0020/123068/AQG2ndEd_5_14Toluene.PDF (pristup: 19.1.2018.)
- [6] URL: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/toluene.pdf (pristup: 19.1.2018.)
- [7] H. Huang, Y. Xu, Q. Feng, D. Y. C. Leung, Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review, Catal. Sci. Technol. 5 (2015) 2649-2669.
- [8] E. P. and of the Council, "Council Directive 1999/13/EC of 11 March 1999 on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain activities and installations," Off. J. Eur. Comm., no. 6, p. L85/1-L85/22, 1999.
- [9] Brinkmann T, Santonja GG, Yükseler H, Roudier S, Sancho LD. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector.; 2016.
- [10] J. Zhou, D. Wu, W. Jiang, Y. Li, Catalytic Combustion of Toluene over a Copper-Manganese-Silver Mixed-Oxide Catalyst Supported on a Washcoated Ceramic Monolith, Chem. Eng. Technol. 32 (2009) 1520-1526.
- [11] P. Avila, M. Montes, E. E. Miro, Monolithic reactors for environmental applications, A review on preparation technologies, Chem. Eng. Journ. 109 (2005) 11-36.
- [12] URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Zemljina_atmosfera (pristup: 19.1.2018.)
- [13] URL: <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds> (pristup: 14.7.2017.)
- [14] World Health Organization, Report on a WHO meeting, "Indoor air quality:organic pollutants", Berlin (1989). (World Health Organization, 1989. "Indoor air quality: organic

POPIS LITERATURE

- pollutants." Report on a WHO Meeting, Berlin, 23-27 August 1987. EURO Reports and Studies 111. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe.)
- [15] URL: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32004L0042> (pristup 17.7.2017.)
- [16] S. Scirè, L. F. Liotta, Supported gold catalysts for the total oxidation of volatile organic compounds, *Appl. Catal., B* 125 (2012) 222-246.
- [17] J. Williams, R. Koppmann, Volatile Organic Compounds in the Atmosphere: An Overview, u R. Koppmann (ur.), *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. John Wiley and Sons Ltd, Chicester, United Kingdom, 2007, str. 1-32.
- [18] A. Berenjian, N. Chan, H. J. Malmiri, Volatile organic compounds removal methods: a review, *Am. Journ. of Biochem. and Biotech.* 8 (2012) 220-229.
- [19] A. O. Rusu, E. Dumitriu, Destruction of volatile organic compounds by catalytic oxidation, *Environ. Eng. and Manag. Journ.* 2 (2003) 273-302.
- [20] URL: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/dashboards/air-pollutant-emissions-data-viewer#tab-based-on-data> (pristup 8.3.2018.)
- [21] URL: <http://iszz.azo.hr/hlap/rpte.html#> (pristup 8.3.2018.)
- [22] 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.
- [23] URL: <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality> (pristup 22.1.2018.)
- [24] URL:
<https://www.wondermakers.com/Portals/0/docs/Sick%20building%20syndrome%20by%20WHO.pdf> (pristup 22.1.2018.)
- [25] S. S. Shahzad, J. Brennan, D. Theodossopoulos, B. Hughes, J. K. Calautit, Building-related symptoms, energy, and thermal control in the workplace: Personal and open plan offices, *Sustain.* 8 (2016) 2-20.
- [26] M. J. Jafari, A. A. Khajevandi, S. A. M. Najarkola, M. S. Yekaninejad, M. A. Pourhoseingholi, L. Omid, S. Kalantary, Association of sick building syndrome with indoor air parameters, *Tanaffos* 14 (2015) 55-62.
- [27] URL: <http://www.reca.tm.fr/web/EN/85-ecolabel.php> (pristup 22.1.2018.)
- [28] URL: <https://www.epa.gov/clean-air-act-overview> (pristup 19.7.2017.)
- [29] A. K. Ghoshal, S. D. Manjare, Selection of appropriate adsorption technique for recovery of VOCs: an analysis, *J. Loss Prev. Process Ind.* 15 (2002) 413-421.

- [30] F. I. Khan, A. K. Goshal, Removal of volatile organic compounds from polluted air, *J. Loss Prev. Process Ind.* 13 (2000) 527-545.
- [31] URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Toluene> (pristup 22.1.2018.)
- [32] D. Poplašen, Aromatski ugljikovodici- izloženost i utjecaj na zdravlje, *Sigurnost* 57 (2015) 65-67.
- [33] URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/toluene.pdf> (pristup 22.1.2018.)
- [34] URL: <https://www.aiha.org/get-involved/AIHAGuidelineFoundation/EmergencyResponsePlanningGuidelines/Pages/default.aspx> (pristup 22.1.2018.)
- [35] American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). 2009 Guide to Occupational Exposure Values. Cincinnati, OH. 2009.
- [36] National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Pocket Guide to Chemical Hazards. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centres for Disease Control and Prevention. Cincinnati, OH. 1997.
- [37] NN, Pravilnik o graničnim vrijednostima izloženosti opasnim tvarima pri radu i o biološkim graničnim vrijednostima, *Nar. Novine* 13/09 i 75/13, 2009.
- [38] V. Dujmović, M. Sedak-Guszak, Z. Habuš, E. Hribar, D. Majić-Prpić, R. Turk, B. Plavljančić, Lj. Wider, Pravilnik o maksimalno dopustivim koncentracijama štetnih tvari u atmosferi radnih prostorija (MDK) i o biološkim graničnim vrijednostima (BGV) Republike Hrvatske, Biblioteka; Industrijska toksikologija, Zagreb, 1993.
- [39] V. Tomašić, F. Jović, Emisija hlapljivih organskih spojeva (VOC) u okoliš. II dio: Pregled postupaka za uklanjanje VOC-a iz plinske faze, *Tehnoeko*, 3 (2008) 26-31.
- [40] E. C. Moretti, Reduce VOC and HAP Emissions, *Chem. Eng. Prog.*, 98 (2002) 30-40.
- [41] G. Martino, P. Courty, C. Marcilly, K. Kochloefl, J. H. Lunsford, Energy-Related Catalysis, u G. Ertl, H. Knozinger and J. Weitkamp (ur.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis Vol. 4*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1997, str. 1801-1900.
- [42] URL: <https://www.inkwoodresearch.com/reports/refinery-catalyst-market/> (pristup 25.8.2018.)
- [43] J. Spivey, J. Butt, Literature Review: Deactivation of catalysts in the oxidation of volatile organic compounds, *Catal. Today*. 11 (1992) 465-500.
- [44] A. O'Malley, B. K. Hodnett, The influence of volatile organic compound structure on conditions required for total oxidation, *Catal. Today* 54 (1999) 31-38.

POPIS LITERATURE

- [45] Burgos et al., Deep oxidation of VOC mixtures with platinum supported on Al₂O₃/Al monoliths, *Appl. Catal., B* 38 (2002) 251-258.
- [46] M. S. Kamal, S. A. Razzak, M. M. Hossain, Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review, *Atmos. Environ.* 140 (2016) 117-134.
- [47] C. Hu, Catalytic combustion kinetics of acetone and toluene over Cu_{0.13}Ce_{0.87}O_y catalyst, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 1185-1192.
- [48] M. Ferrandon, J. Carno, S. Jaras, E. Bjornbom, Total oxidation catalysts based on manganese or copper oxides and platinum or palladium I: Characterisation, *Appl. Catal., A* 180 (1999) 141-151.
- [49] M. R. Morales, B. P. Barbero, L. E. Cadus, Combustion of volatile organic compounds on manganese iron or nickel mixed oxide catalysts, *Appl. Catal., B* 74 (2007) 1-10.
- [50] S-K. Ihm, Design of environmental catalysts for VOC removal, *Environ. Eng. Res.* 5 (2000) 213-222.
- [51] V. H. Vu, J. Belkouch, A. Ould-Dris, B. Taouk, Removal of hazardous chlorinated VOCs over Mn–Cu mixed oxide based catalyst, *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 758-765.
- [52] W. B. Li, J. X. Wang, , H. Gong, Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts, *Catal. Today* 148 (2009) 81-87.
- [53] J. J. Spivey, Complete catalytic oxidation of volatile organics, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2165-2180.
- [54] L. Liu, , J. Shi, X. Zhang, J. Liu, Flower-like Mn-doped CeO₂ microstructures: Synthesis, characterizations, and catalytic properties, *Journal of Chemistry* 2015 (2015) 1-11.
- [55] M.-J. Suh, Y.-K. Park, S.-K. Ihm, One-pot synthesis of perovskite-type metal oxides via confined mesopore and their catalytic activity for toluene oxidation, *Catal. Today* 265 (2016) 210-217.
- [56] F. Rioseco, L. Radovic, X. Garcia, A. Gordon, G. Pecchi, Effect of Ag addition on the thermal stability and catalytic properties of LaFeO₃ perovskite, *J. Chil. Chem. Soc.* 55 (2010) 44-49.
- [57] M. Zawadski, J. Trawczynski, Synthesis, characterization and catalytic performance of LSCF perovskite for VOC combustion, *Catal. Today* 176 (2011) 449-452.
- [58] S. C. Kim, Y.-K. Park, J. W. Nah, Property of a highly active bimetallic catalyst based on a supported manganese oxide for the complete oxidation of toluene, *Powder Technol.* 266 (2014) 292-298.
- [59] S. C. Kim, W. G. Shim, Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts, *Appl. Catal., B* 98 (2010) 180-185.

- [60] P.-O. Larsson, A. Andersson, L. R. Wallenberg, B. Swensson, Combustion of CO and toluene; Characterisation of copper oxide supported on titania and activity comparison with supported cobalt, iron, and manganese oxide, *J. Catal.* 163 (1996) 279-293.
- [61] C.-H. Wang, S.-S. Lin, C.-L. Chen, H.-S. Weng, Performance of the supported copper oxide catalysts for the catalytic incineration of aromatic hydrocarbons, *Chemosphere* 64 (2006) 503-509.
- [62] D. J. Ball, R. G. Stack, Catalysts for diesel powered vehicles, u A. Crucq (ur.), *Catalysis and automotive pollution control II. Vol. 71*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991, str. 337-351.
- [63] M. Kulazynski, J. G. van Ommen, J. Trwezynski, J. Walendziewski, Catalytic combustion of trichloroethylene over TiO₂-SiO₂ supported catalysts, *Appl. Catal., B* 36 (2002) 239-247.
- [64] Ferrandon, M., Mixed metal oxide-noble metal catalysts for total oxidation of volatile organic compounds and carbon monoxide, PhD, Royal Institute of Technology, Stockholm (2001).
- [65] S. M. Saqer, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, Catalytic oxidation of toluene over binary mixtures of copper, manganese and cerium oxides supported on γ -Al₂O₃, *Appl. Catal., B* 103 (2011) 275-286.
- [66] F. N. Aguero, B. P. Barbero, L. C. Almeida, M. Montes, L. E. Cadús, MnO_x supported on metallic monoliths for the combustion of volatile organic compounds, *Chem. Eng. Journ.* 166 (2011) 218-223.
- [67] F. Kapteijn, A. D. van Langeveld, J. A. Moulijn, A. Andreini, M. A. Vuurman, A. M. Turek, J.-M. Jehng, I. E. Wachs, Alumina-supported manganese oxide catalysts I. Characterization: Effect of precursor and loading, *J. Catal.* 150 (1994) 94-104.
- [68] B. M. Reddy, Redox properties of metal oxides, u J. L. G. Fierro (ur.), *Metal Oxides: Chemistry and Applications*, CRC Press, Boca Raton, 2005, str. 215-246.
- [69] M. R. Morales, B. P. Barbero, L. E. Cadus, Total oxidation of ethanol and propane over Mn-Cu mixed oxide catalysts, *Appl. Catal., B* 67 (2006) 229-236.
- [70] J. Trawczynski, B. Bielak, W. Mista, Oxidation of ethanol over supported manganese catalysts - effect of the carrier, *Appl. Catal., B* 55 (2005) 277-285.
- [71] F. N. Aguero, B. P. Barbero, O. Sanz, F. J. Echave Lozano, M. Montes, L. E. Cadus, Influence of the support on MnO_x metallic monoliths for the combustion of volatile organic compounds, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 1663-1668.

POPIS LITERATURE

- [72] M. C. Álvarez-Galván, V. A. de la Peña O'Shea, J. L. G. Fierro, P. L. Arias, Alumina-supported manganese- and manganese-palladium oxide catalysts for VOCs combustion, *Catal. Commun.* 4 (2003) 223-228.
- [73] T. Garcia, B. Solsona, S. H. Taylor, *The Catalytic Oxidation of Hydrocarbon Volatile Organic Compounds*, u: D. Duprez i F. Cavani (ur.), *Handbook of advanced methods and processes in oxidation catalysis: From laboratory to industry*, Imperial College Press, London, 2014, str. 51- 89.
- [74] D. Mehandjiev, E. Zhecheva, G. Ivanov, R. Ioncheva, Preparation and catalytic activity of nickel-manganese oxide catalysts with an ilmenite-type structure in the reactions of complete oxidation of hydrocarbons, *Appl. Catal., A* 167 (1998) 277–282.
- [75] D. Delimaris, T. Ioannides, VOC oxidation over $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts prepared by a combustion method, *Appl. Catal., B* 84 (2008) 303–312.
- [76] J. I. Gutiérrez-Ortiz, B. de Rivas, R. López-Fonseca, S. Martín, J. R. González-Velasco, Structure of Mn–Zr mixed oxides catalysts and their catalytic performance in the gas-phase oxidation of chlorocarbons, *Chemosphere* 68 (2007) 1004–1012.
- [77] da Costa Oliveira Santos, V. P., *Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds*, PhD, Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal (2010).
- [78] G. Fortunato, H. R. Oswald, A. Reller, Spinel-type oxide catalysts for low temperature CO oxidation generated by use of an ultrasonic aerosol pyrolysis process, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 905–911.
- [79] F. C. Buciuman, F. Patcas, T. Hahn, A spillover approach to oxidation catalysis over copper and manganese mixed oxides, *Chem. Eng. Process.* 38 (1999) 563–569.
- [80] M. R. Morales, B. P. Barbero, T. Lopez, A. Moreno, L. E. Cadús, Evaluation and characterization of Mn–Cu mixed oxide catalysts supported on TiO_2 and ZrO_2 for ethanol total oxidation, *Fuel*, 88 (2009) 2122–2129.
- [81] K. Everaert, J. Baeyens, Catalytic combustion of volatile organic compounds, *J. Hazard. Mater.* B109 (2004) 113-139.
- [82] J. W. Geus, J. C. Giezen, Monoliths in catalytic oxidation, *Catal. Today* 47 (1999) 169-180.
- [83] E. V. Boikov, M. V. Vishnetskaya, A. N. Emel'yanov, I. S. Tomskii, N. V. Scherbakov, The selective oxidation of toluene, *Russ. J. Phys. Chem. A* 82 (2008) 2233-2237.
- [84] D. A. Bittker, 22nd International symposium on combustion, "Detailed mechanism of toluene oxidation and comparison with benzene", Seattle (1988).

- [85] T. Zhang, L. Mao, W. Liu, Gas phase selective oxidation of toluene to benzaldehyde on V_2O_5 - Ag_2O/η - Al_2O_3 catalyst, *J. Nat. Gas Chem.* 13 (2004) 238-243.
- [86] V. D. Sokolovskii, Principles of oxidative catalysis on solid oxides, *Catal. Rev.: Sci. Eng.* 32 (1990) 1-49.
- [87] Z. Gomzi, *Kemijski reaktori*, HINUS, Zagreb, 1998, str. 90-92.
- [88] S. Zrnčević, *Kataliza i katalizatori*, Hinus, Zagreb, 2005., str. 85-95.
- [89] M. V. Twigg, D. E. Webster, *Metal and Coated Metal Catalysts*, u A. Cybulski i J. A. Moulijn (ur.), *Structured catalysts and reactors*, CRC Press, Boca Raton, 2005, str. 71-108.
- [90] F. Kapteijn, J. J. Heiszwolf, T. A. Nijhuis, J. A. Moulijn, Monoliths in multiphase catalytic processes – aspects and prospects, *CATTECH*, 3 (1999) 24–41.
- [91] V. Tomašić, F. Jović, State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors, *Appl. Catal., A* 311 (2006) 112–121.
- [92] V. Tomašić, Monolitni katalizatori i reaktori: osnovne značajke, priprava i primjena, *Kem. Ind.* 53 (12) (2004), 567-578.
- [93] URL: <https://pakhomov-school.com/knowledge-base/gas-analysis-and-diagnostics.html> (pristup 16.3.2018.)
- [94] M. M. Manfe, K. S. Kulkarni, A. D. Kulkarni, Industrial application of monolith catalysts/reactors, *IJAERS* 1 (2011) 1-3.
- [95] URL: https://www.dieselnet.com/tech/cat_substrate.php (pristup 2.2.2018.)
- [96] R. M. Heck, S. Gulati, R. J. Farrauto, The application of monoliths for gas phase catalytic reactions, *Chem. Eng. J.* 82 (2001) 149-156.
- [97] M. R. Morales, B. P. Barbero, L. E. Cadús, MnCu catalyst deposited on metallic monoliths for total oxidation of volatile organic compounds, *Catal. Lett.* 141 (2011) 1598-1607.
- [98] J. L. Williams, Monolith structures, materials, properties and uses, *Catal. Today* 69 (2001) 3-9.
- [99] W. M. Carty, P. W. Lednor, Monolithic ceramics and heterogeneous catalysts: honeycombs and foams, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 1 (1996) 88-95.
- [100] T. A. Nijhuis, A. E. W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Preparation of monolithic catalysts, *Catal. Rev.* 43 (2001) 345-380.
- [101] S. Govender, H. Friedrich, Monoliths: A review of the basics, preparation methods and their relevance to oxidation, *Catalysts* 7 (2017) 62-91.

POPIS LITERATURE

- [102] A. Cybulski, J. Moulin, Monoliths in Heterogeneous Catalysis, *Catal. Rev.: Sci. Eng.* 36 (1994) 179-270.
- [103] L. M. Martínez Tejada, M. I. Domínguez, O. Sanz, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, Au/CeO₂ metallic monolith catalysts: Influence of the metallic substrate, *Gold Bull.* 46 (2013) 221-231.
- [104] L. Zrnčević, T. Brajdić, V. Tomašić, Razgradnja dušikovog monoksida u katalitičkom monolitnom reaktoru, *Kem. Ind.* 52 (2003) 421-426.
- [105] P. Zamostny, Z. Belohlav, Identification of kinetic models of heterogeneously catalyzed reactions, *Appl. Catal., A* 225 (2002) 291-299.
- [106] S. Behar, N. A. Gómez-Mendoza, M. Á. Gómez-García, D. Swierczyński, F. Quignard, N. Tanchoux, Study and modelling of kinetics of the oxidation of VOC catalyzed by nanosized Cu-Mn spinels prepared via an alginate route, *Appl. Catal., A* 504 (2015) 203-210.
- [107] V. R. Choudhary, G. M. Deshmukh, Kinetics of the complete combustion of dilute propane and toluene over iron-doped ZrO₂ catalyst, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 1575-1581.
- [108] S. C. Kim, W. G. Shim, Complete oxidation of volatile organic compounds over Ce/Cu/ γ -Al₂O₃ catalyst, *Environ. Technol.* 29 (2008) 535-542.
- [109] Z. Sihaib, F. Puleo, J. M. Garcia-Vargas, L. Retailleau, C. Descorme, L. F. Liotta, J. L. Valverde, S. Gil, A. Giroir-Fendler, Manganese oxide-based catalysts for toluene oxidation, *Appl. Catal., B* 209 (2017) 689-700.
- [110] S. A. Hosseini, A. Niaei, D. Salari, A. Jodaei, Gas phase oxidation of toluene and ethyl acetate over proton and cobalt exchanged ZSM-5 nano catalysts-experimental study and ANN modeling, *Bull. Korean Chem. Soc.* 31 (2010) 808-814.
- [111] M. Szukiewicz, K. Kaczmarski, R. Petrus, Modelling of fixed-bed reactor: two models of industrial reactor for selective hydrogenation of acetylene, *Chem. Eng. Sci.* 53 (1998) 149-155.
- [112] A. P. de Wasch, G. F. Froment, A two dimensional heterogeneous model for fixed bed catalytic reactors, *Chem. Eng. Sci.* 26 (1971) 629-634.
- [113] W. Guo, W. Xiao, M. Luo, Comparison among monolithic and randomly packed reactors for the methanol-to-propylene process, *Chem. Eng. J.* 207-208 (2012) 734-745.
- [114] T. Esparza-Isunza, F. López-Isunza, Modeling the transient VOC (toluene) oxidation in a packed-bed catalytic reactor, *Int. J. Chem. React. Eng.* (2016) 1-9.

- [115] J. Chen, H. Yang, N. Wang, Z. Ring, T. Dabros, Mathematical modeling of monolith catalysts and reactors for gas phase reactions, *Appl. Catal., A* 345 (2008) 1–11.
- [116] N. Nair, A Computationally Efficient Model for the Simulation of Catalytic Monolith Reactors with Detailed Chemistry, Graduate Program in Mechanical Engineering, The Ohio State University, 2013.
- [117] V. Tomašić, Z. Gomzi, S. Zrnčević, Analysis and modeling of a monolithic reactor, *Chem. Eng. Technol.* 29 (2006) 59-65.
- [118] L. C. Young, B. A. Finlayson, Mathematical Modeling of the Monolith Converter, u H. M. Hulburt (ur.), *Chemical Reaction Engineering-II Advances in Chemistry*. Vol.133, American Chemical Society: Washington, DC, 1974, str. 629-643.
- [119] N. B. Ferguson, B. A. Finlayson, Transient modeling of a catalytic converter to reduce nitric oxide in automobile exhaust, *AIChE J.* 20 (1974) 539-550.
- [120] R. H. Heck, J. Wei, J. R. Katzer, Mathematical modeling of monolithic catalysts, *AIChE J.* 22 (1976) 477-484.
- [121] V. Tomašić, Application of the monoliths in DeNO_x catalysis, *Catal. Today* 119 (2007) 106-113.
- [122] G. N. Pontikakis, G. S. Konstantas, A. M. Stamatelos, Three-way catalytic converter modeling as a modern engineering design tool, *J. Eng. Gas Turbines Power* 126 (2004) 906-923.
- [123] R. E. Hayes, L. S. Mukadi, M. Votsmeier, J. Gieshoff, Three-way catalytic converter modelling with detailed kinetics and washcoat diffusion,” *Top. Catal.* 30/31 (2004) 411-415.
- [124] H. Mei, C. Li, H. Liu, S. Ji, Simulation of catalytic combustion of methane in a monolith honeycomb reactor, *Chin. J. Chem. Eng.* 14 (2006) 56-64.
- [125] R. E. Hayes, B. Liu, R. Moxom, M. Votsmeier, The effect of washcoat geometry on mass transfer in monolith reactors, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 3169-3181.
- [126] G. Groppi, E. Tronconi, Simulation of structured catalytic reactors with enhanced thermal conductivity for selective oxidation reactions, *Catal. Today* 69 (2001) 63-73.
- [127] G. C. Koltsakis, P. A. Konstantinidis, A. M. Stamatelos, Development and application range of mathematical models for 3-way catalytic converters, *Appl. Catal., B* 12 (1997) 161-191.
- [128] R. Jahn, D. Šnita, M. Kubiček, M. Marek, 3-D modeling of monolith reactors, *Catal. Today* 38 (1997) 39-46.

POPIS LITERATURE

- [129] G. Groppi, E. Tronconi, Theoretical analysis of mass and heat transfer in monolith catalysts with triangular channels, *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997) 3521-3526.
- [130] S. Roy, A. K. Heibel, W. Liu, T. Boger, Design of monolithic catalysts for multiphase reactions, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 957-966.
- [131] A. Stankiewicz, Process intensification in in-line monolithic reactor, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 359-364.
- [132] R. K. Edvinso, A. Cybulski, A comparative analysis of the trickle-bed and the monolithic reactor for three-phase hydrogenations, *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 5653-5666.
- [133] N. Burgos, M. Paulis, A. Gil, L. M. Gandia, M. Montes, New alumina/aluminium monoliths for the catalytic elimination of VOCs, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 593-598.
- [134] B. P. Barbero, L. Costa-Almeida, O. Sanz, M. R. Morales, L. E. Cadus, M. Montes, Washcoating of metallic monoliths with a MnCu catalyst for catalytic combustion of volatile organic compounds, *Chem. Eng. J.* 139 (2008) 430-435.
- [135] URL: https://www.elma-ultrasonic.com/fileadmin/_processed_/csm_Elmasonic_S30H_Basket1_9bfe32f090.jpg (pristup 4.5.2018.)
- [136] R. G. Brereton: *Experimental Design. iz: Chemometrics.* John Wiley & Sons, Ltd, 2003, str. 15-117.
- [137] L. S. Kao, C. E. Green: *Analysis of Variance: Is There a Difference in Means and What Does It Mean?*, *J. Surg. Res.* 144 (2008) 158-170.
- [138] W. S. Daniel: *Engineering Statistics. iz: Albright's Chemical Engineering Handbook.* CRC Press, 2008, str. 199-254.
- [139] F. Duprat, Light-off curve of catalytic reaction and kinetics, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 901-911.
- [140] Tana, M. Zhang, J. Li, H. Li, Y. Li, W. Shen, Morphology-dependent redox and catalytic properties of CeO₂ nanostructures: Nanowires, nanorods and nanoparticles, *Catal. Today* 148 (2009) 179-183.
- [141] S. Scirè, S. Minicò, C. Crisafulli, C. Satriano, A. Pistone, Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/cerium oxide catalysts. *Appl. Catal., B* 40 (2003) 43-49.
- [142] URL: http://www.puresphere.co.kr/e_sub0201/product/do_print/id/40 (pristup 14.9.2018.)

- [143] E. Colman-Lerner, M. A. Peluso, J. Sambeth, H. Thomas, Cerium, manganese and cerium/manganese ceramic monolithic catalysts. Study of VOCs and PM removal, *J. Rare Earths* 34 (2016) 675-682.
- [144] E. Arendt, A. Maione, A. Klisinska, O. Sanz, M. Montes, S. Suarez, J. Blanco, P. Ruiz, Structuration of LaMnO_3 perovskite catalysts on ceramic and metallic monoliths: Physico-chemical characterisation and catalytic activity in methane combustion, *Appl. Catal., A* 339 (2008) 1-14.

8. PRILOZI

8.1. Popis simbola i skraćenica

Simboli

A_p	ukupna geometrijska (vanjska) površina svih čestica u promatranom volumenu reaktora
A_r	Arrheniusova značajka frekvencije, min^{-1}
a_V	specifična površina, cm^{-1}
β	molovi O_2 potrošeni po molu reagirajućeg ugljikovodika
c_{A0}	ulazna koncentracija tvari A, mol cm^{-3}
c_A	koncentracija tvari A, mol cm^{-3}
c_A^s	koncentracija tvari A na površini katalizatora, mol cm^{-3}
d	promjer monolitnog kanala, m
d_{pore}	srednji promjer pore, m
D_e	koeficijent prosječne difuzije, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_f	koeficijent molekularne difuzije, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
E_A	energija aktivacije, kJ mol^{-1}
k	konstanta brzine reakcije, min^{-1}
k_g	koeficijent prijenosa tvari, cm min^{-1}
k^*	konstanta brzine površinske reoksidacije
m, n	red reakcije
N_A^f	fluks tvari A kroz vanjsku površinu katalizatora
p_A, p_B	parcijalni tlak tvari A, B, Pa
p_{CH}	parcijalni tlak ugljikovodika, Pa
p_{O_2}	parcijalni tlak kisika, Pa
r	radijalna koordinata, m
r_A	brzina reakcije s obzirom na tvar A, $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
r_A^f	brzina reakcije u fluidu, $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
r_A^s	brzina reakcije na površini katalizatora, $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
R	polumjer čestice katalizatora, m
S_{BET}	specifična površina katalizatora, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
SD	normalizirano srednje kvadratno odstupanje, bezdimenzijska veličina

PRILOZI

Sh	Sherwoodov broj
T	temperatura, K
u	linearna brzina u plinskoj fazi, cm min^{-1}
v_0	protok reakcijske smjese, $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$
v_{uk}	ukupni protok reakcijske smjese, $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$
V	volumen katalitičkog sloja, cm^3
V_{pora}	volumen pora, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
V_r	volumen reaktora, m^3
x_B	molarni udio, n_B/n_{uk} , mol/mol, ppm
X_A	konverzija, %
y_{A0}	ulazni molarni udio tvari A, bezdimenzijska veličina
y_A	molarni udio tvari A, bezdimenzijska veličina
y_A^s	molarni udio tvari A na površini katalizatora
z	aksijalna koordinata, m
ρ	gustoća, kg m^{-3}
ρ_b	nasipna gustoća katalizatora, kg m^{-3}
τ	prostorno vrijeme, bezdimenzijska veličina
τ^*	prostorno vrijeme, V/v_0 , min
τ_{max}	maksimalno prostorno vrijeme, min
θ	udjel aktivnih centara u reducirajućem stanju
θ_A	pokrivenost površine katalizatora reaktantima A
θ_B	pokrivenost površine katalizatora reaktantima B

Skraćenice

VOC	Hlapivi organski spojevi (engl. <i>Volatile Organic Compounds, VOCs</i>)
NMVOC	Ne-metanski hlapivi organski spojevi
IUPAC	Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (engl. <i>International Union for Pure and Applied Chemistry, IUPAC</i>)
CFC	Skupina spojeva, klorofluorouglicji
US EPA	Američka agencija za zaštitu okoliša (engl. <i>United States Environmental Protection Agency, US EPA</i>)
WHO	Svjetska zdravstvena organizacija (engl. <i>World Health Organization,</i>

	<i>WHO</i>)
SBS	„Sindrom bolesnih zgrada“ (engl. <i>Sick building syndrome, SBS</i>)
CAA	Amandman Zakona o čistom zraku izmijenjenom i dopunjenom 1990. godine (engl. <i>Clean Air Act Amendment of 1990, CAA</i>)
TOC	Ukupni organski spojevi (engl. <i>Total organic compounds, TOC</i>)
TNT	Trinitrotoluen ($C_7H_5N_3O_6$, 2,4,6-trinitrotoluen, TNT, trotil) nitrospoj toluena, vojni eksploziv
BTX	Smjesa benzen-toluen-ksilen
AIHA ERPG	Smjernice za planiranje hitnih intervencija Američke udruge za industrijsku higijenu (engl. <i>American Industrial Hygiene Association's emergency response planning guidelines, AIHA ERPG</i>)
NOISH	Nacionalni institut za sigurnost i zdravlje na radu (engl. <i>National Institute of Occupational Safety and Health, NOISH</i>)
IDLH	Koncentracija tvari koja je neposredno opasna za život i zdravlje ljudi (engl. <i>immediately dangerous to life or health concentration</i>)
REL	Granična preporučena koncentracija za osmosatnu ili desetosatnu prosječnu vremensku izloženost (engl. <i>recommended exposure limit</i>)
STEL	Maksimalna granična koncentracija kojoj ljudi ne bi smjeli biti izloženi duže od 15-ak minuta (engl. <i>short-term exposure limit</i>)
KGVI	Kratkotrajna granična vrijednost izloženosti
GVI	Granična vrijednost izloženosti na radu
BGV	Biološka granična vrijednost
HAP	Opasan zagađivač zraka (engl. <i>Hazardous air pollutant, HAP</i>)
LEL	Donja granica eksplozivnosti (engl. <i>lower explosive limit, LEL</i>)
LH	Mehanistički Langmuir-Hinshelwoodov model
ER	Mehanistički Eley-Ridealov model
MVK	Mehanistički Mars-Van Krevelenov model
SAD	Sjedinjene Američke Države
IS model	Model idealnog strujanja
LS model	Model laminarnog strujanja
DS model	Disperzijski model
RS model	Model uz radijalni prijenos tvari i topline
HR model	Heterogeni model

PRILOZI

ANN	Neuralne mreže (engl. <i>ANN, artificial neural networks</i>)
1D	Jednodimenzijski model
2D	Dvodimenzijski model
3D	Trodimenzijski model
CFD	Programski paketi za proračune dinamike fluida (engl. <i>Computational Fluid Dynamics</i>)
CFX	Programski paket za proračune dinamike fluida (engl. <i>computation fluid dynamics program</i>)
<i>COMSOL Multiphysics</i>	Programski paket za modeliranje i simulaciju
BET	Adsorpcijsko-desorpcijska analiza (engl. <i>Brunauer-Emmet-Teller method, BET</i>)
DSC	Diferencijalna pretražna kalorimetrijska analiza (engl. <i>Differential scanning calorimetry, DSC</i>)
FTIR	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (engl. <i>Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR</i>)
SEM	Pretražna elektronska mikroskopija (engl. <i>Scanning electron microscopy SEM</i>)
EDX	Spektroskopska metoda energetske disperzije rendgenskih zraka (engl. <i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX</i>)
TPD CO ₂	Temperaturno programirana desorpcija CO ₂ (engl. <i>Temperature programmed desorption of CO₂, TPD CO₂</i>)
H ₂ -TPR	Temperaturno programirana redukcija s H ₂ (engl. <i>Temperature programmed reduction, H₂-TPR</i>)
XRD	Rendgenska difrakcija (engl. <i>X-ray diffraction, XRD</i>)
XPS	Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy, XPS</i>)

8.2. Tablice s eksperimentalnim podacima

8.2.1. Doprinos nekatalitičke/toplinske oksidacije toluena

Tablica 8.1 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese u praznom reaktoru tj. u reaktoru bez katalizatora

V_0 (ukupni), $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00		0,00		0,00		0,00
473	0,00		0,13		0,00		3,06
573	3,96		7,29		8,32		18,66
623	7,87		12,06		18,58		33,93

8.2.2. Ponovljivost eksperimentalnih rezultata – praškasti katalizatori

Tablica 8.2 Konverzija toluena pri ukupnom protoku reakcijske smjese $138 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$ i konstantnoj masi MnFeO_x praškastog katalizatora (0,05 g)

Eksperiment	1	2	3
T, K	Konverzija toluena, %		
373	0,00	0,00	0,00
393	0,00	0,00	0,00
403	3,86	0,00	0,00
413	40,86	34,05	30,60
423	64,77	61,82	58,34
433	82,18	82,00	81,15
448	92,19	91,96	92,07
473	96,78	96,80	96,73
488	97,74	97,79	97,80
503	98,33	98,29	98,36

PRILOZI

Tablica 8.3 Konverzija toluena pri ukupnom protoku reakcijske smjese $138 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ i konstantnoj masi MnCuO_x praškastog katalizatora (0,05 g)

Eksperiment	1	2	3
T, K	Konverzija toluena, %		
100	0,00	0,00	0,00
120	0,00	0,00	0,00
130	0,00	0,00	0,00
150	10,79	7,83	8,11
160	62,07	56,28	52,74
175	75,90	75,23	74,84
200	88,81	89,16	89,14
230	93,61	93,77	93,87
250	95,04	95,13	95,25
300	96,06	96,10	96,09
350	96,80	96,81	96,93
400	97,45	97,47	97,55

8.2.3. Ponovljivost eksperimentalnih rezultata – monolitni katalizatori

Tablica 8.4 Konverzija toluena na Al/Al₂O₃-MnO_x katalizatoru (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalizatora 0,0011 g, 138 cm³ min⁻¹, 210 ppm)

Eksperiment	1	2	3
T, K	Konverzija toluena, %		
373	0,00	0,00	0,00
423	3,79	2,27	2,38
433	3,08	1,68	1,38
448	9,09	6,78	4,80
458	7,63	6,48	5,57
473	28,13	25,53	24,98
488	41,25	37,37	37,39
503	69,08	65,41	64,92
523	82,56	81,69	81,67
548	90,68	89,22	89,34
573	98,12	98,26	98,14

Tablica 8.5 Konverzija toluena na Al/Al₂O₃-MnCuO_x katalizatoru (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 8 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0042 g, 230 cm³ min⁻¹, 210 ppm)

Eksperiment	1	2	3
T, K	Konverzija toluena, %		
373	0,00	0,00	0,00
403	0,00	0,00	0,00
413	0,00	0,00	0,00
423	7,02	7,86	6,60
433	17,50	13,07	15,70
448	44,82	44,71	44,14
458	77,18	73,01	70,20
473	95,40	93,39	93,07
503	99,86	99,83	99,85

PRILOZI

Tablica 8.6 Konverzija toluena na Al/Al₂O₃-MnCuO_x katalizatoru (Al nosač anodiziran u sumpornoj kiselini pri 293 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0006 g, 138 cm³ min⁻¹, 210 ppm)

Eksperiment	1	2	3
T, K	Konverzija toluena, %		
373	0,00	0,00	0,00
403	0,00	0,00	0,00
413	0,00	0,00	0,31
423	6,29	4,50	5,46
433	10,88	8,40	9,07
448	29,20	34,79	34,73
458	50,26	53,98	52,24
473	80,41	77,58	77,63
503	97,77	97,38	97,55

Tablica 8.7 Konverzija toluena na Al/Al₂O₃-MnCuO_x katalizatoru (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0024 g, 138 cm³ min⁻¹, 850 ppm)

Eksperiment	1	2	3
T, K	Konverzija toluena, %		
373	0,00	0,00	0,00
433	0,00	0,00	0,00
448	0,00	0,00	8,43
458	13,15	12,32	12,37
473	47,59	41,27	39,71
488	66,66	63,28	63,47
523	96,24	96,22	96,23

8.2.4. Utjecaj odabira primarnog nosača monolitnog katalizatora

Tablica 8.8 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na primarnom nosaču kordijeritu

V_0 (ukupni), $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
423	0,00	1,90	0,00	0,10	1,20	0,70	2,10
473	2,70	3,80	2,80	6,20	12,30	16,20	22,50
523	33,8	35,90	38,50	47,0	59,70	68,90	81,10
573	75,10	79,90	86,10	93,40	98,90	99,80	99,90
623	96,80	98,40	99,40	99,80			
673	99,20						

Tablica 8.9 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na primarnom nosaču Al/Al₂O₃ (oksalna 313 K)

V_0 (ukupni), $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
423	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
448	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
473	3,04	1,52	1,86	3,10	1,67	1,33	0,99
523	0,00	0,00	0,00	0,00	2,09	7,23	9,45

8.2.5. Praškasti katalizatori8.2.5.1. *Komercijalni katalizator Pt-Al₂O₃*

Tablica 8.10 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na praškastom komercijalnom Pt-Al₂O₃ katalizatoru, 0,315 - 0,400 mm

V₀ (ukupni), cm³ min⁻¹	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00		0,00		0,00		0,00
378	3,68		4,52		6,05		8,41
383			2,35		6,79		21,43
388	6,73		8,38		16,60		59,67
393	4,49		10,00		27,35		92,83
398	11,83		14,86		65,90		96,77
403	14,49		38,31		90,87		98,87
408	24,65		73,27		94,88		
413	74,13		87,79		98,57		
418	83,98		92,89				
423	89,92		96,38				
428	92,49		97,13				
433	95,28		98,53				
443	97,03						

8.2.5.2. Oksidi prijelaznih metala

Tablica 8.11 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na praškastom katalizatoru MnO_x, 0,315 - 0,400 mm

V₀ (ukupni), cm³ min⁻¹	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
423	3,60	3,55	3,19	4,96	5,91	9,15	11,29
433	5,03	6,85	7,97	11,85	15,18	21,81	31,41
448	27,48	28,79	34,85	45,72	58,25	68,87	80,52
458	47,05	50,94	57,04	62,24	73,76	80,68	86,97
473	71,00	72,76	75,79	80,50	86,03	89,46	93,13
488	75,86	78,85	81,22	85,33	89,79	92,44	95,12
503	80,19	82,47	85,11	88,54	92,20	94,62	96,55
523	83,84	84,90	88,38	91,25	94,31	96,10	97,46
548	87,22	88,85	91,03	93,46	96,04		
573	88,92	90,63	92,31	94,59	97,84		
623	91,31	92,62	94,20	96,14			

PRILOZI

Tablica 8.12 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na praškastom katalizatoru MnFeO_x , 0,315 - 0,400 mm

V_0 (ukupni), $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00		0,00		0,00		0,00
393	0,00		0,00		0,00		0,00
403	0,00		0,00		1,14		8,45
413	35,12		38,62		60,62		80,83
423	61,61		72,67		89,46		97,49
433	81,78		89,27		97,04		99,14
448	92,07		95,86		99,02		99,60
473	96,77		98,47		100,00		100,00
488	97,78		99,02		100,00		100,00
503	98,33		100,00		100,00		100,00

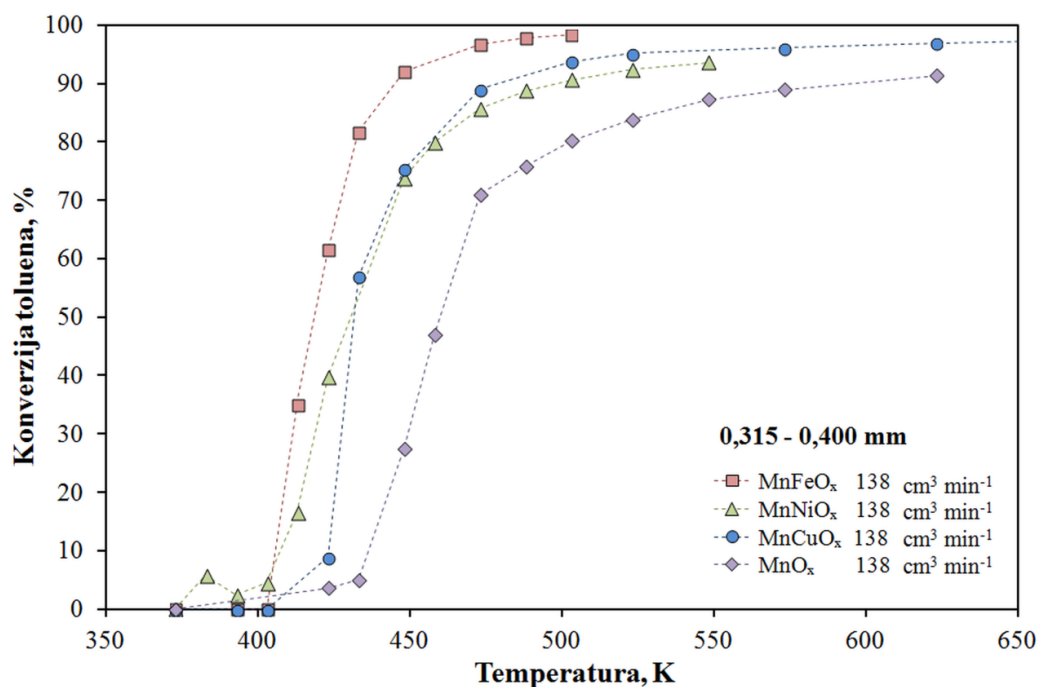
Tablica 8.13 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na praškastom katalizatoru MnNiO_x, 0,315 - 0,400 mm

V₀ (ukupni), cm³ min⁻¹	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
383	5,80	0,00	1,41	0,67	4,16	1,20	1,18
393	2,38	0,01	0,82	0,45	3,84	3,38	2,62
403	4,50	1,53	3,30	5,18	8,70	11,43	18,28
413	16,41	15,89	18,50	26,76	40,24	47,04	60,41
423	39,76	38,94	47,37	55,46	68,11	77,66	86,79
448	73,78	76,12	80,90	85,87	92,17	94,94	97,22
458	79,87	82,07	85,88	90,08	94,59	96,58	98,14
473	85,72	87,01	90,43	93,36	96,61	97,85	98,78
488	8,73	90,02	92,84	95,27	97,59	98,48	99,12
503	90,63	92,38	94,47	96,47	98,16	98,89	99,30
523	92,41	93,59	95,27	97,07	100,00	100,00	100,00
548	93,54	94,69	96,01	100,00	100,00	100,00	100,00

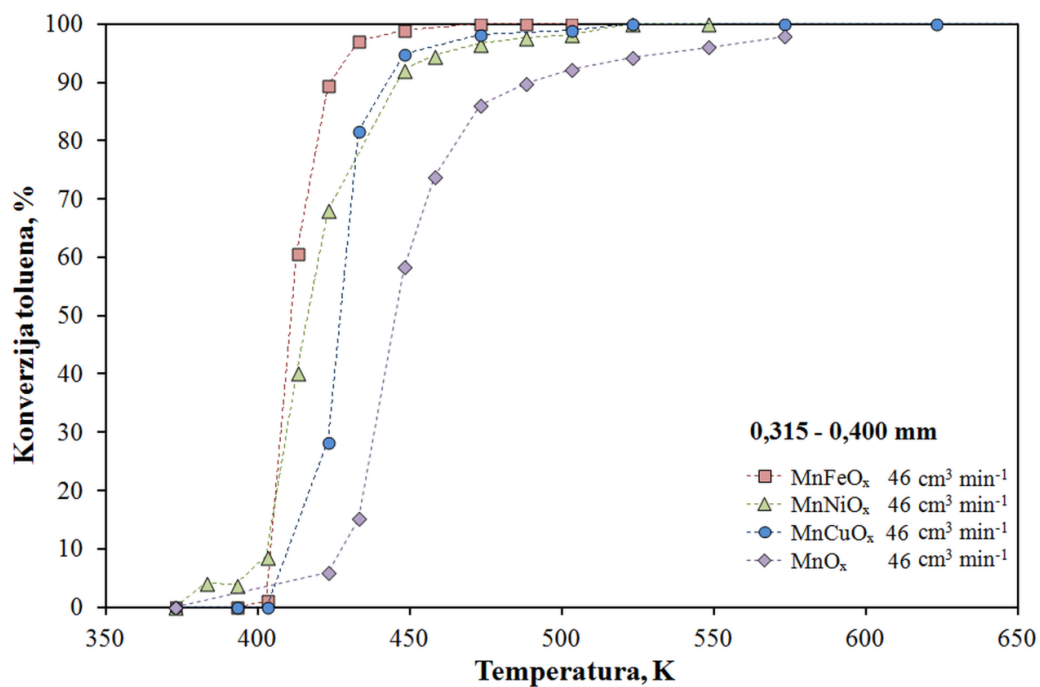
PRILOZI

Tablica 8.14 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na praškastom katalizatoru MnCuO_x , 0,315 - 0,400 mm

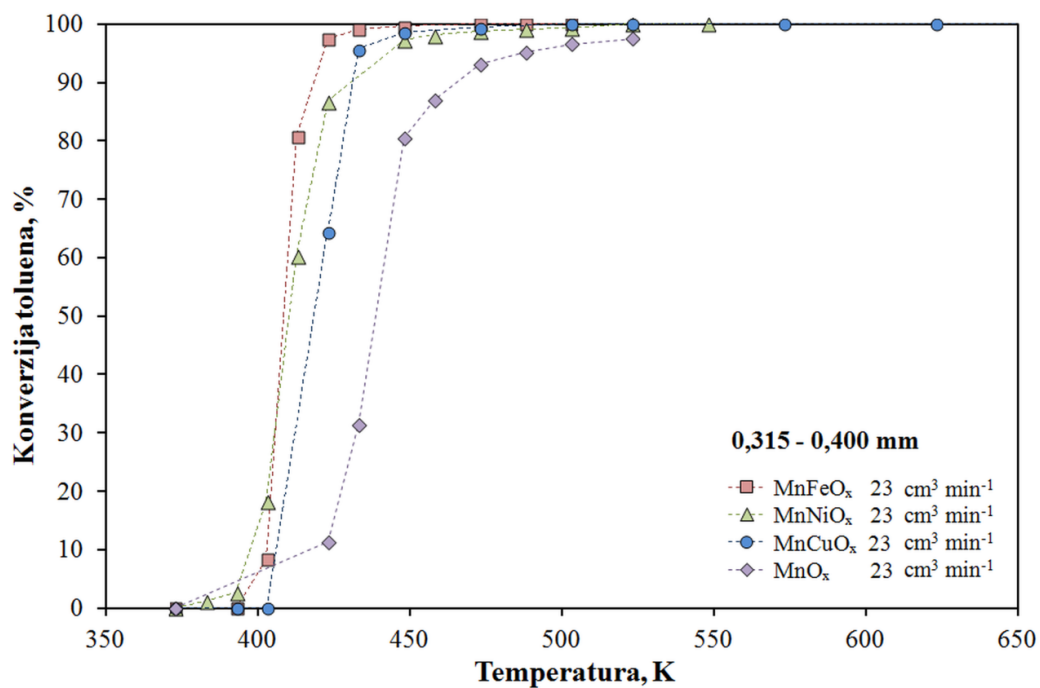
V_0 (ukupni), $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
393	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
403	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
423	8,89	10,06	13,34	16,88	28,41	42,04	64,49
433	56,96	51,69	57,70	68,28	81,71	89,10	95,67
448	75,32	78,66	83,92	89,21	94,81	96,78	98,56
473	89,04	91,55	93,96	96,32	98,27	98,95	99,40
503	93,75	95,34	96,70	97,98	99,00	100,00	100,00
523	95,14	96,36	97,44	98,45	100,00	100,00	100,00
573	96,08	97,14	98,09	98,87	100,00	100,00	100,00
623	96,85	97,82	98,67	100,00	100,00	100,00	100,00
673	97,49	98,44	99,20	100,00	100,00	100,00	100,00



Slika 8.1 Utjecaj kemijskog sastava na katalitičku aktivnost katalizatora prilikom oksidacije toluena pri konstantnom protoku ulazne smjese ($138 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$) (tablice 8.11 - 8.14, Prilozi)



Slika 8.2 Utjecaj kemijskog sastava na katalitičku aktivnost katalizatora prilikom oksidacije toluena pri konstantnom protoku ulazne smjese ($46 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) (tablice 8.11 - 8.14, Prilozi)



Slika 8.3 Utjecaj kemijskog sastava na katalitičku aktivnost katalizatora prilikom oksidacije toluena pri konstantnom protoku ulazne smjese ($32 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) (tablice 8.11 - 8.14, Prilozi)

PRILOZI

Tablica 8.15 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na praškastom katalizatoru MnO_x , 0,500 - 0,630 mm

V_0 (ukupni), $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00		0,00		0,00		0,00
423	1,00		0,53		1,54		4,35
433	0,00		0,18		4,24		11,71
448	12,84		22,07		36,91		55,62
473	45,34		52,63		64,20		75,07
503	57,96		61,81		72,28		82,06
523	60,85		65,48		73,92		84,26
573	65,32		69,48		78,66		88,38
623	68,24		73,00		82,49		91,49
673	70,20		74,51		84,93		92,87

Tablica 8.16 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na praškastom katalizatoru MnFeO_x , 0,500 - 0,630 mm

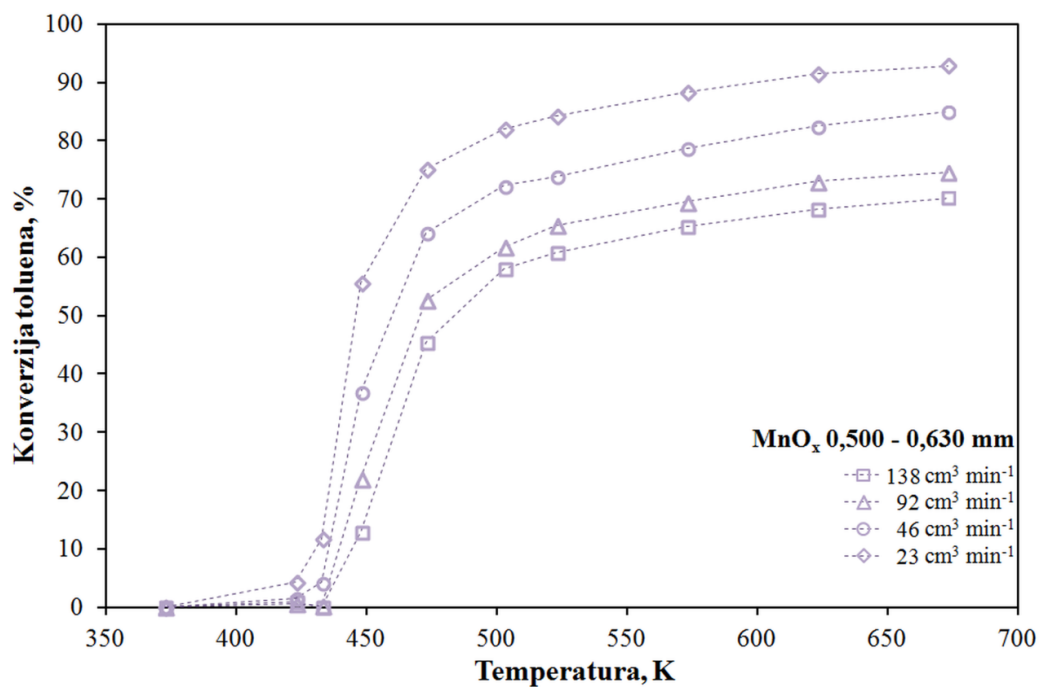
V_0 (ukupni), $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00		0,00		0,00		0,00
403	0,00		0,00		0,00		0,00
423	0,00		0,00		0,00		0,00
433	18,47		7,65		11,73		23,63
448	22,79		32,62		61,23		85,84
458	54,20		66,49		83,12		93,11
473	75,22		81,47		91,25		96,45
488	80,89		85,79		93,70		97,36
523	87,84		91,74		96,40		98,23
573	91,6		94,5		97,7		
623	93,1		95,9				

Tablica 8.17 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na praškastom katalizatoru MnNiO_x, 0,500 - 0,630 mm

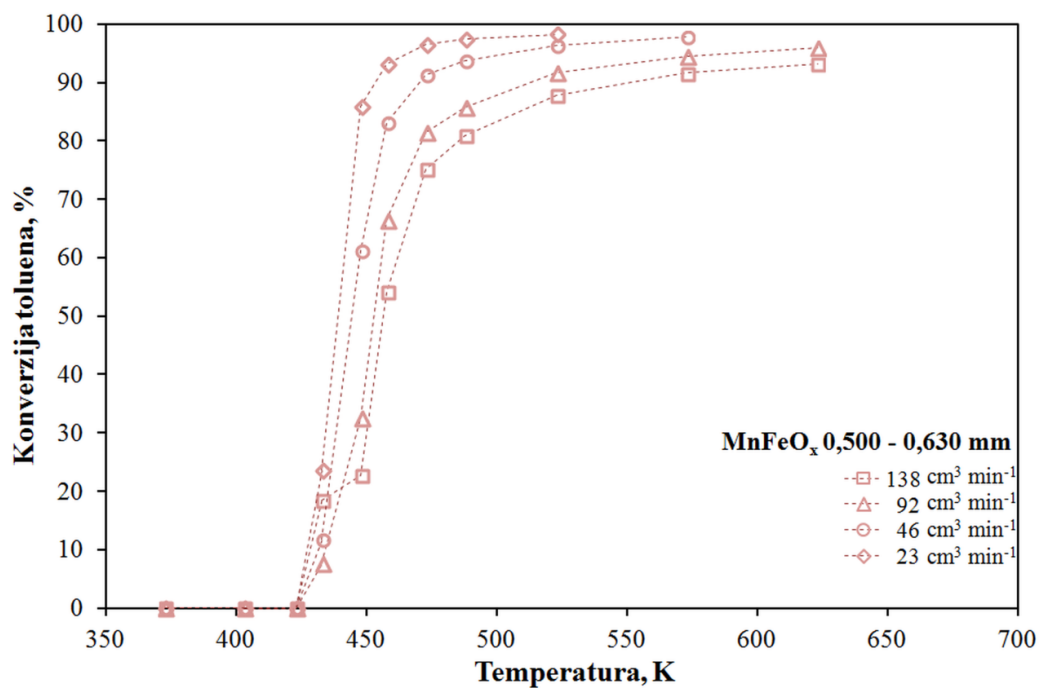
V₀ (ukupni), cm³ min⁻¹	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
403	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
423	0,00	0,00	0,76	0,00	4,29	8,67	13,95
433	5,45	6,53	5,02	3,36	22,34	32,07	46,53
448	40,00	44,04	49,36	63,96	75,92	84,31	92,13
458	58,23	63,81	66,20	79,51	88,78	93,31	97,13
473	78,44	82,11	86,84	92,10	96,30	98,02	99,15
488	89,11	90,80	94,13	96,10	98,41	99,20	100,00

Tablica 8.18 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na praškastom katalizatoru MnCuO_x, 0,500 - 0,630 mm

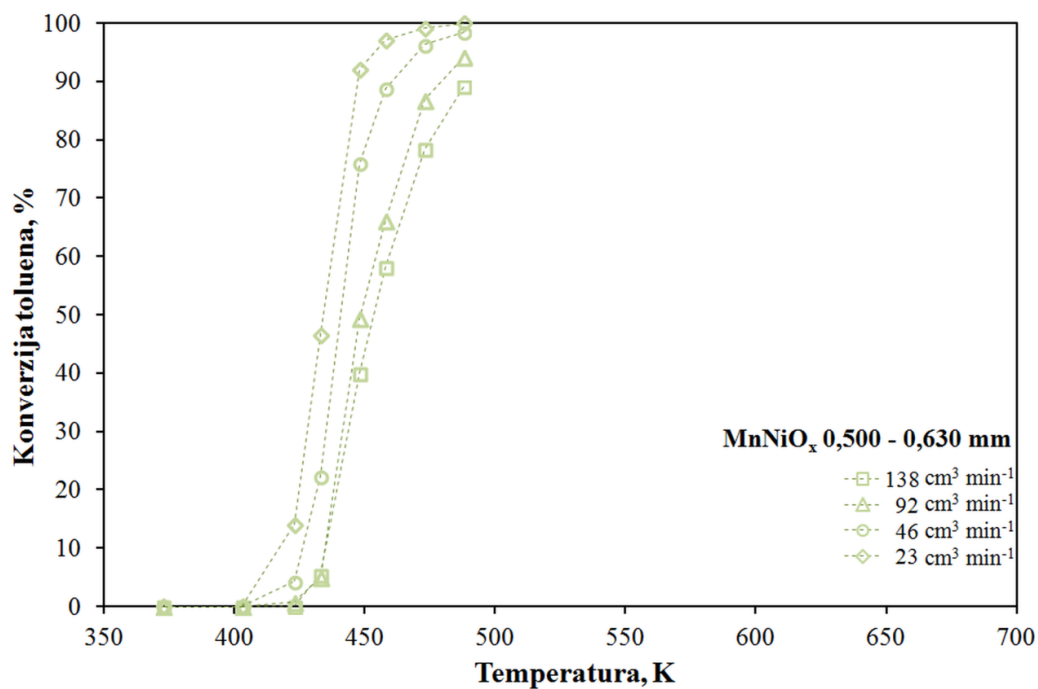
V₀ (ukupni), cm³ min⁻¹	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00		0,00		0,00		0,00
403	0,00		0,00		0,00		0,00
423	0,00		0,91		1,35		2,87
433	0,00		2,33		3,80		7,81
448	2,04		7,68		16,24		29,37
473	17,85		28,06		46,60		68,06
503	37,36		54,72		77,61		92,41
523	49,87		69,30		88,49		97,84
623	59,80		74,43		93,09		98,51
673	74,35		89,65		98,75		
723	99,54		99,81				



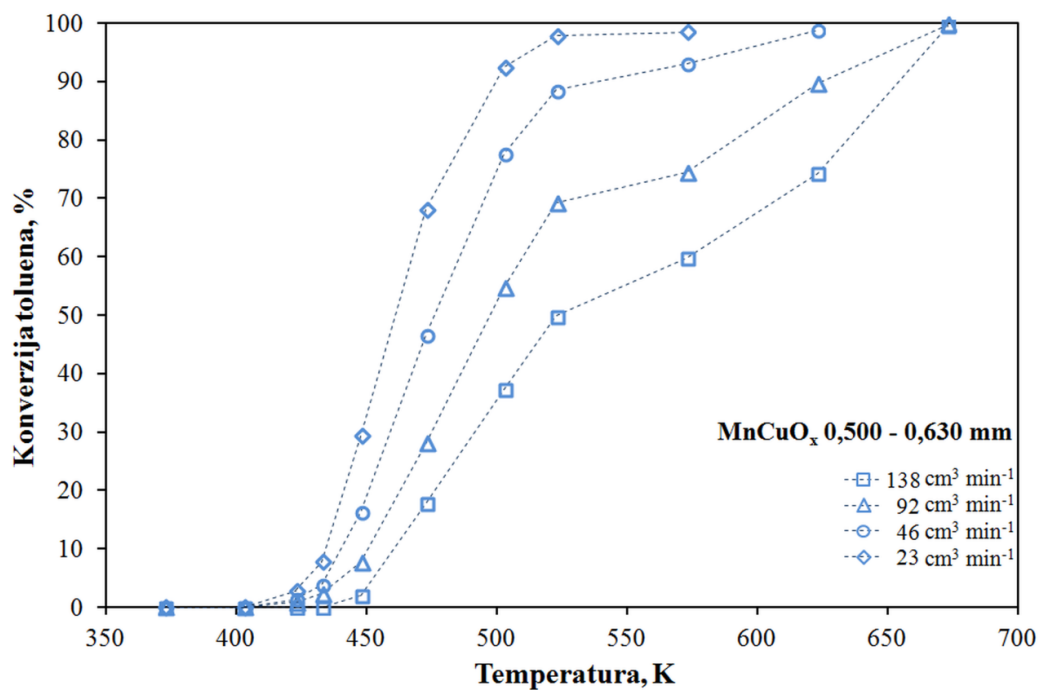
Slika 8.4 Utjecaj temperature na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem MnO_x katalizatora, veličine čestica 0,500 - 0,630 mm (tablica 8.15, Prilozi)



Slika 8.5 Utjecaj temperature na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem MnFeO_x katalizatora, veličine čestica 0,500 - 0,630 mm (tablica 8.16, Prilozi)



Slika 8.6 Utjecaj temperature na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem MnNiO_x katalizatora, veličine čestica 0,500 - 0,630 mm (tablica 8.17, Prilozi)



Slika 8.7 Utjecaj temperature na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem MnCuO_x katalizatora, veličine čestica 0,500 - 0,630 mm (tablica 8.18, Prilozi)

PRILOZI

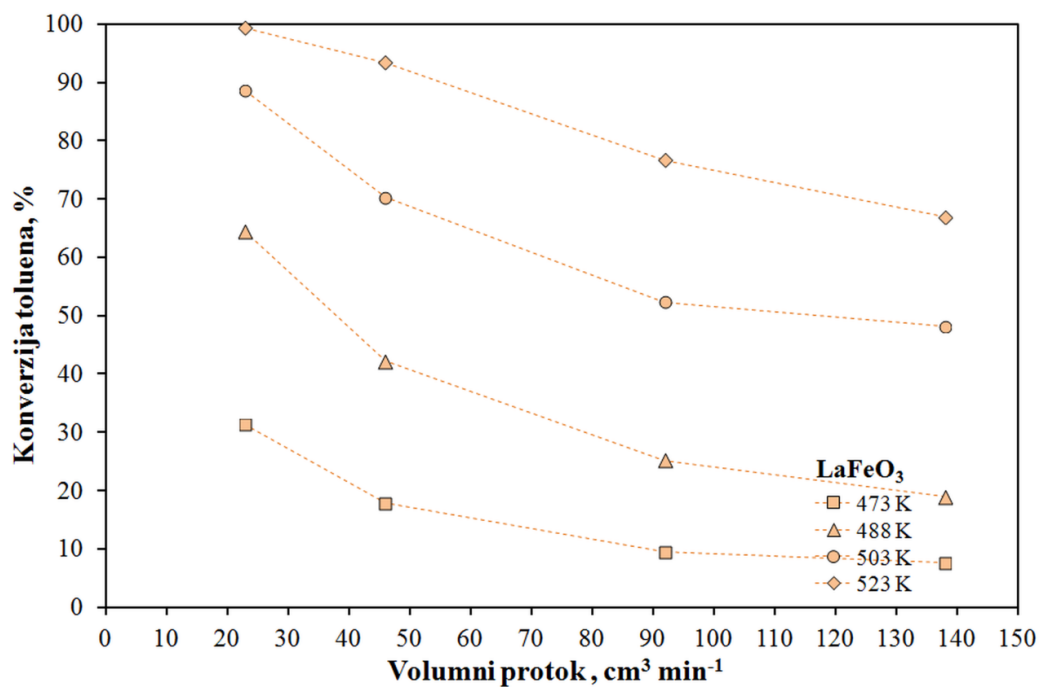
8.2.5.3. Perovskitni katalizatori

Tablica 8.19 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na praškastom perovskitnom LaFeO₃ katalizatoru

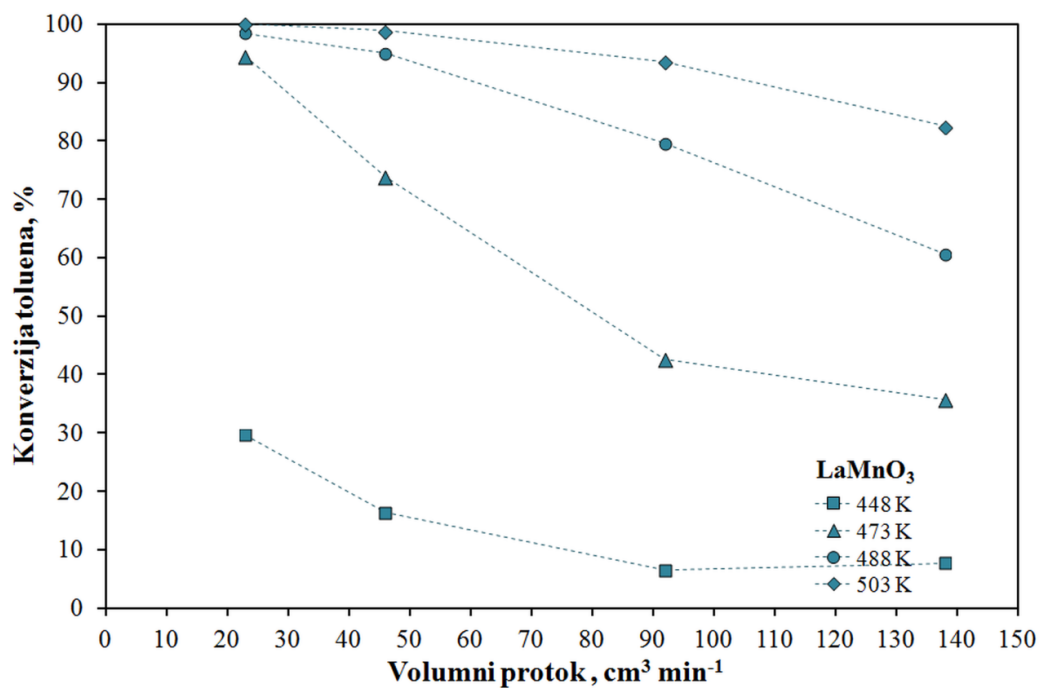
V₀ (ukupni), cm³ min⁻¹	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00		0,00		0,00		0,00
423	1,58		0,59		2,17		4,76
448	1,04		0,58		2,16		4,70
473	7,57		9,56		17,86		31,35
488	18,92		25,22		42,19		64,42
503	48,17		52,36		70,34		88,59
523	66,91		76,67		93,36		99,30
548	93,39		98,08		99,82		100,00
573	99,51		99,93		100,00		100,00

Tablica 8.20 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na praškastom perovskitnom LaMnO₃ katalizatoru

V₀ (ukupni), cm³ min⁻¹	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00		0,00		0,00		0,00
423	7,22		4,10		4,77		7,73
448	7,72		6,49		16,38		29,64
473	35,67		42,64		73,80		94,41
488	60,56		79,54		95,07		98,44
503	82,50		93,57		98,83		100,00
523	94,92		98,48		100,00		100,00
573	99,62		100,00		100,00		100,00



Slika 8.8 Utjecaj protoka na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem LaFeO₃ katalizatora (tablica 8.19, Prilozi)



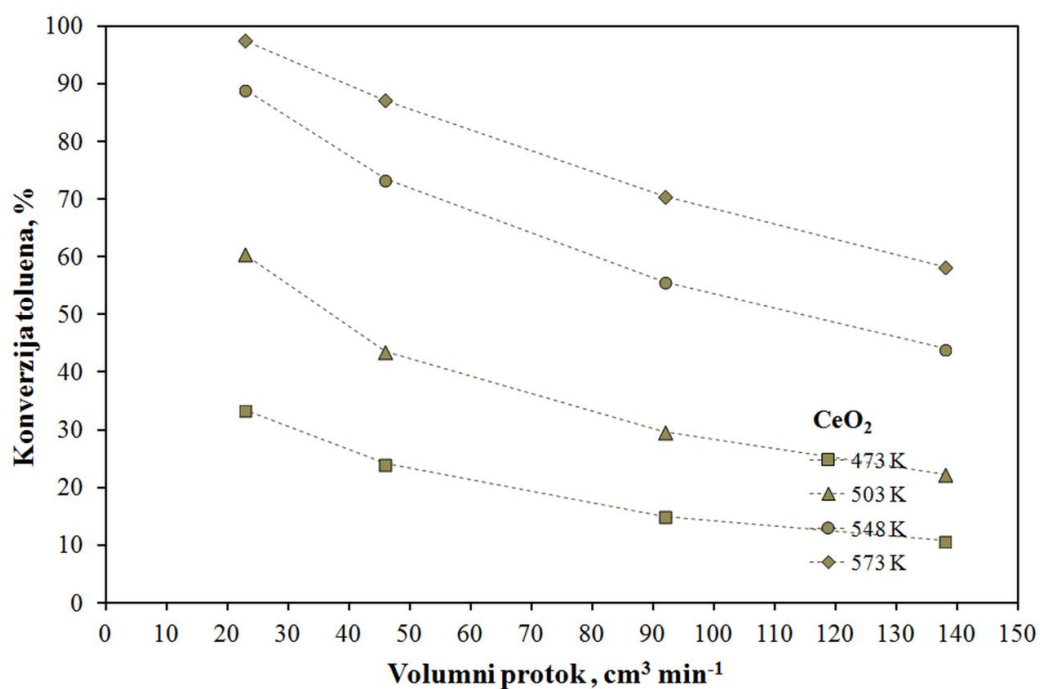
Slika 8.9 Utjecaj protoka na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem LaMnO₃ katalizatora (tablica 8.20, Prilozi)

PRILOZI

8.2.5.4. Cerijevi oksidi

Tablica 8.21 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na praškastom CeO₂ katalizatoru

V_0 (ukupni), $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00		0,00		0,00		0,00
423	2,75		5,94		8,78		13,17
448	7,80		11,05		15,75		
473	10,73		15,05		24,11		33,37
503	22,29		29,57		43,57		60,41
523	29,26		39,09		56,28		74,45
548	44,05		55,62		73,42		88,88
573	58,17		70,40		87,09		97,41
623	83,48		91,82		98,91		99,73
673	95,05		98,60		100,00		100,00



Slika 8.10 Utjecaj protoka na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem CeO₂ katalizatora (tablica 8.21, Prilozi)

Tablica 8.22 Utjecaj kemijskog sastava na konverziju toluena pri ukupnom protoku reakcijske smjese $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ i konstantnoj masi praškastog katalizatora (0,05 g)

Katalizator	CeO ₂ -	CeO ₂ -	CeO ₂ -	CeO ₂ -	CeO ₂ -	CeO ₂ -	CeO ₂ -	CeO ₂ -
	Cu	Ni	Al	Fe	Mn	Zn	Co	Cd
T, K	Konverzija toluena, %							
373	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
423	6,61	1,90	1,08	6,69	8,01	2,01	0,00	0,00
448	20,78	4,33			16,21			
473	34,36	9,25	6,59	27,19	31,78	12,62	8,07	5,89
488	49,08				38,50			
503	61,26				48,31			
523	75,83	35,31	14,21	47,48	72,03	57,85	24,68	29,19
548	92,01	50,79						
573	97,86	68,39	38,89	72,96	90,21	90,60	41,25	48,08
603		74,30						
623		86,75	64,24	90,99	94,46	93,10	58,69	63,34
648		90,46						
673		94,71	82,46		95,86		74,76	78,42
723			86,68				83,63	83,67
773							89,47	97,64

8.2.6. Monolitni katalizatori*8.2.6.1. Metalni monolitni katalizatori*

Tablica 8.23 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na metalnome molitnom katalizatoru Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u sumpornoj kiselini pri 293 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0006 g, 210 ppm)

V₀ (ukupni), cm³ min⁻¹	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00		0,00		0,00		0,00
403	0,00		0,05		2,19		4,05
413	0,21		1,91		3,33		6,79
423	5,41		7,74		15,29		29,96
433	9,45		15,21		29,66		50,54
448	32,91		47,71		69,01		90,60
458	52,17		67,83		87,08		98,67
473	78,53		91,38		99,16		
503	97,57		99,62				

Tablica 8.24 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na metalnome molitnom katalizatoru Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u sumpornoj kiselini pri 278 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0031 g, 210 ppm)

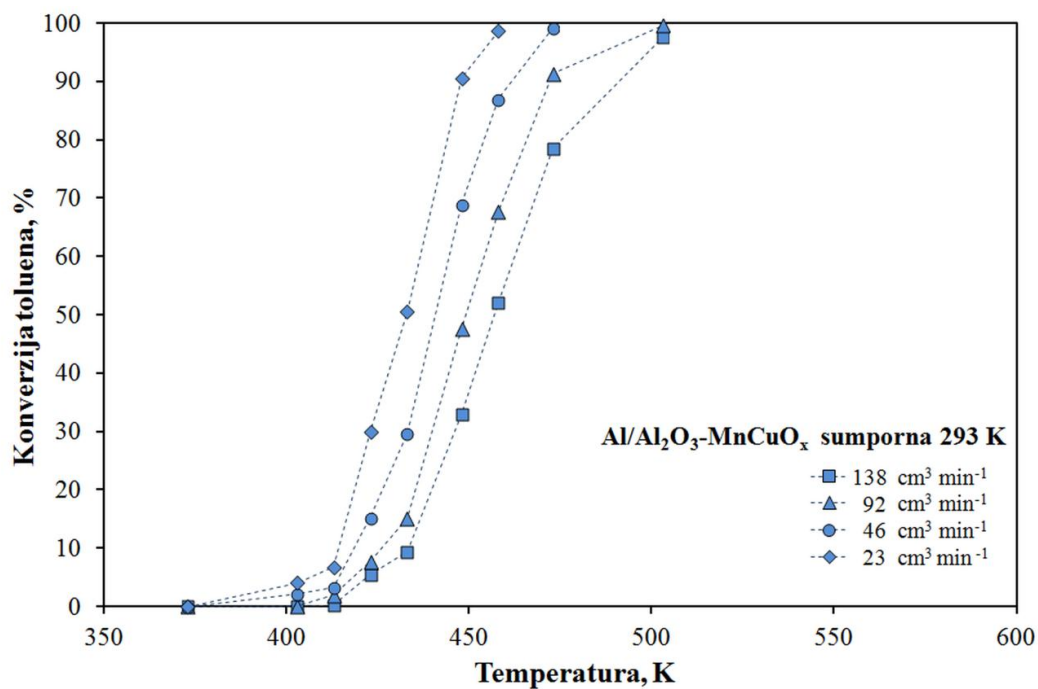
V₀ (ukupni), cm³ min⁻¹	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00		0,00		0,00		0,00
423	3,94		1,19		0,00		1,60
448	6,16		7,26		10,12		22,55
473	25,47		30,22		49,26		74,82
488	37,65		50,08		77,61		97,80
503	60,40		77,95		98,12		99,57
523	95,20		99,55				
548	99,78						

Tablica 8.25 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na metalnome molitnom katalizatoru Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 293 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0038 g, 210 ppm, Mn : Cu = 1 : 1)

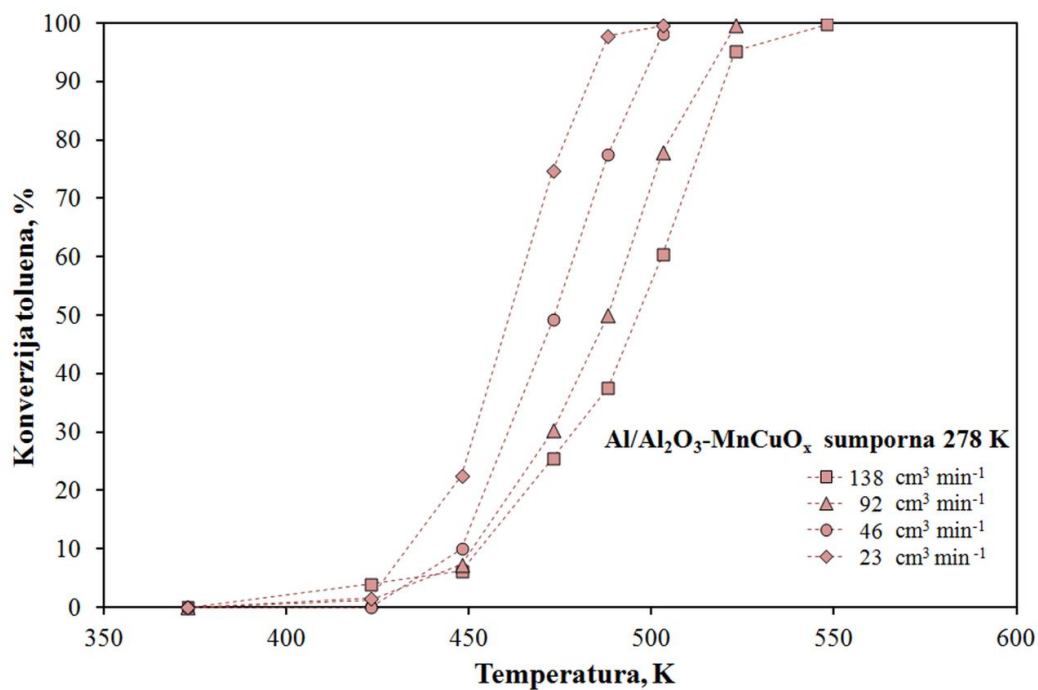
V₀ (ukupni), cm³ min⁻¹	207	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %							
373	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
423	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,50	1,28	5,96
433	4,94	7,14	11,33	14,21	17,39	22,45	30,48	40,01
448	11,16	13,71	17,77	25,67	31,06	40,65	46,14	58,16
458	18,95	25,63	28,69	34,99	43,68	55,93	64,24	78,49
473	23,03	34,67	42,69	52,11	64,56	81,71	89,86	97,85
488	46,59	63,36	70,13	81,88	89,84	97,89	99,49	99,64
503	67,43	84,14	89,39	95,10	98,40	99,74		
523	86,71	95,62	97,76	99,15				
573	97,32	99,41	99,77					

Tablica 8.26 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na metalnome molitnom katalizatoru Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0024 g, 210 ppm, Mn : Cu = 1 : 1)

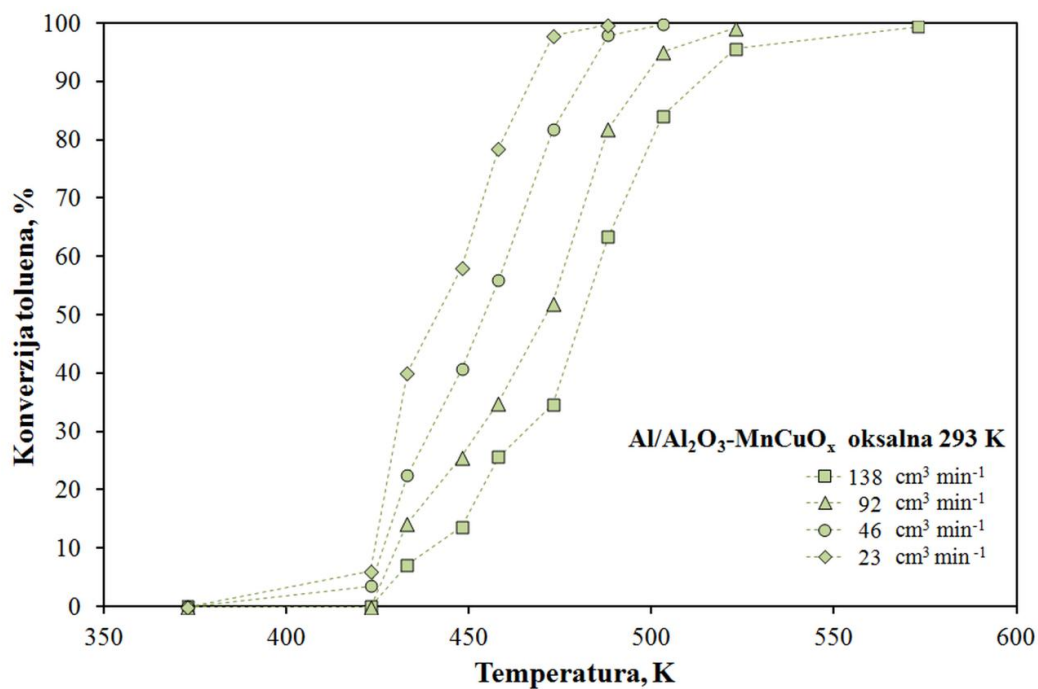
V₀ (ukupni), cm³ min⁻¹	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
413	1,90	2,95	4,88	7,84	13,23	16,90	24,83
423	9,82	12,61	18,58	23,78	34,24	44,53	62,47
433	20,25	27,05	35,24	47,75	64,44	77,16	92,97
448	54,07	60,27	72,25	85,22	97,54	99,66	99,68
458	75,14	84,68	92,56	97,92	99,87	100,00	100,00
473	97,21	99,02	99,86	99,96	100,00	100,00	100,00
488	99,84	99,96	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00



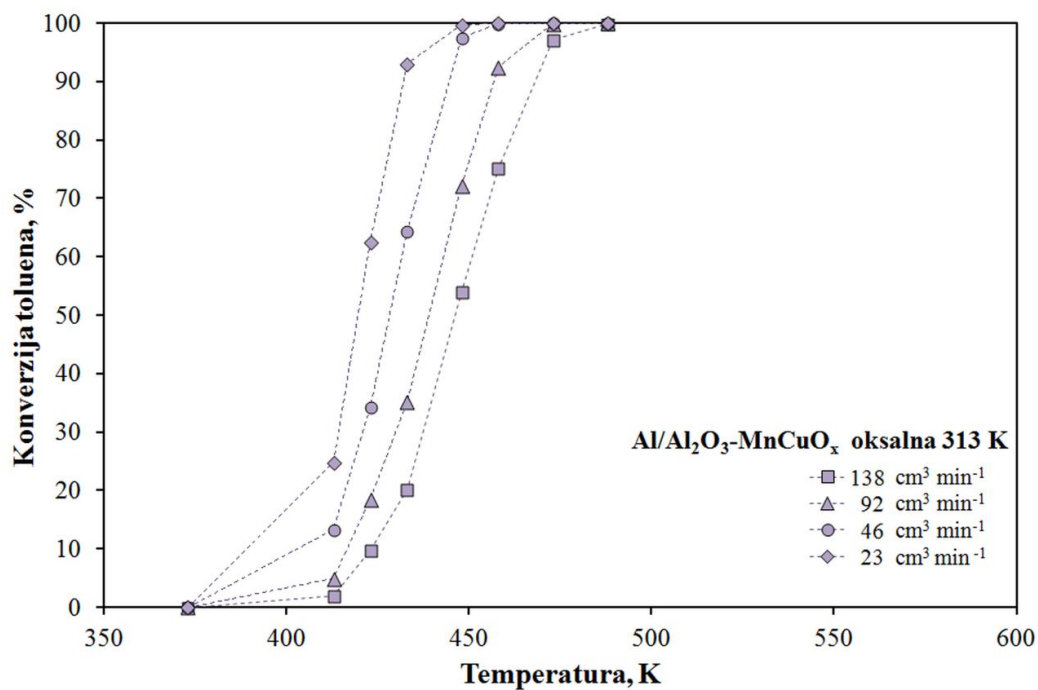
Slika 8.11 Utjecaj temperature i protoka na konverziju toluena s katalizatorom čija je aluminijska pločica anodno oksidirana u sumpornoj kiselini pri 293 K (tablica 8.23, Prilozi)



Slika 8.12 Utjecaj temperature i protoka na konverziju toluena s katalizatorom čija je aluminijska pločica anodno oksidirana u sumpornoj kiselini pri 278 K (tablica 8.24, Prilozi)



Slika 8.13 Utjecaj temperature i protoka na konverziju toluena s katalizatorom čija je aluminijska pločica anodno oksidirana u oksalnoj kiselini pri 293 K (tablica 8.25, Prilozi)



Slika 8.14 Utjecaj temperature i protoka na konverziju toluena s katalizatorom čija je aluminijska pločica anodno oksidirana u oksalnoj kiselini pri 313 K (tablica 8.26, Prilozi)

PRILOZI

Tablica 8.27 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na metalnome molitnom katalizatoru Al/Al₂O₃-MnO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0011 g, 210 ppm, Mn : Cu = 1 : 0)

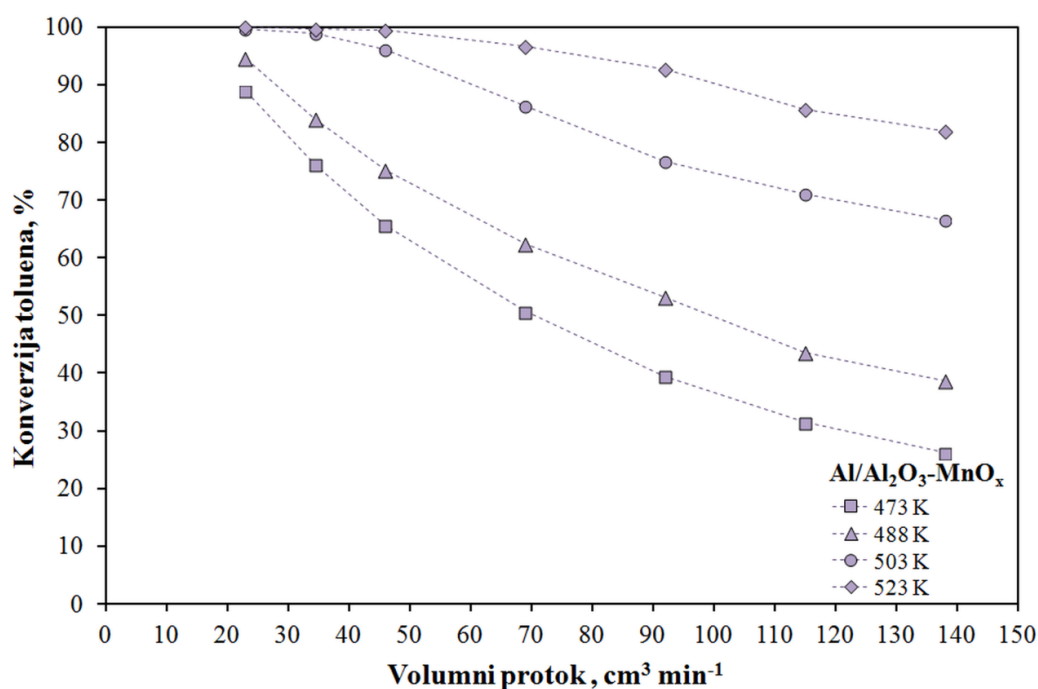
V₀ (ukupni), cm³ min⁻¹	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
423	2,81	1,71	2,73	3,72	4,22	3,82	3,04
448		5,54	7,04	9,89	16,07	20,96	32,58
458	6,56	8,13	11,77	17,91	26,87	35,47	
473	26,22	31,48	39,44	50,66	65,59	76,12	88,91
488	38,67	43,60	53,23	62,48	75,22	83,97	94,50
503	66,48	70,99	76,78	86,29	96,14	98,85	99,57
523	81,97	85,79	92,66	96,66	99,50	99,75	100,00
548	89,75	92,95	97,04	99,28	100,00	100,00	100,00
573	98,17	99,21	99,69	99,84	100,00	100,00	100,00

Tablica 8.28 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na metalnome molitnom katalizatoru Al/Al₂O₃-MnFeO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0037 g, 210 ppm)

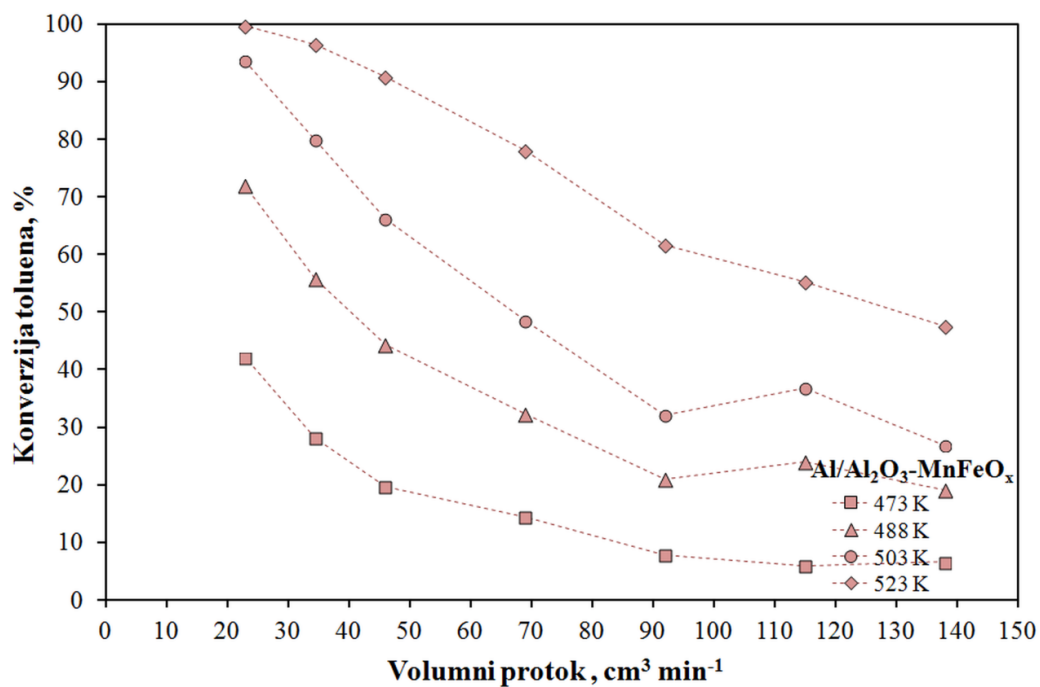
V₀ (ukupni), cm³ min⁻¹	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
448	1,25	0,35	0,00	0,20	3,42	3,05	7,33
458	0,70	0,00	0,06	1,22	7,32	5,73	16,15
473	6,61	5,86	7,75	14,48	19,71	28,18	41,99
488	19,04	23,91	21,07	32,27	44,33	55,75	71,90
503	26,83	36,85	32,04	48,37	66,07	79,83	93,53
523	47,51	55,20	61,67	77,98	90,79	96,49	99,60
548	72,79	75,88	87,01	93,73	99,20	99,82	100,00
573	88,36	91,60	95,95	99,90	100,00	100,00	100,00

Tablica 8.29 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na metalnome molitnom katalizatoru Al/Al₂O₃-MnNiO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0025 g, 210 ppm)

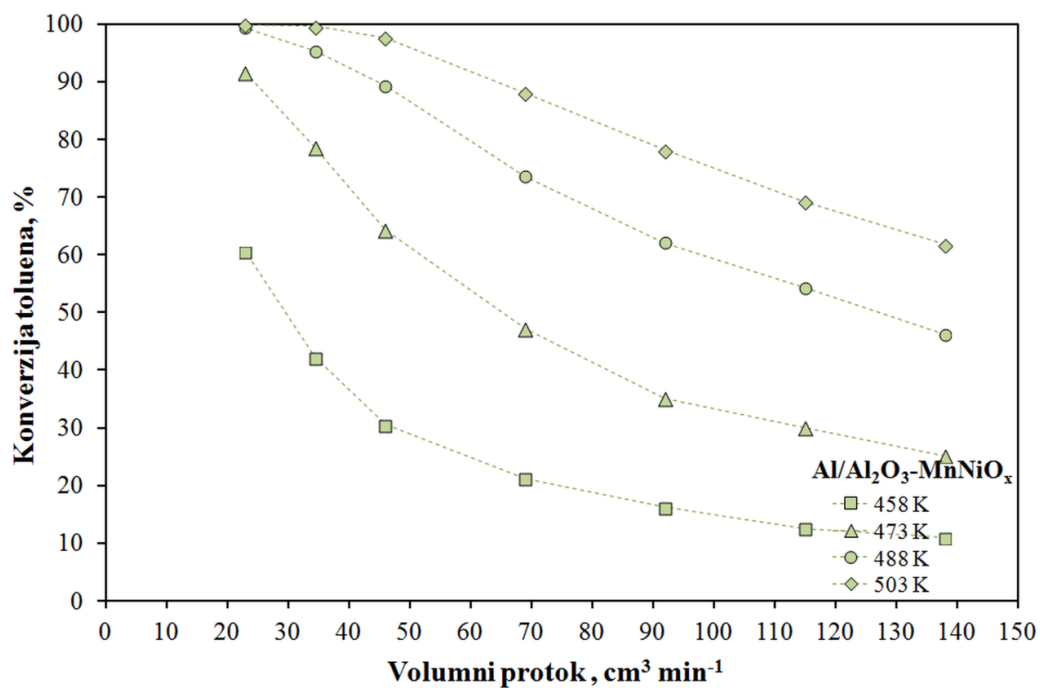
V ₀ (ukupni), cm ³ min ⁻¹	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
423	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
448	0,00	0,00	1,27	4,65	13,52	18,15	33,73
458	10,93	12,55	16,25	21,19	30,54	42,21	60,48
473	25,21	29,97	35,08	47,11	64,32	78,66	91,50
488	46,14	54,25	62,11	73,54	89,25	95,34	99,33
503	61,77	69,20	78,12	88,05	97,59	99,63	99,82
523	83,00	87,84	93,98	98,37	99,91		
548	97,57	98,22	99,55	99,92			
573	99,59	99,88					



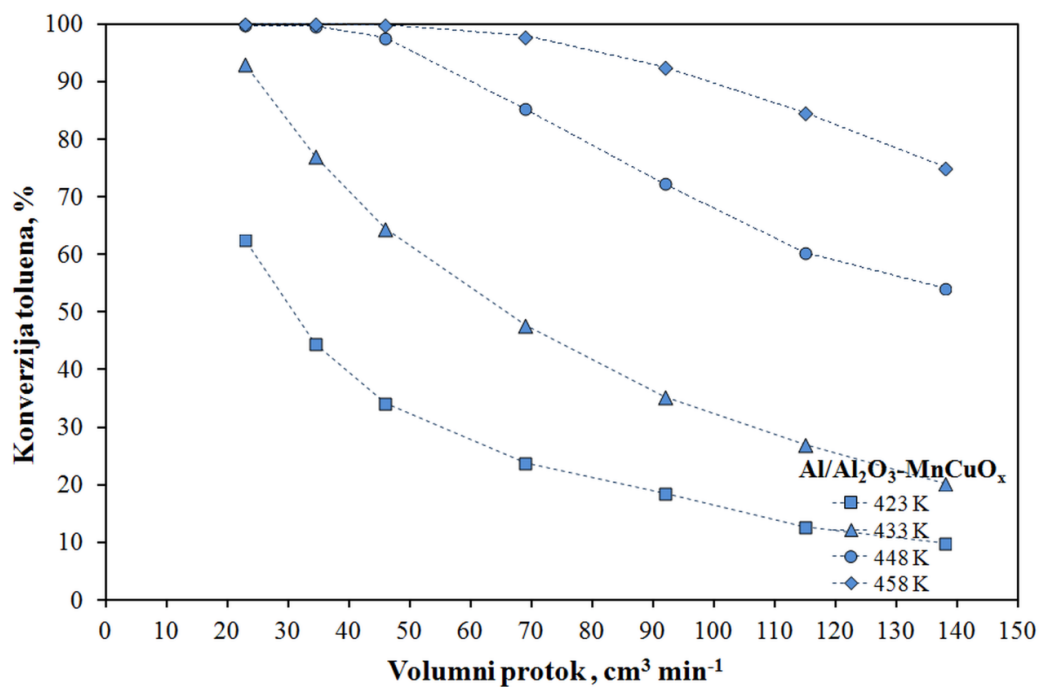
Slika 8.15 Utjecaj protoka na konverziju toluena u monolitnom reaktoru s Al/Al₂O₃-MnO_x katalizatorom (tablica 8.27, Prilozi)



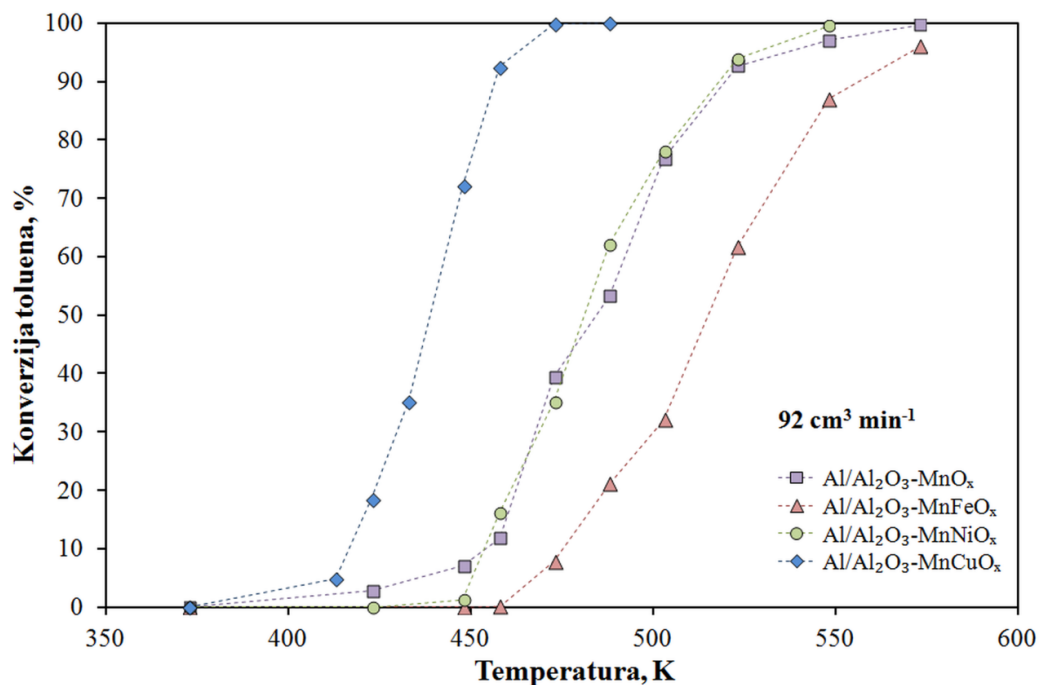
Slika 8.16 Utjecaj protoka na konverziju toluena u monolitnom reaktoru s Al/Al₂O₃-MnFeO_x katalizatorom (tablica 8.28, Prilozi)



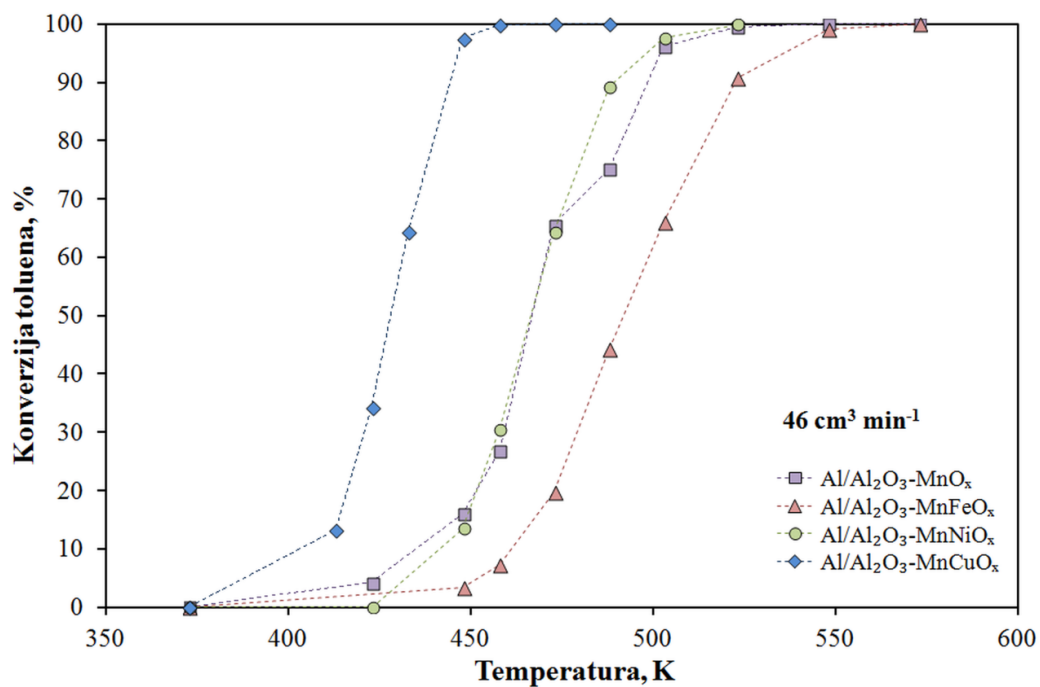
Slika 8.17 Utjecaj protoka na konverziju toluena u monolitnom reaktoru s Al/Al₂O₃-MnNiO_x katalizatorom (tablica 8.29, Prilozi)



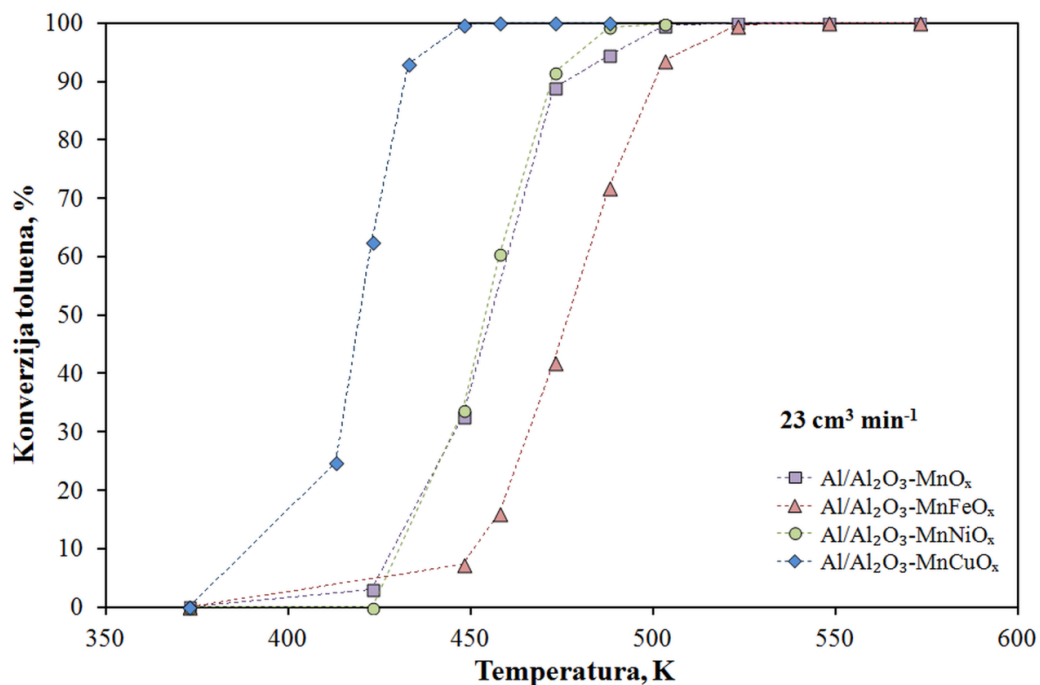
Slika 8.18 Utjecaj protoka na konverziju toluena u monolitnom reaktoru s Al/Al₂O₃-MnCuO_x katalizatorom (tablica 8.26, Prilozi)



Slika 8.19 Utjecaj sastava na katalitičku aktivnost metalnih monolitnih katalizatora prilikom oksidacije toluena pri konstantnom protoku ulazne smjese (92 cm³ min⁻¹) (tablice 8.26 - 8.29, Prilozi)



Slika 8.20 Utjecaj sastava na katalitičku aktivnost metalnih monolitnih katalizatora prilikom oksidacije toluena pri konstantnom protoku ulazne smjese (46 cm³ min⁻¹) (tablice 8.26 - 8.29, Prilozi)



Slika 8.21 Utjecaj sastava na katalitičku aktivnost metalnih monolitnih katalizatora prilikom oksidacije toluena pri konstantnom protoku ulazne smjese (23 cm³ min⁻¹) (tablice 8.26 - 8.29, Prilozi)

Tablica 8.30 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na metalnome molitnom katalizatoru Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0020 g, 210 ppm, Mn : Cu = 5 : 1)

V₀ (ukupni), cm³ min⁻¹	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00		0,00		0,00		0,00
403	195		5,33		16,38		34,33
413	11,17		22,09		49,03		77,24
423	24,71		45,88		77,97		99,03
433	53,96		77,05		98,34		
448	88,23		98,18				
458	95,90		99,74				
473	99,40						

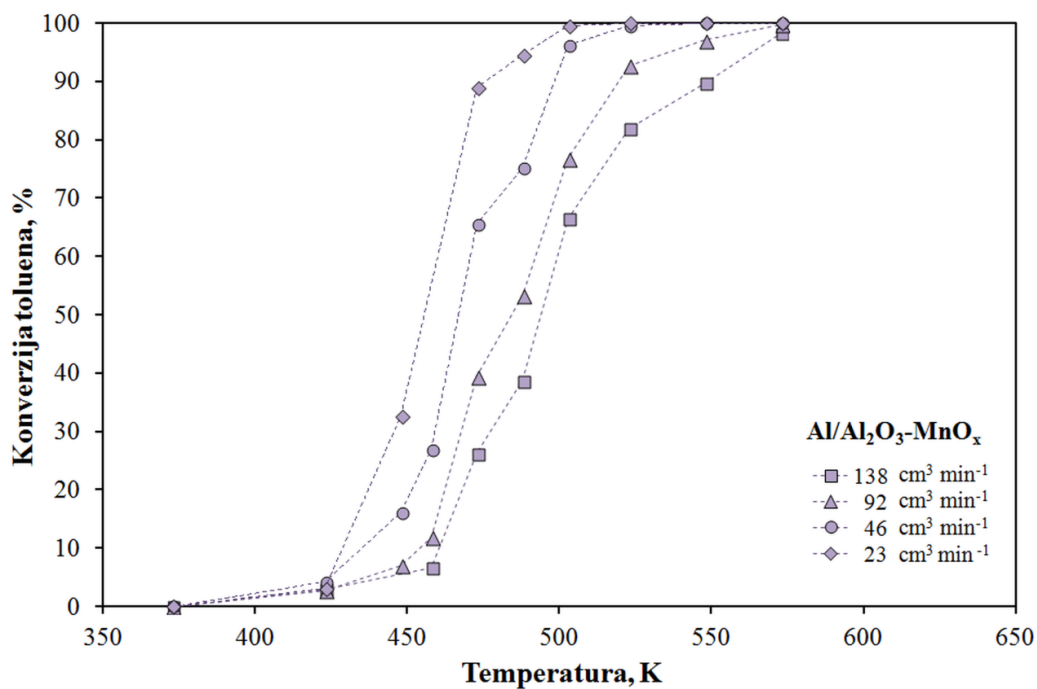
PRILOZI

Tablica 8.31 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na metalnome molitnom katalizatoru Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0030 g, 210 ppm, Mn : Cu = 1 : 5)

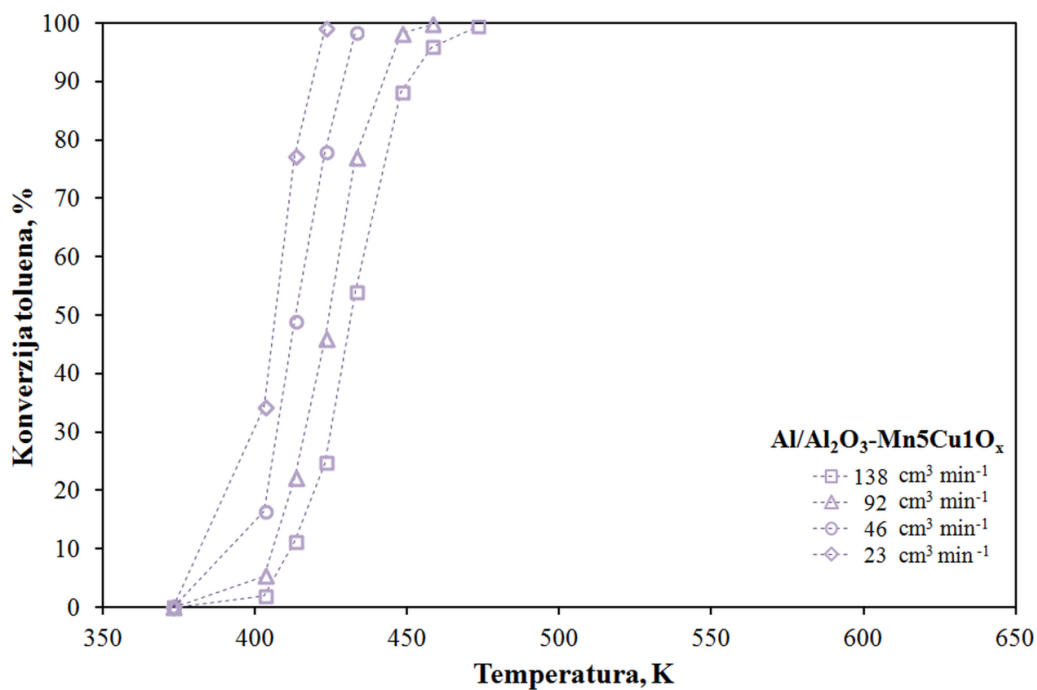
V₀ (ukupni), cm³ min⁻¹	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00		0,00		0,00		0,00
423	0,00		0,00		0,00		0,00
448	0,00		0,65		2,22		6,12
473	8,34		13,95		24,70		46,92
488	19,81		29,77		53,14		79,01
503	38,64		52,41		77,55		95,40
523	65,42		79,66		95,45		99,49
548	86,72		94,52		99,58		
573	95,34		98,91				
588	97,65		99,58				
603	98,78						
623	99,48						

Tablica 8.32 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na metalnome molitnom katalizatoru Al/Al₂O₃-CuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0009 g, 210 ppm, Mn : Cu = 0 : 1)

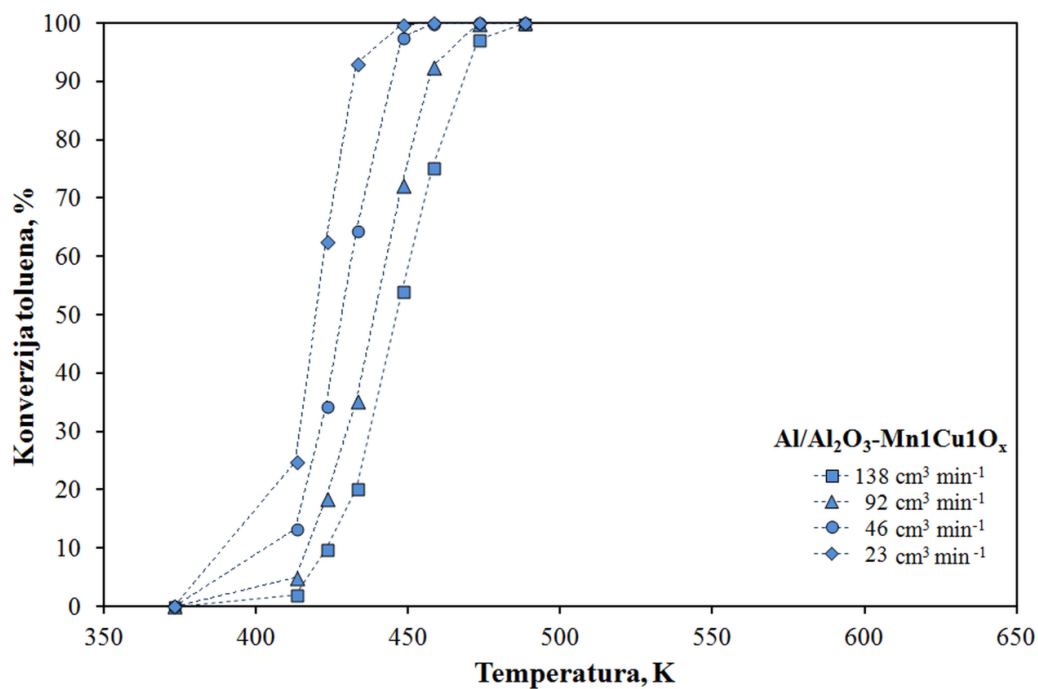
V₀ (ukupni), cm³ min⁻¹	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00		0,00		0,00		0,00
423	0,00		0,00		0,00		0,00
473	2,42		7,51		15,81		29,40
488	13,71		20,87		36,76		59,87
503	24,68		35,99		60,47		82,90
523	47,91		62,77		85,76		96,81
548	73,03		85,56		97,93		99,64
573	88,71		96,58		99,77		
588	94,74		99,03				
603	98,06						
623	99,55						



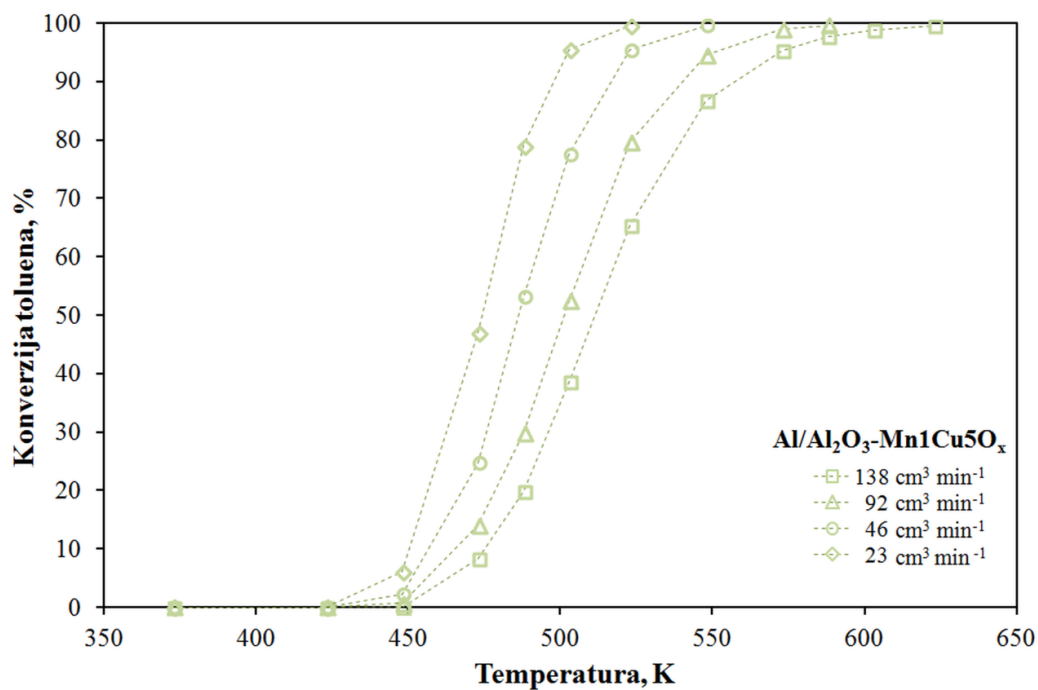
Slika 8.22 Konverzija toluena kao funkcija temperature i protoka reakcijske smjese na Al/Al₂O₃-MnO_x monolitnom katalizatoru (tablica 8.27, Prilozi)



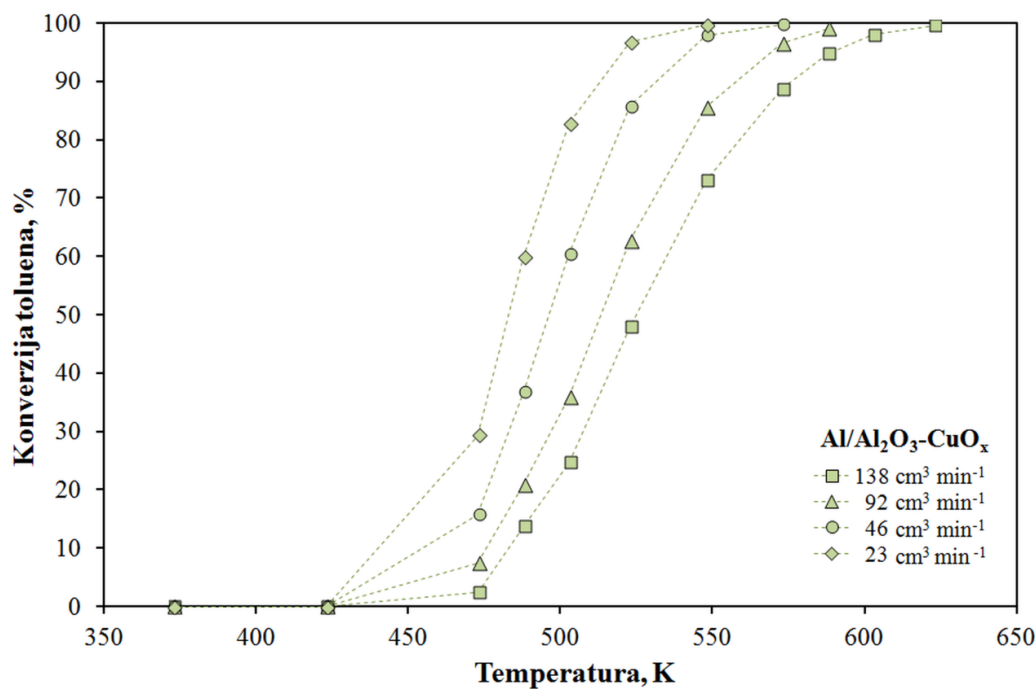
Slika 8.23 Konverzija toluena kao funkcija temperature i protoka reakcijske smjese na Al/Al₂O₃-Mn₅Cu₁O_x monolitnom katalizatoru (tablica 8.30, Prilozi)



Slika 8.24 Konverzija toluena kao funkcija temperature i protoka reakcijske smjese na Al/Al₂O₃-Mn1Cu1O_x monolitnom katalizatoru (tablica 8.26, Prilozi)



Slika 8.25 Konverzija toluena kao funkcija temperature i protoka reakcijske smjese na Al/Al₂O₃-Mn1Cu5O_x monolitnom katalizatoru (tablica 8.31, Prilozi)



Slika 8.26 Konverzija toluena kao funkcija temperature i protoka reakcijske smjese na Al/Al₂O₃-CuO_x monolitnom katalizatoru (tablica 8.32, Prilozi)

Tablica 8.33 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na metalnome molitnom katalizatoru Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 293 K, duljine 2 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0024 g, 210 ppm, Mn : Cu = 1 : 1)

V ₀ (ukupni), cm ³ min ⁻¹	115	92	69	57,5	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
423	0,00	1,12	0,00	0,50	0,00	0,00	0,00
448	0,00	1,44	0,85	1,28	1,25	0,57	4,65
458	5,61	4,58	7,20	9,99	13,96	16,85	24,89
473	14,42	14,62	18,20	23,46	27,42	32,39	68,97
503	47,69	49,83	62,52	68,27	75,38	85,61	97,73
523	70,57	77,66	86,75	91,82	96,04	98,69	99,67
573	96,64	98,17	99,31	99,66	99,83		

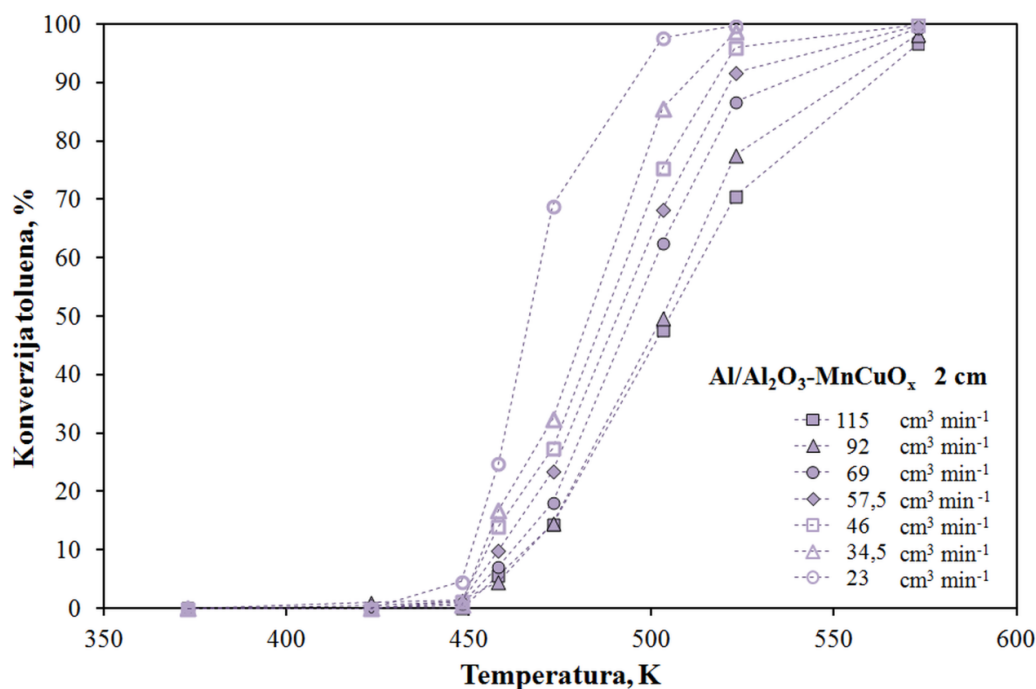
Tablica 8.34 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na metalnome molitnom katalizatoru Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 293 K, duljine 6 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0042 g, 210 ppm, Mn : Cu = 1 : 1)

V₀ (ukupni), cm³ min⁻¹	207	172,5	103,5	69	34,5
T, K	Konverzija toluena, %				
373	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
423	0,00	1,20	2,19	0,00	1,80
433				0,42	7,57
448	4,76	8,66	19,19	25,61	43,71
458				44,72	71,33
473	31,32	36,22	53,83	69,35	93,51
488	55,65	57,18	77,74	90,98	99,56
503	73,75	80,27	94,21	98,96	99,76
523	92,36	95,37	99,67		
573	99,02	99,56			

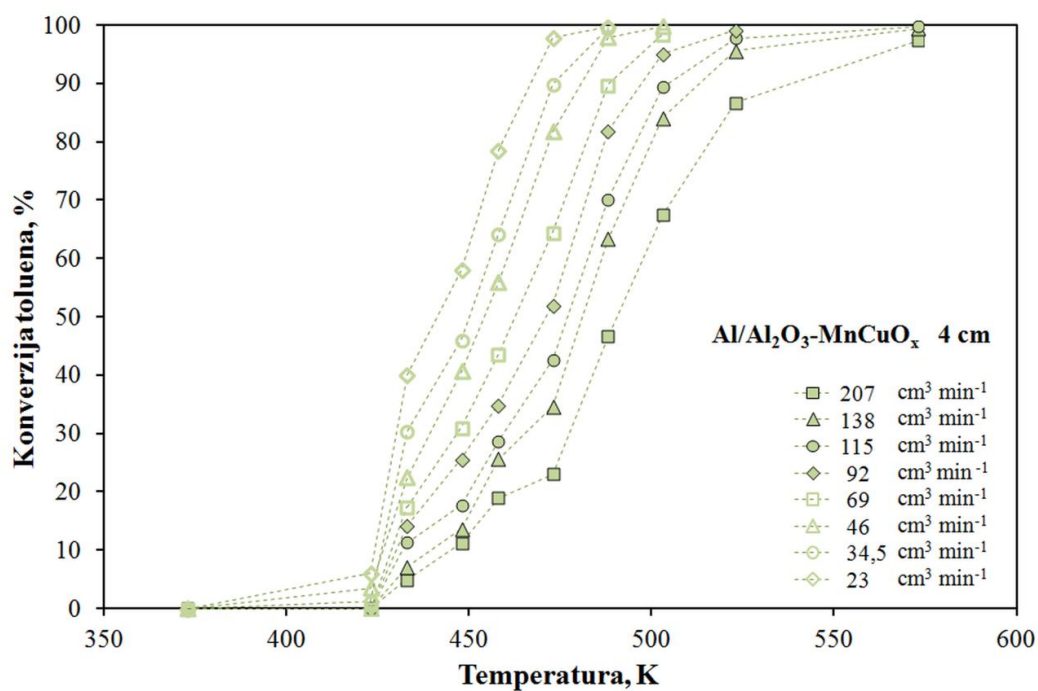
PRILOZI

Tablica 8.35 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na metalnome molitnom katalizatoru Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 293 K, duljine 8 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0042 g, 210 ppm, Mn : Cu = 1 : 1)

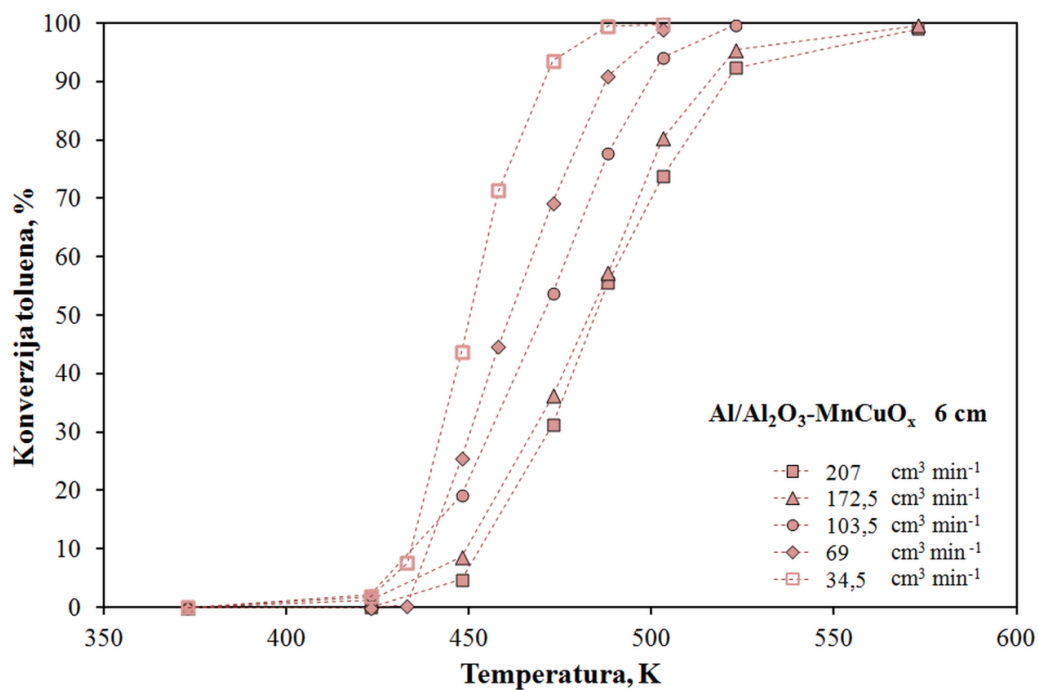
V ₀ (ukupni), cm ³ min ⁻¹	230	184	138	92	69	46	34,5
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
403	0,00	0,00	0,00	2,66	4,94	4,52	9,35
413	0,00	0,85	3,81	9,18	11,43	23,12	33,21
423	7,16	10,72	17,91	31,97	43,27	64,04	79,17
433	15,42	23,57	36,61	59,50	73,28	90,80	97,63
448	44,56	62,88	77,07	93,14	98,18	99,80	
458	3,46	85,24	94,88	99,74			
473	93,95	97,13	99,71				
503	99,84	99,95					



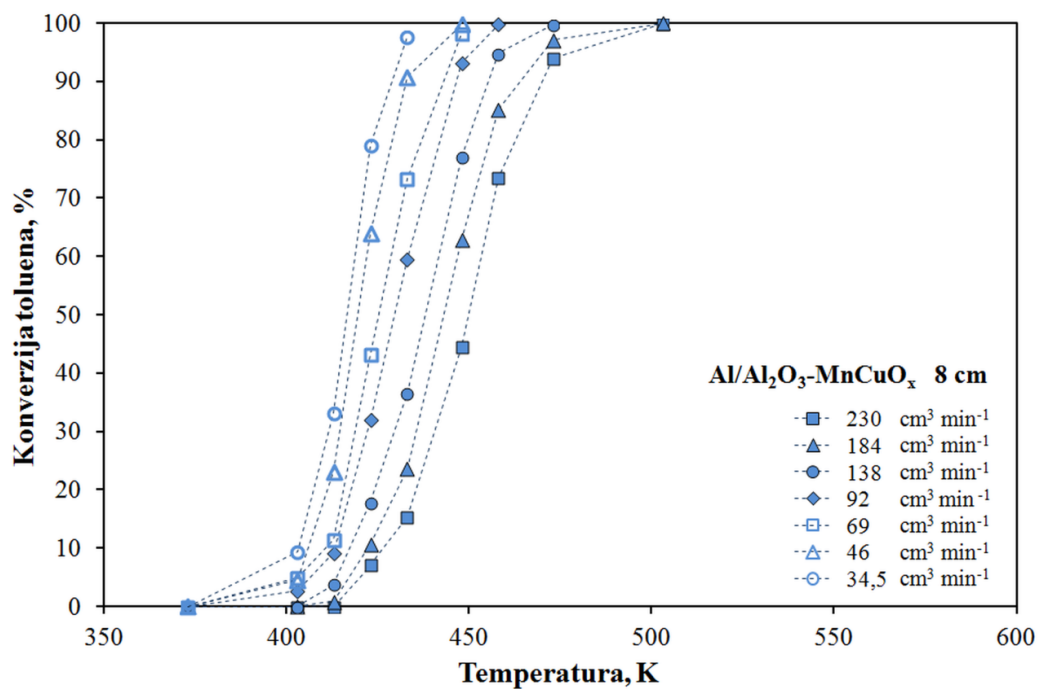
Slika 8.27 Konverzija toluena kao funkcija temperature i protoka reakcijske smjese na Al/Al₂O₃-MnCuO_x katalizatoru (2 cm) (tablica 8.33, Prilozi)



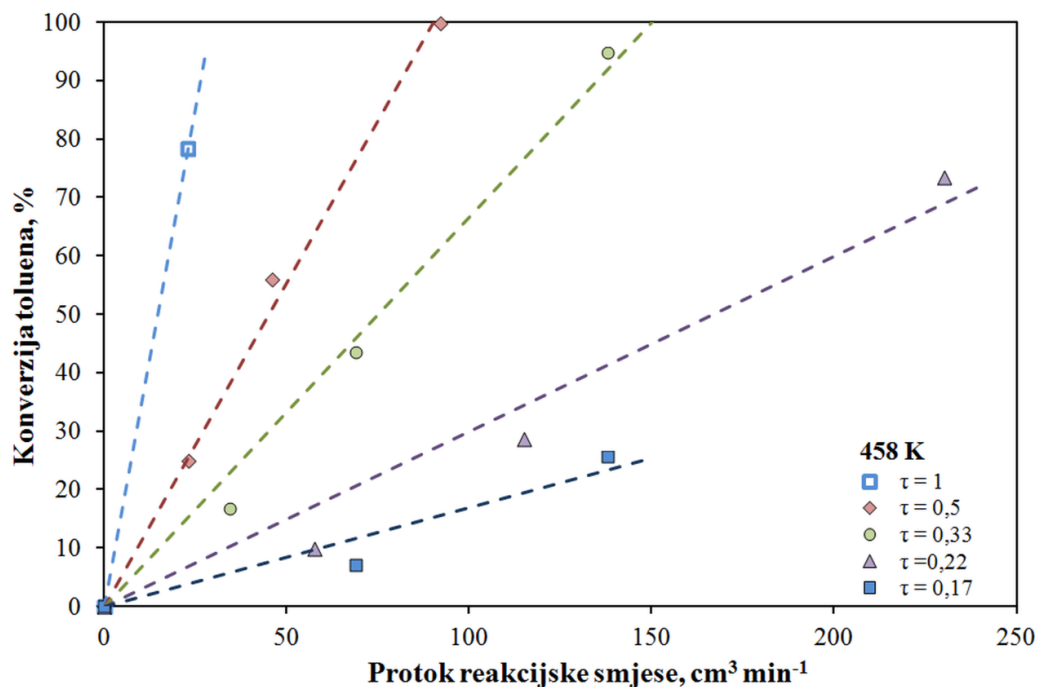
Slika 8.28 Konverzija toluena kao funkcija temperature i protoka reakcijske smjese na Al/Al₂O₃-MnCuO_x katalizatoru (4 cm) (tablica 8.25, Prilozi)



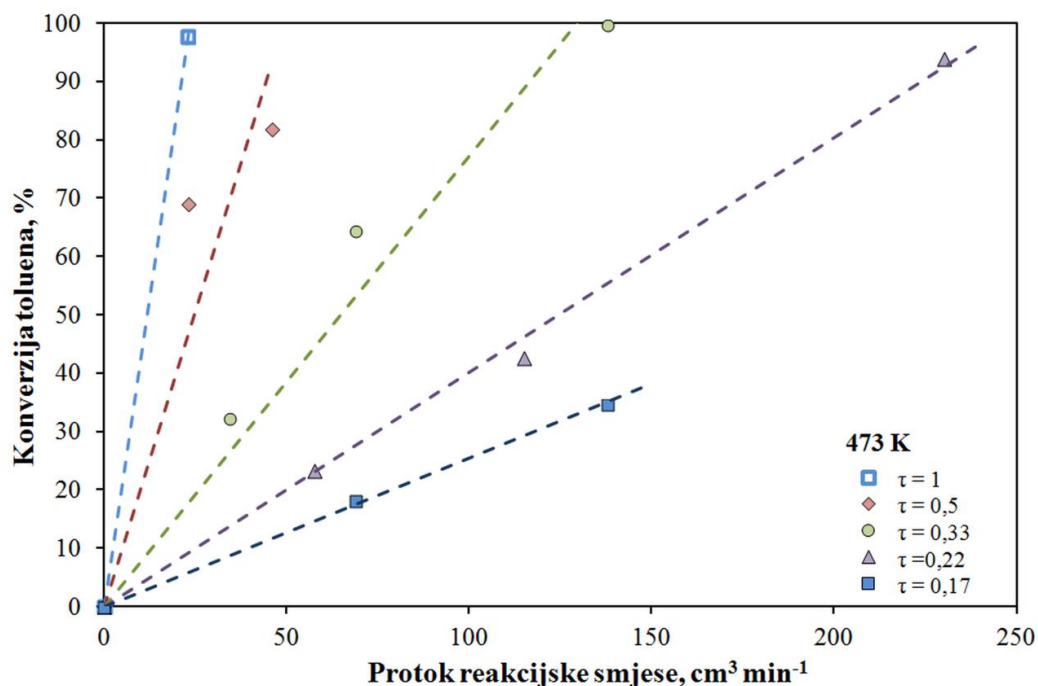
Slika 8.29 Konverzija toluena kao funkcija temperature i protoka reakcijske smjese na Al/Al₂O₃-MnCuO_x katalizatoru (6 cm) (tablica 8.34, Prilozi)



Slika 8.30 Konverzija toluena kao funkcija temperature i protoka reakcijske smjese na Al/Al₂O₃-MnCuO_x katalizatoru (8 cm) (tablica 8.35, Prilozi)



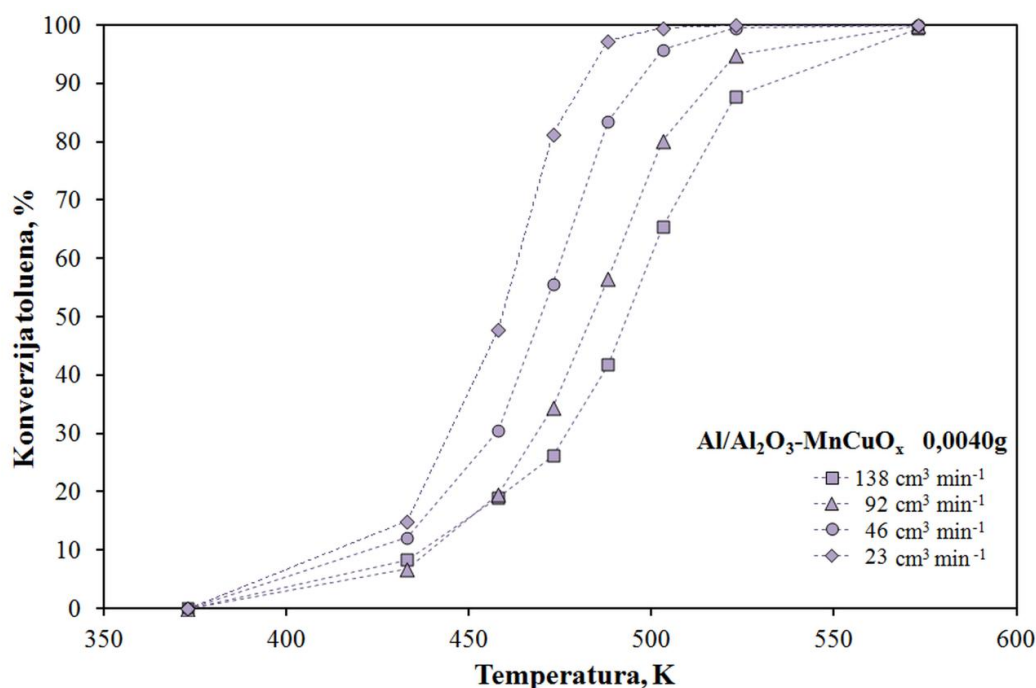
Slika 8.31 Procjena utjecaja međufazne difuzije na ukupnu brzinu reakcije pri 458 K uz konstantna prostorna vremena, τ (0,17 - 1) te uz katalizatore Al/Al₂O₃-MnCuO_x (duljine 2, 4 i 8 cm) (tablice 8.25, 8.33 i 8.35, Prilozi)



Slika 8.32 Procjena utjecaja međufazne difuzije na ukupnu brzinu reakcije pri 473 K uz konstantna prostorna vremena, τ (0,17 - 1) te uz katalizatore Al/Al₂O₃-MnCuO_x (duljine 2, 4 i 8 cm) (tablice 8.25, 8.33 i 8.35, Prilozi)

Tablica 8.36 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na metalnome molitnom katalizatoru Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0040 g, 210 ppm, Mn : Cu = 1 : 1)

V₀ (ukupni), cm³ min⁻¹	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
433	8,35	7,72	6,80	9,89	12,17	12,25	14,92
458	19,05	18,35	19,58	24,67	30,61	37,17	47,88
473	26,18	26,24	34,51	42,98	55,72	66,27	81,35
488	41,82	49,05	56,64	69,40	83,62	90,79	97,28
503	65,39	72,32	80,18	88,93	95,91	98,52	99,60
523	87,82	91,35	94,89	97,93	99,61	100,00	100,00
573	99,39	99,68	99,85	99,88	100,00	100,00	100,00



Slika 8.33 Utjecaj temperature na konverziju toluena u monolitnom reaktoru s $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnCuO}_x$ katalizatorom s 0,0040 g katalitički aktivne tvari (tablica 8.36)

Tablica 8.37 Konverzija toluena pri različitim temperaturama, ukupnim protocima reakcijske smjese i koncentracijama toluena na metalnome molitnom katalizatoru $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnCuO}_x$ (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0024 g, Mn : Cu = 1 : 1)

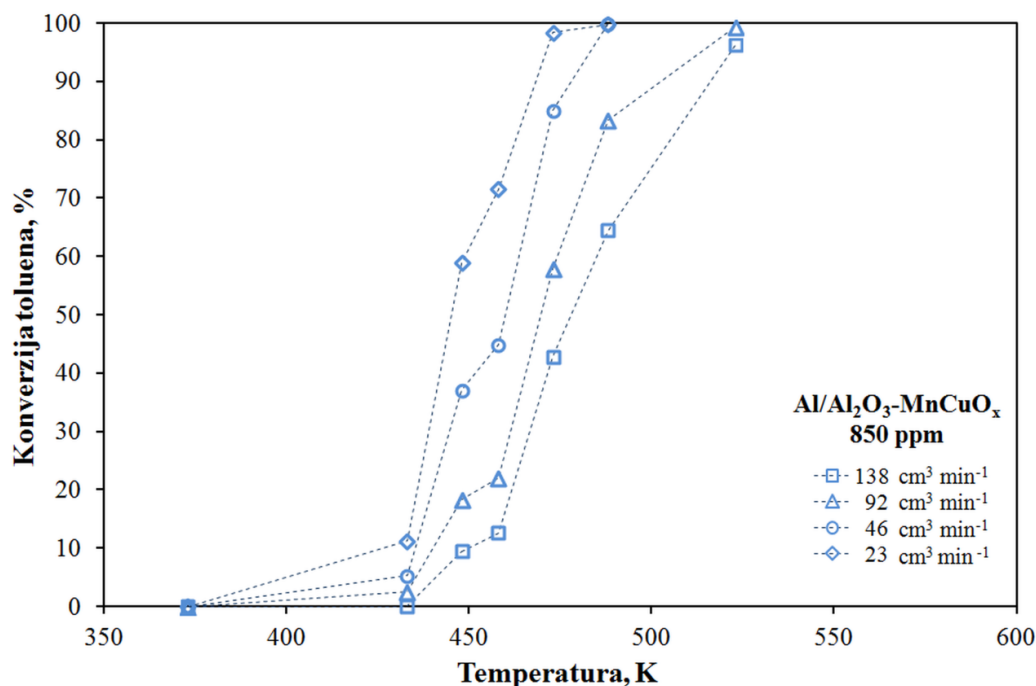
V_0 (ukupni), $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	250,0	166,0	125,0	100,0	83,5	71,4	62,5	55,6
x, ppm	195,6	294,6	391,2	489,0	587,0	684,9	782,4	879,5
T, K	Konverzija toluena, %							
373	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
423	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
433	0,00	7,36	8,53	10,07	12,01	9,96	10,24	9,98
448	18,92	28,40	31,71	33,94	32,33	32,58	33,65	30,11
458	20,00	35,41	41,23	46,38	48,38	44,96	48,29	41,20
473	39,51	61,96	69,60	73,79	77,26	79,28	79,94	77,00
488	68,87	83,06	89,99	94,16	95,03	97,18	97,51	97,55
503	86,01	95,35	97,71	98,93	99,44	99,64	99,76	99,78
523	95,69	99,11						

Tablica 8.38 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i koncentracijama toluena uz konstantni ukupni protok reakcijske smjese na metalnome molitnom katalizatoru Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0024 g, Mn : Cu = 1 : 1)

V₀ (ukupni), cm³ min⁻¹		150						
x, ppm	48,9	97,8	195,6	293,4	489,0	586,8	782,4	880,2
T, K	Konverzija toluena, %							
373	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
433	4,87	0,00	0,00					
448	49,48	36,63	18,82	16,64	11,42	9,87	7,84	5,70
458	67,87	56,95	39,27	32,48	24,45	20,20	15,54	13,42
473	97,54	94,17	82,24	72,18	57,86	47,79	40,34	34,79
488				89,24	81,33	76,85	65,94	53,40
523	98,49	99,67	99,72	99,71	99,49	99,13	98,30	96,86

Tablica 8.39 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na metalnome molitnom katalizatoru Al/Al₂O₃-MnCuO_x (Al nosač anodiziran u oksalnoj kiselini pri 313 K, duljine 4 cm, masa katalitički aktivne tvari 0,0024 g, 850 ppm, Mn : Cu = 1 : 1)

V₀ (ukupni), cm³ min⁻¹		138						
		115						
		92						
		69						
		46						
		34,5						
		23						
x, ppm	850							
T, K	Konverzija toluena, %							
373	0,00		0,00		0,00		0,00	
433	0,00		2,49		5,23		11,23	
448	9,43		18,31		37,08		58,90	
458	12,61		22,05		44,90		71,53	
473	42,86		57,92		85,09		98,39	
488	64,47		83,46		99,84		99,75	
523	96,23		99,32					



Slika 8.34 Utjecaj temperature na konverziju toluena u monolitnom reaktoru s Al/Al₂O₃-MnCuO_x katalizatorom i ulaznom koncentracijom toluena od 850 ppm (tablica 8.39, Prilozi)

8.2.6.2. Keramički monolitni katalizatori

Tablica 8.40 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na keramičkom monolitnom katalizatoru Kordijerit-MnCuO_x

V ₀ (ukupni), cm ³ min ⁻¹	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
393	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,53	0,53
403	0,00	2,56	3,70	6,52	13,59	25,06	43,54
413	11,51	16,05	24,61	36,76	60,47	78,55	96,35
418	22,40	28,73	44,09	60,79	85,15	92,22	98,43
423	46,22	49,99	70,95	84,69	97,19	99,22	99,54
433	72,58	82,37	92,76	97,12	99,61		
448	93,76	96,48	98,59	99,67			
458	97,39	98,69	99,54				
473	99,04	99,60					

8.2.6.3. Komercijalni keramički monolitni katalizator

Tablica 8.41 Konverzija toluena pri različitim temperaturama i ukupnim protocima reakcijske smjese na komercijalnom keramičkom monolitnom katalizatoru *Purelyst PH - 304*

V_0 (ukupni), $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	138	115	92	69	46	34,5	23
T, K	Konverzija toluena, %						
373	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
383	0,00	1,58	2,07	6,49	13,85	15,48	33,38
393	33,87	38,81	54,74	86,98	99,55	99,72	99,61
403	79,82	92,00	98,60	99,90			
413	99,51	99,88					

8.3. Objavljeni radovi

Catalytic Oxidation of Toluene on Hydrothermally Prepared Ceria Nanocrystals*



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

M. Duplančić,** S. Kurajica, V. Tomašić, and I. Minga

University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 19, Zagreb, Croatia

doi: 10.15255/CABEQ.2017.1098

Original scientific paper

Received: February 20, 2017

Accepted: November 30, 2017

Ceria nanocrystals were prepared hydrothermally and tested as potential catalysts for oxidation of volatile organic compounds using toluene as a model compound. Pure ceria with a crystallite size of 4 nm, determined by the Scherrer method from XRD pattern has been obtained. The specific surface area of the prepared nanoparticles determined by BET analysis yielded $201 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, while the band gap of 3.2 eV was estimated from DRS spectrum via Tauc's plot. Catalytic tests were performed on calcined ceria (500 °C) with increased crystallite size (9 nm) caused by thermal treatment. The tests showed good activities for the toluene oxidation with T_{50} temperatures, corresponding to 50 % toluene conversion, observed at 250 °C and even lower temperatures depending on the total flow rate of the gas mixture. The one-dimensional pseudo-homogeneous model of the fixed bed reactor was proposed to describe the reactor performance and the appropriate kinetic parameters were estimated. Good agreement between experimental data and the proposed model was observed.

Keywords:

ceria, catalytic oxidation, nanomaterials, toluene, modelling

Introduction

Catalytic oxidation of monocyclic aromatics, such as benzene, toluene, and xylene, which belong to a wider group of volatile organic compounds (VOCs), has been the subject of many studies over the past 20 years, due to their toxicity and adverse effects on the environment^{1–7}. Although several “end-of-pipe” techniques have been developed to remove VOCs from polluted air, such as adsorption, absorption, condensation, thermal combustion, and biofiltration, heterogeneous catalytic oxidation has been recognized as one of the most efficient and environmentally friendly techniques that can meet the criteria of permissible emissions into the environment^{8,9}. The most important advantage of catalytic oxidation in comparison to the more common thermal oxidation process is the fact that it requires little or no supplementary fuel, and therefore is a less expensive process⁴. Of course, it is important to emphasize that catalytic oxidation is less expensive only for relatively dilute streams of VOCs (which are the most prevalent in real situations), but for more concentrated gas streams, thermal oxidation is a much better solution⁴.

The high cost of noble metal catalysts (predominantly Pt and Pd, and in less extent Rh and Au), their limited availability, sensitivity to high temperatures, and poisoning by halogenated compounds, have long been motivating research for substitute catalysts. Metal oxides (mostly Mn, Co, Cu, Fe and Ni), which come in different forms, e.g., as single metal oxides, as mixed transition metal oxides or as a combination of noble and transition metal oxides, are a possible alternative to noble metals⁶. The use of bimetallic metal oxides, including Cu-Mn, Cu-Cr, Mn-Ni, Ag-Mn, Ag-Co, Co-Zn, etc. is also promising due to their enhanced activity, selectivity, thermal stability, and resistance to poisoning in comparison with the corresponding monometallic oxide systems. Some zeolites and mesoporous materials, such as MCM-41 (Mobil Composition of Matter No.41) and SBA-15 (Santa Barbara Amorphous -15) have also been investigated as catalysts used for carbon monoxide (CO) and VOC oxidation⁶. In general, metal oxides have quite high activity, especially at high temperatures, and they show greater resistance to poisoning in comparison to noble metal catalysts. However, they are less active than noble metals at low temperatures. Perovskite-type oxides, described by the general formula ABO_3 , like LaCoO_3 , LaMnO_3 and LaFeO_3 , have attracted a lot of attention as potential catalysts for oxidation of carbon monoxide and various hydrocarbons^{10,11}. It has been reported in litera-

*Presented at the “4th International Symposium on Environmental Management – Towards Circular Economy (SEM2016), December 7 – 9, Zagreb, Croatia”

**Corresponding author: Marina Duplančić; Tel.: +385-14597194; Fax: +385-14597133; E-mail: marina.duplancic@fkit.hr

ture that their high catalytic activities are connected with the formation of positive holes and/or oxygen vacancies⁴.

Ceria, CeO₂, owing to high mobility and oxygen storage capacity within the lattice, has been extensively investigated in different reaction systems, such as automotive exhaust purification (three-way catalysts, TWCs), low-temperature water-gas shift (WGS) reaction, low-temperature selective catalytic reduction of nitrogen monoxide (NO) with ammonia (NH₃) (NH₃-SCR), CO oxidation, catalytic wet air oxidation (CWAO), catalytic wet peroxide oxidation (CWPO), oxygen sensors, oxygen permeation membrane systems, fuel cell processing, photocatalysis, as well as biotechnology and medicine^{12–19}. Tang *et al.*¹⁴ reported that the state of ceria in catalysts can be classified into three kinds according to their manner of use: i) as an active component or pure support to deposit active component(s), ii) as a bulk doping, and iii) as a surface loading component. Furthermore, its catalytic properties and morphology can be changed depending on the preparation method and preparation parameters. Different synthesis approaches have been reported in literature for the synthesis of ceria nanoparticles and films, including hydrolysis, precipitation, thermal deposition, flame synthesis, sol-gel, hydrothermal and solvothermal methods, etc.¹⁹ However, the hydrothermal method possesses numerous advantages, such as simplicity, affordability, and environmental benignity²⁰.

The development of low-temperature catalysts with high selectivity and low preparation costs remains a challenging goal in the heterogeneous catalysis. In our previous investigation²¹ hydrothermal synthesis of CeO₂ was optimized with respect to various process parameters in order to obtain a material with the greatest specific surface area. The optimization was done using Taguchi design. It was shown that the only significant factor for achieving high specific surface area is the hydrothermal synthesis temperature. In this paper, we report the properties of ceria obtained with optimized hydrothermal synthesis and its potential utilization as a catalyst for toluene oxidation.

Experimental part

Chemicals

Ce(SO₄)₂·3H₂O (Merck, Germany) and NaOH (Kemika, Croatia) were used for the ceria nanoparticles synthesis. Chemicals were of analytical grade and used without further purification.

All gases were of high purity (99.9 %) and supplied by UTP d.o.o (SOL Group). A mixture of toluene in nitrogen (1 g m⁻³) was used as the reactant,

and synthetic air was used as the oxidant. All reactants and gases were used as received without further purification.

Catalyst preparation

Firstly, a NaOH solution with a concentration of 8 mol dm⁻³ was prepared. An amount of 0.8 mmol of Ce(SO₄)₂·3H₂O was then dissolved in 56 cm³ of the NaOH solution, and placed in a 70-cm³ Teflon-lined stainless-steel autoclave. The autoclave was tightly sealed and thermally treated at 120 °C for 16 hours in a temperature-controlled oven. After cooling, the product was centrifuged, and the precipitate was washed with demineralized water with the aid of sonification. The washing procedure was repeated three times, and the precipitate was then dried at 60 °C for 24 h in static air. It is important to emphasize that the synthesis was conducted using the plane hydrothermal process without additives that could contaminate ceria and reduce its catalytic activity.

Catalyst characterization

The crystal phase in the sample was identified by X-ray diffraction (XRD) analysis using Shimadzu XRD 6000 diffractometer with CuK α radiation operated at 40 kV and 30 mA. Data were collected between 5 and 105 °2 θ in a step scan mode with steps of 0.02 °2 θ and counting time of 2 s. In order to deconvolute individual contributions of crystallite size and lattice strain to diffraction peaks, broadening Williamson-Hall analysis²² was employed. According to Williamson and Hall, the crystallite size varies with 1/cos θ and the strain is dependent on the tan θ from the peak width. Therefore, the size and the strain contributions could be separated through the following equation:

$$\beta_{hkl} \cos\theta = \frac{\kappa\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta \quad (1)$$

where β_{hkl} is the peak full width at half maximum corrected for instrumental broadening, θ is the Bragg angle, κ is the shape factor (0.94 in case of spherical ceria particles), λ is the CuK α radiation wavelength, D is the crystallite size, and ε is the lattice strain.

The morphology of the prepared sample was investigated using transmission electron microscopy (TEM) device JEM-1400 Plus (JEOL) with accelerating voltage of 120 kV. Surface properties of the sample were determined based on the Brunauer-Emmet-Teller (BET) analysis using nitrogen (N₂) adsorption-desorption isotherms obtained on Micromeritics ASAP-2000 at 77 K. The sample was previously degassed at 100 °C under a dynamic

vacuum of 13 mPa to remove any surface adsorbed residues. The surface area was calculated utilizing the desorption data. The UV–Vis spectrum of the prepared sample was obtained using diffuse reflectance spectroscopy (DRS) on Shimadzu UV–3101PC equipped with an integrating sphere. The spectrum was recorded at room temperature in the wavelength range of 200–800 nm. Barium sulphate (BaSO_4) was used as a reference. The diffuse reflectance spectrum was transformed by performing a Kubelka–Munk transformation of the measured reflectance according to: $F(R)=(1-R)^2/(2R)$, where $F(R)$ is proportional to the extinction coefficient (α), and R is the reflectance of the “infinitely thick” layer of the solid²³. The bandgap energy, E_g , was estimated by plotting modified Kubelka–Munk function, $(F(R)h\nu)^n$, vs. photon energy ($h\nu$), the so-called Tauc’s plot, followed by extrapolation of the linear region of the Tauc’s plot onto the energy axis. In the modified Kubelka–Munk function, h is the Planck’s constant ($4.13566733 \cdot 10^{-15}$ eV s), and ν is frequency, the quotient of light velocity ($c = 299792458$ m s⁻¹) and wavelength, (λ/m^{-1}). The exponent n is associated with the electronic transition in the course of optical absorption process and is theoretically equal to 1/2 and 2 for indirect and direct allowed transitions, respectively²³.

Catalytic activity tests

The activity of the homemade catalyst was measured in an integral up-flow fixed bed reactor (I.D. 7 mm) operating at atmospheric pressure. Toluene was chosen as a model VOC compound for catalytic oxidation. The catalyst (0.05 g) was placed in the reactor between two quartz wool plugs. The dead volumes on both ends of the catalyst bed were filled with inert metal inserts to minimize potential gas-phase reactions at higher reaction temperatures. The gas mixture consisted of toluene in nitrogen (1 g m⁻³ of toluene in nitrogen, SOL Group, Italy) and air as the oxidant (UTP, Croatia). The reactor temperature was regulated by a thermo-controller (TC208 Series) connected to a thermocouple placed inside the reactor and the heaters around the reactor. The gas flow rates were regulated using mass flow controllers (Brooks).

Catalytic oxidation of toluene was carried out at isothermal conditions, constant inlet toluene concentration (0.8 g m⁻³), different total flow rates of the reaction mixture (23–138 mL min⁻¹), and in the temperature range from 100 to 400 °C. Space times were changed varying the total flow of the reaction mixture (toluene/nitrogen and air) over a constant amount of catalyst. The reactor effluent was analysed using an *on-line* gas chromatograph equipped with a flame ionization detector (FID) and a Carbowax 20M column (250/177 mm).

Since one of the most important properties of a catalyst is maintenance of its long-term activity, preliminary experiments were carried out to check catalyst stability. However, there was no significant change in catalyst activity, indicating a stable catalytic performance of CeO_2 after long-term exposure to the reaction conditions.

Results and discussion

Properties of the prepared catalyst

Powder XRD patterns of the as-prepared sample and samples heated to 500 °C and 1000 °C are shown in Fig. 1. The sample was calcined at 500 °C for 2 h as thermal pre-treatment before catalytic activity measurements, while thermal treatment at 1000 °C for 4 h was done in order to provide a standard for instrumental XRD peak broadening. Patterns are indexed to ceria, CeO_2 (ICDD PDF number 34–394). As may be observed, the diffraction peaks of the as-prepared sample (Fig. 1a) are notably broad, the broadness of the peaks of the sample heated to 500 °C (Fig. 1b) is reduced, while peaks of the sample heated to 1000 °C (Fig. 1c) are fully narrow. Generally, the broadness of the peaks is affected by crystallite size and lattice strain, both hav-

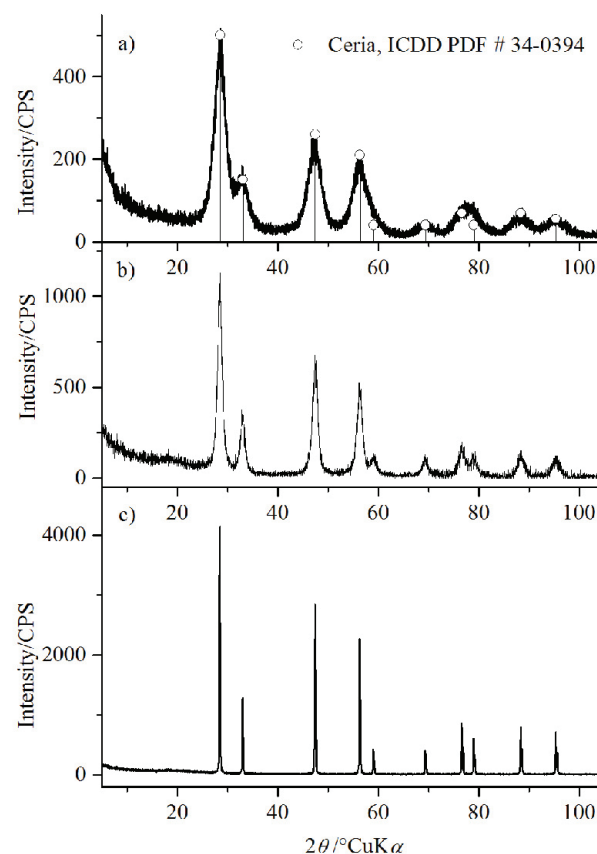


Fig. 1 – The diffraction pattern of a) as-prepared catalyst, b) catalyst heated to 500 °C, c) catalyst heated to 1000 °C

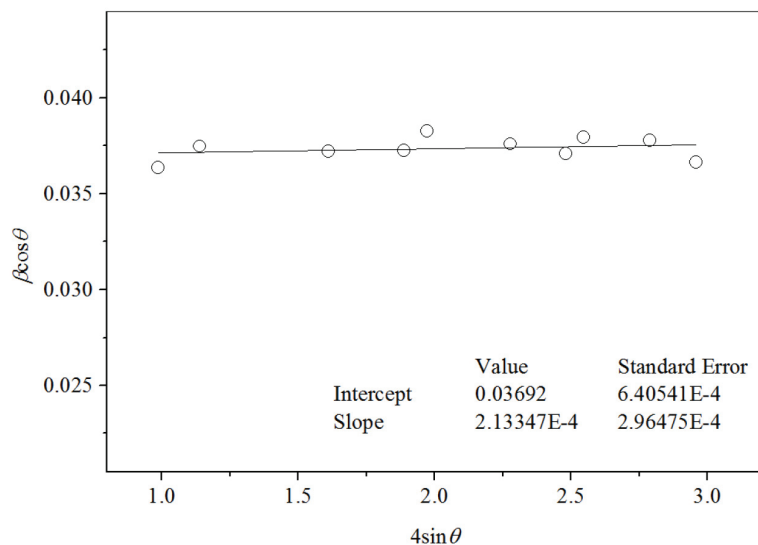


Fig. 2 – Williamson-Hall plot of the prepared catalyst

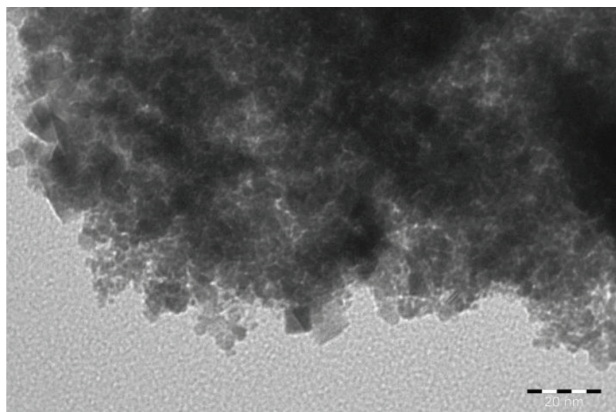


Fig. 3 – TEM micrograph of the prepared catalyst

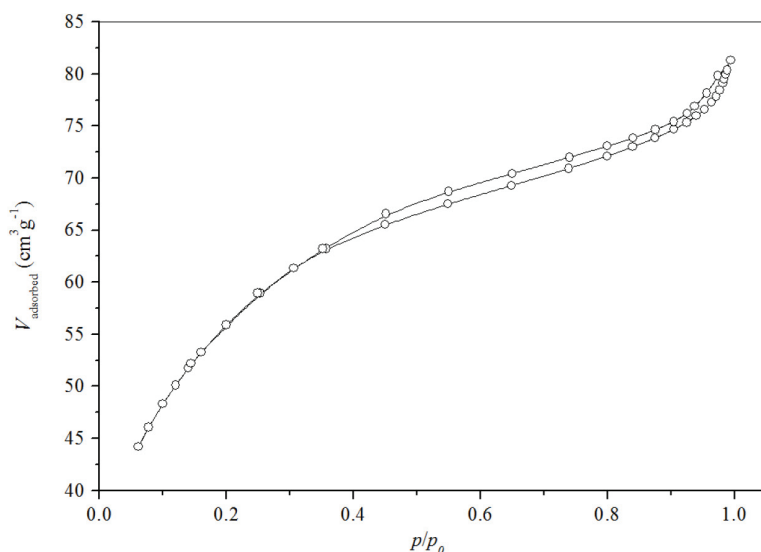


Fig. 4 – Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the prepared catalyst

ing a profound influence on the properties of nanoparticles. Their contribution to the peak breadth could be separated through Williamson-Hall analy-

sis. Therefore, peaks were deconvoluted and the obtained full width at half maxima and Bragg angles were used to construct Williamson-Hall plot.

The Williamson-Hall plot of the prepared catalyst is shown in Fig. 2. As may be observed, the broadening is dominated by crystallite size influence, while lattice strain contribution appears to be negligible. On the basis of Scherrer's formula, the average crystallite size was estimated to be ~4 nm. Beside morphology, crystallite and particle size are believed to play a key role in determination of ceria catalytic activity²⁴. Thermal treatment to 500 °C yielded a considerable increase in crystallite size to 9 nm calculated through the Scherrer's formula. The crystallite size does not contribute to the broadness of the peaks of the sample heated to 1000 °C, which is entirely a consequence of instrumental broadening.

The morphology of the prepared catalyst was characterized by TEM (Fig. 3). Heavily agglomerated nanometer-sized particles could be seen in the micrograph. Nanometer-sized particles could be observed at the edges of the agglomerate. However, based on the present micrograph, it was not possible to determine the average particle size or to compare it with the crystallite size calculated on the basis of XRD data.

The nitrogen adsorption-desorption isotherms of the prepared catalyst are given in Fig. 4. The isotherm could be classified as type IV²⁵, although not typical, since it possess no final saturation plateau. The narrow hysteresis loop of isotherms presented in Fig. 4 could be classified as H3, often associated with particle aggregates²⁵. The BET specific surface area of the prepared sample was calculated from the desorption isotherm, and yielded 201 m² g⁻¹, which is a quite satisfactory result.

Fig. 5 presents the UV-Vis reflectance spectrum of the prepared catalyst showing intense absorbance in the UV region and fair reflectance in the Vis region. Ceria is a direct semiconductor, and in order to obtain the value of the direct band gap, $(F(R)h\nu)^2$ was plotted as a function of photon energy, followed by extrapolation of the linear portion of the curve to abscissa (Inset in Fig. 5). The value of 3.19 eV was obtained, which is precisely the value of the band gap of bulk ceria²⁶. One would expect a considerable blue shift of the band gap due to the quantum confinement effect in small particles. However, Zhang *et al.*²⁷ noted red-shift counteraction due to the dielectric confinement effect, yielding almost unchanged ceria nanocrystals band gap.

Catalytic activity measurements

In order to determine the catalytic oxidation properties of the prepared nanocrystalline ceria, cat-

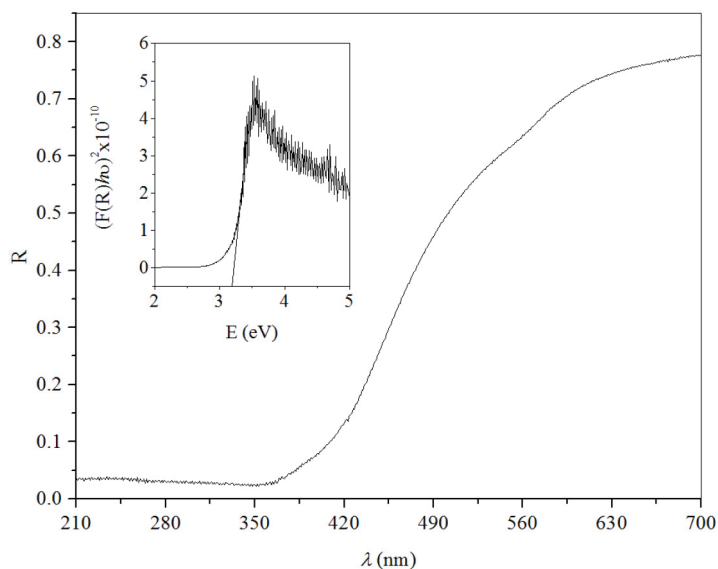


Fig. 5 – UV-Vis diffuse reflectance spectrum of the prepared catalyst. Inset: Modified Kubelka-Munk function for the direct transition.

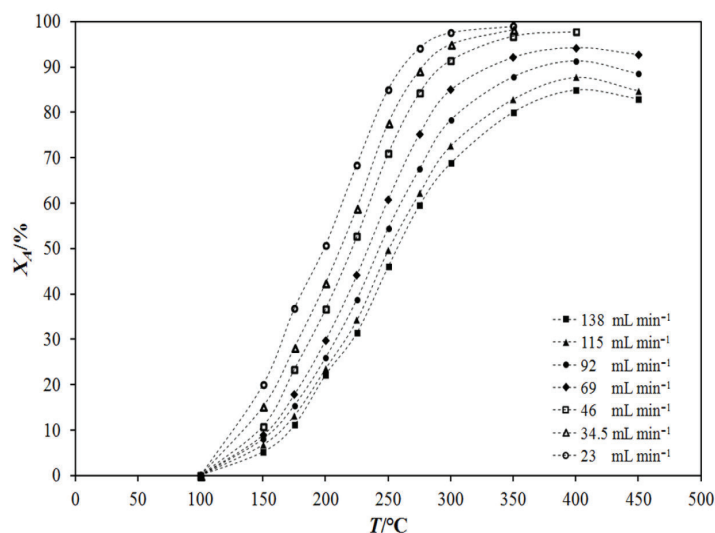


Fig. 6 – Influence of temperature and total flow rate of the reaction mixture on toluene conversion over CeO_2

alytic oxidation of toluene was used as a model reaction. According to the literature, monocyclic aromatics, such as toluene, are generally oxidized around 200 °C over noble metals like platinum²⁸. Ceria is a very active catalyst for toluene oxidation, since this reaction is essentially controlled by the presence of surface oxygen species, which facilitate the C–H bond activation. To examine the possibility of thermal oxidation of toluene, blank tests at elevated temperatures without the catalyst were performed. It was found that there was no significant thermal degradation of toluene at temperatures lower than 300 °C at the total flow rates employed in this study. Catalytic activity results for toluene conversion over CeO_2 obtained at different tempera-

tures and total flow rates of the reaction mixture are presented in Fig. 6. As may be seen, CeO_2 showed excellent catalytic performance giving 50 % toluene conversion at a quite low temperature, e.g., at 200 °C to 250 °C, depending on total flow rate of the reaction mixture.

It is evident that toluene conversion rapidly increases with the reaction temperature at all flow rates employed in this study. The increase in toluene conversion continued to a temperature of about 350 °C, after which only a slight increase in conversion was noticed, but above 450 °C the conversion decreased. The explanation for the decrease in toluene conversion above 450 °C is probably related to the redox capability of cerium oxides ($\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$)²⁹. As known, with changes in the cerium oxidation state, CeO_2 can participate in the formation of oxygen vacancies or defects in the crystal lattice due to the loss of oxygen or its electrons. The valence and defect structure of CeO_2 is quite dynamic and may be changed in response to reaction conditions, especially at elevated temperatures and at low oxygen partial pressures^{14,19}. Obviously, the redox properties of ceria and associated oxygen defects, such as oxygen vacancies, play significant roles in the reactivity of ceria for the catalytic oxidation of hydrocarbons. Operating at lower total flow rates leads to higher space times of the reaction mixture inside the reactor, and thus to higher toluene conversions, as is expected. It can also be seen that the space time of the reaction mixture in the reactor had no influence on the shape of the conversion-temperature curve itself.

Mathematical model

Although the gas-phase oxidation of toluene over different catalysts has been evaluated by many researchers, there are only a few papers in the literature related to the modelling of catalytic reactors used for this purpose. In this study, a simple one-dimensional (1D) pseudo-homogeneous model of the fixed bed tubular reactor was used to simulate the low-temperature toluene oxidation over CeO_2 , with special emphasis on the basic principles in the development of such a model.

Assumptions and model equations

As already mentioned previously, in this study catalytic oxidation of toluene was carried out using the powder form of CeO_2 in the fixed bed reactor. Due to a small catalyst size (nanometer-sized particles) and a small catalyst mass used (only 0.05 g), it follows that the catalytic layer was very thin. Under such working conditions (high flow velocity of the reaction mixture through the catalytic layer and small catalyst particle size), the following assump-

tions were taken into account in the model development: the plug flow and steady-state conditions, as well as negligible resistance to the intraphase mass transfer. Due to the low concentration of toluene, and thus a small amount of heat generated by the reaction, the reaction was considered isothermal.

All these assumptions make it possible to use a simple one-dimensional pseudo-homogeneous model of the tubular reactor:

$$-u \frac{dc_A}{dz} = f(c_A) = r_A^s \rho_b \quad (2)$$

where the rate of the reaction per unit mass of catalyst, r_A^s , and the reaction rate per unit volume of the reactor are associated with the bulk density of the catalyst, ρ_b , in order to ensure the consistency of the dimensions.

Catalytic oxidation of toluene was described with a simple first order kinetic model:

$$r_s \rho_b = f(c_A^s) = k_A c_A^s \quad (3)$$

Solution method and model verification

The numerical solution was based on the following procedure: the calculation began by converting the model equations (Eqs. 2 and 3) in the dimensionless form by introducing the following dimensionless variables:

$$\begin{aligned} y_A &= c_A / c_{A0} \\ \tau &= \tau^* / \tau_{\max} \end{aligned} \quad (4)$$

After that, the model equation appeared in dimensionless form:

$$-\frac{dy_A}{d\tau} = \tau_{\max}^* \rho_b k_A y_A \quad (5)$$

The corresponding kinetic model was given by Eq. 6 and the appropriate boundary conditions at the reactor inlet were given by Eq. 7:

$$r_s \rho_b = k_A y_A^s \quad (6)$$

$$\tau = 0, \quad y_{A0} = 1, \quad y_A^s = 1 \quad (7)$$

The only estimated parameter of the reactor model was the rate constant, k_A . Parameter estimation was carried out using a modified differential method and Nelder-Mead method of nonlinear optimization. Correlation criteria was the mean square root of differences between the experimentally measured concentrations of toluene and theoretical values provided by the model.

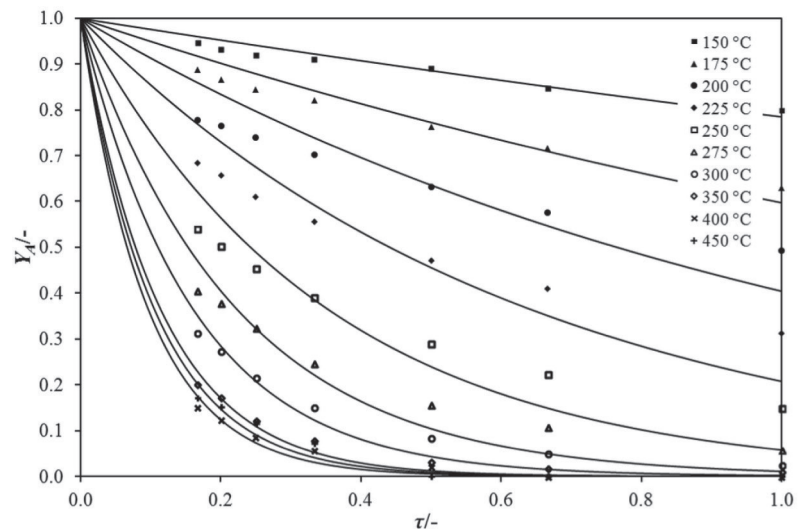


Fig. 7 – Comparison between experimental data (points) and the values predicted by the proposed model (lines) over CeO_2 at different temperatures

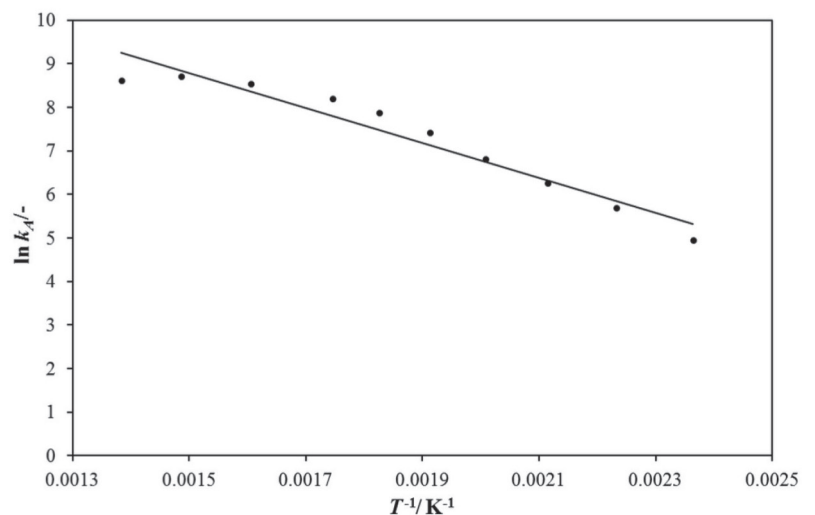


Fig. 8 – Activation energy, E_a and the frequency factor, A_r , determination

The proposed model was verified by comparing the experimental data (points) with theoretical predictions obtained using the proposed model (lines), illustrated in Fig. 7. Estimated kinetic parameters of the reactor model and the mean square root deviations, SD, are listed in Table 1.

Generally, good agreement between the experimental data and theoretical predictions was achieved. As expected, the rate constants, k_A , increased with the increase in reaction temperature. The apparent activation energy for toluene oxidation over the CeO_2 catalyst was calculated based on the Arrhenius equation (Fig. 8). The calculated activation energy, E_a , was $33.24 \text{ kJ mol}^{-1}$, while the frequency factor, A_r , was $2.61 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1}$. The obtained value of the activation energy is comparable to the

Table 1 – Estimated values of the rate constants, k_A and the mean square deviations, SD , between the experimentally obtained and theoretically predicted values

T , °C	k_A , min ⁻¹	$SD \cdot 10^3$
150	141.28	4.81
175	298.48	8.23
200	525.74	0.20
225	910.92	0.22
250	1661.18	0.21
275	2625.27	0.15
300	3648.45	8.83
350	5132.68	5.59
400	6071.79	5.11
450	5567.69	5.42

$A_r = 2.61 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1}$; $E_a = 33.24 \text{ kJ mol}^{-1}$

value (37–43 kJ mol⁻¹) reported by Tan *et al.*³⁰ for toluene oxidation on cerium-supported gold and palladium alloy (0.90–0.93 Au_xPd_y/CZY) nanoparticles, and much lower than the apparent E_a value (88 kJ mol⁻¹) obtained over the unsupported ceria-zirconia-yttria solid solution, CZY (without supported noble metals) and other catalysts^{31,32}.

Conclusions

Ceria catalyst was prepared, and its structure, morphology, texture, band gap and catalytic performance were evaluated.

Pure ceria with a crystallite size of 4 nm was obtained. Particles are heavily agglomerated with sizes roughly consistent with the calculated crystallite size. Specific surface area of the prepared catalyst yielded 201 m² g⁻¹, while the band gap of 3.2 eV was calculated.

To evaluate the catalytic performances of the prepared ceria, the catalytic oxidation of toluene, chosen as a VOC model component, was investigated at different reaction conditions. The prepared catalyst was highly active in toluene oxidation, even at quite low reaction temperatures. The results presented in this study demonstrate that the hydrothermally prepared ceria is a good candidate for the VOC's abatement at low temperatures. However, additional investigations should be performed on ceria-based mixed oxides and related materials for their enhanced performance in catalytic oxidation at elevated temperatures.

A simple and practical 1D pseudo-homogeneous reactor model was applied to describe the ex-

perimental system within the reaction conditions range. A satisfactory degree of correlation between the experimental data and theoretical predictions was obtained, indicating that this model can be used to analyse the influence of different operating parameters on the catalytic performance.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the financial support of the University of Zagreb. Special thanks go to Karolina Maduna for performing TEM analysis at Abo Akademi in Finland.

Symbols

- A_r – frequency factor, min⁻¹
- c – speed of light in the vacuum, $c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$
- c_A – concentration in the fluid phase, mol cm⁻³
- c_A^s – concentration on the catalyst surface, mol cm⁻³
- c_{A0} – initial concentration in the fluid phase, mol cm⁻³
- D – crystallite size, nm
- d_{pore} – average pore diameter, nm
- E_a – activation energy, kJ mol⁻¹
- E_g – band gap energy, eV
- $F(R)$ – Kubelka-Munk function
- h – Planck's constant, 4.13566733 eV s
- k_A – rate constant, min⁻¹
- κ – Scherrer's equation shape factor (for the case of spherical particles with cubic symmetry 0.94)
- n – exponent associated with electronic transition in the course of optical absorption process (1/2 and 2 for indirect and direct allowed transitions, respectively)
- p/p_0 – relative pressure, –
- r_s – surface reaction rate, mol g_{cat}⁻¹ min⁻¹
- R – reflectance of the “infinitely thick” layer of the solid
- SD – root mean square deviation, –
- T – temperature, °C
- u – linear velocity, cm min⁻¹
- $V_{adsorbed}$ – volume of adsorbed N₂, cm³ g⁻¹
- X_A – conversion, %
- y_A – molar fraction of compound, –
- y_A^s – molar fraction of compound on the catalyst surface, –
- y_{A0} – initial molar fraction of compound in the fluid phase, –
- z – reactor axial coordinate, cm

Greek letters

- ρ_b – bulk density of catalyst, $\text{g}_{\text{cat}} \text{cm}^{-3}$
 τ^* – space time, min
 τ_{max}^* – maximum space time, min
 τ – dimensionless space time, –
 β_{hkl} – diffraction peak full width at half maximum corrected for instrumental broadening, rad
 ε – lattice strain, –
 θ – Bragg angle, rad
 λ – CuK α radiation wavelength, nm
 ν – frequency, s^{-1}

References

- Miran, H. A., Altarawneh, M., Jiang, Z.-T., Oskierski, H., Almatarneh, M., Dlugogorski, B. Z., Decomposition of selected chlorinated volatile organic compounds by ceria (CeO_2), *Catal. Sci. Technol.* **7** (2017) 3902. doi: <https://doi.org/10.1039/C7CY01096F>
- Wang, H., Yang, W., Tian, P., Zhou, J., Tang, R., Wu, S., A highly active and anti-coking Pd-Pt/SiO₂ catalyst for catalytic combustion of toluene at low temperature, *Appl. Catal. A Gen.* **529** (2017) 60. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.10.016>
- Torrente-Murciano, L., Solsona, B., Agouram, S., Sanchis, R., López, J. M., García, T., Zanella, R., Low temperature total oxidation of toluene by bimetallic Au–Ir catalysts, *Catal. Sci. Technol.* **7**(13) (2017) 2886. doi: <https://doi.org/10.1039/C7CY00635G>
- Hanegan, C. S., Hutchings, G. J., Taylor, S. H., The Destruction of Volatile Organic Compounds by Heterogeneous Catalytic Oxidation, in *Spivey, J. J., Roberts, G. W.* (Eds.), *Catalysis*, Vol. 17, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2004, pp 105–151. doi: <https://doi.org/10.1039/9781847553294-00105>
- Barbero, B. P., Costa-Almeida, L., Sanz, O., Morales, M. R., Cadus, L. E., Montes, M., Washcoating of metallic monoliths with a MnCu catalyst for catalytic combustion of volatile organic compounds, *Chem. Eng. J.* **139**(2) (2008) 430. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.12.033>
- Szegedi, A., Popova, M., Minchev, C., Catalytic activity of Co/MCM-41 and Co/SBA-15 materials in toluene oxidation, *J. Mater. Sci.* **44** (2009) 6710. doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3600-y>
- da Silva, A. G. M., Fajardo, H. V., Balzer, R., Probst, L. F. D., Prado, N. T., Camargo, P. H. C., Robles-Dutenhefner, P. A., Efficient ceria–silica catalysts for BTX oxidation: Probing the catalytic performance and oxygen storage, *Chem. Eng. J.* **286** (2016) 369. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.097>
- de Nevers, N., *Air Pollution Control Engineering*, McGraw Hill, Inc., New York, 1995, pp. 275–327.
- Cooper, C. D., Alley, F. C., *Air Pollution Control: A design Approach*, Waveland Press, Inc., Long Grove, 2002, pp. 321–359.
- Liang, J. J., Chen, C.-H., Catalytic oxidation of toluene and methyl ethyl ketone over La–Sr–Mn perovskite catalysts, *J. of the Chinese Institute of Environmental Engineering* **15**(2) (2005) 111.
- Wachs, I. E., Routray, K., Catalysis science of bulk mixed oxides, *ACS Catal.* **2**(6) (2012) 1235. doi: <https://doi.org/10.1021/cs2005482>
- Kaspar, J., Fornasiero, P., Graziani, M., Use of CeO_2 -based oxides in the three-way catalysis, *Catal. Today* **50** (1999) 285. doi: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00510-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00510-0)
- Fu, Q., Saltsburg, H., Flytzani-Stephanopoulo, M., Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts, *Science* **301** (2003) 935. doi: <https://doi.org/10.1126/science.1085721>
- Tang, C., Zhang, H., Dong, L., Ceria-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 , *Catal. Sci. Technol.* **6** (2016) 1248. doi: <https://doi.org/10.1039/C5CY01487E>
- Jasinski, P., Suzuki, T., Anderson, H. U., Nanocrystalline undoped ceria oxygen sensor, *Sens. Actuators B Chem.* **95**(1–3) (2003) 73. doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00407-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00407-6)
- Yin, X., Hong, L., Liu, Z. L., Oxygen permeation through the LSCO-80/CeO₂ asymmetric tubular membrane reactor, *J. Membr. Sci.* **268** (2006) 2. doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.06.005>
- Sun, C. W., Stimming, U., Recent anode advances in solid oxide fuel cells, *J. Power Sources* **171**(2) (2007) 247. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.086>
- Asati, A., Santra, S., Kaitanis, C., Nath, S., Perez, J. M., Oxidase-like activity of polymercoated cerium oxide nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 2308. doi: <https://doi.org/10.1002/anie.200805279>
- Sun, C., Li, H., Chen, L., Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties and applications, *Energy Environ. Sci.* **5** (2012) 8475. doi: <https://doi.org/10.1039/c2ee22310d>
- Deng, J., Chang, L., Wang, P., Zhang, E., Ma, J., Wang, T., Preparation and magnetic properties of CoWO_4 nanocrystals, *Cryst. Res. Technol.* **47**(9) (2012) 1004. doi: <https://doi.org/10.1002/crat.201200130>
- Kurajica, S., Minga, I., Guliš, M., Mandić, V., Simčić, I., High surface area ceria nanoparticles via hydrothermal synthesis experimental design, *J. Nanomater.* **2016** (2016) 1. doi: <https://doi.org/10.1155/2016/7274949>
- Suranarayana, C., Norton, M. G., *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*. Springer, New York, 1998, pp. 207–221. doi: https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0148-4_9
- Minga, I., Kurajica, S., Mandić, V., Thermal evolution process, properties and photocatalytic activity of sol-gel derived nanocrystalline anatase in dye degradation process, *Acta Graphica* **236** (2015) 11.
- López, J. M., Gilbank, A. L., García, T., Solsona, B., Agouram, S., Torrente-Murciano, L., The prevalence of surface oxygen vacancies over the mobility of bulk oxygen in nanostructured ceria for the total toluene oxidation, *Appl. Catal. B* **174–175** (2015) 403. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.017>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* **9–10** (2015) 1051. doi: <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Kumar, E., Selvarajan, P., Muthuraj, D., Synthesis and characterization of CeO_2 nanocrystals by solvothermal route, *Mat. Res.* **16** (2013) 269. doi: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000021>

27. Zhang, Y.-W., Si, R., Lao, C.-S., Kou, Y., Facile alcoholothermal synthesis, size dependent ultraviolet absorption, and enhanced CO conversion activity of ceria nanocrystals, *Journal of Physical Chemistry B* **107** (2003) 10159.
doi: <https://doi.org/10.1021/jp034981o>
28. Barbier Jr, J., Duprez, D., Oxidation of CO and Hydrocarbons in Exhaust Gas Treatments, in: Duprez, D., Cavalli, F. (Eds.), *Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis-From Laboratory to Industry*, Imperial College Press, London, 2014, pp. 1–24.
doi: https://doi.org/10.1142/9781848167513_0001
29. Zhang, D., Du, X., Shi, L., Gao, R., Shape-controlled synthesis and catalytic application of ceria nanomaterials, *Dalton Trans.* **41** (2012) 14455.
doi: <https://doi.org/10.1039/c2dt31759a>
30. Tan, W., Deng, J., Xie, S., Yung, H., Jiang, Y., Guo, G., Dai, H., $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$ nanorod supported gold and palladium alloy nanoparticles: high performance catalysts for toluene oxidation, *Nanoscale* **7** (2015) 8510.
doi: <https://doi.org/10.1039/C5NR00614G>
31. Rioseco, F., Radovic, L., Garcia, X., Gordon, A., Pechhi, G., Effect of Ag addition on the thermal stability and catalytic properties of LaFeO_3 perovskite, *J. Chil. Chem. Soc.* **55**(1) (2010) 44.
doi: <https://doi.org/10.4067/S0717-97072010000100011>
32. Deng, Y.-F., Ren, T.-Z., Yuang, Z.-Y., Mesoporous manganese oxide nanoparticles for the catalytic total oxidation of toluene, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **108** (2013) 507.
doi: <https://doi.org/10.1007/s11144-012-0528-z>



Catalytic oxidation of toluene: comparative study over powder and monolithic manganese-nickel mixed oxide catalysts

Marina Duplančić , Vesna Tomašić & Zoran Gomzi

To cite this article: Marina Duplančić , Vesna Tomašić & Zoran Gomzi (2017): Catalytic oxidation of toluene: comparative study over powder and monolithic manganese-nickel mixed oxide catalysts, Environmental Technology, DOI: [10.1080/09593330.2017.1346713](https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1346713)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2017.1346713>



Accepted author version posted online: 23 Jun 2017.
Published online: 05 Jul 2017.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 4




View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Catalytic oxidation of toluene: comparative study over powder and monolithic manganese-nickel mixed oxide catalysts

Marina Duplančić , Vesna Tomašić and Zoran Gomzi

Department of Reaction Engineering and Catalysis, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Zagreb, Croatia

ABSTRACT

This paper is focused on development of the metal monolithic structure for total oxidation of toluene at low temperature. The well-adhered catalyst, based on the mixed oxides of manganese and nickel, is washcoated on the Al/Al₂O₃ plates as metallic support. For the comparison purposes, results observed for the manganese–nickel mixed oxide supported on the metallic monolith are compared with those obtained using powder type of the same catalyst. Prepared manganese–nickel mixed oxides in both configurations show remarkable low-temperature activity for the toluene oxidation. The reaction temperature T_{50} corresponding to 50% of the toluene conversion is observed at temperatures of ca. 400–430 K for the powder catalyst and at ca. 450–490 K for the monolith configuration. The appropriate mathematical models, such as one-dimensional (1D) pseudo-homogeneous model of the fixed bed reactor and the 1D heterogeneous model of the metal monolith reactor, are applied to describe and compare catalytic performances of both reactors. Validation of the applied models is performed by comparing experimental data with theoretical predictions. The obtained results confirmed that the reaction over the monolithic structure is kinetically controlled, while in the case of the powder catalyst the reaction rate is influenced by the intraphase diffusion.

ARTICLE HISTORY

Received 28 March 2017
Accepted 21 June 2017

KEYWORDS

VOC oxidation; toluene; metallic monoliths; anodized aluminium plates; mixed oxide catalysts

Symbols used

A_r	frequency factor (min^{-1})
a_V	specific area per unit volume (cm^{-1})
c_A	concentration in the fluid phase (mol cm^{-3})
c_{A0}	initial concentration in the fluid phase (mol cm^{-3})
c_A^s	concentration on the catalyst surface (mol cm^{-3})
d	diameter of the monolith channel (m)
D_f	molecular diffusion coefficient ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
d_{pore}	average pore diameter (nm)
E_A	activation energy (kJ mol^{-1})
k	rate constant (min^{-1})
k_g	mass transfer coefficient (cm min^{-1})
m_{cat}	catalyst mass (g)
Q_m	compound mass flow ($\text{mg}_A \text{h}^{-1}$)
r_A^s	surface reaction rate ($\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$)
S_{BET}	specific surface area of catalyst ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
SD	root mean square deviation (-)
Sh	Sherwood number (-)
T	temperature (K)
u	linear velocity of gas phase (cm min^{-1})
V_{pore}	total pore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
X_A	compound conversion (%)
y_A	molar fraction of compound (-)
y_{A0}	initial molar fraction of compound in the fluid phase (-)
y_A^s	molar fraction of compound on the catalyst surface (-)
z	reactor axial coordinate (cm)

Greek letters

ρ_b	bulk density of catalyst ($\text{g}_{\text{cat}} \text{cm}^{-3}$)
τ^*	space time (min)
τ_{max}^*	maximum space time (min)
τ	dimensionless space time (-)

Subscripts and superscripts

A	compound
s	solid phase

1. Introduction

Volatile organic compounds (VOCs) are recognized as the major contributors to global air pollution [1,2]. The anthropogenic sources of VOCs include transportation vehicles and a wide range of industrial processes, from chemical, power and pharmaceutical plants to printing, shoemaking, furniture and textile manufacturing. VOCs are typically organic compounds, which at room temperature have a vapour pressure greater than 100 Pa and a low boiling point even at atmospheric pressure. Usually, we are talking about the organic compounds with fewer than 12 carbon atoms divided into two

groups: methane and non-methane compounds (NMVOC). Both groups significantly contribute to the tropospheric ozone formation, the greenhouse effect and the global warming [3]. VOCs are also prevalent components of indoor air pollution and may cause various diseases in humans exposed to them during longer time periods [4,5].

Toluene, a non-methane aromatic VOC, extensively applied in different fields of industry (automobile industry, pharmaceutical industry, etc.) was chosen as a single model VOC compound. It is quite often used as a model compound by many researchers in the field [6–11]. The US Environmental Protection Agency (US EPA), American Industrial Hygiene Association's emergency response planning guidelines (AIHA ERPG) and National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) list several toluene concentration limits that people should not be exposed to, depending on the time through which a person is exposed [12–15]. Some of the values are the maximum concentration of toluene in the air (190 mg m^{-3}) below which it is considered that the majority of people (workers) can be exposed to a maximum of 1 h not to experience anything but mild transient adverse health effects or to feel a clearly defined objectionable odour; IDLH (immediately dangerous to life or health concentration) value of 1885 mg m^{-3} as the recommended exposure limit value to ensure that the worker can escape from the exposure provided it is likely to invoke the death or immediate or delayed permanent adverse health effects; REL (recommended exposure limit) value of 375 mg m^{-3} as the recommended limit value for 8 or 10 h average exposure time and STEL (short-term exposure limit) value of 560 mg m^{-3} as the maximum value that people should not be exposed for more than 15 minutes during the day.

The development of effective methods and materials for the abatement of VOCs is of great importance and among existing methods, such as incineration, condensation, adsorption, absorption and even plasma or photocatalysis, catalytic oxidation is the most promising technology for the destruction of VOCs [16–20]. Combination of the suitable catalytic compound and metallic monolith support raises many interests lately. Some of the reasons are that catalytic oxidation with suitable oxidation catalyst can convert VOCs into harmless CO_2 and water and allows operation at low process temperatures. On the other hand, metallic monolith structure ensures high mechanical resistance and thermal conductivity, a large surface area, very low pressure drop at high flow rates present in the industrial emissions and effective support to the catalytic layer [21,22]. Most of the catalysts used for VOCs oxidation are noble metals dispersed on porous supports (e.g.

platinum or palladium on alumina and silica), generally supposed to be more active than catalysts based on the transitional metal oxides, but also more expensive. Taking that into consideration, many efforts have been made towards the design of cheaper catalyst materials based on the mixed transition-metal oxides (Ni, Cu, Cr, Mn, Fe, etc.). Manganese oxides are reported to be among the most efficient transition-metal compounds in catalytic oxidation, exhibiting high activity in VOCs catalytic oxidation [7,10,23–25]. It was also reported that mixed metal oxides are more active than the single ones, because their interaction significantly influences catalyst structure definition, which attributes to higher surface area being exposed to the reaction feed [26,27].

This paper investigates the performance of the metallic monolith, $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnNi}$, in the catalytic oxidation of toluene, emphasizing the utilization of low-cost and environment-friendly raw materials, such as manganese oxide catalyst combined with nickel oxide. Prepared and characterized manganese–nickel mixed oxide, MnNi, in the powder form was compared to manganese–nickel mixed oxide washcoated on the metallic monolith, $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnNi}$. Both configurations of manganese–nickel mixed oxides show remarkable low-temperature activities for the toluene oxidation and their high catalytic activity demonstrates that these catalysts are suitable for the catalytic oxidation of toluene at different operating conditions. Finally, the appropriate heterogeneous mathematical models were applied to describe toluene oxidation over MnNi mixed oxide catalysts in both powder and metallic monolith forms. The obtained results confirmed that the reaction over the monolithic structure is kinetically controlled, while in the case of the powder catalyst the reaction rate is influenced by the intraphase diffusion.

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation

Powder manganese–nickel mixed oxide catalyst MnNi was synthesized by the co-precipitation method using modified procedure described previously in the literature [28,29]. Briefly, equal volumes of 0.25 mol dm^{-3} aqueous solutions of manganese (II) nitrate tetrahydrate and nickel (II) nitrate hexahydrate were mixed and stirred for 5 minutes. Co-precipitation occurred while adjusting pH of the solutions to 8.4 by dropwise adding sodium carbonate solution under stirring. After 48 h, suspensions were filtrated and washed a few times with distilled water to remove ammonium and sodium ions. Obtained catalysts were dried for 12 h at 393 K and then calcined

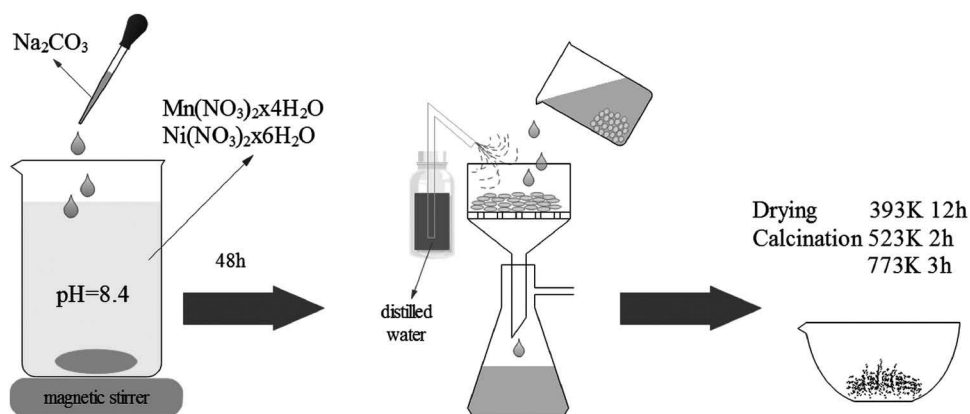


Figure 1. Preparation of the powder MnNi catalyst.

at 523 K for 2 h, and finally at 773 K for 3 h. Preparation process scheme is shown in Figure 1.

The first step in the preparation of the metallic monolith catalyst included forming monolithic structure of the specified dimensions from anodized $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ metal plates. $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ metal plates were obtained by anodization of aluminium plates in the oxalic acid at 313 K. After forming, metallic monoliths were washed with HNO_3 (65%) and rinsed with distilled water. Equal volumes of 1 mol dm^{-3} aqueous solutions of manganese (II) nitrate tetrahydrate and nickel (II) nitrate hexahydrate were mixed with appropriate amount of aqueous citric acid solution, according to the modification of the preparation procedure reported in the literature [30]. Metallic monoliths were then immersed in the obtained solution for half an hour, then dried at 393 K for an hour and finally calcined at 773 K for 2 h. Preparation process scheme is shown in Figure 2.

2.2. Catalyst characterization

Characterization of the home-made MnNi mixed oxide involved the nitrogen adsorption-desorption analysis (Brunauer-Emmet-Teller, BET), scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray (EDX) analysis, X-ray diffraction (XRD) analysis, differential scanning

calorimetry (DSC) and Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy.

The textural properties, such as specific surfaces of the catalysts, total pore volumes and average pore diameters, were determined based on the BET analysis using N_2 adsorption/desorption at 77 K on a Micrometrics ASAP 2000 apparatus.

The surface morphology and EDX analysis of the catalytic samples were performed on a Vega 3 Tescan scanning electron microscope.

XRD analysis was accomplished using Shimadzu diffractometer XRD 6000 with $\text{CuK}\alpha$ radiation. Data were collected between 10 and $70^\circ 2\theta$ for powder and between 5 and $90^\circ 2\theta$ for monolith catalyst, in a step scan mode with steps of 0.02° and counting time of 0.6 s.

The thermal properties of catalysts were analysed using DSC. The analysis was carried out on the Mettler Toledo DSC823^e apparatus. Catalyst sample was heated in the temperature range of 298–823 K in inert gas atmosphere (N_2 , $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) with a heating rate of 10 K min^{-1} .

FTIR spectroscopy was used to determine the chemical composition and structure of the fresh (untreated) catalyst and catalyst exposed to long-term influence of the working conditions during the catalytic oxidation of toluene. The analysis was performed on PerkinElmer[®] Spectrum One at room temperature with a spectral

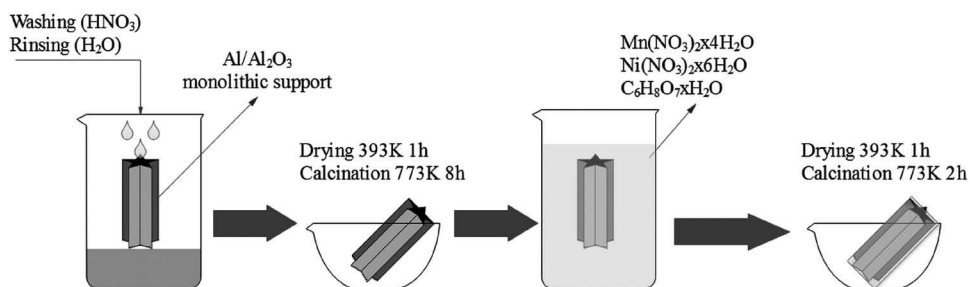


Figure 2. Preparation of the metallic monolith catalyst washcoated with MnNi oxide.

range from 400 to 4000 cm^{-1} and with a resolution of 4 cm^{-1} .

2.3. Catalytic tests

Activity of the synthesized MnNi catalytic oxide was tested in the toluene oxidation using gaseous mixture of toluene and nitrogen (242 ppm of toluene/nitrogen). Air was used as an oxidant. Tests were performed at different temperatures (373–548 K) and various space times of the reaction mixture in the reactor. The space times were varied by changing the total flow rate of the reaction mixture (23–138 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) at the constant catalyst mass (in the case of the fixed bed reactor) or at constant catalyst volume (in the case of the monolith reactor). The catalytic oxidation of toluene was carried out under atmospheric pressure. The inlet concentration of toluene in the reaction mixture was kept constant (210 ppm). The reactor temperature was regulated by a thermo-controller (TC208 Series) connected to the thermocouple placed inside the reactor and the heaters around the reactor. The gas flow rates were regulated using mass flow controllers (Brooks) (Figure 3). The inlet mixture and the reaction products were analysed by online gas chromatography using a Shimadzu GC-2014 gas chromatograph equipped with a Carbowax 20M packed column and an FID detector. The catalytic activity was evaluated in terms of toluene conversion by measuring its concentration in the inlet and the outlet reaction stream.

Powder MnNi catalyst (0.05 g) with a particle size fraction of 315–400 μm was placed between quartz wool plugs in the fixed bed reactor. Metallic monolith with a thin MnNi catalytic layer was rolled and placed inside

the reactor tube enclosed in a temperature-controlled electric furnace. Dimensions of the monolithic support before washcoating were 40 × 25 × 0.274 mm (length × width × thickness) and mass of the washcoated MnNi mixed oxide was 0.0025 g. The blank tests were carried out in fixed bed reactor without any powder catalyst and in the reactor with the metallic monolith support (without catalytic washcoat) and resulted in the absence of any conversion of toluene at temperatures up to 573 and 523 K, respectively.

3. Mathematical model development

Mathematical modelling is an important tool when trying to describe interaction between the various physical and chemical processes that take place simultaneously (chemical reaction and intraparticle diffusion) or sequentially (interphase diffusion and chemical reaction) within the reactor. Many authors have dealt with the challenges of modelling monolith reactors, such as the selection of appropriate kinetic expressions, identification of the role of intraphase and interphase diffusion, and determination of the heat and mass transfer coefficients [19,21,31–36].

The fundamental equations illustrating the reactor and kinetic models used in this study are presented in Table 1.

3.1. Mathematical modelling of the fixed bed reactor

Catalytic oxidation of toluene over the powder MnNi mixed oxide catalyst was performed in the fixed bed tubular reactor. Due to the fact that small particle size

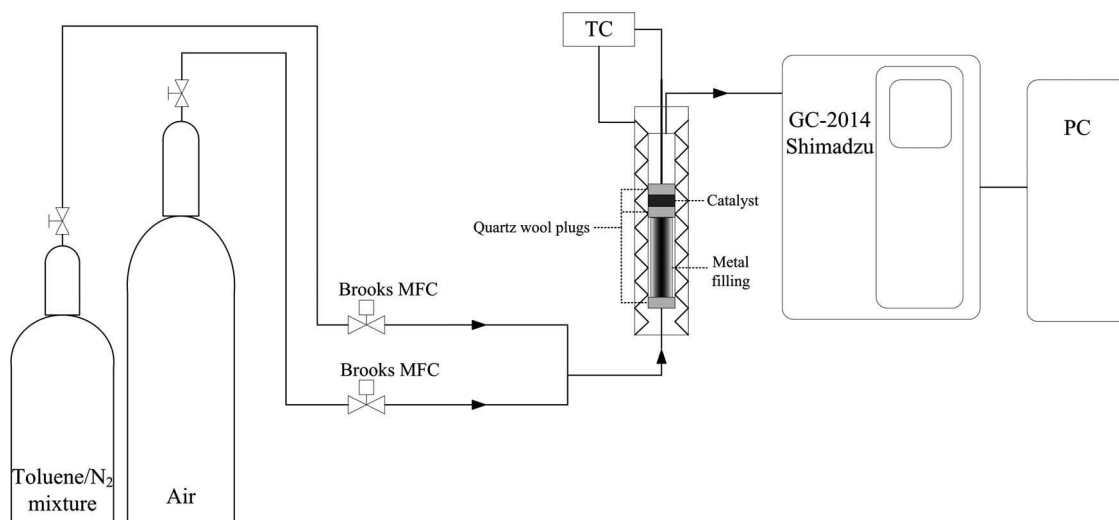


Figure 3. Schematic representation of the experimental system.

Table 1. Mathematical model equations.

Fixed bed reactor	Metal monolith reactor
Reactor model equation: $-u \frac{dc_A}{dz} = f(c_A) = r_A^s \rho_b \quad (1)$	Reactor model equations: in the gas phase: $-u \frac{dc_A}{dz} = k_g a_V (c_A - c_A^s) \quad (2)$
First-order kinetic model: $r_A^s \rho_b = f(c_A^s) = k c_A^s \quad (6)$	on the catalyst surface: $r_A^s \rho_b = k_g a_V (c_A^s - c_A) \quad (3)$
Initial conditions: at $z = 0, c_A = c_{A0}, c_A^s = c_{A0} \quad (4)$	initial conditions at $z = 0, c_A = c_{A0}, c_A^s = c_{A0} \quad (4)$
Conversion to dimensionless form: $y_A = c_A/c_{A0} \quad (7)$ $\tau = \tau^*/\tau_{max}^*$	mass transfer coefficient: $k_g = \frac{Sh D_f}{d} \quad (5)$
Dimensionless form: reactor model equation: $-\frac{dy_A}{d\tau} = \tau_{max}^* \rho_b k y_A \quad (8)$	First-order kinetic model: $r_A^s \rho_b = f(c_A^s) = k c_A^s \quad (6)$
boundary conditions: $\tau = 0, y_{A0} = 1, y_A^s = 1 \quad (11)$	Conversion to dimensionless form: $y_A = c_A/c_{A0} \quad (7)$ $\tau = \tau^*/\tau_{max}^*$
kinetic model: $r_A^s \rho_b = k y_A^s \quad (12)$	Dimensionless form: in the gas phase: $-\frac{dy_A}{d\tau} = k_g a_V \tau_{max}^* (y_A - y_A^s) \quad (9)$
	on the catalyst surface: $r_A^s \rho_b = k_g a_V (y_A - y_A^s) \quad (10)$
	boundary conditions: $\tau = 0, y_{A0} = 1, y_A^s = 1 \quad (11)$
	kinetic model: $r_A^s \rho_b = k y_A^s \quad (12)$
	molar fraction on the catalyst surface: $y_A^s(i) = \frac{k_g a_V y_A(i-1)}{k + k_g a_V} \quad (13)$
	interpolation from the calibration curve: $k_g = 8.2609 (\tau + \Delta\tau)^{-0.559} \quad (14)$

fraction of the catalyst was used, the simple one-dimensional (1D) pseudo-homogeneous model of the fixed bed reactor was applied. The model considers the reactor bed as a continuous phase and assumes that the temperatures of solid and fluid phase are the same at any point within the reactor. The main assumptions of the applied reactor model included the steady-state and isothermal conditions, plug flow of the fluid phase as well as the absence of any diffusion limitations (the interphase and intraphase diffusion). The model equation is given by Equation (1) in Table 1, where the reaction rate per unit catalyst mass, r_A^s and the reaction rate per unit reactor volume were related by the bulk density of catalyst, ρ_b to ensure the consistency in dimensions.

3.2. Modelling of the metal monolith reactor

Catalytic evaluation of the Al/Al₂O₃-MnNi catalyst was performed in a metallic monolith reactor and a more detailed insight into the performance of the monolith reactor is provided by applying the basic methodology of chemical engineering and by determining the key parameters of the corresponding mathematical model.

The 1D heterogeneous model was applied and appropriate solution algorithm was derived to solve the model equations and to find out the unknown model parameters. As mentioned previously, catalytic oxidation of toluene was carried out under a variety of operating conditions and the applied model was validated with experimental data. In the development of the monolith reactor model, several assumptions were taken into account, such as steady-state and isothermal conditions, negligible pressure drop along the monolith length and the plug flow of the fluid phase. The intraphase diffusion was also neglected due to a very thin layer of the MnNi mixed oxide catalyst washcoated on the surface of metallic monolith support. During the preliminary investigations (not shown here), very stable activity of catalyst was observed, even after long-term catalyst usage at different reaction conditions. Therefore, the catalyst deactivation was not taken into consideration. The difference between toluene concentration in the fluid phase and at the surface of catalyst was incorporated into the 1D heterogeneous model, so separate mole balance equations were written for both fluid and solid phases. Based on the above-mentioned assumptions, the mathematical model was represented by the mass balances (Equations (2) and (3) in Table 1). The initial conditions (Equation (4)) were applied to the mass balance equations of the monolith reactor model. As can be seen, the fluid phase equation was coupled to the solid phase equation via interphase mass transfer. The corresponding mass transfer coefficient was calculated based on Equation (5), while Sherwood number was calculated using the well-known correlation proposed by Hawthorn [37]. Molecular diffusion coefficient, D_f , was taken from the literature (0.0920 cm² s⁻¹).

3.3. Kinetic model

Catalytic oxidation of toluene was monitored by analysing toluene concentration at the inlet and outlet of the reactor and a simple first-order kinetic model was used to describe the reaction rate (Equation (6)) [19].

3.4. Model validation and numerical solution

The applied models were verified by comparing experimental data with the theoretical predictions obtained

using the applied models. Numerical solution was based on the following procedure. The calculations begin by converting Equations (1–4) and (6) into the dimensionless form by introducing new variables, Equation (7). The dimensionless expressions were obtained for the fixed bed reactor (Equation (8)) and for the monolith reactor (Equations (9) and (10)), with boundary conditions at the reactor inlet, Equation (11) and the corresponding kinetic model, Equation (12). The only estimated parameter in the both models was the reaction rate constant, k . Parameter estimation was performed using a modified differential method of data analysis and the Nelder–Mead method of non-linear optimization [38]. In each optimization iteration cycle, Equations (9), (10) and (12) were solved simultaneously with the current value of the reaction rate constant, k , to obtain the theoretical values of the molar fraction of toluene which are compared to the values obtained experimentally. Equation (9) was solved using the Runge–Kutta IV method, while the unknown molar fraction of toluene on the catalyst surface, y_A^s , was calculated for every Runge–Kutta iteration, Equation (13), the analytical solution of Equation (10). In the each iteration, a new k_g value was calculated, since it varies with space time in the reactor (i.e. with the change in the flow rate of the reaction mixture). These values were interpolated from the calibration curve (calculated k_g for each experimental flow), Equation (14). As mentioned previously, for the calculation of the mass transfer coefficient, k_g the Hawthorn correlation was applied.

4. Results and discussion

The objectives of this paper were to investigate the effects of the key parameters on the Al/Al₂O₃-MnNi monolith reactor performance during catalytic oxidation of toluene and to propose the appropriate mathematical model. Validation of the applied model was carried out by comparing the computer simulation data with the experimental laboratory results. For comparison purpose, catalytic activity of the powder MnNi catalyst was investigated, too. It should be noted that specific area per unit volume, a_v , of both powder and monolith catalysts was very similar, ca. 15.67 and 12.99 cm⁻¹, respectively.

4.1. Catalyst preparation and characterization

The BET analysis showed textural properties of the prepared manganese–nickel mixed oxide catalyst. The value of the specific surface area was 38.3991 ± 0.4030 m² g⁻¹, which is a slightly higher value compared to the results reported in the literature [23]. With the total

pore volume of 0.1956 cm³ g⁻¹ and the average pore diameter of 20.4 nm, the obtained catalyst can be classified as a mesoporous material, according to the IUPAC standards.

The morphology of the MnNi oxide catalyst in powder form was further checked by the SEM. In Figure 4, it can be seen that the surface of the powder catalyst consists mostly of the spherical clusters with typical dimensions of about 2 microns. The morphology of the Al/Al₂O₃-MnNi metallic monolith catalyst observed by the SEM shown in Figure 5 reveals that the rough surface of the Al/Al₂O₃ shown in Figure 5(a) is completely covered with MnNi oxide catalyst losing its Al₂O₃ roughness and showing the occurrence of surface cracks due to drying and calcination process (Figure 5(b)). The EDX analysis determined the amount of Mn and Ni in the powder MnNi mixed oxide to be 44.3 wt% and 40.0 wt %, respectively, and the rest being oxygen and same impurities. The EDX analysis of the metallic monolith catalyst determined that aluminium dominates over oxygen in pure Al/Al₂O₃ monolith and once the MnNi catalyst is applied the ratio changes and mass fractions of Al, O, Mn and Ni amount to around 37 wt%, 46 wt%, 3 wt% and 4 wt%, respectively .

DSC over a wide range of temperature (298–823 K) was used to investigate the thermal properties of MnNi mixed oxides and the results are illustrated in Figure 6. It was found that in the temperature range from 528 K to ca. 586 K MnNi oxide catalyst changes its crystalline structure (before calcination), which is accompanied by

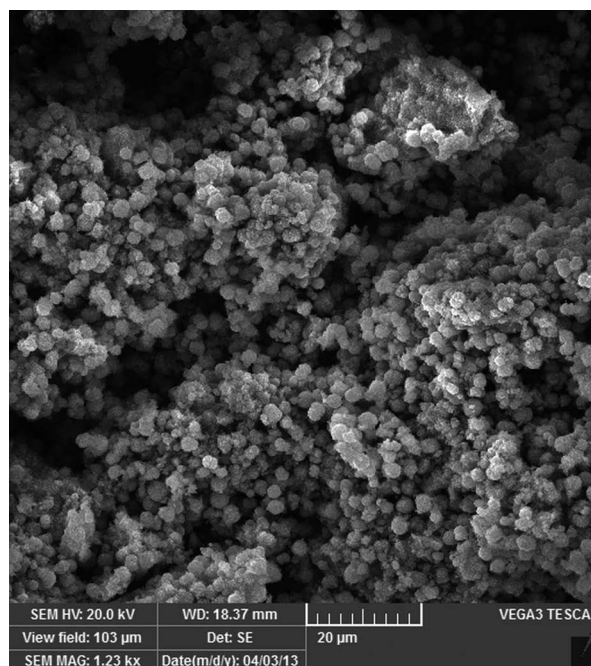


Figure 4. SEM micrograph of the powder MnNi catalyst.

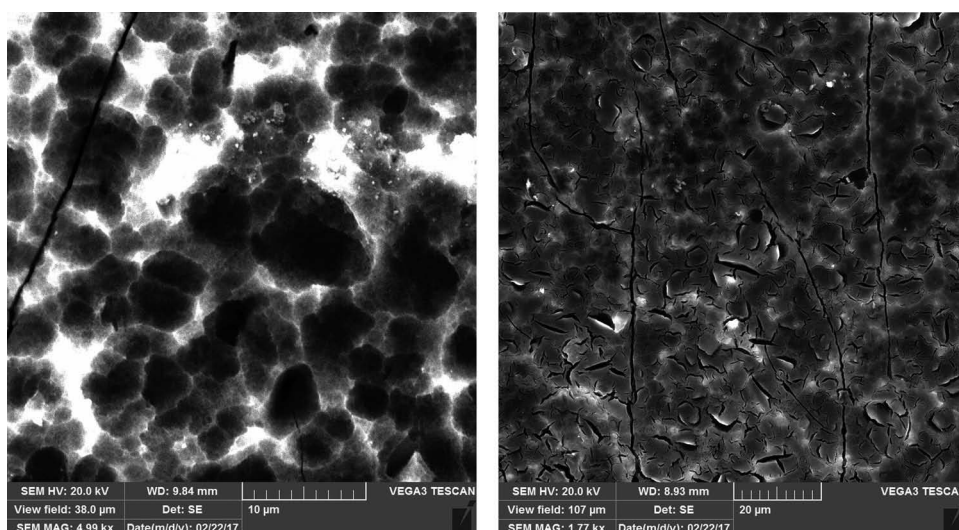


Figure 5. (a) SEM micrograph of the Al/Al₂O₃ metal plate. (b) SEM micrograph of the Al/Al₂O₃-MnNi monolith catalyst.

the release of energy of -149.93 J g^{-1} . In line with these observations before testing the catalyst activity for toluene oxidation, the catalyst was pre-treated (calcined) at the temperature of 523 K for 2 h and then for 3 h at the temperature of 773 K. The DSC curve after pre-treatment (Figure 6, after calcination) shows no structural changes in the observed temperature range, indicating that the catalyst obtained after pre-treatment is structurally stable in this temperature range and as such suitable for catalytic experiments.

XRD of the powder MnNi mixed oxide shown in Figure 7(a) identifies three phases NiO, NiMnO₃ and MnO₂. Peak intensities and their broadness indicate fine crystallites (in the nanometer range), while slightly higher base line could indicate that there is some amorphous

phase in the sample. XRD pattern of Al/Al₂O₃-MnNi metallic monolith catalyst (Figure 7(b)) reveals only diffraction lines corresponding to the metal of the monolith, aluminium, with missing reflections from the planes (111) and (222) due to a preferred orientation of crystal grains of the aluminium plate used. No diffraction peaks corresponding to either Al₂O₃ (produced by anodization) or washcoated MnNi oxide catalyst were observed which could indicate a very thin layer of the phases.

FTIR analysis (Figure 8) confirmed that during the toluene oxidation over MnNi oxide catalyst there was no significant adsorption of possible reaction intermediates (e.g. benzaldehyde or benzoic acid) or reactants on the surface of the catalyst. Detected peak at 525 cm^{-1}

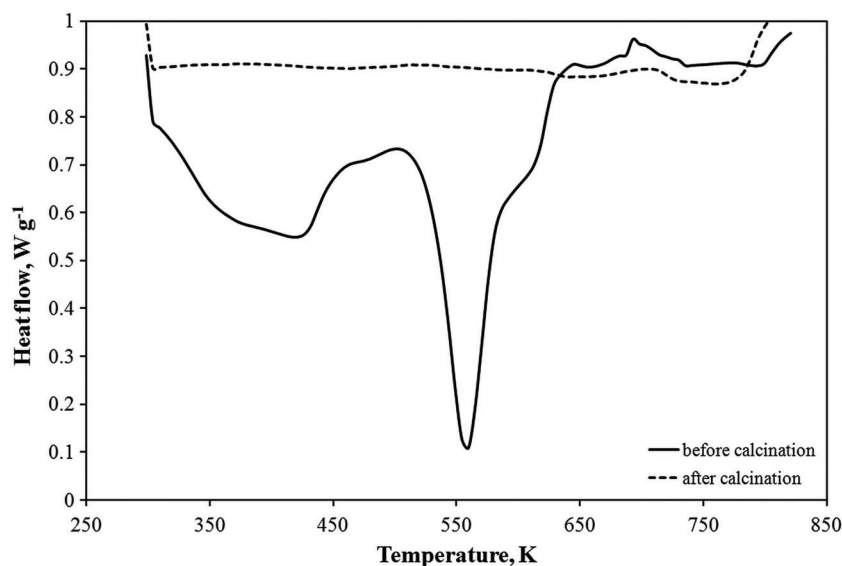


Figure 6. DSC curve of the powder MnNi catalyst.

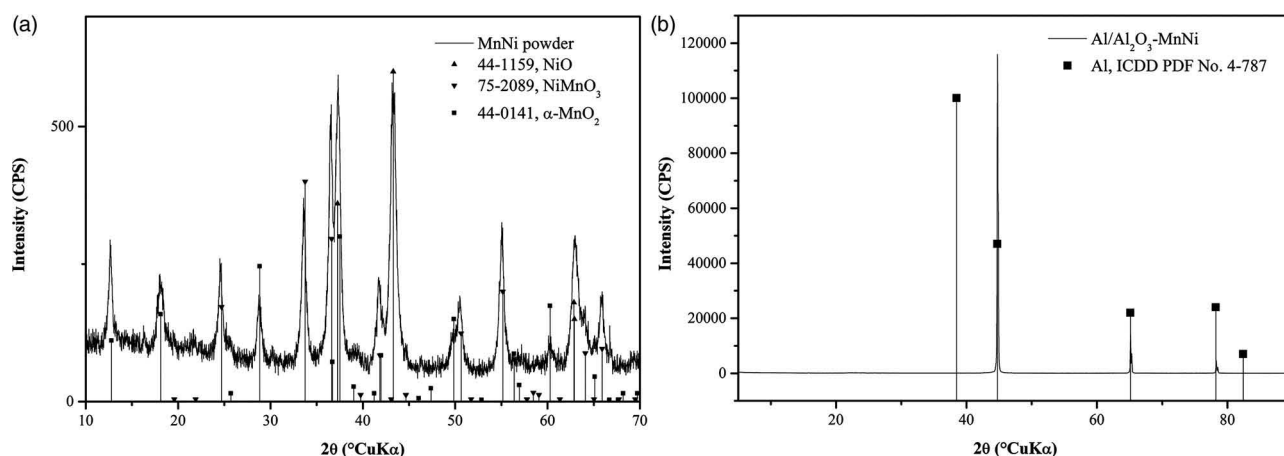


Figure 7. (a) X-ray diffraction pattern (XRD) of the powder MnNi mixed oxide catalyst. (b) XRD of the Al/Al₂O₃-MnNi monolith catalyst.

(M-O stretching vibration; M: Mn or Ni) implies the presence of metal-oxide group in the catalysts. The metal-oxygen bond is also observed at 1368 cm^{-1} (M-O rocking in plane) and at 1631 cm^{-1} (M-O rocking out of plane). Some nitrogen or carbon containing molecules were probably adsorbed during catalyst preparation and the peaks at 1736 cm^{-1} (C=O or M-H stretching) and at 1228 cm^{-1} (C-O stretching) can be attributed to that.

Generally, development of metallic monoliths wash-coated with catalytic compounds is not an easy task, due to non-porous nature of the metallic plates, coupled with the differences in the thermal expansion between the metal foil and desired washcoat material. In our reaction system, the formed Al₂O₃ film ensured a good adherence of the washcoat onto metallic monolith support.

4.2. Catalytic experiments

Before extensive investigation of the rate of toluene oxidation on MnNi-based oxide catalyst at different reaction conditions preliminary investigations were performed in order to check the reproducibility of the experimental results and the catalyst stability. The reproducibility was very acceptable and the catalyst exhibited very stable activity even after prolonged exposure to the reaction conditions employed in this study. Preliminary experiments have also shown that the steady-state conditions are achieved within less than 5 minutes from the beginning of reaction. The influence of reaction temperature on the toluene conversion over the powder MnNi and Al/Al₂O₃-MnNi metallic monolith catalysts at different flow rates of reaction mixture and at the constant reactant and oxidant volume ratio (20:3) is shown in Figures 9 and 10. As can be seen, the observed curves

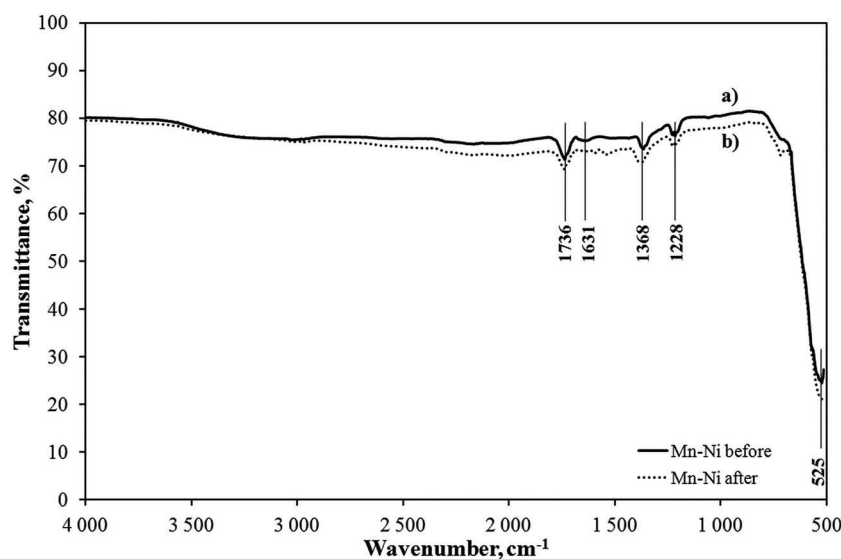


Figure 8. FTIR spectra: (a) fresh (unused) catalyst sample and (b) catalyst sample after long-term usage.

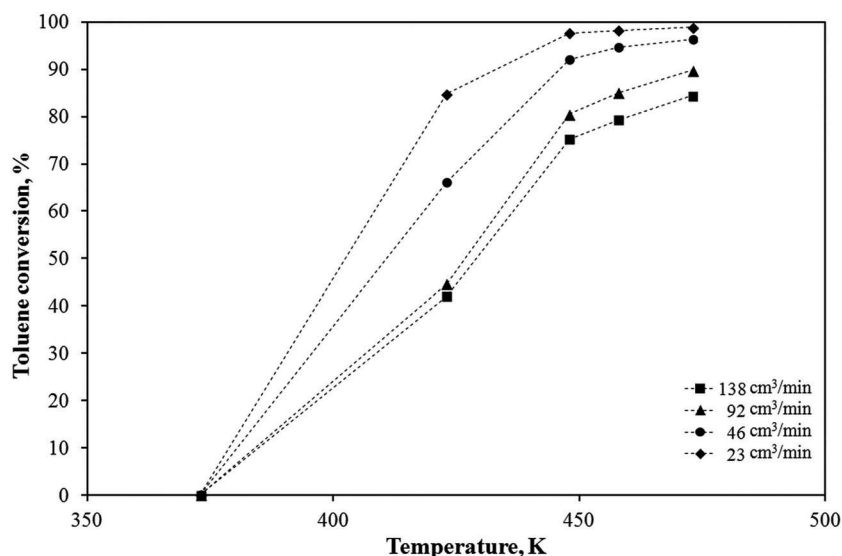


Figure 9. Catalytic performance of the powder MnNi catalyst at different temperatures.

of toluene conversion versus the reaction temperature have shown the characteristic S-shape, regardless of the total flow rates of the reaction mixture. The characteristic S-curve (so-called the light-off or spontaneous oxidation curve), as it can be seen in Figure 10, often appears in the catalytic systems which are related to the oxidation of CO and hydrocarbons (CH) and in similar reaction systems [39,40].

The reaction temperature T_{50} corresponding to 50% of the toluene conversion, as a characteristic value, was observed at temperatures of ca. 400–430 K (Figure 9) for the fixed bed reactor and at ca. 450–490 K (Figure 10) for the monolith reactor. By comparing the T_{50} values at different space times, it can be seen that the conversion increases with increasing space time, i.e.

with the decrease in the total flow rate of the reaction mixture, which was expected. The 90% of the conversion was achieved at temperatures above 440 K for the powder catalyst and above 480 K for the monolith catalyst, depending on the total flow rates of the reaction mixture. The difference between the T_{50} and T_{90} values obtained at the same space time for the fixed bed and monolith reactor was attributed to the 20 times higher catalyst mass in mentioned reactors (0.05 vs. 0.0025 g). To support the statement, the intrinsic catalytic activity (mg of converted toluene $\text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$) was calculated according to the following equation:

$$\frac{[\text{mg}]}{[\text{g} \cdot \text{h}]} = \frac{X_A \cdot Q_m}{m_{\text{cat}} \cdot 100} \quad (15)$$

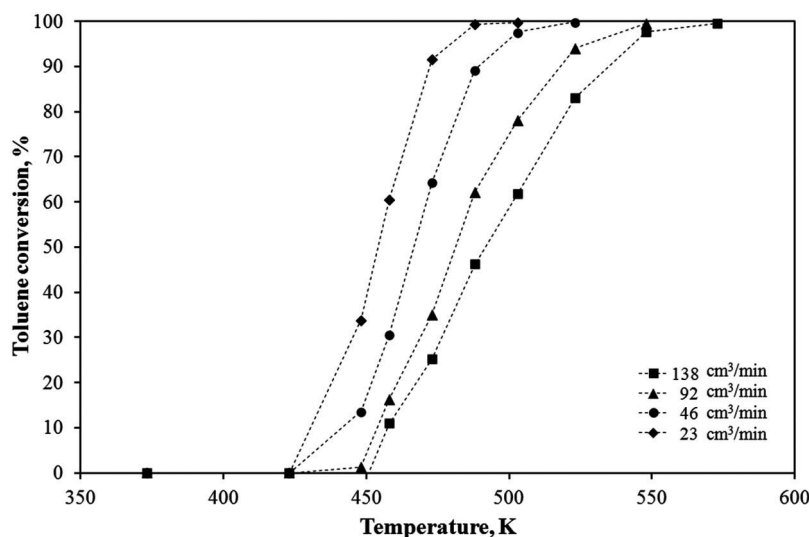


Figure 10. Catalytic performance of the Al/Al₂O₃-MnNi monolith catalyst at different temperatures.

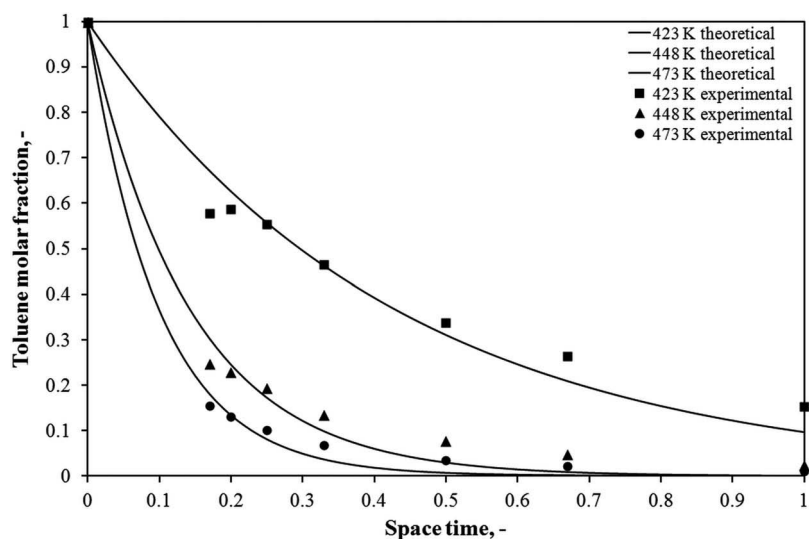


Figure 11. Comparison between experimental data (points) and values predicted by the mathematical model (lines), Equations (8) and (12) for the powder MnNi catalyst.

where X_A represents the conversion of toluene at a given temperature (%); Q_m , the toluene mass flow ($\text{mg}_A \text{ h}^{-1}$); m_{cat} , the catalyst mass (g). According to the experiments at the total flow rate of the reaction mixture of $46 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ and 473 K monolith catalyst ($\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnNi}$) achieves conversion of 64% and powder catalyst (MnNi) achieves conversion of 97%, but when the results obtained are expressed per unit mass of catalyst, using equation written above, monolith catalyst ($\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnNi}$) with 20 times smaller catalyst mass (0.0025 g vs. 0.05 g) achieves 13 times higher conversion of toluene per catalyst mass (562 vs. 42 mg of converted

toluene $\text{g}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Also, a sharp increase in the conversion of toluene at temperatures exceeding 423 K and a maximum conversion achieved at temperatures as low as 473 K were observed. Therefore, it can be concluded that the prepared mixed oxide monolith catalyst showed remarkable activity for the toluene oxidation at the conditions employed in this study. High conversions of toluene over the $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnNi}$ metallic monolith were achieved at low temperatures (<473 K), which is crucial for the practical application of the catalyst in real systems. It should be also noted that, in practice, it is preferable to find the catalyst which is active at the

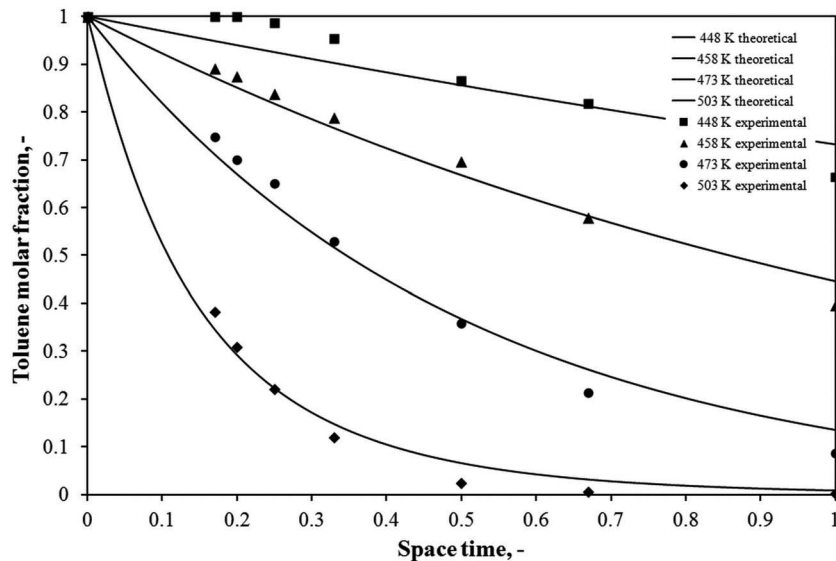


Figure 12. Comparison between experimental data (points) and values predicted by the mathematical model (lines), Equations (9)–(12) for the $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnNi}$ monolith.

Table 2. Estimated rate constants at different temperatures for the fixed bed reactor.

T, K	k, min^{-1}	$SD \times 10^2$
423	229.1	1.63
448	688.8	1.22
458	813.7	1.00
473	988.5	0.75

$$A_r = 3.81 \times 10^8 \text{ min}^{-1}; E_A = 50.02 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Table 3. Estimated rate constants at different temperatures for the monolith reactor.

T, K	k, min^{-1}	$SD \times 10^2$
448	5.2	1.66
458	13.7	0.90
473	36.2	1.19
488	81.6	0.73
503	133.9	0.66
523	283.1	0.36

$$A_r = 4.66 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}; E_A = 96.43 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

lower operating temperatures, which is directly related to the process economics and the costs of processing the exhaust/waste gases.

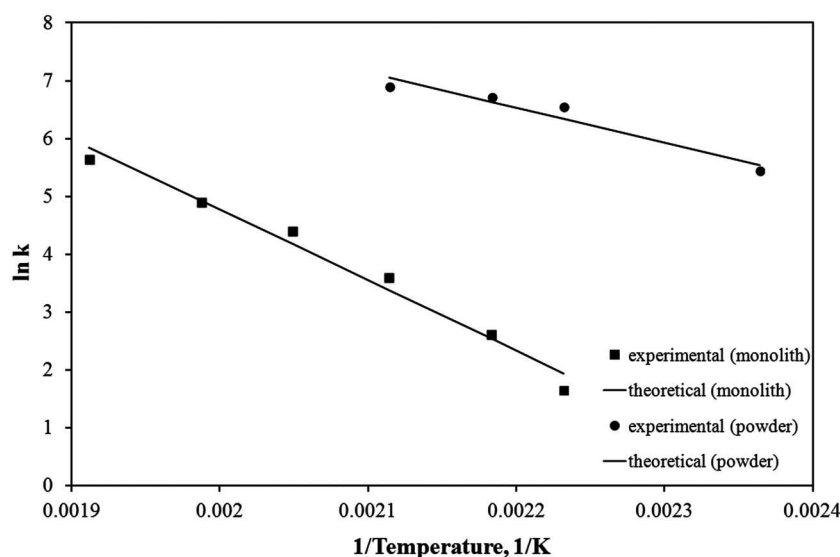
Comparisons of experimental data and theoretical values predicted by the applied mathematical models are graphically illustrated in Figure 11 for the fixed bed reactor and in Figure 12 for the metal monolith reactor. A very good agreement between simulation and experimental data was obtained, indicating that applied mathematical models produce satisfactory results for the catalytic oxidation of toluene in the described experimental settings. The values of the estimated rate constants, k and the root mean square deviations at different temperatures are given in Tables 2 and 3 for the fixed bed and monolith reactor, respectively.

Surprisingly, the apparent activation energies, E_A and frequency factors, A_r estimated from Figure 13 were ca. 50 kJ mol^{-1} and $3.81 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$ for toluene oxidation on the powder form of MnNi catalyst and ca. 96 kJ mol^{-1} and $4.66 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$ for the Al/Al₂O₃-MnNi metallic monolith catalyst, respectively (Tables 2 and 3). Although in 1D pseudo-homogeneous model of the fixed bed reactor the intraphase diffusion was neglected, the obtained values of activation energy indicate that the intraphase diffusion occurs in the powder form of the MnNi catalyst no matter the relatively small particle size fraction used (315–400 μm). It seems that those catalytic tests demonstrated disguised or falsified kinetics and the true reaction kinetics was demonstrated by the catalytic tests performed over monolith catalyst. According to the obtained results, the toluene oxidation over the monolithic catalyst is kinetically controlled, while in the case of the powder catalyst the reaction rate was influenced by the intraphase diffusion. This will be confirmed and described in detail in our future work.

5. Conclusions

This study deals with the toluene oxidation over manganese mixed oxide catalyst washcoated on the metallic monolith support. The high specific surface area, mesoporous structure along with high catalytic activity at relatively low temperatures demonstrated that this catalyst is suitable for the catalytic oxidation of toluene at different operation conditions.

The mixed manganese and nickel oxide is washcoated on the Al/Al₂O₃ plates as metallic support. The prepared Al/Al₂O₃-MnNi metallic monolith catalyst shows

**Figure 13.** Arrhenius plots for determination of activation energies.

extremely high activity for the toluene oxidation. It is particularly important to point out that the observed high conversions of toluene are achieved at relatively low temperatures (<473 K), which is important for the practical application of the catalyst in real systems. Applied mathematical models give satisfactory results for the oxidation of toluene in the experimental system described in this work. The estimated apparent activation energy values for toluene oxidation were ca. 50 kJ mol⁻¹ on the powder form of MnNi catalyst and ca. 96 kJ mol⁻¹ on the Al/Al₂O₃-MnNi monolith catalyst, so it can be concluded that the toluene oxidation over the monolithic catalyst is kinetically controlled, while in the case of the powder catalyst the reaction rate was influenced by the intraphase diffusion.

Acknowledgments

The authors highly appreciate financial support that the Ministry of Science, Education and Sports of Republic of Croatia has given for this study. The authors are thankful to Mr. Dušan Žbogar, CINKARNA Celje, Slovenia for donated anodized Al/Al₂O₃ metal plates.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

Funding

This work was supported by Ministry of Science, Education and Sports of Republic of Croatia [grant number 125-1251963-1974].

ORCID

Marina Duplančić  <http://orcid.org/0000-0003-3383-3001>

References

- [1] Kamal MS, Razzak SA, Hossain MM. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – a review. *Atmos Environ*. 2016;140:117–134.
- [2] Heck RM, Farrauto RJ, Gulati ST. *Catalytic air pollution control: commercial technology*. 3rd ed. Hoboken (NJ): John Wiley & Sons Inc.; 2009.
- [3] Amann M, Lutz M. The revision of the air quality legislation in the European Union related to ground-level ozone. *J Hazard Mater*. 2000;78:41–62.
- [4] Colman Lerner JE, Peluso MA, Porta A, et al. Catalytic removal of a mixture of volatile organic compounds present in indoor air at various work sites over Pt, MnO_x and Pt/MnO_x supported monoliths. *React Kinet Mech Cat*. 2015;114:395–407.
- [5] Mo J, Zhang Y, Xu Q, et al. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: a literature review. *Atmos Environ*. 2009;43:2229–2246.
- [6] Wang H, Yang W, Tian P, et al. A highly active and anti-coking Pd-Pt/SiO₂ catalyst for catalytic combustion of toluene at low temperature. *Appl Catal A*. 2017;529:60–67.
- [7] Barbero BP, Costa-Almeida L, Sanz O, et al. Washcoating of metallic monoliths with a MnCu catalyst for catalytic combustion of volatile organic compounds. *Chem Eng J*. 2008;139:430–435.
- [8] Özçelik TG. VOC treatment by catalytic incineration. *JMES*. 2014;1(4):114–118.
- [9] Li Y, Li Y, Yu Q, et al. The catalytic oxidation of toluene over Pd-based FeCrAl wire mesh monolithic catalysts prepared by electroless plating method. *Catal Commun*. 2012;29:127–131.
- [10] Bastos SST, Carabineiro SAC, Órfão JJM, et al. Total oxidation of ethyl acetate, ethanol and toluene catalyzed by exotemplated manganese and cerium oxides loaded with gold. *Catal Today*. 2012;180:148–154.
- [11] Weng X, Zhang J, Wu Z, et al. Continuous hydrothermal flow syntheses of transition metal oxide doped Ce_xTiO₂ nanopowders for catalytic oxidation of toluene. *Catal Today*. 2011;175:386–392.
- [12] Health Effects Notebook for Hazardous Air Pollutants [Internet]. Washington (DC): US Environmental Protection Agency; [updated 2016 Oct 4; cited 2016 Nov 11]. Available from: <https://www.epa.gov/haps/health-effects-notebook-hazardous-air-pollutants>
- [13] The AIHA 2010 Emergency Response Planning Guidelines and Workplace Environmental Exposure Level Guides Handbook [Internet]. Fairfax (VA): American Industrial Hygiene Association (AIHA); [cited 2016 Nov 11]. Available from: <https://www.aiha.org/get-involved/AIHAGuidelineFoundation/EmergencyResponsePlanningGuidelines/Pages/default.aspx>
- [14] American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). 2009 guide to occupational exposure values. Cincinnati: ACGIH; 2009.
- [15] The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). NIOSH pocket guide to chemical hazards. Cincinnati: NIOSH; 2007.
- [16] Twigg MV, Webster DE. Metal and coated-metal catalysts. In: A Cybulski, JA Moulijn, editors. *Structured catalysts and reactors*. New York (NY): Marcel Dekker Inc.; 1998. p. 59–90.
- [17] Huang H, Xu Y, Feng Q, et al. Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review. *Catal Sci Technol*. 2015;5:2649–2669.
- [18] Chen HL, Lee HM, Chen SH, et al. Removal of volatile organic compounds by single-stage and two-stage plasma catalysis systems: a review of the performance enhancement mechanisms, current status, and suitable applications. *Environ Sci Technol*. 2009;43:216–2227.
- [19] Everaert K, Baeyens J. Catalytic combustion of volatile organic compounds. *J Hazard Mater B*. 2004;109:113–139.
- [20] Kolade MA, Kogelbauer A, Alpay E. Adsorptive reactor technology for VOC abatement. *Chem Eng Sci*. 2009;64:1167–1177.
- [21] Groppi G, Tronconi E. Honeycomb supports with high thermal conductivity for gas/solid chemical processes. *Catal Today*. 2005;105:297–304.
- [22] Avila P, Montes M, Miro EE. Monolithic reactors for environmental applications. *Chem Eng J*. 2005;109:11–36.

- [23] Morales MR, Barbero BP, Cadus LE. Combustion of volatile organic compounds on manganese iron or nickel mixed oxide catalysts. *Appl Catal B*. 2007;74:1–10.
- [24] Ferrandon M, Carno J, Jaras S, et al. Total oxidation catalysts based on manganese or copper oxides and platinum or palladium I: characterisation. *Appl Catal A*. 1999;180:141–151.
- [25] Craciun R, Nentwick B, Hadjiivanov K, et al. Structure and redox properties of MnO_x /Yttrium-stabilized zirconia (YSZ) catalyst and its used in CO and CH_4 oxidation. *Appl Catal A*. 2003;243:67–79.
- [26] Lin R, Liu WP, Zhong YJ, et al. Catalyst characterization and activity of Ag–Mn complex oxides. *Appl Catal A*. 2001;220:165–171.
- [27] Mehandjiev D, Naydenov A, Ivanov G. Ozone decomposition, benzene and CO oxidation over NiMnO_3 -ilmenite and NiMn_2O_4 -spinel catalysts. *Appl Catal A*. 2001;206:13–18.
- [28] Mehandjiev D, Zhecheva E, Ivanov G, et al. Preparation and catalytic activity of nickel-manganese oxide catalysts with an ilmenite-type structure in the reactions of complete oxidation of hydrocarbons. *Appl Catal A*. 1998;167:277–282.
- [29] Morales MR, Barbero BP, Cadus LE. Total oxidation of ethanol and propane over Mn–Cu mixed oxide catalysts. *Appl Catal B*. 2006;67:229–236.
- [30] Burgos N, Paulis M, Gil A, et al. New alumina/aluminium monoliths for the catalytic elimination of VOCs. *Stud Surf Sci Catal*. 2000;130:593–598.
- [31] Kolaczowski ST. Modelling catalytic combustion in monolith reactors – challenges faced. *Catal Today*. 1999;47:209–218.
- [32] Tronconi E, Groppi G. A study on the thermal behavior of structured plate-type catalysts with metallic supports for gas/solid exothermic reactions. *Chem Eng Sci*. 2000;55:6021–6036.
- [33] Kołodziej A, Łojewska J. Short-channel structured reactor for catalytic combustion: design and evaluation. *Chem Eng Process*. 2007;46:637–648.
- [34] Tronconi E, Groppi G, Boger T, et al. Monolithic catalysts with ‘high conductivity’ honeycomb supports for gas/solid exothermic reactions: characterization of the heat-transfer properties. *Chem Eng Sci*. 2004;59:4941–4949.
- [35] Tomašić V, Gomzi Z. Experimental and theoretical study of NO decomposition in a catalytic monolith reactor. *Chem Eng Process*. 2004;43:765–774.
- [36] Tomašić V, Zrnčević S, Gomzi Z. Direct decomposition of NO in a monolith reactor: comparison of mathematical models. *Catal Today*. 2004;90:77–83.
- [37] Hawthorn RD. Afterburner catalysis – effect of heat and mass transfer between gas and catalyst surface. *AIChE Symp Ser*. 1974;70(137):428–438.
- [38] Mathews JH. Numerical methods for computer science, engineering and mathematics. Fullerton: Prentice-Hall International, Inc.; 1987.
- [39] Dupart F. Light-off curve of catalytic reaction and kinetics. *Chem Eng Sci*. 2002;57:901–911.
- [40] Ramanathan K, Balakotaiah V, West DH. Light-off criterion and transient analysis of catalytic monoliths. *Chem Eng Sci*. 2003;58:1381–1405.

Catalytic activity and related properties of sol–gel-derived manganese-doped gahnite

Stanislav Kurajica  · Vilko Mandić · Vesna Tomašić ·
Marina Duplančić · Gordana Matijašić ·
Katarina Mužina

Received: 2 February 2018 / Accepted: 19 June 2018 / Published online: 27 June 2018
© Springer Nature B.V. 2018

Abstract The aim of this study was to investigate catalytic activity and thermal stability of the manganese-doped gahnite powders prepared by sol–gel synthesis. Gahnite catalysts with 4, 8, 12 and 25% of Zn replaced with Mn were characterised using differential thermal and thermogravimetric analysis (DTA/TGA), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), N₂ adsorption/desorption isotherms and diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy (DRS). After thermal treatment at 700 °C for 2 h, regardless of the amount of the dopant, pure spinel was obtained. However, for higher thermal treatment temperatures, traces of corundum appeared in samples with greater doping levels. It was indicated that this is a consequence of displacing of some Al³⁺ in octahedral sites with trivalent manganese. The isotherms resemble to type IV with H2 hysteresis loops, suggesting that material is mesoporous. Specific surface area increases with manganese content from 32 to 52 m² g⁻¹. The crystallite size is below 20 nm for all samples annealed at 700 °C for 2 h; crystallites remain in nano-region after annealing temperature increase to 900 °C but when treated at 1100 °C, sizes range between 200 and 300 nm. Moderate doping (8% of manganese) was found as favourable for crystallite size stability, i.e. showed the slowest coarsening rate. The catalytic activity of (Zn, Mn)Al₂O₄ nanoparticles for toluene

oxidation has been tested in an integral fixed bed reactor. Tests indicate that the manganese-doped gahnite exhibits good catalytic activity for the toluene oxidation under conditions employed in the present study.

Keywords Fixed bed reactor · Doped gahnite · Manganese · Nanoparticles · Catalytic oxidation · Nanostructured catalysts

Introduction

One of the priorities of environmental catalysis is the control of volatile organic compound (VOC) emissions into the environment. VOCs refer to those organic chemicals that boil below 250 °C under atmospheric pressure (Tomatis et al. 2016). Several techniques are used for the control of VOC emissions including process modifications, recovery and destruction methods. Most commonly, thermal incineration is used requiring temperatures over 800 °C to achieve total combustion. The thermal incineration process is simple, but not cost-effective (Berenjian et al. 2012). Catalytic oxidation proceeds under much lower temperatures and at an accelerated reaction rate representing an environmental-friendly, cost-effective alternative to other VOC emission control techniques. It is capable of handling large quantities of VOCs producing only water and carbon dioxide molecules (Hosseini 2016; Salari et al. 2011; Aguero et al. 2013). Those qualities made catalytic oxidation the preferred technology for elimination of VOCs (Duplančić et al. 2017). The efficiency of the

S. Kurajica (✉) · V. Mandić · V. Tomašić · M. Duplančić ·
G. Matijašić · K. Mužina
Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of
Zagreb, Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb, Croatia
e-mail: stankok@fkit.hr

catalytic oxidation process is primarily under the influence of the catalyst and its physicochemical properties.

The selection of acceptable catalytic materials for the VOC oxidation process is complex as it depends on the general catalyst activity and stability and the specific VOC molecule. Most often, various transition metal oxides or mixed metal oxides are used for VOC catalytic oxidation (Morales and Barbero 2006; Pérez et al. 2014). Due to their defect-rich crystal structure and high thermal, chemical and mechanical stability, spinel-type mixed metal oxides are considered as promising novel catalysts. Zinc aluminate spinel, ZnAl_2O_4 , (mineral name gahnite) is used as a catalyst for a number of industrial processes (Wrzyszc et al. 2001; van der Laag et al. 2004; Kurajica et al. 2008; Singh et al. 2008; Farhadi and Panahandehjoo 2010). However, to the best of our knowledge, literature does not report on zinc aluminate as VOC oxidation catalyst. The spinel structure can easily accommodate foreign ions and structural modifications achieved by introducing dopants, which could influence various properties, including catalytic activity (Deraz et al. 2002). Literature reports on various transition metal and rare earth ions with doped gahnite (van der Laag et al. 2004; Matsui et al. 2001), but mainly aimed for phosphorous and other optical application. Manganese doping in gahnite was used to obtain phosphor nanopowders for the application in thin-film electroluminescence displays, mechano-optical stress sensors and stress imaging devices (Singh et al. 2008; Lou and Hao 2005; Tsai et al. 2010; Cornu et al. 2014; Anand et al. 2015; Huang et al. 2014). We found no mention on Mn-doped gahnite utilised as a catalyst.

Recently, our group prepared a series of Mn-doped zinc aluminates using the sol-gel process and characterised its structure and microstructure (Popović et al. 2011; Vrankić et al. 2014). While pure gahnite possess the normal spinel structure, i.e. have tetrahedral interstices occupied by divalent (8 from 64 available) and octahedral interstices occupied by trivalent cations (16 from 32 available), higher levels of Mn-doping induced the appearance of partial inverse spinel structure where some divalent manganese cations, besides being in tetrahedral, reside in octahedral interstices. Up to 11.7 at.% of zinc was replaced with manganese and it was determined that the amount of manganese cations in octahedral interstices, as well as unit cell parameter a , increased with the doping level, while the crystallite size decreased (Popović 2011). Transmission electron

microscopy investigations showed that particles are nanosized. Particle size correlated well with the crystallite size and decreased with the increasing manganese doping levels (Vrankić et al. 2014). The preservation of nanocrystallinity is attributed to doping-induced defects.

Nano-size particles with high specific surface area and ability to control other microstructural and surface properties are beneficial for catalytic activity and, as such, are favourable for catalytic applications. In order to achieve these properties, an advanced synthesis approach has to be utilised. Therefore, in this work, we improved the control of the sol-gel synthesis with the use of a chelating agent. Thereof, we achieved manganese-doped zinc aluminate with smaller crystallite sizes and high specific surface areas. We also widened the doping span up to 25 at.% of manganese to extrapolate the composition effect. Finally, we concentrated our efforts to the investigation of catalytic activity and related properties of the prepared catalyst.

Experimental

Detailed synthesis procedure has been described elsewhere (Kurajica et al. 2008). Briefly, samples with nominal composition $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, where $x = 0, 4, 8, 12$ and 25 were prepared using the sol-gel process: aluminium sec-butoxide ($\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3$); ethyl-acetoacetate ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$), which was used as chelating agent; zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and manganese nitrate hexahydrate ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) were dissolved in 2-butanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) and stirred until gelation. Prepared gels were dried at room temperature for 7 days, and the obtained dry samples were subsequently grinded to fine powders. Finally, the powders were thermally treated for 2 h at 700, 900, 1100 and 1300 °C in the laboratory box furnace. Samples were denoted as MZS0, MZS4, MZS8, MZS12 and MZS25 for samples with $x = 0, 4, 8, 12$ and 25 , respectively.

Thermal evolution of the samples was characterised with DTA/TGA thermal analysis using a Netzsch STA 409C. For the thermal analysis, ~ 50 mg of material was placed in Pt crucibles and heated to 1000 °C at a rate of 10 °C min^{-1} in a synthetic air flow of 30 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$, and α -alumina was used as a reference.

Thermal treatment of samples has been accomplished in box furnace under static air. Samples were heated to

aimed temperature at a rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ and maintained at attained temperature for 2 h.

The powder X-ray diffraction (XRD) was accomplished using a Shimadzu diffractometer XRD 6000 with $\text{CuK}\alpha$ radiation. Data were collected between 15 and $75^{\circ} 2\theta$, in a step scan mode with steps of 0.02° and counting time of 0.6 s. The average crystallite size was calculated from the broadening of the (311) diffraction peak using the Scherrer equation (Klug and Alexander 1974):

$$d = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (1)$$

where d is the average crystallite diameter, k is the Scherrer constant (0.94), λ is the X-ray wavelength (0.15418 nm), β is the full width at half height of the (311) diffraction peak corrected for instrumental broadening and θ is the diffraction angle.

IR spectra were acquired using the Fourier transform infrared spectrometer Bruker Vertex 70 in ATR (attenuated total reflectance) mode. The samples were pressed on a diamond and the absorbance data were collected between 400 and 4000 cm^{-1} with spectral resolution of 1 cm^{-1} as average of 64 scans.

Specific surface area of the samples thermally treated at $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2 h was determined by Brunauer-Emmet-Teller (BET) method, using N_2 gas adsorption-desorption isotherms obtained at 77 K on a Micromeritics ASAP2000. The samples were previously degassed at $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ under a dynamic vacuum of 1.3×10^{-2} Pa. Pore size distributions were calculated from desorption isotherms by the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) model.

The morphology of the samples thermally treated at $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2 h was investigated with a Tescan Vega 3 scanning electron microscope operating at 10 kV . Samples for SEM characterisation were fixed on a sample holder using a double-sided carbon conductive tape and then gold-coated using a Quorum SC 7620 sputter coater.

The DRS UV-Vis spectra of the prepared samples were obtained using a Shimadzu UV-3101PC equipped with an integrating sphere. The spectra were recorded at room temperature in the wavelength range of 200 – 800 nm . BaSO_4 was used as a reference. The diffuse reflectance spectra were transformed by performing a Kubelka-Munk transformation of the measured reflectance according to equation (Lopez and Gomez 2012):

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2)$$

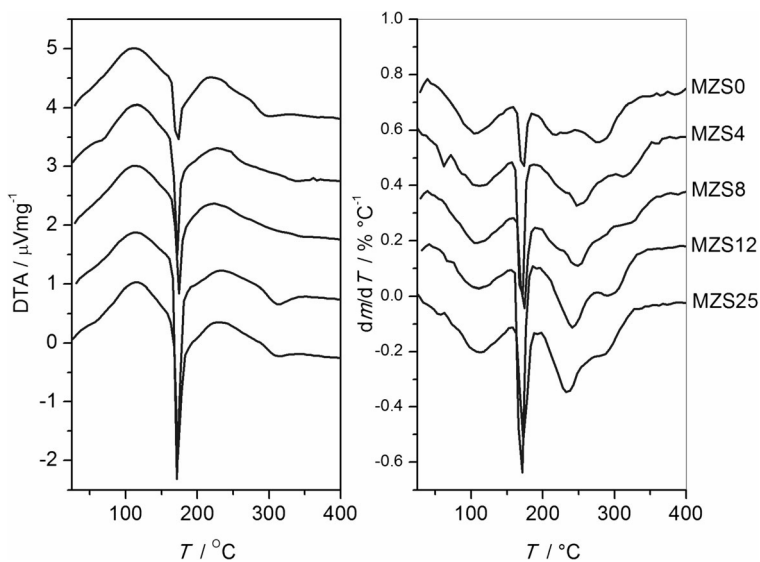
where $F(R)$ is the Kubelka-Munk function and R is the reflectance of the “infinitely thick” layer of the solid.

Catalytic oxidation of a model VOC pollutant, toluene, over 0.05 g of catalyst was carried out in a conventional fixed bed reactor operated in the temperature range of 100 to $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ and at a constant total flow rate of the reaction mixture ($92\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$). The reaction was carried out at a constant inlet concentration of toluene (210 ppm) and at a constant ratio of toluene and oxidant (air). The gas mixture consisted of 242 ppm of toluene in nitrogen (SOL Group, Italy) and air as the oxidant (UTP, Croatia). The flow rates were controlled using mass flow controllers (Brooks). The reaction temperature was regulated by a thermo-controller (TC208 Series) connected to a K-type thermocouple placed within a concentric thermowell inside the reactor and using the heaters around the reactor. The catalyst was placed in the middle of the reactor between two quartz wool plugs. The reactor effluent was analysed before and after the reaction using an *on-line* gas chromatograph (Shimadzu GC-2014) equipped with a flame ionisation detector (FID) and a Carbowax 20M column.

Results and discussion

Figure 1 shows DTA and DTG curves of the as-prepared MZS gels. On the DTA curves of all five samples, one broad endothermic peak, one sharp exothermic peak and one faint exothermic peak could be observed. The TGA curves (not shown) displayed mass loss in a range 55 – 59% . Although decrease of TG curve is observed until the end of measurement ($1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), the majority of mass loss occurs below $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. The DTG curves revealed that mass is lost in four distinct processes. On the basis of our previous investigations of pure gahnite (Kurajica et al. 2008), thermal events could be interpreted as follows: Broad endothermic peak centred at $\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, accompanied with mass loss, could be attributed to the evaporation of the residual solvent, as well as physically adsorbed water from the gel. The following sharp exothermic peak at $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, accompanied with rapid and considerable mass loss, is attributed to an auto-combustion process involving carboxyl groups from aluminium *sec*-butoxide/ethyl-acetoacetate chelate acting as a reductant and NO_3 ions acting as an oxidant.

Fig. 1 DTA and DTG curves of the as-prepared MZS gels obtained with the heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Curves are shifted vertically for visualisation purposes



Doped gels show a relatively stronger auto-combustion effect in comparison to the non-doped, probably due to the synergetic contribution of mixed nitrate-based precursors. The following two partially overlapped mass loss processes in a temperature range between 190 and 330 °C could be attributed to an additional loss of nitrate and organics. As these effects faint with further temperature increase, subsequently, spinel crystallisation occurs evidenced by a weak exotherm at $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Manganese doping may marginally shift the crystallisation to slightly higher temperatures.

XRD patterns of sample MZS12 thermally treated at different temperatures (Fig. 2) corroborated the attribution of $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ exotherm to crystallisation process. As

can be observed in Fig. 2, the as-prepared sample, as well as sample thermally treated at $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, was amorphous. After thermal treatment at $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, very broad diffraction peaks of ZnAl_2O_4 spinel ICDD PDF No. 82-1043 appear. Narrowing of XRD peaks after treatment at $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ is a consequence of crystallite growth. However, the intensities of XRD peaks are still weak pointing out to poor crystallinity. Also, as noted before, below $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, a mass loss occurs. Taking this into consideration, the temperature of $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ has been chosen for catalyst preparation and temperatures of 900, 1100 and 1300 to gain insight into crystallite size stability.

The XRD patterns of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ samples after thermal treatment at $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2 h are shown in Fig. 3.

Fig. 2 Powder XRD patterns of the sample MZS12 thermally treated at different temperatures. Curves are shifted vertically for visualisation purposes

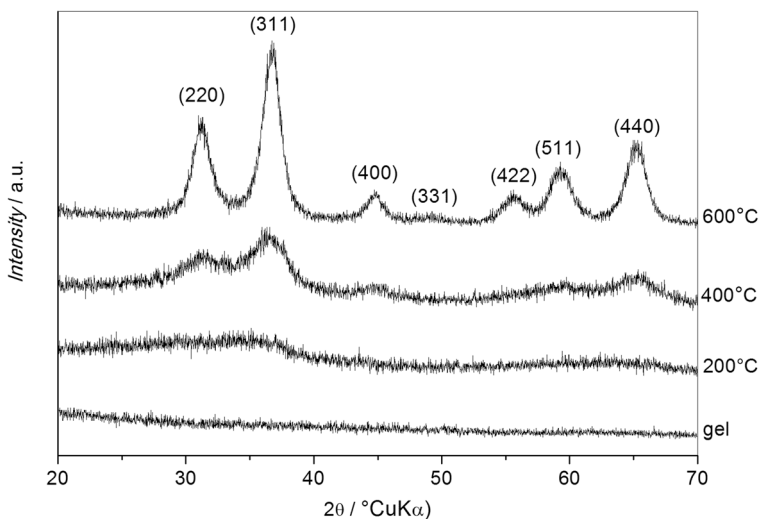
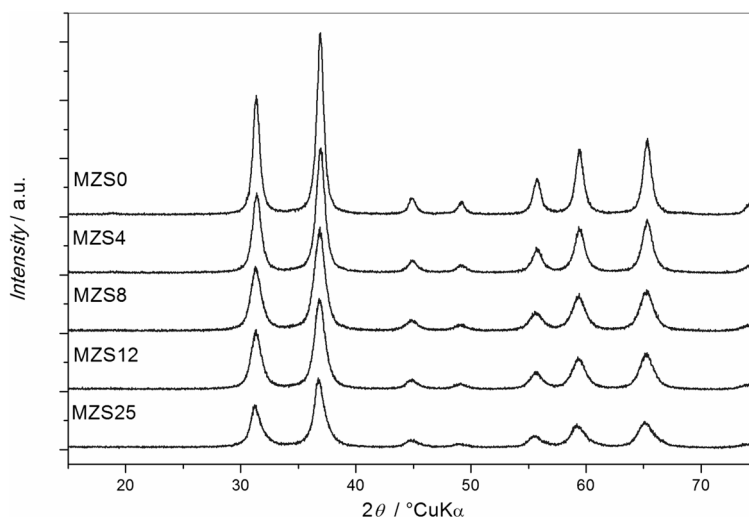


Fig. 3 Powder XRD patterns of the MZS samples thermally treated at 700 °C for 2 h. Curves are shifted vertically for visualisation purposes



The diffraction patterns were characterised with broad peaks corresponding to ZnAl_2O_4 spinel. No other zinc- or manganese-based phases were detected in the samples. Therefore, manganese is incorporated into the spinel lattice. This was expected since zinc and manganese ions have similar ionic radii. The intensities of diffraction peaks decreased from sample MCS0 to MCS25, but no significant changes of the peak intensity ratios were observed. A slight increase of the peaks width from sample MCS0 to MCS25 was noted, pointing out to the decrease of the crystallite size. The Scherrer equation was used to calculate the crystallite size (Table 1). As can be observed, values between 11 and 19 nm were obtained. The same dynamics have been obtained for a similar system (Vrankić et al. 2014), although the crystallite sizes were slightly greater. However, the results are not fully comparable since the thermal treatment temperatures are different.

The FTIR spectra of the samples thermally treated at 700 °C for 2 h are shown in Fig. 4. The bands within the

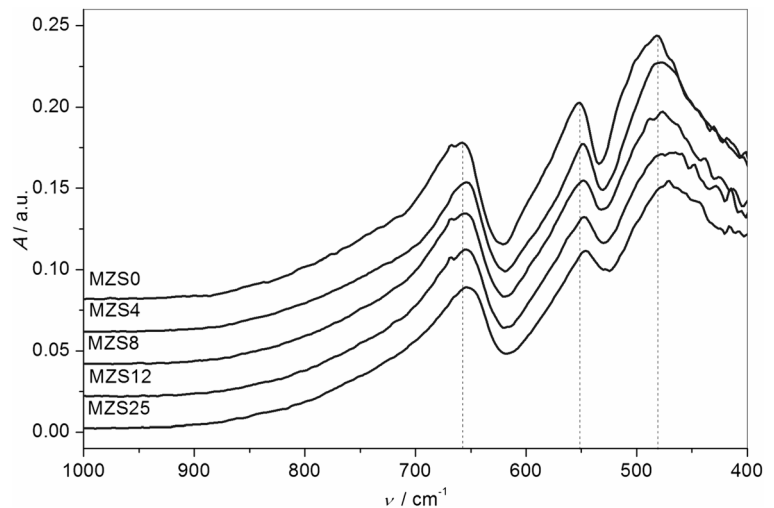
region of 500–700 cm^{-1} are typical for various spinel phases (Kurajica et al. 2008; Huang et al. 2014). Three bands could be observed in this range, at approximately 655, 550 and 480 cm^{-1} , and can be attributed to symmetric stretching, symmetric bending and asymmetric stretching mode of the AlO_6 groups, respectively (Tsai et al. 2010; Huang et al. 2014). It appears that octahedral coordination state of aluminium ions did not change significantly with the Mn content, since no peaks related to Al^{3+} in tetrahedral coordination were observed. In the tetrahedral coordination (AlO_4), the characteristic band could be expected within the range of 700 to 850 cm^{-1} (Tsai et al. 2013). In other words, the prepared powders retained the normal spinel structure. However, it is observable that all peaks redshift marginally at higher doping levels. The increase of the dopant loading introduces the increase of defects, which reduce the crystal energy. So, stretching and bending frequencies at lower frequencies are consistent with the doping increase and the related unit cell distortion.

Figure 5a presents the nitrogen adsorption/desorption isotherms of the samples MZS calcined at 700 °C for 2 h. The isotherms for samples MZS0 and MZS4 exhibited typical type IV isotherm with H2 hysteresis loops, suggesting that the material is mesoporous (Singh and Williams 2004). The hysteresis loop of this type is believed to be associated with pores generated by agglomerates of non-uniform size particles (Bajunajdad et al. 2006). Agglomeration forms the so-called pore network with irregular pore shape. The H2 type adsorption hysteresis and the sharp step on the desorption isotherm are explained as a consequence of the

Table 1 Crystallite size (d), specific surface area (S), average pore diameter (D) and pore volume (V) of MZS samples thermally treated at 700 °C for 2 h

x	d (nm)	S ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	D (nm)	V ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
0	19.5 ± 0.3	32.6 ± 0.1	9.19 ± 0.02	0.1088 ± 0.0004
4	14.6 ± 0.2	37.0 ± 0.2	8.89 ± 0.03	0.1244 ± 0.0008
8	11.0 ± 0.2	40.9 ± 0.2	5.08 ± 0.02	0.0820 ± 0.0005
12	11.2 ± 0.2	39.1 ± 0.3	5.14 ± 0.03	0.0848 ± 0.0008
25	11.3 ± 0.3	51.5 ± 0.4	4.77 ± 0.02	0.0943 ± 0.001

Fig. 4 FTIR spectra of the MZS samples thermally treated at 700 °C for 2 h. Curves are shifted vertically for visualisation purposes



interconnectivity of the pores (Grosman and Ortega 2008). In such systems, the distribution of pore sizes is not well defined and could result with a bimodal distribution. Indeed, the pore size distribution for samples MZS0 and MZS4 (Fig. 5b) appears bimodal which corresponds to the interconnectivity of the pores. Samples MZS8, MZS12 and MZS25 also revealed type IV isotherms. However, the observed hysteresis of those samples lacks the plateau at high p/p_0 values and cannot be considered as a typical H2 loop. According to the pore size distribution (Fig. 5b), samples MZS8, MZS12 and MZS25 have a more uniform monomodal distribution, which can imply to narrow slit-like pores rather than the interconnection of the pores. Therefore, the isotherms could be characterised as type IV with H4 hysteresis loops.

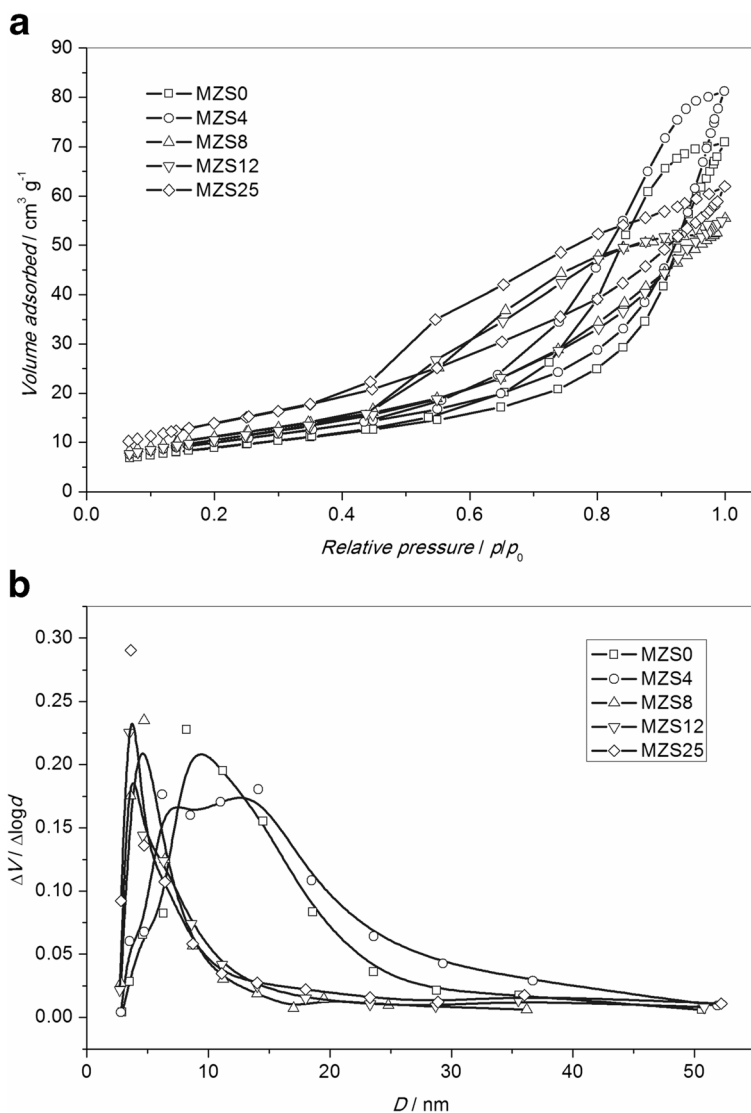
The average pore diameter for samples MZS0 and MZS4 (9.2 and 8.9 nm) corresponds to larger pores that could be the result of connected cavities. On the other hand, samples MZS8, MZS12 and MZS25 have significantly smaller pores around 5 nm. Specific surface area, pore diameter and pore volume, information of high importance for the materials aimed for catalytic application, are shown in Table 1. According to the data presented in Table 1, it follows that with the increase of the manganese content, the specific surface area increases (from 32.6 to 51.5 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), while the average pore diameter decreases (from 9.2 to 4.8 nm). The crystallite sizes inversely correlate with the specific surface area to a certain extent.

All samples treated at 700 °C for 2 h were subjected to scanning electron microscopy investigation.

Micrographs of wide areas were shown in Fig. 6, while insets resemble to high-magnification scans. One can observe that all samples generally consist of particulated anisotropic matter having wide size distribution. Particles reach 50 μm in size. The particle size distribution appears to shift to lower values with increase of the manganese content. However, as the particle size is decreased with manganese content, more agglomerates are found. Yet the large agglomerated bundles clearly consist of smaller particles. In the insets, the SEM resolution does not allow observation of crystallites, yet the high-resolution scans in the insets offer better insight into the character of the particles in samples treated at 700 °C for 2 h. Obviously, the size distribution is not only in micron but also in submicron scale. Also, the macroscopic porosity and voids and cracks, generally boundary is enhanced in samples having higher manganese content, despite agglomeration taking place. Such behaviour is corroborating well directly with increase of the specific surfaces with manganese content and indirectly with the increase of the crystallites. Inclusions having different morphology were not systematically observed.

Figure 7a shows the XRD patterns of the samples thermally treated at various temperatures. As expected, with the rise of the annealing temperature, the peaks become higher and narrower, which is the consequence of coarsening. Majority of the patterns of the samples, regardless of the dopant concentration and annealing temperature, showed no crystalline phase other than gahnite. However, in samples 8 and 12 annealed at 1300 °C, as well as sample 25 annealed at 1300, 1100

Fig. 5 **a** Nitrogen adsorption/desorption isotherms of the MZS samples thermally treated at 700 °C for 2 h. **b** The BJH pore size distribution curves of the MZS samples calculated from the data of N₂ isotherms



and 900 °C, traces of an additional phase were detected (marked with arrows in Fig. 7a).

If only small intensity range of the XRD pattern of sample MZS annealed at 1300 °C is shown (Fig. 7b), then the additional phase could easily be identified as corundum, α -Al₂O₃, (ICDD PDF No. 81-1667). The appearance of corundum is probably a consequence of the replacing of octahedral aluminium with manganese. This explanation is consistent with the fact that this phenomenon is most prominent for the sample with the highest dopant concentration. Also, we showed in a similar system that with the increase of the manganese concentration the increase of the inversion parameter occurs, i.e. more manganese resides in octahedral

interstices. However, what happens at high temperatures? In order to shed more light on this phenomenon, we performed UV-Vis DRS measurements of the samples thermally treated at various temperatures.

Figure 8 presents UV-Vis $F(R)$ spectra of the MZS samples thermally treated at various temperatures. With the increase of the manganese amount, the reflectance is weaker; that is, the Kubelka-Munk signal is stronger as the samples get darker. The opposite is observed with the temperature increase, as less organic residuals (char) remain in the samples making them lighter. The sample without manganese shows absorbance peaks at 210 and 360 nm. The former was attributed to electronic excitations between filled O 2p orbitals and empty Al 3s

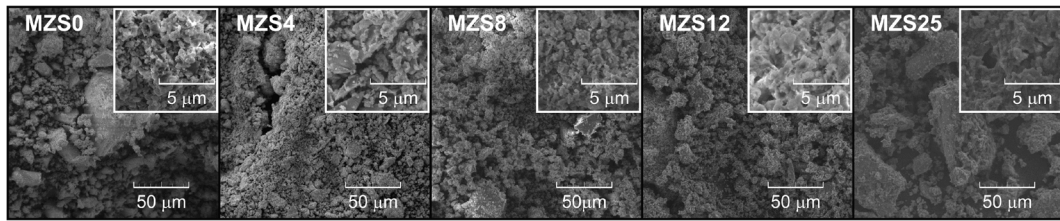


Fig. 6 SEM micrographs of all MZS samples thermally treated at 700 °C for 2 h. Insets—corresponding SEMs at higher magnification

orbitals, while the latter is due to electronic excitations between filled O 2p orbitals and empty Zn 4s orbitals. (Sampath and Cordaro 1998; Vrankić et al. 2012) On doping, 360 peak exhibit a blueshift to 260 nm and a broad peak centred at ~450 nm appears as its shoulder. In some of the spectra, peaks at 430 and 460 nm could also be observed. Cornu et al. (Cornu et al. 2014)

attribute a moderate blueshift of this absorption to the migration of zinc cations into the tetrahedral coordination. However, the dynamics of 260-nm peak points out that it could also be attributed to tetrahedrally coordinated Mn^{2+} since it grows with the amount of manganese. The broad 450-nm peak could be attributed to spin-forbidden transitions in tetrahedrally coordinated

Fig. 7 a 30–40° 2θ segments of powder XRD patterns of the MZS samples thermally treated at various temperatures for 2 h. Curves are shifted vertically for visualisation purposes. **b** Powder XRD pattern of sample MZS25 thermally treated at 1300 °C for 2 h in intensity range 0–150 CPS

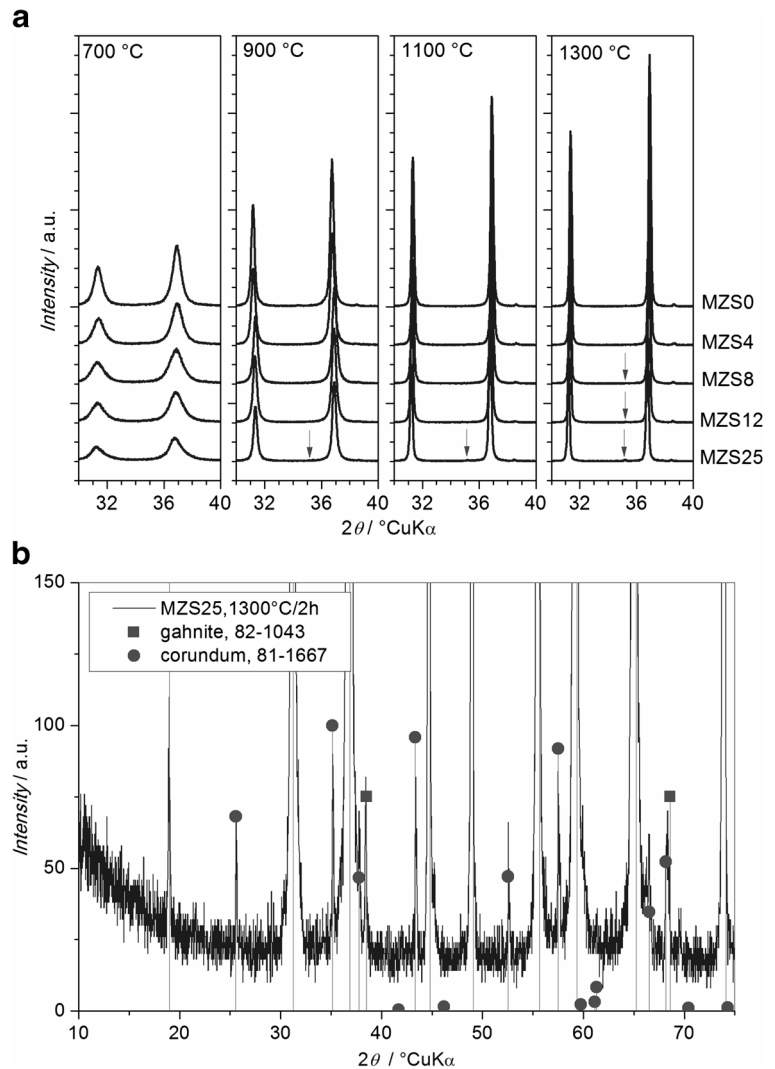
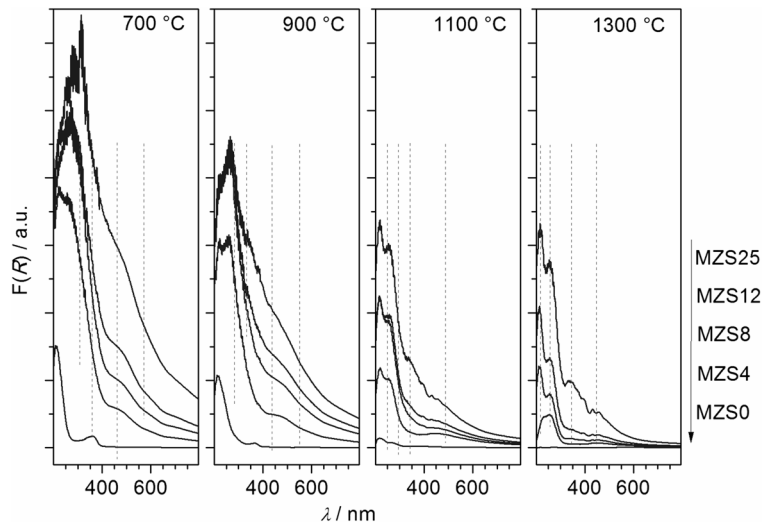


Fig. 8 Kubelka-Munk functions of UV-Vis diffuse reflectance spectra of the samples thermally treated at different temperatures for 2 h



Mn²⁺ (Halenius and Bosi 2014). But what is the most important; peaks at 430 and 460 nm could be interpreted as d-d transitions in octahedrally coordinated Mn³⁺ in the spectra of synthetic Mn³⁺-bearing spinels (Cornu et al. 2014). This peak is prominent exactly for samples MZS8, MZS12 and MZS25 annealed at 1300 °C, as well as for sample MZS25 annealed at 1100. Additionally, if peaks at 210 and 260 nm are compared, it could be observed that the 260-nm peak is lesser for the samples thermally treated at higher temperatures. Therefore, it could be concluded that at higher temperatures and higher manganese concentrations a part of manganese is trivalent and displaces some Al³⁺ in octahedra. The released Al³⁺ thus forms Al₂O₃, as was observed by XRD.

The crystallite size for samples MZS0-MZS25 thermally treated at temperatures 700, 900 and 1100 °C for 2 h was calculated from the X-ray line broadening of the (311) diffraction line using the Scherer equation. The widths of the peaks after thermal treatment at 1300 °C were within the range of instrumental broadening, thus disabling the calculation. The crystallite sizes are shown in Fig. 9 and are roughly in ranges 10–20, 50–100 and 200–300 nm for the samples thermally treated at 700, 900 and 1100 °C, respectively. The increase of the crystallite size with the thermal treatment temperature was quite expected due to the coarsening process. However, while among the samples thermally treated at 700 °C, the sample MZS25 displayed the smallest crystallite size, it turned out that the sample MZS8 had the

Fig. 9 The dependence of the sample crystallite size on manganese concentration and thermal treatment temperature

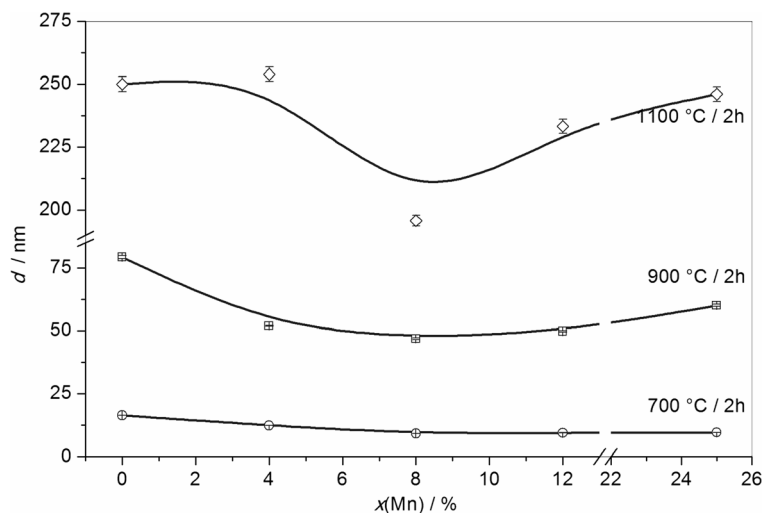
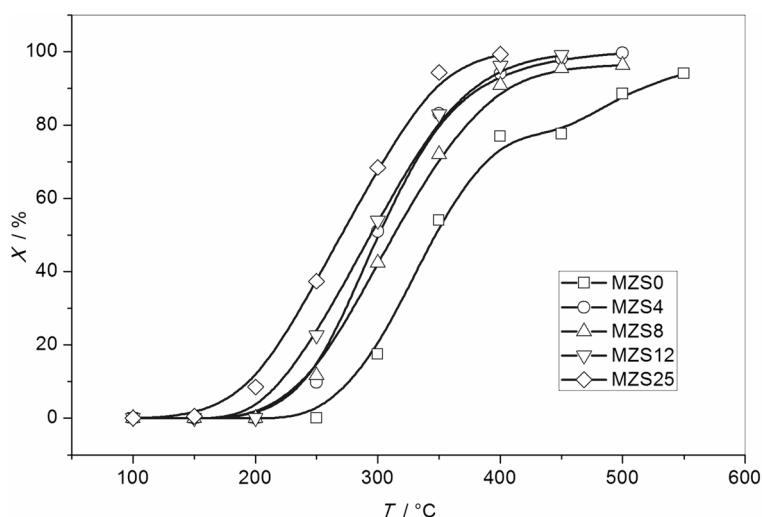


Fig. 10 Catalytic performance of the MZS catalysts at different temperatures



smallest crystallites after thermal treatment at 900 and 1100 °C, i.e. showed the greatest resistance to coarsening.

In order to investigate the activity of manganese-doped ZnAl_2O_4 nanoparticles as heterogeneous catalyst, oxidation of toluene was used as a model reaction. The catalytic measurements were carried out in an integral fixed bed reactor operated isothermally at atmospheric pressure and under steady-state conditions. Catalytic performances of the prepared MZS catalysts are shown in Fig. 10. As expected, the toluene conversions at the reactor exit increase with the increase of the reaction temperature and a similar tendency was observed for all samples. It can be observed that the manganese-doped gahnite samples show quite high activities in toluene oxidation, especially at temperatures higher than 400 °C. The obtained results also reveal the beneficial effect of manganese doping on the catalytic activity of gahnite powder catalysts for toluene oxidation. The catalyst with the highest manganese load (MZS25) was the most active one, regardless of the reaction temperature. This catalyst achieves the lowest light-off temperatures T_{50} (temperature corresponding to the 50% of toluene conversion) at ~250 °C and total conversion of toluene at 400 °C. All other prepared MZS catalysts need higher temperatures to achieve the same toluene conversions (the light-off temperatures are shifted to higher temperatures). The beneficial effect of manganese doping can be attributed to the increased specific surface area, mostly due to the decrease of the crystallite size. As shown previously in Table 1, the specific surface area increases, while the crystallite size decreases

with the increase in manganese loading. Structural properties, i.e. the distribution and oxidation state of manganese and zinc in the spinel lattice, as well as the pore size distribution, most likely also contribute to the increase of catalytic activity.

Conclusion

Gahnite powders doped with 4, 8, 12 and 25% of manganese have been prepared via the chelation-assisted sol-gel process. Spinel crystallisation occurs at temperature as low as 300 °C. After thermal treatment at 700 °C for 2 h, pure spinel was obtained regardless of the amount of manganese-doped. For higher thermal treatment temperature and greater amount of the dopant, a trace of corundum appears. It was indicated that this is a consequence of displacing of some Al^{3+} in octahedral with trivalent manganese. The crystallite size for samples below 1100 °C remains in the nano-region. The sample doped with 8% of manganese showed the slowest coarsening rate, i.e. the greatest stability against coarsening. Additionally, the N_2 isotherms of the samples thermally treated at 700 °C point out to a monomodal pore distribution for samples with 8% or more of the dopant, and favourable specific surface areas. Catalytic tests indicated that the manganese-doped gahnite exhibited a good catalytic activity for toluene oxidation. Toluene conversion increased with the increase of the reaction temperature and manganese loading. Out of the prepared catalysts, gahnite powder doped with 25% of manganese (MZS25) exhibited the

best catalytic performance and the T_{50} changes from 350 °C for MZS0 to 250 °C for MZS25, indicating a strong influence of manganese loading on the catalytic conversion of toluene over manganese-doped gahnite.

Acknowledgements The support of the University of Zagreb is gratefully acknowledged.

Compliance with ethical standards

Conflict of interest The authors declare that there is no conflict of interest.

References

- Aguero FN, Morales MR, Duran FG, Barbero BP, Cadus LE (2013) MnCu/cordierite monolith used for catalytic combustion of volatile organic compounds. *Chem Eng Technol* 36: 1749–1754. <https://doi.org/10.1002/ceat.201200713>
- Anand GT, Kennedy LJ, Aruldoss U, Vijaya JJ (2015) Structural, optical and magnetic properties of $Zn_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) spinel nanostructures by one-pot microwave combustion technique. *J Mol Struct* 1084:244–253. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.12.054>
- Bajunajdad A, Zaki MI, Eastoe J, Pasupulety L (2006) Characterization of nano-cerias synthesized in microemulsions by N_2 sorptiometry and electron microscopy. *J Colloid Interface Sci* 302:501–508. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.06.050>
- Berenjian A, Chan N, Malmiri HJ (2012) Volatile organic compounds removal methods: a review. *Am J Biochem Biotechnol* 8:220–229. <https://doi.org/10.3844/ajbbbsp.2012.220.229>
- Cornu L, Duttine M, Gaudon M, Jubera V (2014) Luminescence switch of Mn-doped $ZnAl_2O_4$ powder with temperature. *J Mater Chem C* 2:9512–9522. <https://doi.org/10.1039/C4TC01425A>
- Deraz N-AM, Salim HH, El-Aal AA (2002) The influence of lithium on the hydrogen peroxide decomposition activity of manganese–alumina catalysts. *Mater Lett* 53:102–109. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00460-8](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00460-8)
- Duplančić M, Tomašić V, Kurajica S, Minga I, Maduna Valkaj K (2017) A comparative study of toluene oxidation on different metal oxides. *Chem Eng Trans* 57:889–894
- Farhadi S, Panahandehjoo S (2010) Spinel-type zinc aluminate ($ZnAl_2O_4$) nanoparticles prepared by the co-precipitation method: a novel, green and recyclable heterogeneous catalyst for the acetylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions. *Appl Catal A* 382:293–302. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.05.005>
- Grosman A, Ortega C (2008) Capillary condensation in porous materials. Hysteresis and interaction without pore blocking/percolation process. *Langmuir* 24:3977–3986. <https://doi.org/10.1021/la703978v>
- Halenius U, Bosi F (2014) Color of Mn-bearing gahnite: a first example of electronic transitions in heterovalent exchange coupled $IVMn^{2+}$ - $VIMn^{3+}$ pairs in minerals. *Am Mineral* 99: 261–266. <https://doi.org/10.2138/am.2014.4670>
- Hosseini SA (2016) Catalytic oxidation of volatile organic compounds by using spinel mixed oxide catalyst—a review. *ACSE* 5:1–15. <https://doi.org/10.14355/acse.2016.05.001>
- Huang IB, Chang YS, Chen HL, Hwang CC, Jian CJ, Chen YS, Tsai MT (2014) Preparation and luminescence of green-emitting $ZnAl_2O_4:Mn^{2+}$ phosphor thin films. *Thin Solid Films* 570:451–456. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.104>
- Klug HP, Alexander LE (1974) X-ray diffraction procedures, 2nd edn. John Wiley & Sons Inc., New York, p 1974
- Kurajica S, Tkalčec E, Šipušić J, Matijašić G, Brnardić I, Simčić I (2008) Synthesis and characterization of nanocrystalline zinc aluminate spinel by sol–gel technique using modified alkoxide precursor. *J Sol-Gel Sci Technol* 46:152–160. <https://doi.org/10.1007/s10971-008-1707-2>
- Lopez R, Gomez R (2012) Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO_2 : a comparative study. *J Sol-Gel Sci Technol* 61:1–7. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>
- Lou Z, Hao J (2005) Cathodoluminescent characteristics of green-emitting $ZnAl_2O_4:Mn$ thin-film phosphors. *Appl Phys A Mater Sci Process* 80:151–154. <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2211-8>
- Matsui H, Xu CN, Tateyama H (2001) Stress-stimulated luminescence from $ZnAl_2O_4:Mn$. *Appl Phys Lett* 78:1068–1070. <https://doi.org/10.1063/1.1350429>
- Morales MR, Barbero BP (2006) Total oxidation of ethanol and propane over Mn-Cu mixed oxide catalysts. *Appl Catal B* 67: 229–236. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.05.006>
- Pérez A, Molina R, Moreno S (2014) Enhanced VOC oxidation over Ce/CoMgAl mixed oxides using a reconstruction method with EDTA precursors. *Appl Catal A* 477:109–116. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.03.011>
- Popović J, Gržeta B, Rakvin B, Tkalčec E, Vrankić M, Kurajica S (2011) Partial inverse spinel structure of manganese-doped gahnite: XRD and EPR spectroscopy studies. *J Alloys Compd* 509:8487–8492
- Salari D, Niaei A, Hosseini SA, Aleshzadeh R, Afshary H (2011) Remediation of various naturally oxygenated volatile organic compounds (O-VOCs) by Mn- and Cr-supported γ - Al_2O_3 nanocatalysts. *Turk J Chem* 35:793–802. <https://doi.org/10.3906/kim-0912-332>
- Sampath SK, Cordaro JF (1998) Optical properties of zinc aluminate, zinc gallate, and zinc aluminogallate spinels. *J Am Ceram Soc* 81:649–654. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02385.x>
- Singh KSW, Williams RT (2004) Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials. *Adsorpt Sci Technol* 22:773–782. <https://doi.org/10.1260/0263617053499032>
- Singh V, Chakradhar RPS, Rao JL, Kim D-K (2008) Characterization, EPR and luminescence studies of $ZnAl_2O_4:Mn$ phosphors. *J Lumin* 128:394–402. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.09.022>
- Tomatis M, Xu H-H, He J, Zhang X-D (2016) Recent development of catalysts for removal of volatile organic compounds

- in flue gas by combustion: a review. *J Chem* 8324826:1–15. <https://doi.org/10.1155/2016/8324826>
- Tsai MT, Chang YS, Huang IB, Pan BY (2013) Luminescent and structural properties of manganese-doped zinc aluminate spinel nanocrystals. *Ceram Int* 39:3691–3697
- Tsai MT, Chen YX, Tsai PJ, Wang YK (2010) Photoluminescence of manganese-doped $ZnAl_2O_4$ nanophosphors. *Thin Solid Films* 518:E9–E11
- van der Laag NJ, Snel MD, Magusin PCMM, de With G (2004) Structural, elastic, thermophysical and dielectric properties of zinc aluminate ($ZnAl_2O_4$). *J Eur Ceram Soc* 24:2417–2424. <https://doi.org/10.1016/j.eurceramsoc.2003.06.001>
- Vrankić M, Gržeta B, Mandić V, Tkalčec E, Milošević S, Čeh M, Rakvin B (2012) Structure, microstructure and photoluminescence of nanocrystalline Ti-doped gahnite. *J Alloys Compd* 543:213–220. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.07.073>
- Vrankić M, Žagar K, Bijelić M, Popović J, Gržeta B, Kurajica S (2014) Microstructure of sol–gel derived Mn-doped gahnite: correlation of TEM and XRD investigations. *J Phys Chem Solids* 75:1240–1244. <https://doi.org/10.1016/j.jpss.2014.06.006>
- Wrzyszczyk J, Zawadzki M, Trawczynski J, Grabowska H, Mista W (2001) Some catalytic properties of hydrothermally synthesised zinc aluminate spinel. *Appl Catal A* 210:263–269. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00821-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00821-8)

A Comparative Study of Toluene Oxidation on Different Metal Oxides

Marina Duplančić*, Vesna Tomašić, Stanislav Kurajica, Iva Minga, Karolina Maduna Valkaj

University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 19, Zagreb, Croatia
marina.duplancic@fkit.hr

This work reports the results of experimental and theoretical investigation of toluene oxidation on different metal oxide based catalysts (manganese oxide, MnO_x , mixed manganese-iron oxide, MnFe, perovskite-type manganese oxide, $LaMnO_3$ and commercial $Pt-Al_2O_3$ catalyst). Particular attention was devoted to single and mixed manganese based oxides and ceria based materials as alternatives to conventionally used noble metal containing catalysts.

Toluene oxidation was performed under steady-state conditions in an integral fixed bed reactor operating over a wider range of reaction temperatures and at various space times. The influence of reaction variables on the rate of toluene oxidation was examined using the simple first-order kinetic model and the one-dimensional (1D) pseudo-homogeneous model to describe the reaction system. The proposed model was verified comparing the theoretical predictions with the experimental laboratory results.

The results of catalytic tests indicated that the mixed manganese-iron oxide (MnFe) exhibited remarkable catalytic activity for the toluene oxidation, almost comparable with the activity of the commercial $Pt-Al_2O_3$. The reaction temperature T_{50} corresponding to 50% of the toluene conversion was observed at 419 K for the MnFe oxide and at 405 K for the $Pt-Al_2O_3$. A very good agreement of experimental data with the proposed 1D model was obtained. Based on the shape of the light-off curve and the values of the apparent activation energies, which decreased from 120.36 kJ/mol to 16.88 kJ/mol with reaction temperature increase, it was concluded that the reaction rate was probably limited by the mass transfer, no matter the relatively small catalyst particle size fraction employed in this study (315 - 400 μm).

1. Introduction

Every year, large amounts of volatile organic compounds (VOCs) are emitted into the air, from both natural and anthropogenic sources and harms human health and our environment. Therefore, control of VOCs emission into the environment become one of the priorities of environmental catalysis. Catalytic oxidation is the preferred technology for abatement of relatively low VOCs concentrations (~10 ppm v).

According to the literature, effective heterogeneous catalysts for the VOCs oxidation are either supported noble metal or transition metal oxides. (Okal and Zawadski, 2009; Morales et al., 2006). Generally, noble metals are more active, but more expensive than transition metals. Among the transition metal oxides, manganese oxides (MnO_x) are reported to be very efficient in catalytic oxidation, since they contain various types of labile oxygen, which are necessary to complete the catalytic redox cycle (Morales et al., 2006). Several metal oxides, especially ceria-based materials have been investigated and it has been observed that may exhibit interesting activity for the VOCs and CO oxidation (Piumetti et al., 2016; Wang et al., 2016). High activity of ceria (CeO_2) mostly originates from the remarkable ability of ceria to store and release oxygen depending on the formation of oxygen vacancies (Pérez et al., 2014). The multi-component catalysts are quite often used in heterogeneous catalysis, since active phases (and promoters) may interact with each other. This may have a beneficial effect on the structural and electronic properties of the catalyst, thus improving their oxidation activity and thermal durability (Vedrine, 2014). Several authors have used perovskite-structured mixed metal oxides with general formula ABO_3 as catalysts for VOC oxidation (Zhang et al., 2014; Stege et al., 2011).

In this work different metal oxides (MnO_x , MnFe , perovskite LaMnO_3 and nanocrystalline CeO_2) were synthesized and their catalytic activities were tested for the toluene oxidation. The most efficient catalyst for toluene oxidation was chosen based on the exhibited activities of the prepared catalysts in comparison to the commercial $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ catalyst, taking into account the T_{50} (temperature corresponding to 50 % of toluene conversion) and T_{90} (temperature corresponding to 90 % of toluene conversion) values. Finally, the one-dimensional (1D) pseudo-homogeneous model was proposed to describe catalytic oxidation of toluene over the most active catalyst prepared in this study.

2. Experimental

2.1 Catalyst synthesis and characterization

The powder MnO_x and mixed MnFe oxide based catalysts were synthesized by the (co)precipitation method, starting with aqueous solutions of the transitional metal nitrates (e.g. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) using modified procedure described previously in the literature (Morales et al., 2006). Nanocrystalline ceria, CeO_2 was prepared by means of hydrothermal process using $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and NaOH as precursors, the details of the procedure have been described previously (Kurajica et al., 2016). Perovskite-type of catalyst, LaMnO_3 was prepared by the citrate method using stoichiometric amounts of an aqueous solution of the metal nitrates (e.g. $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) in the presence of citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Zhang et al, 2014.). All catalysts were calcined at 773 K before catalytic activity evaluation in toluene oxidation.

The prepared catalysts were characterized by X-ray powder diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The powder X-ray diffraction (XRD) was accomplished using Shimadzu diffractometer XRD 6000 with $\text{CuK}\alpha$ radiation. Data were collected between 10 and 70 $^\circ 2\theta$, in a step scan mode with steps of 0.02 $^\circ$ and counting time of 0.6 s. The morphology of the catalytic samples was analyzed on Vega 3 Tescan scanning electron microscope. FTIR spectroscopy experiments were performed on a PerkinElmer[®] Spectrum One FTIR spectrometer. Sample scans were collected with a spectral range from 400 to 4000 $1/\text{cm}$ with step of 4 $1/\text{cm}$.

2.2 Catalytic activity tests

Catalytic oxidation of a model VOC pollutant, toluene, over 0.05 g of each catalyst described in Section 2.1 was carried out in a conventional fixed bed reactor in the temperature range of 373 K to ca. 700 K and at various space times. The gas mixture consisted of toluene in nitrogen (242 ppm of toluene in nitrogen, DOL Group, Monza, Italy) and air as an oxidant (Messer). Space times were changed varying the total flow rate of the gas mixture (20-140 cm^3/min) over a constant amount of catalyst. The catalyst was placed in the middle of the reactor between two quartz wool plugs. The reaction temperature was regulated by a thermo-controller (TC208 Series) connected to the K-type thermocouple placed within a concentric thermowell inside the reactor and the heaters around the reactor. Reaction was carried out at constant inlet concentration of toluene and at constant ratio of toluene and oxidant (air). The gas mixture was controlled using the mass flow controllers (Brooks). The reactor effluent was analysed before and after reaction using an on-line gas chromatograph (Shimadzu GC-2014) equipped with a flame ionization detector (FID) and a Carbowax 20M column.

2.3 One dimensional mathematical model

In the second part of this study a one dimensional (1D) pseudohomogeneous model was applied to represent the steady-state operation of the fixed-bed reactor used for the low temperature toluene oxidation over MnFe catalyst. Under conditions of the high flow velocity of the reaction mixture and small catalyst particles size (315 - 400 μm) the following assumptions are taken into account in the model development: the plug flow and steady-state conditions, negligible resistance to the interphase mass transfer and chemical oxidation of toluene that can be approximated by the first order reaction (Everaert and Baeyens, 2004). Isothermal conditions were adopted as additional hypothesis, because of the high dilution of toluene in the inlet stream and a small amount of heat generated by the reaction.

Based on these assumptions the reactor and the first order kinetic model were represented by the following equations:

$$-u \cdot \frac{dc_A}{dz} = f(c_A) = r_A^s \cdot \rho_b \quad r_s \cdot \rho_b = f(c_A^s) = k \cdot c_A^s \quad (1)$$

where the rate of reaction per unit mass of catalyst, r_A^s , is associated with the bulk density of the catalyst, ρ_b , in order to ensure the consistency of the dimensions.

After introducing dimensionless variables, given by Eq. (2):

$$y_A = C_A / C_{A0}$$

$$\tau = \tau^* / \tau_{\max}^*$$
(2)

the model equations were transformed into dimensionless form:

$$-\frac{dy_A}{d\tau} = \tau_{\max}^* \cdot \rho_b \cdot k \cdot y_A \quad r_s \cdot \rho_b = k \cdot y_A^s$$
(3)

and the appropriate boundary conditions at the reactor inlet were given by the following equations:

$$\tau = 0, y_{A0} = 1, y_A^s = 1$$
(4)

Parameter estimation (the rate constant, k) was performed using a modified differential method of data analysis and the Nelder-Mead method of non-linear optimization. The mean square root of differences between the experimentally measured concentrations of toluene and theoretical values provided by the model was used as the correlation criteria (SD).

3. Results and discussion

3.1 Physico-chemical properties of the prepared catalyst

Figure.1. shows XRD patterns of MnO_x , $MnFe$, CeO_2 and $LaMnO_3$ catalysts. Diffraction pattern of MnO_x catalyst reveals the presence of two manganese oxides, α - Mn_2O_3 (ICDD PDF No. 73-1826) and α - MnO_2 (ICDD PDF No. 44-0141). It is obvious that α - Mn_2O_3 is the major phase while α - MnO_2 could be classified as a minor phase. Narrow α - Mn_2O_3 diffraction peaks point out to large crystallite size while broad and faint α - MnO_2 are consequence of poorly crystallized phase having small crystallites.

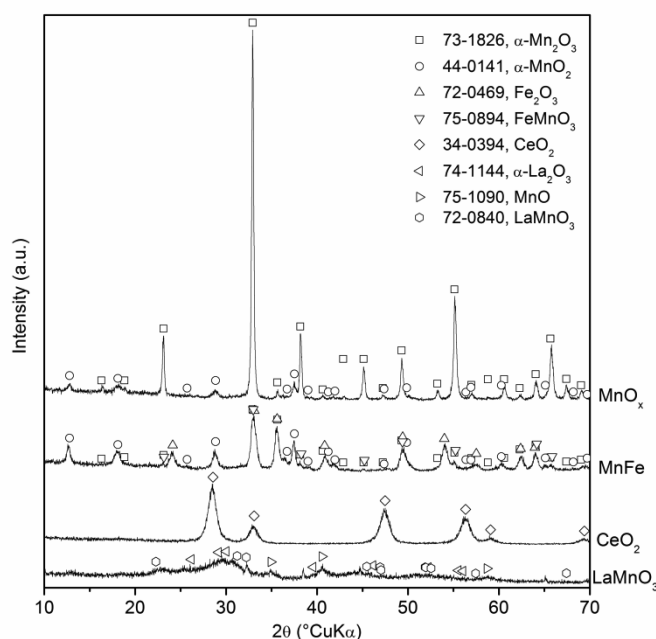


Figure 1: XRD patterns of the prepared catalysts thermally treated at 773 K

Diffraction pattern of $MnFe$ catalyst is the most complex one displaying at least three and possibly four phases. There is no doubt that α - MnO_2 and Fe_2O_3 (ICDD PDF No. 72-0469) phases are present, but additional peaks observed in diffraction pattern could be attributed to both, α - Mn_2O_3 or $FeMnO_3$ (ICDD PDF No. 75-0894). Both of those phases have diffraction peaks at similar angles having similar intensities, which is a consequence of the same structure and close Mn^{3+} and Fe^{3+} radii. Additionally, peaks that can be attributed to those phases are weak and occasionally overlapped with the peaks of the main phases. Also, the possibility of the solid solution formation also can't be ruled out. Therefore, based on displayed pattern it could be stated that at least one of them and possibly both, or their solid solution are present in the sample. Diffraction pattern of the CeO_2 catalyst is the simplest one since this sample is pure ceria (ICDD PDF No. 34-0394). The peaks are extremely broad pointing out to very small crystallite size. Finally, $LaMnO_3$ catalyst is characterized with

very weak and poorly resolved diffraction peaks. Based on this pattern it could be speculated that the sample is composed of at least three poorly crystallized phases, α - La_2O_3 (ICDD PDF No. 74-1144), MnO (ICDD PDF No. 75-1090) and LaMnO_3 (ICDD PDF No. 72-0840).

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis was performed to compare the chemical composition of the fresh (unused) and used MnFe catalyst. The spectrum (Figure 2.) confirmed that there was no significant adsorption of the reactants or possible reaction intermediates (e.g. benzaldehyde or benzoic acid) on the surface of the catalyst during the long-term toluene oxidation over MnFe catalyst. The peak at 1368 $1/\text{cm}$ (M-O rocking in plane) implies the presence of metal-oxide group in the catalyst and the peaks at 1736 $1/\text{cm}$ (C=O or M-H stretching) and at 1228 $1/\text{cm}$ (C-O stretching) can be attributed to some nitrogen or carbon containing molecules probably adsorbed during the catalyst preparation.

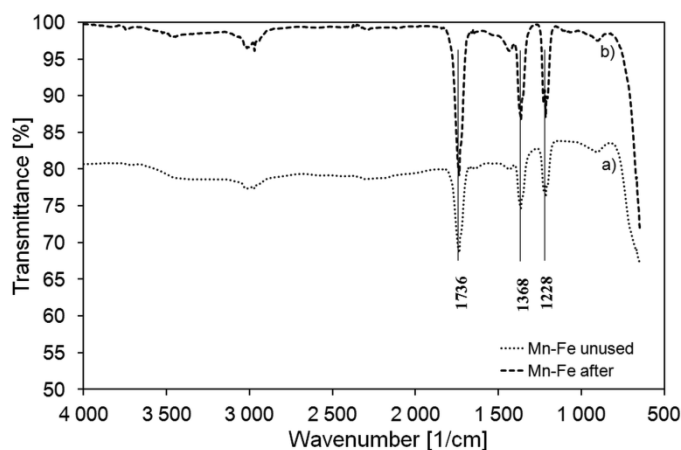


Figure 2: FTIR spectra: a) fresh (unused) MnFe catalyst, b) MnFe catalyst after long-term usage.

3.2 Catalytic performance for toluene oxidation

Toluene, used in this study as a model VOC pollutant, is quite often studied owing to its chemical stability and highly toxic potential (da Silva et al., 2016).

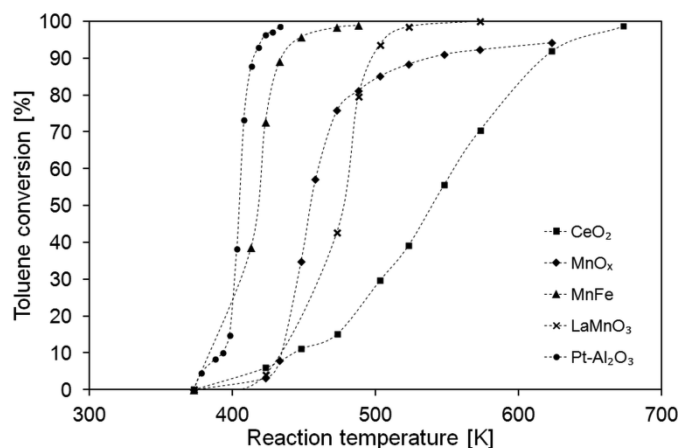


Figure 3: Light-off curve of toluene oxidation as a function of reaction temperature over different catalysts.

Figure 3. summarizes the toluene conversion values over different catalysts as a function of the reaction temperature. The characteristic sigmoidal light-off curves are obtained, which usually appears in the catalytic systems related to the oxidation of CO, hydrocarbons and similar reaction systems. Among the set of the prepared catalysts, the mixed manganese-iron oxide, MnFe outperforms the other oxides, exhibiting catalytic performance comparable to the performance of the well-known commercial $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ catalyst. Comparison of the results observed for pure MnO_x and mixed MnFe oxide indicates a beneficial effect produced by the incorporation of iron into manganese oxide to activate toluene at lower temperatures during the catalytic

oxidation. To compare catalytic activities of different catalysts, the T_{50} (temperature corresponding to 50 % of toluene conversion) and T_{90} (temperature corresponding to 50 % of toluene conversion) of toluene over the catalysts were estimated from the Figure 3. and displayed in Table1. In terms of T_{50} the following increasing order of activity can be drawn: $\text{CeO}_2 < \text{LaMnO}_3 < \text{MnO}_x < \text{MnFe} < \text{Pt-Al}_2\text{O}_3$. According to the literature, cerium improves the catalytic role of manganese in toluene oxidation (Pérez et al., 2014; Kim et al., 2008). Although the catalytic performance of CeO_2 in toluene oxidation was less than that of the manganese based catalysts, our future studies will be focused on preparation and more detailed examination of ceria-manganese based mixed oxides and related materials deposited on the metallic substrate with controlled structures and morphologies for enhanced performance in the catalytic oxidation of toluene and other VOCs.

Table 1: T_{50} and T_{90} values for studied catalysts

	CeO_2	MnO_x	MnFe	LaMnO_3	$\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$
T_{50} [K]	540	455	419	479	405
T_{90} [K]	619	535	433	498	415

3.3 Mathematical model results

A one dimensional (1D) pseudohomogeneous model described in Section 2.3 was applied to model the low temperature toluene oxidation over MnFe catalyst. Based on the described assumptions the developed mathematical model was applied and the results are presented as comparison of values obtained by the proposed model and experimental data obtained in the fixed bed reactor for toluene oxidation at different temperatures, shown in Figure 4a)., and as the estimated values of the rate constant, k and the mean square deviations, SD, given in Table 2.

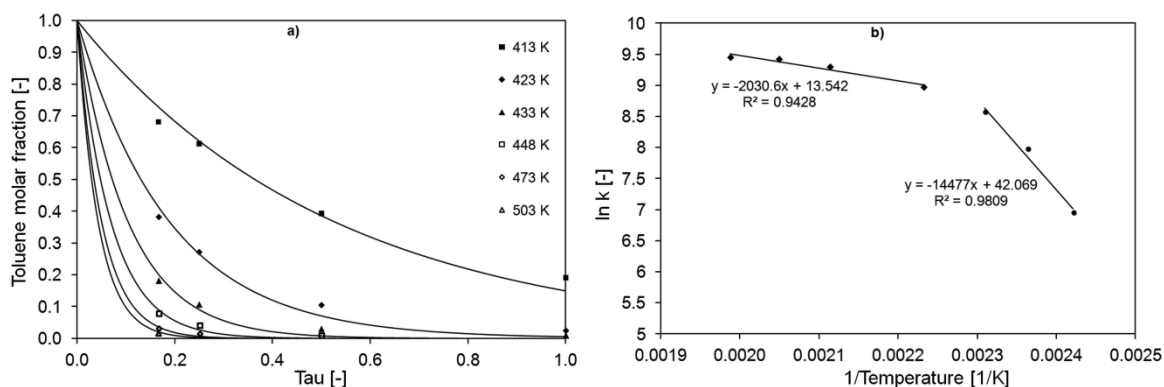


Figure 4: Comparison between experimental data (points) and the values predicted by proposed model (lines) over MnFe oxide at different temperatures (a) and Arrhenius plots for determination of the apparent activation energies, E_a (b).

Table 2: Estimated values of the rate constants, the mean square deviations, SD, the apparent activation energies, E_a and frequency factors, A_r .

T [K]	k [1/min]	$\text{SD} \cdot 10^3$	
413	1,044.48	12.19	$A_r = 1.863 \cdot 10^{18}$ 1/min
423	2,904.76	10.72	$E_a = 120.36$ kJ/mol
433	5,256.96	6.89	
448	7,901.82	3.39	$A_r = 760,704.31$ 1/min
473	10,909.25	2.73	$E_a = 16.88$ kJ/mol
488	12,368.80	1.33	
503	12,725.25	0.62	

As can be seen at Figure 4(a)., a satisfactory degree of correlation was established. The agreement between the predicted and experimental data supports the ability of the proposed model to describe the experimental system used in this work. Figure 4(b). shows Arrhenius plots used for determination of the apparent activation energies. As it can be seen, unusual Arrhenius plots are obtained corresponding to the apparent energies of

activation, which decreased from 120.36 kJ/mol in the lower temperature range (413 - 433 K) to 16.88 kJ/mol in the higher temperature range (448 - 503 K). The explanation of such observations is usually the change in the reaction mechanism or the transition from kinetic to mass-transfer limited reaction regime.

4. Conclusions

A set of metal oxide catalysts prepared by different methods were tested for the toluene oxidation reaction and compared to well-known commercial Pt-Al₂O₃ catalyst. Temperatures at which 50 and 90 % toluene conversion occurs were taken as indices of the catalytic activity (T₅₀ and T₉₀). The following increasing oxidation activity order (measured in terms of T₅₀ values) was observed: CeO₂ < LaMnO₃ < MnO_x < MnFe < Pt-Al₂O₃ indicating that the mixed manganese-iron based catalyst, MnFe exhibits much better catalytic activity for toluene oxidation than the MnO_x and, most importantly, its catalytic activity was almost comparable to the activity of the commercial Pt-Al₂O₃. The activity of MnFe was found to be superior to single MnO_x, highlighting the promoting effect of iron. A 90 % toluene conversion was observed at 433 K (T₉₀) and complete oxidation was obtained at about 475 K over MnFe catalyst. The agreement between the values predicted by 1D pseudohomogenous model and experimental data supports the ability of the proposed model to describe the experimental system used in this work. The values of the apparent activation energies were determined, which decreased from 120.36 kJ/mol to 16.88 kJ/mol with increasing reaction temperature, indicating that the reaction rate was probably limited by the mass transfer at higher reaction temperatures (448 - 503 K).

Reference

- da Silva A. G. M., Fajardo H. V., Balzer R., Probst L. F. D., Prado N. T., Camargo P. H. C., Robles-Dutenhefner P. A., 2016, Efficient ceria-silica catalysts for BTX oxidation: Probing the catalytic performance and oxygen storage, *Chemical Engineering Journal*, 286, 369-376, DOI: 10.1016/j.cej.2015.10.097
- Everaert K., Baeyens J., 2004, Catalytic combustion of volatile organic compounds, *J. Hazard. Mater.* B109, 113-139.
- Kim H.J., Choi S.W., Inyang H.I., 2008, Catalytic oxidation of toluene in contaminant emission control systems using Mn-Ce/gamma-Al₂O₃, *Environmental Technology*, 29, 559-569, DOI: 10.1080/09593330801984597
- Kurajica S., Minga I., Guliš M., Mandić V., Simčić I., High surface area ceria nanoparticles via hydrothermal synthesis experimental design, *Journal of Nanomaterials*, 2016, 1-8, DOI: 10.1155/2016/7274949
- Morales M.R., Barbero B.P., 2006, Total oxidation of ethanol and propane over Mn-Cu mixed oxide catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 67, 229-236, DOI: 10.1016/j.apcatb.2006.05.006
- Okal J., Zawadzki M., 2009, Catalytic combustion of butane on Ru/γ-Al₂O₃ catalysts, *Appl. Catal. B* 89, 22-32.
- Pérez A., Molina R., Moreno S., 2014, Enhanced VOC oxidation over Ce/CoMgAl mixed oxides using a reconstruction method with EDTA precursors, *Applied Catalysis A: General*, 477, 109-116, DOI: 10.1016/j.apcata.2014.03.011
- Piumetti M., Bensaid S., Fino D., Russo N., 2016, Nanostructured ceria-zirconia catalysts for the CO oxidation: Study on surface properties and reactivity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 197, 35-46, DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.02.023
- Stege W.P., Cadus L.E., Barbero B.P., 2011, La_{1-x}Ca_xMnO₃ perovskites as catalysts for total oxidation of volatile organic compounds, *Catalysis Today*, 172(1), 53-57, DOI: 10.1016/j.cattod.2011.02.062
- Vedrine J.C., 2014, A Revisiting active sites in heterogeneous catalysis: Their structure and their dynamic behaviour, *Applied Catalysis A: General*, 274, 40-50, DOI: 10.1016/j.apcata.2013.05.029
- Wang L., Wang Y., Zhang Y., Yu Y., He H., Qin X., Wang B., 2016, Shape dependence of nanoceria on complete catalytic oxidation of o-xylene, *Catalysis Science & Technology*, 6, 4840-4848, DOI: 10.1039/C6CY00180G
- Zhang C., Guo Y., Guo Y., Lu G., Boreave A., Retailleau L., Baylet A., Giroir-Fendler A., 2014, LaMnO₃ perovskite oxides prepared by different methods for catalytic oxidation of toluene, *Appl. Catal. B Environ.* 148-149, 490-498, DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.11.030

ŽIVOTOPIS

Marina Duplančić (rođ. Ivandić), [REDACTED] Udana, majka troje djece, Judite (9), Mihovila (8) i Brigite (4). Prva tri razreda srednje škole završila je u Zadru (Prirodoslovno-matematička gimnazija Franje Petrića, Zadar), a četvrti razred u SAD-u (Quakertown High School, Quakertown, PA, SAD). Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu završila je 2006. godine. Dobitnica je državne stipendije, grupa A, (2001./2002.), a osvojila je i Rektorovu nagradu za znanstveni rad „Softverski senzor za identificiranje i vođenje procesa“ (2005./2006.). Na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu zaposlena je od 2007. godine, gdje iste godine upisuje poslijediplomski doktorski studij “Kemijsko inženjerstvo”. Pod pokroviteljstvom CEEPUS mreže boravila je četiri mjeseca na znanstvenom usavršavanju u Sloveniji. Sudjelovala je na 9 međunarodnih i 6 domaćih znanstvenih skupova sa 3 usmena i 16 posterskih priopćenja. Aktivno je sudjelovala na znanstvenom projektu “Analiza i modeliranje kemijskih reaktora” i izvedbenom projektu „Modifikacija i automatizacija aparature za hidrodosulfurizaciju“. Sudjeluje u izvođenju nastave na više kolegija koji se izvode na Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu te Zavodu za mjerenja i automatsko vođenje procesa istog Fakulteta (više od 1800 norma sati). Članica je Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI), Hrvatskog udruženja za zaštitu zraka (HUZZ) te Društva diplomiranih inženjera i prijatelja kemijsko-tehnološkog studija (AMACIZ). Popis objavljenih znanstvenih radova dostupan je na mrežnoj stranici: <https://bib.irb.hr/lista-radova?autor=294936>