

# Razvoj i primjena višefaznih monolitnih reaktora

---

Užar, Sara

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:197809>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-29**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Sara Užar

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREB

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Sara Užar

**RAZVOJ I PRIMJENA VIŠEFAZNIH MONOLITNIH  
REAKTORA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Vesna Tomašić

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

Izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

Prof. dr. sc. Emi Govorčin-Bajsić

Zagreb, rujan 2016.

## ***Zahvala***

*Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Vesni Tomašić i Marini Duplančić, dipl. kem.  
ing. na velikoj pomoći pri izradi ovog rada.*

*Zahvaljujem se i svojoj obitelji na velikoj moralnoj podršci.*

*Sara Užar*

## SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je razvoj i primjena metalnog monolitnog katalizatora/reaktora za katalitičku oksidaciju VOC- a, uz primjenu toluena kao karakterističnog predstavnika navedene skupine spojeva koji se ispuštaju u okoliš iz različitih segmenata kemijske procesne industrije.

Rad uključuje izučavanje katalitičke oksidacije toluena na različitim izvedbama katalizatora s obzirom na kemijski sastav i osnovnu strukturu. Katalitička oksidacija toluena provedena je u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora te u monolitnom reaktoru. Za provedbu oksidacije toluena korištena su dva katalizatora u praškastom obliku, tj. miješani oksid mangana i željeza ( $MnFeO_x$ ) i perovskitni katalizator ( $MnLaO_3$ ). Pritom je  $MnFeO_x$  katalizator koji se pokazao učinkovitijim i boljim korišten za pripremu tankog katalitičkog sloja nanesenog na inertnu monolitnu strukturu ( $Mn-FeO_x/Al-Al_2O_3$ ). Istraživanja su provedena pri različitim temperaturama i vremenima zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru te uz konstantnu početnu koncentraciju toluena i masu katalizatora.

**Ključne riječi:** *monolitni reaktor, VOC, katalitička oksidacija toluena, miješani metalni oksidi*

## SUMMARY

The aim of this work was the development and application of a metal monolith catalyst/reactor for the catalytic oxidation of VOCs. Toluene was used as representative of VOCs that are released into the environment from various segments of the chemical process industry.

This work includes study of the catalytic oxidation of toluene at different catalyst with regard to their chemical composition and the basic structure. The catalytic oxidation of toluene was carried out in the fixed bed tubular reactor and in the monolithic reactor. Two types of catalysts in the powder form were used to perform reaction, mixed oxide of manganese and iron ( $\text{MnFeO}_x$ ) and perovskite catalyst ( $\text{MnLaO}_3$ ). The  $\text{MnFeO}_x$  catalyst that has proven to be more efficient and better was used for the preparation of thin catalytic layer deposited on the surface of inert monolithic structure ( $\text{Mn-FeO}_x/\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ ). Investigations were carried out at different temperatures and residence times of the reaction mixture inside the reactor and at the constant toluene concentrations and the catalyst weight.

**Key words:** *monolithic reactor, VOC, catalytic oxidation of toluene, mixed metal oxides*

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. MONOLITNI REAKTORI.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1.1. Osnovne značajke monolita.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1.2. Razvoj i primjena monolitnih struktura.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1.3. Keramički i metalni monoliti .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1.3.1. Keramički monoliti .....</b>	<b>6</b>
<b>2.1.3.2. Metalni monoliti .....</b>	<b>8</b>
<b>2.1.4. Priprema i nanošenje katalitičkog sloja na monolitnu strukturu.....</b>	<b>9</b>
<b>2.1.5. Primjena monolitnih katalizatora.....</b>	<b>11</b>
<b>2.1.5.1. Smanjenje emisija onečišćenja iz pokretnih i nepokretnih izvora.....</b>	<b>12</b>
<b>2.1.5.2. Katalitičko izgaranje goriva u plinskim turbinama .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1.5.3. Zamjena za višefazne reaktore .....</b>	<b>15</b>
<b>2.2. HLAPLJIVI ORGANSKI SPOJEVI - DEFINICIJE I PODJELA .....</b>	<b>16</b>
<b>2.3. PEROVSKITNI KATALIZATORI .....</b>	<b>19</b>
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>20</b>
<b>3.1. KORIŠTENE KEMIKALIJE I MATERIJALI.....</b>	<b>20</b>
<b>3.2. PRIPRAVA KATALIZATORA .....</b>	<b>21</b>
<b>3.2.1. Priprava monolitnog katalizatora.....</b>	<b>21</b>
<b>3.2.2. Priprava praškastog perovskitnog katalizatora .....</b>	<b>23</b>
<b>3.3. PROVEDBA MJERENJA I OPIS APARATURE.....</b>	<b>24</b>
<b>3.4. ANALIZA PRODUKATA REAKCIJE .....</b>	<b>26</b>
<b>4. REZULTATI .....</b>	<b>27</b>

<b>5. RASPRAVA .....</b>	<b>32</b>
<b>6. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>39</b>
<b>7. POPIS SIMBOLA I KRATICA .....</b>	<b>41</b>
<b>8. LITERATURA .....</b>	<b>42</b>
<b>ŽIVOTOPIS</b>	



## 1.UVOD

Uvjeti za uspješnu primjenu odgovarajućeg tipa katalizatora za katalitičku oksidaciju su: velika aktivnost i selektivnost, prihvatljiva toplinska stabilnost, stabilnost pri uobičajenim radnim uvjetima te mogućnost provedbe katalitičke oksidacije pri što nižim radnim temperaturama. Za smanjenje emisije hlapljivih organskih spojeva (engl. *volatile organic compounds*, VOC) općenito postoje dvije skupine katalizatora, a to su: a) plemeniti metali na odgovarajućem nosaču i b) prijelazni metalni oksidi kao i kombinacije različitih oksida (u obliku zrna, granula i sl. ili na odgovarajućem nosaču). Plemeniti metali imaju visoku cijenu koštanja, osjetljivi su pri visokim temperaturama te imaju ograničenu dostupnost što motivira daljnja istraživanja u cilju pronalaženja zamjenskih katalizatora. Metalni oksidi su dobra alternativa plemenitim metalima, jer pokazuju prihvatljivu aktivnost, iako nešto manju pri niskim temperaturama, dok su pri visokim temperaturama njihove aktivnosti slične aktivnosti plemenitih metala. U istraživanjima se uglavnom primjenjuju metalni oksidi s višim sadržajem metala, što rezultira povećanjem broja katalitički aktivnih centara u sloju. Tijekom reakcije oksidacije na metalnim oksidima kao katalizatorima kisik se može aktivirati u interakciji s površinom oksida. Važni stupnjevi koji se odigravaju tijekom aktivacije katalizatora su: prijenos elektrona, disocijacija i ugradnja kisika u rešetku oksida. Uglavnom su prepoznata dva moguća stanja aktivnog kisika: apsorbirani kisik ( $O^-$ ) i kisik ugrađen u rešetku ( $O^{2-}$ ). Prisutnost nekog od navedenih oblika kisika funkcija je tipa katalizatora (p-oxid ili n-oxid) i temperature oksidacije.<sup>1</sup> Najaktivniji pojedinačni metalni oksidni katalizatori za potpunu oksidaciju su oksidi sljedećih metala: Ag, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni i Cu. Međutim, postoje i kombinacije metalnih oksida, kao što su: Cu-Mn, Cu-Cr, Cu-V, Mn-Ni, Ag-Mn, Ag-Co, Cr-Co i Co-Zn, koji također mogu pokazivati visoku katalitičku učinkovitost i toplinsku stabilnost u odnosu na pojedinačne komponente. Primjer interesantnih katalizatora za katalitičku oksidaciju su manganovi oksidi, odnosno katalizatori na bazi  $MnO_x$ .<sup>2</sup>

Manganovi oksidi dolaze u različitim kristalnim oblicima ( $\beta$ - $MnO_2$ ,  $\gamma$ - $MnO_2$ ,  $\alpha$ - $Mn_2O_3$ ,  $\gamma$ - $Mn_2O_3$ ,  $\alpha$ - $Mn_3O_4$  i  $Mn_5O_8$ ). Katalitička svojstva pripisuju se svojstvima mangana da dovodi do nastajanja oksida s promjenjivim stupnjevima oksidacije ( $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  ili  $MnO$ ) i njihovom velikom kapacitetu za pohranu kisika u kristalnoj rešetki. Kao aktivna komponenta redoks sustava Mn može biti reduksijsko ili oksidacijsko sredstvo.<sup>3</sup> Kako bi se poboljšala učinkovitost katalizatora manganovi oksidi često se nanose na različite nosače katalitički

aktivnih tvari. Priroda i značajke manganove oksidne faze nanosene na nosač jako ovise o manganovim prekursorima i, u manjoj mjeri, o nosaču i masi mangana. Kombinacije mangana s drugim elementima također mogu utjecati na aktivnost manganovih oksida na nosaču. Tako su mješoviti oksidi Mn sa Ni, Fe i Cu zanimljivi katalizatori za oksidaciju VOC-a. Pretpostavlja se da je pokretljivost dispergiranog i površinskog kisika na mješovitim oksidima značajno veća u odnosu na pojedinačne okside, što vjerojatno dovodi do poboljšanja učinkovitosti katalizatora. Isto tako, smatra se da struktura i stupanj kristaliničnosti miješanih oksida također imaju ključan utjecaj na njihovu katalitičku učinkovitost.<sup>1</sup>

Katalizatori koji se najčešće primjenjuju u zaštiti okoliša zasnivaju se na monolitnoj strukturi. Monolitni katalizatori odnosno reaktori primjer su sustava u kojima nestaje uobičajena razlika između katalizatora i reaktora s obzirom na razinu djelovanja u odnosu na tradicionalne izvedbe katalizatora i reaktora.<sup>4</sup>

Cilj ovog rada je ukazati na ključne značajke monolitne izvedbe katalizatora te na njihovu važnost pri razvoju tehnologija prihvatljivih za okoliš. Posebna pozornost posvećena je pripremi odgovarajućeg monolitnog katalizatora ( $\text{MnFeO}_x$ ) i testiranju njegovih katalitičkih značajki u izabranom eksperimentalnom sustavu. Istraživanja uključuju uobičajene stupnjeve pri razvoju novog katalizatora, tj. pripremu i testiranje odgovarajućih katalizatora u praškastom obliku ( $\text{MnFeO}_x$  i perovskit  $\text{LaMnO}_3$ ), a zatim primjenu i razvoj monolitnog katalizatora/reaktora s potencijalnom primjenom u realnom sustavu. Kao katalitički sustav izabrana je reakcija katalitičke oksidacije toluena u plinskoj fazi. Toluena je izabran kao modelna molekula zbog toga što je uobičajeni predstavnik aromatskih hlapljivih organskih spojeva.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Monolitni reaktori

#### 2.1.1. Osnovne značajke monolita

Prema mišljenima nekih autora razvoj monolitnih katalizatora i reaktora predstavlja jedno od najvećih dostignuća u području heterogene katalize i katalitičkog reakcijskog inženjerstva, kao i u području zaštite zraka. Monolitni katalizatori, odnosno reaktori primjer su sustava u kojima nestaju razlike između katalizatora i reaktora s obzir na razinu djelovanja. Poznato je da se u tradicionalnim katalitičkim reaktorima uglavnom razlikuju mikro i mezo razina koje se primarno odnose na katalizator kao izdvojen dio sustava i makro razina koja se odnosi na ukupni procesni prostor unutar reaktora. U jednostavnijim izvedbama monolitnih katalitičkih reaktora izostaje potreba za razlikovanjem procesa koji se odigravaju na ili unutar katalizatora (mikro te mezo razina djelovanja), s obzirom da u takvim sustavima katalizator dolazi u obliku vrlo tankog sloja pri čemu su aktivni centri jako izloženi molekulama reaktanata i pritom ne dominiraju otpori unutarfaznom prijenosu tvari. Riječ monolit dolazi od grčkih riječi *mono* - jedan i *lithos* -kamen. Pojam monolit odnosi se na tvorevinu pravilne i nepromjenjive geometrije, koja može imati dvojaku ulogu, tj. može služiti kao nosač katalitički aktivne komponente odnosno može djelovati kao katalizator ukoliko se radi o integralnoj izvedbi monolitnog katalizatora (pri tom je isključivo katalizator sastavna komponenta monolitne strukture, što nije slučaj ukoliko je monolit samo nosač katalitički aktivne komponente). Struktura monolita ovisi o namjeni, može biti različitih oblika i dimenzija (najčešće su to kvadratni i ovalni oblik). Monolitni reaktori imaju brojne prednosti u odnosu na tradicionalne izvedbe katalizatora, a uglavnom su to:

- malen pad tlaka,
- velika specifična površina u odnosu na ukupni volumen katalizatora,
- velika stabilnost (dugi vijek trajanja katalizatora),
- jednostavno se prenosi na veće mjerilo,
- dobra toplinska i mehanička vodljivost,
- vrlo mala aksijalna disperzija i povratno miješanje,
- neznatan otpor prijenosu tvari unutar katalitičkog sloja,
- malen otpor prijenosu tvari međufaznom difuzijom,

te druge prednosti u usporedbi s tradicionalnim izvedbama katalizatora.<sup>4</sup> Monolitni reaktori imaju i određene nedostatke, a to su:

- mala brzina radijalnog prijenosa topline, što podrazumijeva poteškoće u održavanju temperature unutar katalitičkog sloja i ponekad problem vezan uz postizanje radne temperature,
- moguća pojava nejednolike raspodjele fluida unutar kanalića monolita, što može rezultirati manjom učinkovitošću reaktora,
- veliki trošak pripreme koji je najčešće uvjetovan primjenom složenog postupka ekstruzije i naknadnim procesima nanošenja aktivne komponente,
- nedostatak iskustva u radu s takvim sustavima, što je neophodno za njihovu primjenu u komercijalnim procesima.<sup>5</sup>

Monolitni katalizator najčešće se dobiva tako da se sloj katalitičke aktivne komponente odnosno nosač (npr.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , C, zeolit i dr.) koji sadrži jednu ili više katalitičkih aktivnih komponenti (Pt, Pd, Rh, zeolit i sl.) nanese na stijenku osnovne, najčešće inertne monolitne strukture. Katalitička aktivna faza može se izravno nanijeti na monolit ako je na monolitnoj strukturi izravno dostupan nosivi materijal. U slučaju da na monolitnoj strukturi nije dostupan nosivi materijal, tada se taj nosivi materijal treba nanijeti na odgovarajući način na monolitnu podlogu. Da bi monolitni katalizator bio učinkovit mora ispunjavati niz zahtjeva, a to su: odgovarajući toplinski kapacitet, velika toplinska i mehanička stabilnost te kemijska inertnost, velika otpornost na djelovanje pri visokim temperaturama i vibracijama te otpornost na djelovanje različitih nečistoća prisutnih u ispušnim plinovima. Potrebno je da imaju odgovarajuću toplinsku vodljivost kako bi se omogućilo brzo zagrijavanje katalizatora na radnu temperaturu pri kojoj se postiže zadovoljavajuća aktivnost. Nužno je da koeficijent toplinskog širenja katalitičkog sloja bude približno jednak odgovarajućem koeficijentu toplinskog širenja inertne monolitne strukture, jer bi u suprotnom moglo doći do pucanja katalitičkog sloja i do njegovog odnošenja sa strujom ispušnih plinova.<sup>4</sup>

### **2.1.2. Razvoj i primjena monolitnih struktura**

Na razvoj i primjenu monolitnih struktura utjecali su brojni problemi prilikom provođenja uobičajenih heterogenih katalitičkih procesa koji se provode npr. u reaktorima s nepokretnim slojem katalizatora, suspenzijskim i ostalim izvedbama višefaznim reaktora. Zbog prethodno navedenih specifičnosti, monolitne strukture imaju veliko područje primjene, a najčešće se primjenjuju u zaštiti okoliša (za pročišćavanje ispušnih plinova iz automobila i ostalih motornih vozila, pri katalitičkom izgaranju goriva, za razgradnju i uklanjanje hlapljivih

organskih spojeva iz različitih izvora emisija i dr.). Također se primjenjuju u kemijskoj industriji (za komercionalnu proizvodnju  $H_2O_2$ , katalitičkim hidriranjem antrakinona do odgovarajućeg hidrokinona). S obzirom na rezultate dosadašnjih istraživanja monolitne izvedbe reaktora imaju brojna područja potencijalne primjene, uglavnom kao zamjena za višefazne reaktore (npr. različite reakcije hidriranja u tekućoj fazi, biokemijski procesi, oksidacija organskih spojeva u vodenim otopinama i sl.).<sup>4</sup>

### 2.1.3. Keramički i metalni monoliti

S obzirom na osnovni konstrukcijski materijal monoliti mogu biti metalni i keramički (slika 2.1). Uglavnom se izrađuju od keramičkih materijala ili od nerđajućeg čelika, odnosno od odgovarajućih slitina metala (Fe, Cr, Al, dr.).<sup>4</sup> Zbog razlike u kemijskom sastavu osnovne monolitne podloge razlikuju se keramički i metalni monoliti. Keramički monoliti obično imaju kvadratne oblike kanala, dok je za metalne monolite uglavnom karakterističan sinusni oblik kanala.<sup>6</sup>



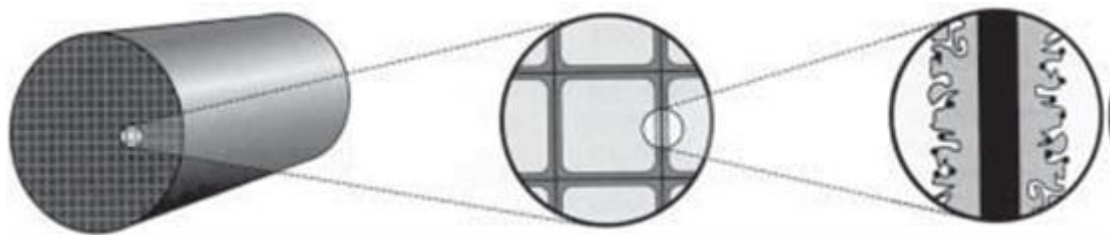
**Slika 2.1.** Metalni i keramički monolitni supstrat/nosač<sup>6</sup>

Na temelju usporedbe metalnih i keramičkih monolita može se ustanoviti da metalni monolit ima veću geometrijsku površinu zbog postojanja tankih stijenki unutar osnovne strukture (0,004-0,005 mm), veću toplinsku vodljivost što omogućava brže postizanje radne temperature (tzv. hladni start motora), bolje mehaničke značajke, malen ukupni volumen i masu, veću mogućnost mijenjanja osnovnih oblika i veličina kanala itd.. Uz jednaku debljinu katalitičkog sloja metalni monolit u odnosu na keramički pokazuje manji pad tlaka zbog veće poroznosti uslijed znatno tanje stijenke.

Nedostaci metalnih monolita u odnosu na keramičke monolite su visoka cijena,<sup>7</sup>ograničena toplinska stabilnost pri temperaturama višim od 1573 K te mogućnost taljenja pri visokim temperaturama, kao i podložnost koroziji i sl.<sup>4</sup>

### 2.1.3.1. Keramički monoliti

S obzirom na poroznost stijenci monoliti se dijele na porozne i neporozne monolite. Monoliti s odgovarajućim katalitičkim slojem sastoje se od inertnog keramičkog supstrata male specifične površine na koji se dodatno nanosi tanki sloj poroznog materijala (sekundarni nosač) koji omogućuje dobru disperziju aktivne metalne faze ili se nanosi sloj odgovarajućeg katalizatora. Aktivna faza je dobro raspodijeljena kroz cijelu monolitnu strukturu, što omogućava veliku dostupnost aktivnih centara molekulama reaktanata.<sup>7</sup> Shematski prikaz keramičkog monolitnog katalizatora prikazan je na slici 2.2. .



**Slika 2.2.** Shematski prikaz keramičkog monolitnog katalizatora

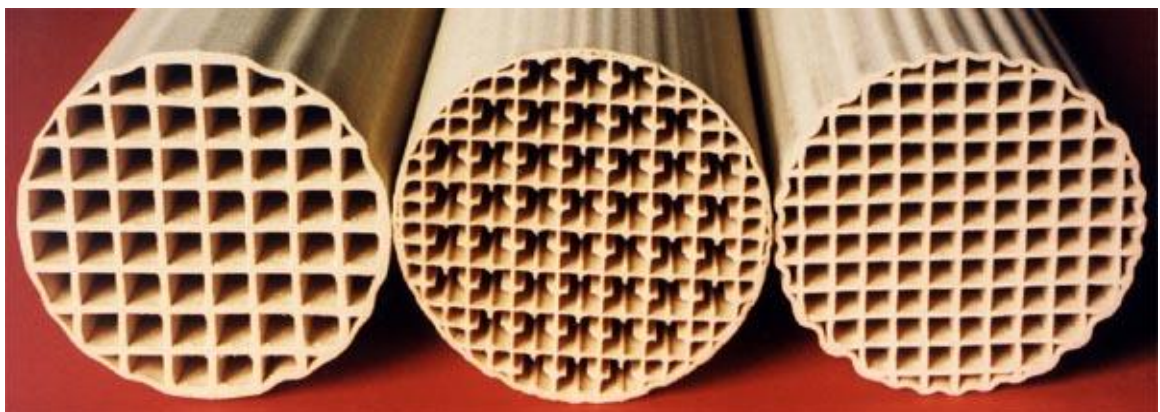
Točan kemijski sastav nosača katalitičke aktivne komponente kao i detalji vezani uz postupak pripreme najčešće su strogo čuvane tajne vodećih svjetskih proizvođača katalizatora. Prema dostupnim saznanjima nosače uglavnom sastoji od smjese  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  i  $\text{ZrO}_2$  kao glavnih komponenata i manjih udjela ostalih komponenata ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ , oksidi rijetkih zemalja i dr.). Pri nanošenju nosača katalitički aktivne komponente važno je postići njegovu dobru adheziju na osnovnu inertnu monolitnu strukturu, a to se uglavnom postiže primjenom odgovarajućih aditiva. Na keramičku monolitnu strukturu nosač se nanosi različitim metodama, npr. primjenom koloidne otopine odgovarajućeg nosača (nosač dolazi u obliku suspendiranih čestica), primjenom sol-gel metode (nosač je u tekućoj fazi) te primjenom drugih postupaka. Ponekad se provodi i postupak *in situ* kristalizacije nosača izravno na površini osnovne monolitne strukture, međutim postupak je potrebno pažljivo voditi da ne dođe do začepjenja kanalića monolita.

Pri primjeni keramičkih monolitnih katalizatora potrebno je uzeti u obzir njihove nedostatke:

- kod monolita s neporoznim stijenkama kanala nema mogućnosti radijalnog prijenosa tvari između susjednih kanala monolita, a radijalni prijenos topline moguće je ostvariti jedino vođenjem kroz stijenku i kanal,
- uslijed male toplinske vodljivosti keramike uglavnom nema mogućnosti izmjene topline s okolinom (reakcije koje se provode u keramičkim monolitima uglavnom su adijabatske),
- u uvjetima iznenadnih i velikih promjena temperatura postoji mogućnost pucanja keramičke monolitne strukture,
- u odnosu na uobičajene izvedbe katalizatora osnovna izvedba monolitnih katalizatora je složenija, a sasvim time je i njihova proizvodnja znatno skuplja.<sup>4</sup>

Najrašireniji postupak proizvodnje keramičkih monolita je ekstruzija. Da bi se mogao uspješno provesti postupak ekstrudiranja potrebno je pripremiti odgovarajuće smjese keramičkog praha koje obično sadrže odgovarajuće aditive. Dimenzije pojedinih dijelova uređaja za ekstruziju i plastičnost ekstruzijske mase izuzetno su važni čimbenici pri proizvodnji monolitnih struktura. Kako bi se osigurala željena čvrstoća i porozna struktura nakon ekstruzije, supstrati se suše i sinteriraju u cilju dobivanja konačne keramike (slika 2.3).<sup>8</sup>

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 odgovarajuće poroznosti i sposobnosti adsorpcije, optimalne mehaničke značajke te postizanje malog koeficijenta toplinskog širenja.<sup>4</sup>

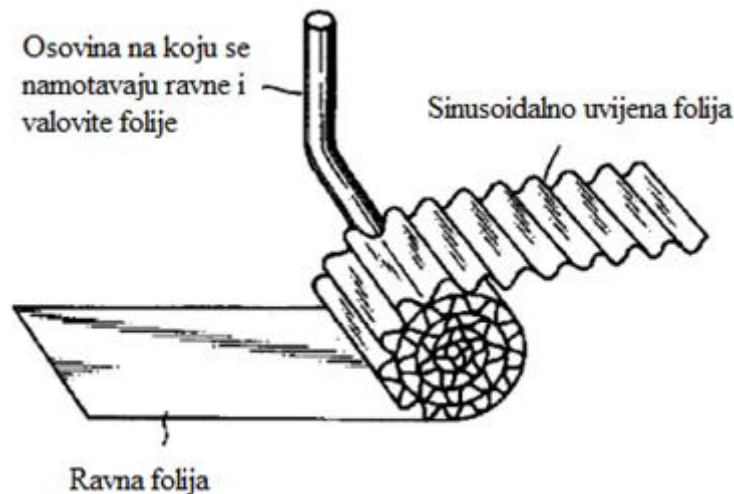


**Slika 2.3.** Keramički monolit

### 2.1.3.2. Metalni monoliti

Metalni monoliti počeli su se razvijati 1960-tih godina za potrebe kemijske industrije, a 1980-tih godina počinje se razmatrati mogućnost njihove primjene za pročišćavanje ispušnih plinova iz automobila. U novije vrijeme sve više se primjenjuju, posebice za pročišćavanje ispušnih plinova iz automobila, jer je uočena njihova prednost pred keramičkim izvedbama prilikom tzv. hladnog starta motora.

Dobivaju se postupcima nabiranja (savijanja) ravnih i valovitih metalnih ploča<sup>4</sup> ili umnožavanjem pojedinih modularnih elemenata (slike 2.4-2.6). Različite konstrukcijske izvedbe (oblik, veličina i broj kanalića po jedinici površine) postižu se mijenjanjem visine i širine profila izbočina na valjcima i drugim uređajima koji se primjenjuju za dobivanje takvih metalnih monolitnih struktura točno definiranih dimenzija.



**Slika 2.4.** Monolitna izvedba dobivena nabiranjem (savijanjem) naizmjeničnih ravnih i valovitih traka oko osovine valjka<sup>7</sup>



**Slika 2.5.** Monolitna izvedba dobivena umnožavanjem naizmjeničnih ravnih i valovitih trak





**Slika 2.6.** Karakteristične izvedbe metalnih monolita

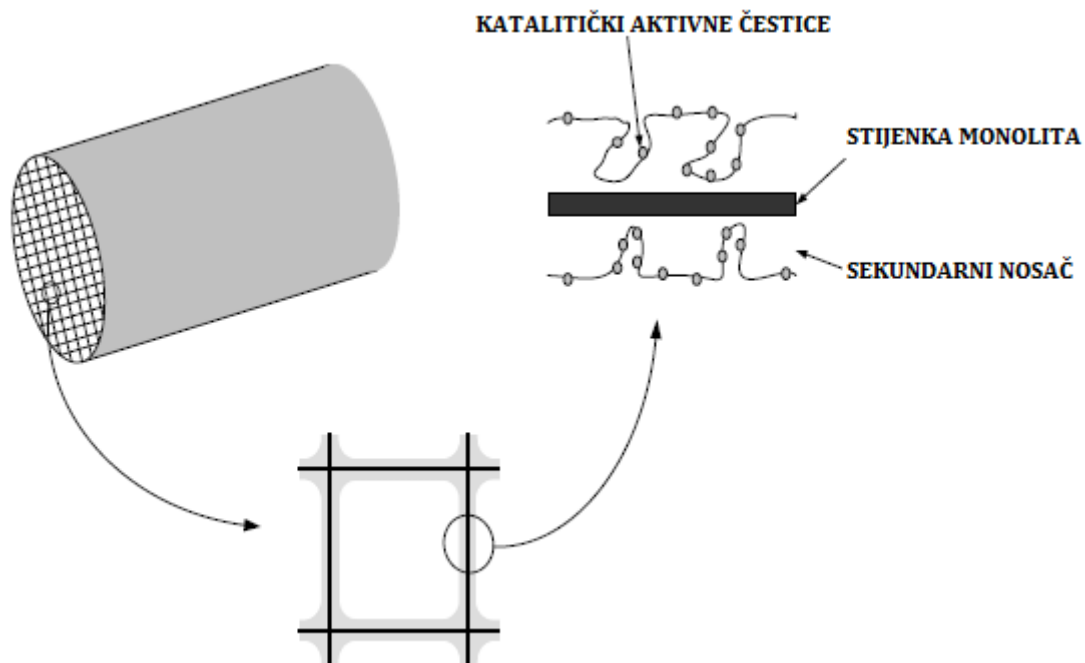
Tanke metalne ploče koje se najčešće upotrebljavaju izrađuju se od slitina željeza, koje obično sadrže male količine aluminija. Oksidacijom aluminija dolazi do nastajanja sloja aluminijevog oksida na površini slitine. Sloj aluminijevog oksida omogućava dobru adheziju sekundarnog sloja oksida koji se nanosi u kasnijim stupnjevima pripreme, a služi kao nosač katalitičke aktivne komponente ili poprima ulogu katalizatora. Za izradu metalnih monolita najčešće se upotrebljavaju nehrđajući čelik, legure metala (Fe, Cr, Al i dr.) te materijali koji dolaze pod komercijalnim imenom *Fecralloy*<sup>®</sup> (73% Fe, 15-20% Cr, 5% Al, tragovi metala rijetkih zemalja).<sup>4</sup>

Metalni monoliti na kojima se najčešće provodi katalitička oksidacija CO i hlapljivih organskih spojeva moraju biti otporni na različite radne uvjete. Pri povišenoj temperaturi u oksidacijskim uvjetima izuzetno su stabilne legure *Fecralloy*, - legura koja sadrži aluminij (0,5-12%), krom (20%), itrij (1-3%) i željezo te kantal legura, koja sadrži aluminij (5,5%), krom (22%), kobalt (0,5%) i željezo. Zbog segregacije gustog zaštitnog sloja aluminijeva oksida na površini legure su jako stabilne, kao što je već spomenuto.<sup>9</sup>

#### **2.1.4. Priprema i nanošenje katalitičkog sloja na monolitnu strukturu**

Keramički i metalni monoliti imaju malu specifičnu površinu, te se zbog toga na osnovni primarni nosač-monolit nanosi sekundarni nosač (slika 2.7).<sup>4</sup> Cilj tog postupka je povećavanje specifične površine te poboljšanje interakcije s katalitički aktivnom komponentom.<sup>10</sup> Sekundarni nosač je najčešće porozni sloj metalnog oksida ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ , smjese oksida i dr.). Prilikom nanošenja sekundarnog nosača katalitičke aktivne komponente bitno je postići njegovo dobro prijanjanje/adheziju na osnovnu inertnu monolitnu strukturu, što se postiže primjenom aditiva u slučaju keramičkih monolita, odnosno primjenom odgovarajućih postupaka obrade metalne

površine u slučaju metalnih monolita. Za nanošenje sekundarnog nosača na osnovnu monolitnu strukturu primjenjuju se različite metode, a najčešća je tzv. metoda uranjanja (engl. *washcoating*; *slurry dipcoating*). Da bi se omogućilo nanošenje oksida na površinu monolita potrebno je pripremiti otopinu ili koloidnu suspenziju, koja sadrži prekursor(e) jednog ili više oksida (prekursor je prisutan u obliku suspendiranih čestica).<sup>4</sup> Kanali monolita ispunjavaju se odgovarajućom suspenzijom sekundarnog nosača, pri čemu dolazi do adsorpcije prekursora iz suspenzije na stijenke kanala monolita. Ukupna masa čestica koja se nataloži na stijenkama monolitne strukture ovisi, između ostalog, o poroznosti stijenke monolita, a višak suspenzije se ispuhuje iz kanala monolita da bi se izbjeglo njihovo začepljenje. Nanošenje suspendiranih čestica na stijenke monolita ovisi o njihovom elektrostatskom naboju te o tiksotropiji suspenzije.<sup>9</sup>



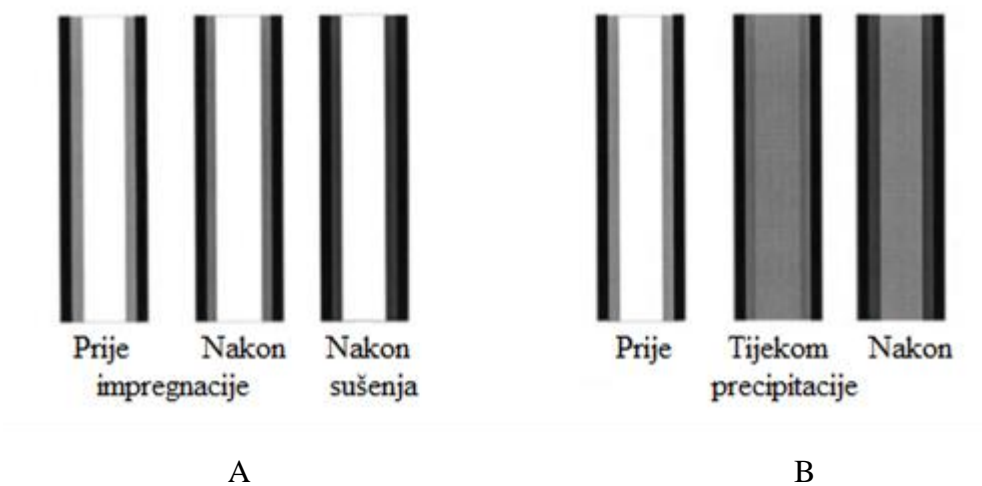
**Slika 2.7.** Primarni (monolit) i sekundarni nosač

Na sekundarni nosač mogu se nanijeti jedna ili više katalitičkih aktivnih komponenata. Metode nanošenja ne razlikuju se bitno od uobičajenih metoda pripreme katalizatora, kao što su impregnacija, adsorpcija, ionska izmjena, (ko)precipitacija, depozicija-precipitacija, sol-gel metoda, metoda uranjanja u odgovarajuću suspenziju te *in situ* kristalizacija (ako se želi pripremiti monolit koji sadrži odgovarajući zeolit kao katalitičku aktivnu komponentu). Ostali stupnjevi u postupku pripreme monolitnog katalizatora, kao što su sušenje, kalciniranje i redukcija također se ne razlikuju bitno od uobičajenih stupnjeva pri pripremi katalizatora,

međutim zahtijevaju pažljivo vođenje procesa toplinske obrade jer o tome zavisi poroznost katalitičkog sloja kao i očekivane mehaničke značajke.

Istodobno nanošenje sekundarnog nosača i katalitičke aktivne komponente moguće je samo u nekim slučajevima, a ponekad se katalitički aktivna komponenta može dodati izravno u polaznu smjesu za ekstruziju, ukoliko se žele dobiti monoliti koji se u potpunosti sastoje od katalitičke aktivne komponente ili smjese takvih komponenata.<sup>4</sup>

Kada sekundarni nosač čini sastavni dio stijenke monolita prekursor aktivne komponente mora se naknadno nanositi. Na slici 2.8 je prikazan shematski postupak pripreme monolita sa sekundarnim nosačem primjenom dviju metoda, tj. metodom impregnacije i metodom depozicije-precipitacije. Na navedenoj slici prikazana je i promjena debljine stijenke monolita u različitim stupnjevima provedbe procesa uključujući i proces sušenja.



**Slika 2.8.** Nanošenje sekundarnog nosača na stijenke monolita primjenom različitih metoda  
A -Postupak impregnacije sloja sekundarnog nosača s otopinom prekursora aktivne komponente i naknadno sušenje. Dobri rezultati dobivaju se impregnacijom s organskim kompleksima aktivne komponente, kao što su citrat ili EDTA kompleks.  
B: Postupak pripreme primjenom metode depozicije-precipitacije. Pore su ispunjene otopinom prekursora iz koje se taloži željeni spoj. Precipitacija se izvodi pod uvjetima pri kojima je precipitat izvor nukleacije, uglavnom na površini sekundarnog nosača.<sup>9</sup>

### 2.1.5. Primjena monolitnih katalizatora

Tijekom zadnjih nekoliko desetljeća provedena su brojna istraživanja koja su rezultirala razvojem i primjenom monolitnih katalizatora u različitim, uglavnom katalitičkim sustavima.<sup>11</sup> Iako je primjena monolitnih katalizatora i reaktora još uvijek dominantna u zaštiti zraka, gdje

se uglavnom primjenjuju za obradu otpadnih, ispušnih i procesnih plinova iz nepokretnih i pokretnih izvora te u manjoj mjeri u energetici, gdje se primjenjuju za proizvodnju energije u plinskim turbinama, danas se sve više naziru nove mogućnosti njihove primjene u industriji, kako u dvokomponentnim, tako i u trokomponentnim sustavima.<sup>4</sup>

#### **2.1.5.1. Smanjenje emisija onečišćenja iz pokretnih i nepokretnih izvora**

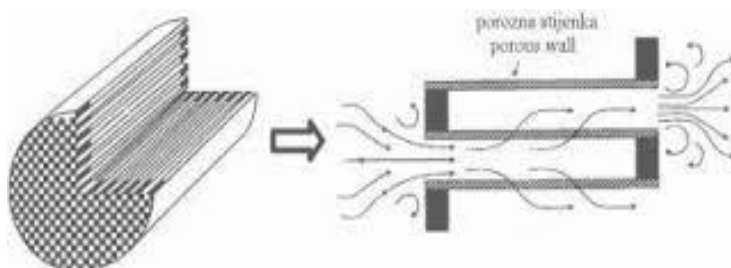
Monolitni katalizatori i reaktori primjenjuju se za smanjenje emisije onečišćenja u okoliš iz pokretnih (obrada ispušnih plinova iz automobila i drugih motornih vozila u tzv. katalitičkim pretvornicima) i nepokretnih izvora emisija.

Na slici 2.9 prikazan je metalni monolit složene strukture koja se sastoji iz dva djela: a) metalnog monolitnog predgrijača, odnosno tzv. električnog grijanog katalitičkog pretvornika, b) osnovnog monolitnog katalizatora. Ovakva izvedba metalnog monolita primjenjuje se za obradu ispušnih plinova iz automobila i predstavlja rješenje dugogodišnjeg problema automobilske industrije vezanog uz nedovoljnu učinkovitost automobilskih katalizatora prilikom tzv. hladnog starta motora (s obzirom da je na ranijim izvedbama bilo otežano zagrijavanje katalizatora strujom ispušnih plinova na očekivanu radnu temperaturu pri kojoj je katalizator aktivan). Električki grijani predgrijač prikazan na slici 2.9 ugrađuje se u automobilskim katalitičkim pretvornicima (ponekad dolazi pod nazivom katalitički konverter) neposredno prije ulaza u osnovni keramički katalitički pretvornik. S obzirom da su metali bolji vodiči topline od keramike ovakva izvedba omogućava postizanje željene radne temperature primjenom električne energije, nakon čega struja plinova ulazi u drugi dio katalitičkog sustava (keramički monolit) u kojem dolazi do kemijske pretvorbe CO, NO<sub>x</sub> i nesagorjelih ugljikovodika prisutnih u ispušnom plinu. Na taj način postiže se smanjenje neželjenih emisija pri hladnom startu, a samim time povećava se ukupna djelotvornost takvog katalitičkog sustava.



**Slika 2.9.** Električni grijani katalitički pretvornik

Keramički filtri omogućavaju uklanjanje čvrstih čestica (lebdeće čestice, čađa i sl.) iz otpadnih/ispušnih plinova. Najčešće se koriste za pročišćavanje dimnih plinova iz nepokretnih izvora emisija (pri spaljivanju otpada, pri izgaranju ugljena u vrtložnom sloju i sl.). U stijenkama kanala keramičkog monolita može biti sadržana katalitička aktivna komponenta (npr.  $V_2O_5$ ,  $V_2O_5-TiO_2$  i sl.) koja omogućava istodobnu oksidaciju (CO, VOC) odnosno redukciju ostalih onečišćujućih sastojaka u ispušnom plinu ( $NO_x$  i dr.). Upotreba katalitički filtara omogućuje istodobno uklanjanje suspendiranih krutih čestica fizičkim procesima separacije neposredno na stijenkama keramičkog monolita i uklanjanje plinovitih onečišćujućih spojeva zahvaljujući odgovarajućoj katalitičkoj reakcije koja se provodi na odgovarajućim katalitički aktivnim centrima smještenim na površini i unutar stijenke monolitnog katalizatora (zavisno o poroznosti kanala monolita). Keramički filtri rabe se prilikom izgaranja dizelskog goriva iz motornih vozila za pročišćavanje ispušnih plinova koji u tom slučaju sadrže veći udio krutih (čađa), a manji udio plinovitih onečišćenja kao što su CO, VOC i  $NO_x$  (slika 2.10).

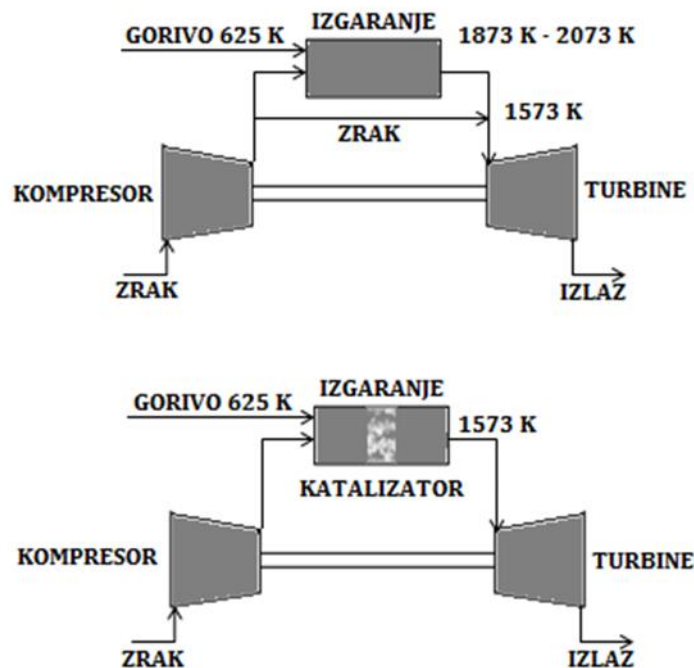


**Slika 2.10.** Pročišćavanje dimnih plinova iz automobila pogonjenih dizel gorivom

Na slici se može vidjeti da se krute čestice zadržavaju se na stijenci kanala, a plinovita onečišćenja difundiraju kroz stijenke kanala te ujedno reagiraju na aktivnim centrima i prevode se u ekološki prihvatljivije produkte, te kao takve izlaze iz sustava na kraju kanala. Kao što se može uočiti polovica kanala monolita zatvorena je s jedne strane, dok je druga polovica kanala zatvorena s druge strane. Čestice se tijekom rada nakupljaju unutar kanala. Zbog toga je povremeno potrebno provesti postupak regeneracije, tj. ukloniti tako nakupljene krute čestice. Regeneracija se najčešće postiže oksidacijom nastale čađe pri povišenoj temperaturi (cca 720 K). Često se regeneracija provodi uz dodatak homogenog katalizatora (npr. organometalnih spojeva Ce, Fe, Ni, Mo, Cu, i dr.) neposredno u dizelsko gorivo kako bi se spriječilo prekomjerno oslobađanje topline pri procesu regeneracije.<sup>4</sup>

### **2.1.5.2. Katalitičko izgaranje goriva u plinskim turbinama**

Osim za naknadnu obradu otpadnih, ispušnih ili dimnih plinova monolitne strukture imaju važnu ulogu pri preventivnom rješavanju problema u zaštiti okoliša. To se odnosi na plinske turbine koje uključuju integrirani sustav za katalitičko izgaranje goriva (metana) na hibridnim monolitnim katalizatorima. Takav sustav primjenjuje se kao ekološki prihvatljiv način proizvodnje energije, pri čemu ne dolazi do nastajanja tzv. termičkih dušikovih oksida, NO<sub>x</sub> (koji uglavnom nastaju pri  $T > 1673$  K i predstavljaju uobičajeni problem pri proizvodnji energije spaljivanjem različitih goriva), zbog činjenice da prisutnost katalizatora omogućava provođenje reakcije pri znatno nižim temperaturama (1573 K) u odnosu na nekatalitičke sustave (1873-2073 K). Na slici 2.11 dan je shematski prikaz usporedbe katalitičkih i nekatalitičkih sustava izgaranja goriva.<sup>4</sup>



**Slika 2.11.** Katalitičko izgaranje goriva u plinskim turbinama  
gornja: nekatalitički, donja: katalitički sustav

### 2.1.5.3. Zamjena za višefazne reaktore

U zadnjih 25 godina proučava se mogućnost primjene monolitnih reaktora kao zamjene za tradicionalne izvedbe višefaznih reaktora, posebice u procesima hidriranja u tekućoj fazi, procesima oksidacije organskih i anorganskih spojeva u vodenim otopinama te u biokemijskim procesima. Katalizator je najčešće čvrsta faza koja je u većini slučajeva nepokretna, ali postoje i izvedbe monolitnih reaktora u kojima je čvrsta faza pokretna. Ostale reakcijske komponente mogu biti u plinovitom i/ili kapljevatom agregatnom stanju te su moguće različite kombinacije reagirajućih faza: plin-krutina, kapljevina-krutina, plin-kapljevina-krutina, kapljevina-kapljevina-krutina i plin-kapljevina-kapljevina-krutina. Ovisno o načinu prolaza plin i/ili kapljevina kroz monolitni reaktor moguć je istostrujni i protustrujni rad. Općenito govoreći, monolitni reaktori predstavljaju višefunkcionalni reaktorski sustav, čije su bitne značajke: učinkovito dovođenje reaktanata u kontakt, najčešće, s čvrstim katalizatorom i izbjegavanje problema vezanih uz nepotpuno močenje katalizatora kapljevnom; mogućnost kombinacije reakcijskih i separacijskih procesa; mogućnost kontroliranog dovođenja reaktanata i uklanjanja produkta i dr. Iz navedenog proizlazi da se uporabom monolitnih reaktora kombiniraju prednosti uobičajenih višefaznih reaktora (npr. suspenzijskih i prokapnih kolonskih reaktora)

uz istodobno uklanjanje njihovih nedostataka. Na taj način postiže se veća učinkovitost i ekonomičnost procesa. U tablici 2.1 dana je usporedba različitih izvedbi višefaznih reaktora.

**Tablica 2.1.** *Usporedba višefaznih reaktora*<sup>4</sup>

<b>Značajka</b>	<b>Monolitni reaktor</b>	<b>Suspenzijski reaktor</b>	<b>Prokapni kolonski reaktor</b>
ulazna energija	niska	srednja, miješanje	visoka, pad tlaka
značajka djelotvornosti	velika, tanak katalitički sloj	velika, male dimenzije zrna	mala, veće dimenzije zrna
pad tlaka	neznat	malen	velik
separacija katalizatora	nije potrebna	potrebno skupo filtriranje	jednostavna
masa katalizatora	srednja ili mala	srednja ili mala	velika
zamjena katalizatora	otežana	jednostavna mogućnost kontinuirane zamjene	otežana
iskustvo	2 faze-veliko više faza-ograničeno	veliko	veliko

## 2.2. Hlapljivi organski spojevi - definicije i podjela

Hlapljivi organski spojevi (eng. *volatile organic compounds*, VOC) su organski spojevi koji pri standardnim uvjetima imaju visoki tlak para kao rezultat niske točke vrelišta, što uzrokuje njihovo isparavanje ili sublimaciju. Postoje brojni predstavnici hlapljivih organskih spojeva i jako često se primjenjuju u svakodnevnoj praksi. Hlapljivi organski spojevi uključuju spojeve koje je sintetizirao čovjek, kao i neke spojeve koji se pojavljuju u prirodi. Dozvoljene koncentracije hlapljivih organskih spojeva propisane su zakonima, što se posebice odnosi na zatvorene prostore gdje su njihove koncentracije najčešće i najviše. Neki hlapljivi organski spojevi opasni su za ljudsko zdravlje (nisu izrazito otrovni, ali uzrokuju složene i dugoročne posljedice) ili štetno djeluju na okoliš.<sup>12</sup>



Postoje različite definicije hlapljivih organskih spojeva. Usporedba definicija prisutnih u važećim zakonima o zaštiti zraka i okoliša različitih zemalja dana je u tablici 2.2.

**Tablica 2.2.** *Usporedba definicija hlapljivih organskih spojeva*

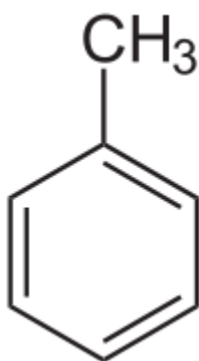
	<b>Država</b>	<b>Definicija</b>
1.	SAD	Hlapljivi organski spojevi označavaju sve spojeve ugljika (isključujući ugljikov monoksid, ugljikov dioksid, ugljične kiseline, metalne karbide ili karbonate i amonijev karbonat) koji sudjeluju u atmosferskim fotokemijskim reakcijama. <sup>12</sup>
2.	Njemačka	Hlapljivi organski spojevi su spojevi kojima je pri 293,15 K tlak para 0,01 kPa ili više te isparavaju pod određenim uvjetima upotrebe. <sup>13</sup>
5.	Hrvatska	Hlapljivi organski spoj je svaki organski spoj čija je početna točka vrelišta niža ili jednaka 250 °C, izmjerena pri standardnom tlaku od 101,3 kPa. <sup>12</sup>

Hlapljivi organski spojevi nalaze se posvuda u vanjskoj atmosferi i unutarnjem okruženju, što proizlazi iz činjenice da su osnovni sastojci mnogih proizvoda i materijala. Zbog njihove brojnosti i različitosti uobičajeno se dijele u nekoliko skupina. Mogu se podijeliti na različite načine, primarno s obzirom na njihove značajke (npr. kemijske značajke) ili s obzirom na njihovo djelovanje. U praksi se najčešće koristi podjela prema točki vrelišta, pri čemu se razlikuju četiri skupine organskih spojeva kao što je prikazano u tablici 2.3.

**Tablica 2.3.** Podjela hlapivih organskih spojeva prema svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO)<sup>14</sup>

Skupina	Naziv skupine	Raspon vrelišta /°C
1.	jako hlapljivi organski spojevi	< 50 do 100-150
2.	hlapljivi organski spojevi	50-100 do 240-260
3.	poluhlupljivi organski spojevi	240-260 do 380-400
4.	organski spojevi vezani uz čvrste čestice ili organske čestice	>380

Kao što je već spomenuto, u ovom radu se kao modelna molekula koristio toluen. Toluen je predstavnik aromatskih ugljikovodika. Njegova molekularna formula je  $C_7H_8$  ( $C_6H_5-CH_3$ ), a dolazi i pod nazivima metilbenzen, fenilmetan i toluol. Strukturna formula sastoji se od benzenskog prstena i metilne skupine, kao što je prikazano na slici 2.12.



**Slika 2.12.** Strukturna formula toluena

Toluen je bezbojna zapaljiva tekućina ugodnog mirisa, s vrelištem od 111°C. Nalazi se u nafti i kamenom ugljenu. Dobiva se ekstrakcijom ili destilacijom benzina, suhom destilacijom kamenog ugljena i frakcijskom destilacijom katrana kamenog ugljena. Kao sastojak benzina nalazi se i u ispušnim plinovima nastalim izgaranjem.<sup>15</sup>

Svjetska proizvodnja toluena procjenjuje se na 10 miliona tona godišnje. Primjenjuje se u raznim industrijskim procesima (u obliku boja, ljepila, u kozmetičkim proizvodima i sl.), a vrlo je čest ugljikovodik prisutan u atmosferi. U atmosferi pridonosi nastajanju smoga, a njegove visoke koncentracije mogu uzrokovati akutne i kronične zdravstvene probleme centralnog živčanog sustava.<sup>16</sup>

### 2.3. Perovskitni katalizatori

Mješoviti metalni oksidi važna su skupina katalizatora, zbog njihove velike aktivnosti i selektivnosti u usporedbi s pojedinačnim oksidima. Zanimljiva skupina oksida su perovskiti koji imaju specifičnu kemijsku strukturu, koja uključuje odgovarajuću kombinaciju metalnih kationa i kisika. Perovskit je predstavljen općom formulom  $ABO_3$  (pri čemu A predstavlja lantanide i/ili zemnoalkalijske metalne ione, a B prijelazne metale ione). Djelomična supstitucija kationa B s B' sličnog oksidacijskog stanja i ionskog omjera dovodi do nastajanja perovskita koji se opisuje kao  $AB_yB'_{1-y}O_3$ , a nađeno je da takav oblik može dovesti do poboljšanja stabilnosti i/ili redoks učinkovitost katalizatora. Visoko su učinkoviti za katalitičku oksidaciju VOC-a, a posebno za oksidaciju oksigeniranih spojeva.<sup>17</sup> Perovskiti su stabilni pri visokim temperaturama, imaju visoku otpornost na otapanje u vodenim/organskim otapalima ili kiselinama i bazičnim medija, netoksični su, te jednostavni za rukovanje.<sup>18</sup>

Perovskitni materijali imaju različita područja primjene, npr. primjenjuju se kao elektrodni materijali u gorivnim ćelijama,<sup>19</sup> kao katalizatori u različitim reakcijama, kao što su redukcija  $NO_x$ , katalitička oksidacija CO, VOC-a i čađe, u različitim reakcijama fotokatalitičke razgradnje i sl.<sup>20</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada navedene su korištene kemikalije i materijali, opisan je postupak priprave praškastih katalizatora i metalnog monolitnog katalizatora. U cilju usporedbe katalitičkih značajki primijenjene su dvije katalitički aktivne komponente: a) miješani oksid mangana i željeza ( $MnFeO_x$ ) i b) perovskitni tip oksida osnovne strukture  $ABO_3$ , tj.  $LaMnO_3$ . U nastavku teksta opisana je provedba mjerenja i opis aparature te je dana analiza produkta reakcije.

#### 3.1. Korištene kemikalije i materijali

U tablici 3.1. navedene su kemikalije i materijali koji su korišteni tijekom rada.

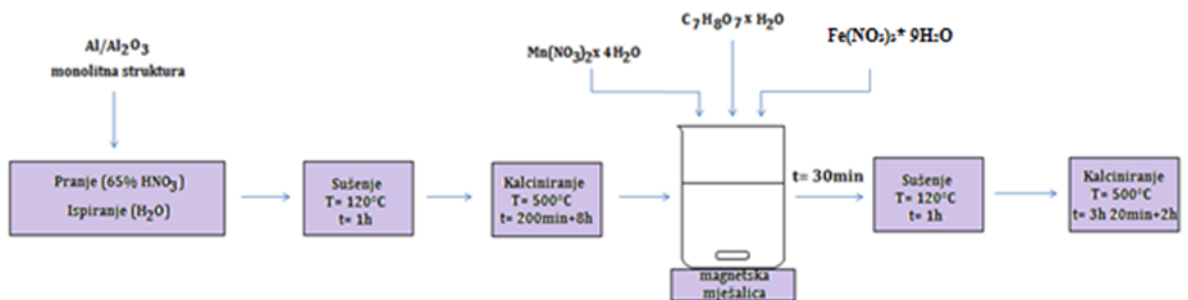
**Tablica 3.1.** *Popis kemikalija i materijala*

<b>Kemikalije/materijali</b>
Deionizirana voda
Nitratna kiselina, $HNO_3$ (w=65%)
Limunska kiselina, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$
Željezo(III)-nitrat-nonahidrat, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
Mješavina toluen/dušik, (ca. 242 ppm toluena) SOL Group, Monza (Italia)
Sintetski zrak (20,5 vol.% $O_2$ u $N_2$ ) (Messer)
Dušik ( $N_2$ ), čistoće 5.0 (Messer)
Al/ $Al_2O_3$ metalne pločice, obostrano anodizirane u oksalnoj kiselini pri 40°C (CINKARNA Celje, Slovenija)
Perovskitni katalizator $LaMnO_3$ Perovskitni katalizator pripremljen je u inozemnoj instituciji (Dept. of Chemical and Process Engineering, Bilecik Seyh Edebali University) u okviru znanstvenog usavršavanja suradnice (Rahmiye Zerrin YARBAY-ŞAHİN).

## 3.2. Priprava katalizatora

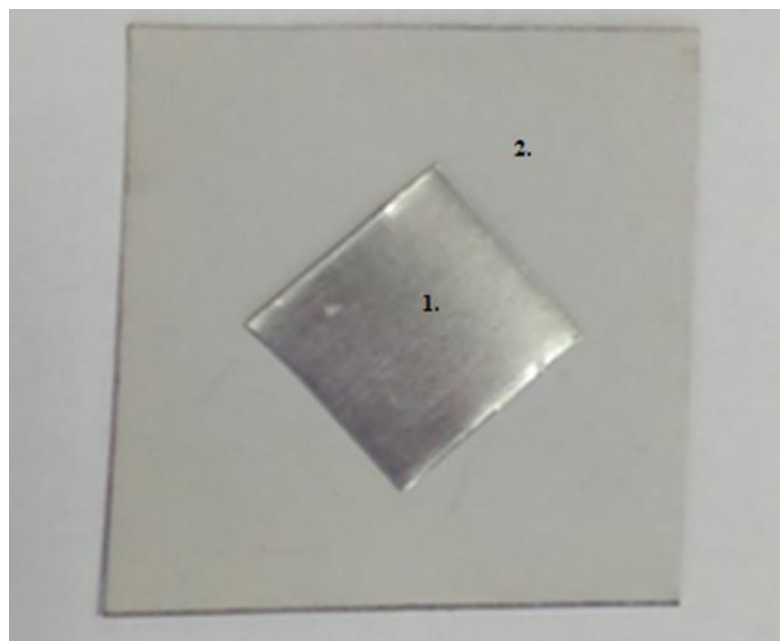
### 3.2.1. Priprava monolitnog katalizatora

Slika 3.1. prikazuje shematski prikaz postupka pripreme metalnog monolitnih katalizatora, koji je sadržavao miješani oksid mangana i željeza kao katalitičku aktivnu komponentu. Kao metalna monolitna podloga/nosač korištena je anodizirana aluminijska pločica.

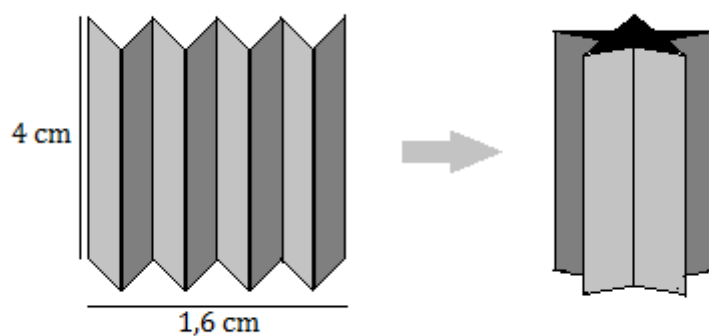


**Slika 3.1.** Shematski prikaz postupka pripreme metalnog monolitnog katalizatora

Priprava monolitnog katalizatora uključuje niz postupaka i znatno je složenija od pripreme uobičajenih vrsta katalizatora. Jedan od prvih korak tijekom pripreme uključuje oblikovanje metalne pločice  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (tj. obostrano anodizirane Al pločice) te njezino prevođenje u odgovarajuću monolitnu strukturu točno određenih dimenzije (slike 3.2., 3.3.).

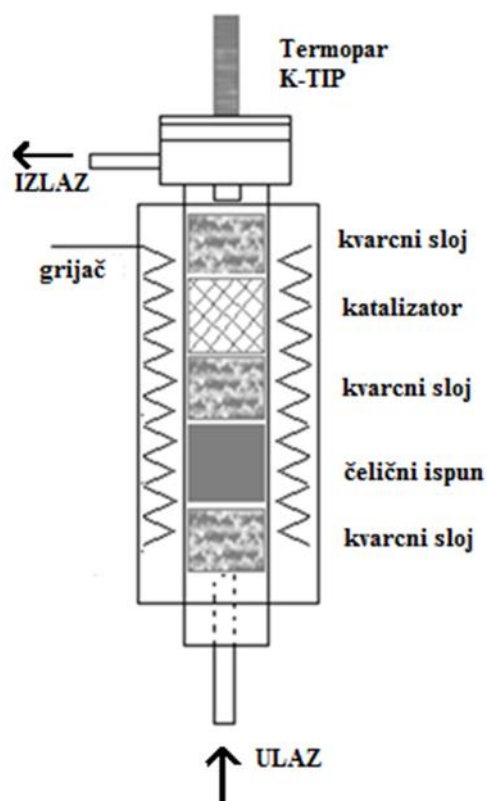


**Slika 3.2.1-** Metalna pločica  $Al/Al_2O_3$ , 2- Anodizirana metalna pločica  $Al/Al_2O_3$



**Slika 3.3.** Shematski prikaz priprave metalne monolitne strukture

Metalne monolitne pločice, čija je priprema opisana u prethodnom tekstu, uronjene su u otopinu  $HNO_3$  (65%), a zatim su ispirane destiliranom vodom. Nakon toga sušene su na temperaturi od  $120^\circ C$  (1h) i kalcinirane pri  $500^\circ C$  (200min + 8h). Zatim su pripremljene vodene otopine  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (1 M) i  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (1M) te je pomiješan isti volumen navedenih otopina (15 mL) sa 20 mL 0,5M otopine  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  i izmjeren je pH tako dobivene otopine. U tako pripremljenu otopinu uronjene su metalne monolitne pločice (nosači) u vremenu od 30 min, a zatim je proveden postupak sušenja na  $120^\circ C$  (1h) i kalciniranja na  $500^\circ C$  (3h 20 min + 2h). Nakon tako provedene termičke obrade katalizator je smješten unutar reaktora između dva kvarcna sloja.. Shematski prikaz eksperimentalnog reaktora dan je na slici 3. 4.



**Slika 3.4.** Shematski prikaz eksperimentalnog reaktora

### 3.2.2. Priprava praškastog perovskitnog katalizatora

Prašasti perovskitni katalizator pripremljen je u inozemnoj instituciji (Dept. of Chemical and Process Engineering, Bilecik Seyh Edebali University) u okviru znanstvenog usavršavanja suradnice (Rahmiye Zerrin YARBAY-ŞAHİN). Uzorak  $\text{LaMnO}_3$  pripremljen je citratnom metodom koristeći otopine nitrata lantana i mangana, 0,0043 mol  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1,8808 g) i 0,0043 mol  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1,0793 g) u prisutnosti otopine limunske kiseline, 0,0205 mol  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (4,3078 g). Kao što je navedeno, sve su kemikalije izvagane i otopljene u 100 mL destilirane vode. Tako pripremljena otopina miješana je 5 sati. Nakon 5 sati, otopina je zagrijavana na 65 °C, zatim se tijekom noći uparavala pri temperaturi od 65 °C. Tako pripremljen materijal je sušen u vakuumskoj peći pri temperaturi od 80 °C i tlaku od 70 mbar, a zatim tijekom noći pri 100°C i 70 mbar. Prah dobiveni nakon sušenja je kalciniran 5 sati pri 750 °C, uz brzinu grijanja od 10 °C/min u atmosferi suhog zraka (100 cm<sup>3</sup>/min).<sup>17</sup> Na taj način dobiven je praškasti katalizator kojim je punjen reaktor, te su provedena kinetička mjerenja. Na slici 3. 4. prikazan je shematski prikaz eksperimentalnog reaktora.

### 3.3. Provedba mjerenja i opis aparature

U tablici 3.2. dan je pregled radnih uvjeta pri kojima je provedena reakcija katalitičke oksidacije toluena, a na slikama 3.5. i 3.6. prikazan je eksperimentalni sustav na kojem su provedena mjerenja. U cilju usporedbe katalitičkih značajki katalitička oksidacija toluena provedena je u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem praškastog perovskitnog katalizatora  $\text{LaMnO}_3$  i praškastog  $\text{MnFeO}_x$  katalizatora te u metalnoj monolitnoj izvedbi reaktora s tankim slojem  $\text{MnFeO}_x$  oksida.

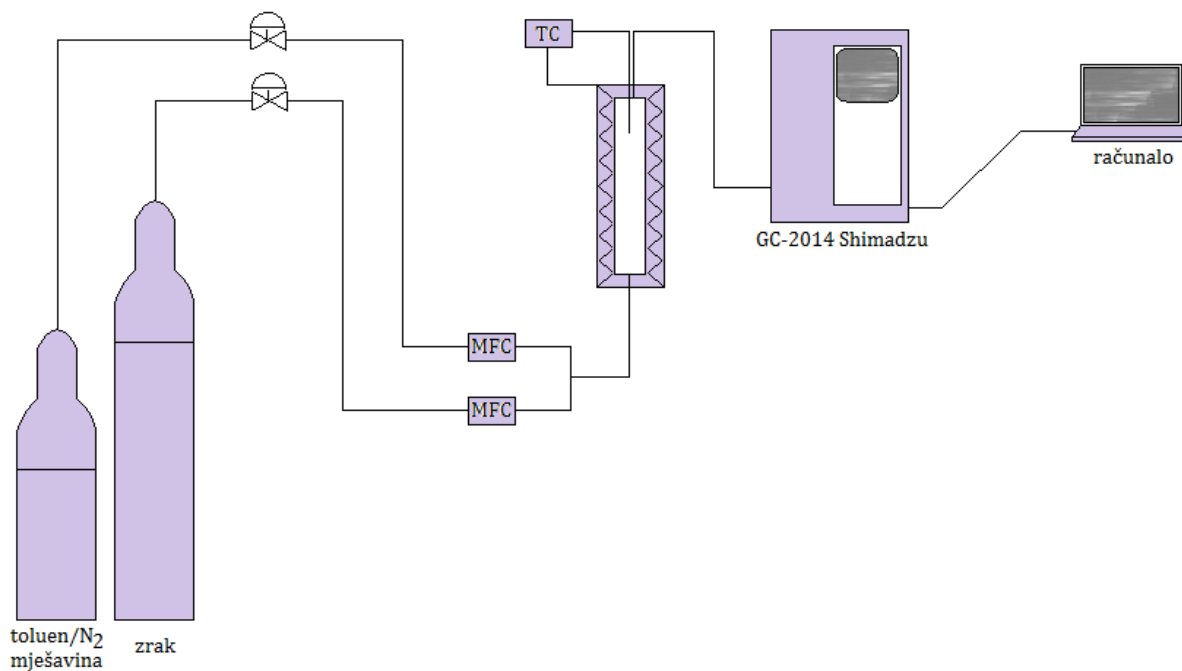
**Tablica 3.2.** Pregled radnih uvjeta pri kojima je provedena reakcija

<b>RADNI UVJETI</b>	<b>Cijevni reaktor s nepokretnim slojem perovskitnog katalizatora</b>	<b>Monolitni reaktor</b>
temperatura, T/°C	100-230	100-275
tlak, p/Pa	101 325	101 325
koncentracija toluena, $\phi$ /ppm	210,43	210,43
ukupni protok reakcijske smjese, $v_0/\text{mL min}^{-1}$	23-138	23-138
masa katalizatora, m/g	0,05	0,0037

Ekperimentalna aparatura sastojala se od:

- eksploimentalnog laboratorijskog reaktora,
- dva masena mjerila protoka za regulaciju protoka reakcijske smjese (mješavina toluena i dušika te sintetskog zraka koji je korišten kao oksidans (MFC, 2x4800 Series i 1xSLA 5850),
- sustava za mjerenje i vođenje temperature (TC208 Series),
- plinskog kromatografa (GC) za analizu produkta reakcije (GC-2014, Shimadzu) i
- odgovarajuće programske podrške *Shimadzu GCsolution* u okviru koje su se nalazili programi za analizu i obradu eksperimentalnih podataka.





**Slika 3.5.** Shematski prikaz eksperimentalne aparature



**Slika 3.6.** Eksperimentalna aparatura

Kao što je ranije navedeno, u okviru istraživanja provedena je katalitička oksidacija toluena na praškastim katalizatorima u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora te u monolitnom reaktoru. Sva mjerenja provedena su pri atmosferskom tlaku te uz konstantnu masu katalizatora odnosno debljinu katalitičkog sloja (perovskit 0,05 g; monolit 0,0037 g). Reakcija je provedena pri različitim prostornim vremenima i temperaturama reakcije u izotermnim uvjetima rada, te uz konstantan volumni omjer reaktanta (mješavina toluen/dušik) i zraka (20:3). Rad pri različitim prostornim vremenima ostvaren je promjenom ukupnog

protoka reakcijske smjese u reaktoru uz konstantnu masu katalizatora. Temperatura u reaktoru mjerena je pomoću termopara (K-tip) smještenog u centralnom dijelu reaktora unutar katalitičkog sloja (odnosno na izlazu iz sloja u slučaju monolitne izvedbe katalizatora) povezanog sa sustavom za mjerenje i regulaciju temperature (TC208 Series). Katalitički sloj bio je smješten između dva kvarcna sloja. Gornji sloj kvarca sprječavao je odnošenje katalizatora sa smjesom reaktanata, a donji sloj je imao ulogu nosača katalizatora unutar reaktora.

### 3.4. Analiza produkata reakcije

Primjenom plinske kromatografije analiziran je sastav plinske smjese na izlazu iz reaktora. Za tu svrhu primijenjen je plinski kromatograf s plameno ionizacijskim detektorom (FID) proizvođača *Shimadzu* (model GC-2014). Uvjeti kromatografske analize navedeni su u tablici 3.3. Pomoću programske podrške *Shimadzu GC Solution*® u okviru koje se nalazi program za mjerenje i obradu podataka analizirana je reakcijska smjesa.

**Tablica 3.3.** *Uvjeti plinsko- kromatografske analize*

GC/FID	<i>Shimadzu 2014</i>
Kolona	<i>Carbowax 20M</i>
Dimenzije zrna punila	60/80 mesh (250/177 $\mu\text{m}$ )
Volumen petlje za uzimanje uzorka, $\text{cm}^3$	0,5
Temperatura FID detektora, $^{\circ}\text{C}$	250
Plin nosilac	dušik, $\text{N}_2$

#### 4. REZULTATI

U ovom djelu rada prikazani su eksperimentalni rezultati dobiveni tijekom mjerenja. Rezultati su prikazani tablično. U tablici 4.1 navedeni su rezultati dobiveni testiranjem praškastog  $\text{MnFeO}_x$ , u tablici 4.2 rezultati dobiveni testiranjem praškastog perovskitnog  $\text{LaMnO}_3$ , a u tablici 4.3 rezultati dobiveni testiranjem monolitnog  $\text{Mn-FeO}_x/\text{Al-Al}_2\text{O}_3$  katalizatora.

**Tablica 4.1.** Utjecaj temperature i vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru s praškastim katalizatorom na konverziju toluena uz konstantnu početnu koncentraciju toluena odnosno stalan omjer volumnog protoka smjese toluena i dušika i volumnog protoka zraka

Praškasti katalizator, $\text{MnFeO}_x$ ; m=0,05 g					
$v_0(\text{toluen}+\text{N}_2)$ ml/min	$v_0(\text{zrak})$ ml/min	$v_{\text{uk}}$ ml/min	$\varphi(\text{toluen})/\text{ppm}$	T/°C	$X_A/\%$
80	12	92	210,43	100	0
				120	0
				130	0
				140	38,62
				150	72,66
				160	89,27
				175	95,86
				200	98,47
				215	99,02
40	6	46	210,43	100	0
				120	0
				130	1,14
				140	60,61
				150	89,45
				160	97,04
				175	99,01

**Tablica 4.2.** Utjecaj temperature i vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru s praškastim perovskitnim katalizatorom na konverziju toluena uz konstantnu početnu koncentraciju toluena odnosno stalan omjer volumnog protoka smjese toluena i dušika i volumnog protoka zraka

Praškasti perovskitni katalizator, $\text{LaMnO}_3$ ; $m=0,05$ g					
$v_0(\text{toluen}/\text{N}_2)$ ml/min	$v_0(\text{zrak})$ ml/min	$v_{\text{uk}}$ ml/min	$\varphi(\text{toluen})/\text{ppm}$	T/°C	$X_A/\%$
80	12	92	210,43	100	0
				150	4,10
				175	6,49
				200	42,64
				215	79,54
				230	93,57
				250	98,48
40	6	46	210,43	100	0
				150	4,77
				175	16,38
				200	73,80
				215	95,07
				230	98,83

**Tablica 4.3.** Utjecaj temperature i vremena zadržavanja reakcijske smjese u monolitnom reaktoru na konverziju toluena uz konstantnu početnu koncentraciju toluena odnosno stalan omjer volumnog protoka smjese toluena i dušika i volumnog protoka zraka

Monolitni katalizator, MnFeO <sub>x</sub> /Al-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , m(MnFeO <sub>x</sub> )=0,0037 g					
v <sub>0</sub> (toluen+N <sub>2</sub> ) ml/min	v <sub>0</sub> (zrak) ml/min	v <sub>uk</sub> ml/min	φ(toluen)/ppm	T/°C	X <sub>A</sub> /%
120	18	138	210,43	100	0
				150	0
				175	1,25
				185	0,70
				200	6,61
				215	19,04
				230	26,83
				250	47,51
				275	72,79
				300	88,36
100	15	115	210,43	100	0
				150	0
				175	0,35
				185	0,67
				200	5,86
				215	23,91
				230	36,85
				250	55,20
				275	75,88
				300	91,60
80	12	92	210,43	100	0
				150	0
				175	0,20
				185	1,22
				200	14,48
				215	32,27
				230	48,37
				250	77,98

				275	93,73
				300	99,90
60	9	69	210,43	100	0
				150	0
				175	1,22
				185	14,48
				200	32,27
				215	48,37
				230	77,98
				250	93,73
				275	99,90
40	6	46	210,43	100	0
				150	0
				175	3,42
				185	7,32
				200	19,71
				215	44,33
				230	66,07
				250	90,79
				275	99,20
30	4,5	34,5	210,43	100	0
				150	0
				175	3,05
				185	5,73
				200	28,18
				215	55,75
				230	79,83
				250	96,49
				275	99,82
20	3	23	210,43	100	0
				150	0
				175	7,33
				185	16,15

				200	41,99
				215	71,90
				230	93,53
				250	99,60

## 5. RASPRAVA

Hlapljivi organski spojevi koji se emitiraju iz različitih izvora su onečišćivala zraka koja mogu dovesti do pogubnih utjecaja na zdravlje ljudi i okoliš.<sup>19</sup> Stoga, postoji potreba za razvojem metoda za smanjenje njihovih emisija koje su ekonomski prihvatljive, a istovremeno omogućavaju učinkovitu razgradnju, a ne samo prijenos onečišćivala u drugi medij.<sup>21</sup> Katalitički sustav koji se najčešće primjenjuje u zaštiti okoliša zasniva se na monolitnoj izvedbi reaktora.

Monolitni katalizatori odnosno reaktori su primjer sustava u kojima nestaje uobičajena razlika između katalizatora i reaktora s obzirom na razinu djelovanja. S obzirom na slabo izražen otpor prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom takve izvedbe katalitičkih sustava imaju velik potencijal za primjenu u različitim kemijskim procesima, a posebice u višefaznim katalitičkim sustavima. Monolitni reaktori obično se koriste u heterogenim katalitičkim procesima koji uključuju prisutnost plinovite faze. Karakteristični primjeri takvih procesa su pročišćavanje ispušnih plinova automobila<sup>11</sup>, katalitičko izgaranje goriva u plinskim turbinama,<sup>4</sup> selektivna katalitička redukcija NO<sub>x</sub>, oksidacija VOC-a i slični procesi vezani uz zaštitu okoliša.<sup>11</sup> Cilj ovog rada bio je ukazati na osnovne značajke monolitnog katalitičkog sustava te naglasiti njihovu važnost pri razvoju novih tehnologija prihvatljivih za okoliš.

Svrha ovog rada bila je priprema metalnog monolitnog reaktora za katalitičku oksidaciju toluena kao uobičajenog predstavnika aromatskih spojeva. Kao primarni nosač korištena je inertna aluminijska metalna monolitna struktura, a kao sekundarni nosač primijenjen je aluminijev oksid. Aluminijeva pločica s površinskim slojem aluminijevog oksida pripremljena je postupkom anodizacije primjenom nitratne kiseline. Slična izvedba metalnog monolita pokazala se kao učinkovit katalizator za oksidaciju različitih ugljikovodika, kao što su 2-propanol, toluen, metil etil keton, etil acetat, aceton i odgovarajuće smjese ugljikovodika.<sup>22-24</sup> Poznato je da aluminij ima relativno nisku točku tališta (660 °C), međutim u ovom istraživanju to nije predstavljalo ograničenje, s obzirom da se potpuna konverzija toluena postizala pri temperaturama nižim od 300 °C. Za aluminijev oksid karakteristično je izuzetno dobro prijanjanje na odgovarajuću površinu, velika stabilnost, kao i otpornosti na nagle toplinske i mehaničke promjene nakon njegovog nanošenja na odgovarajući metalni supstrat. Sloj aluminijeva oksida koji nastaje na metalnom aluminijskom substratu posjeduje nerazgranate i pravilne pore s karakterističnim dimenzijama uvjetovanim debljinom sloja aluminijevog oksida, što ga čini jako prikladnim nosačem katalitički aktivne komponente u različitim



katalitičkim reakcijama. S druge strane, kemijski sastav metalnog supstrata s karakterističnom toplinskom vodljivošću omogućuje njegovu uporabu u različitim kemijskim reakcijama.

Metalni oksidi kao i smjese odgovarajućih metalnih oksida intenzivno se istražuju kao potencijalni katalizatori za oksidaciju VOC-a, s obzirom da su otporniji na deaktivaciju u odnosu na plemenite metale, a dodatna im je prednost i velika ekonomska prihvatljivost. Od metalnih oksida posebno se ističu manganovi oksidi. U novije vrijeme sve veća pozornost pridaje se oksidima perovskitne strukture, predstavljenim općom formulom  $ABO_3$ . Nadalje, istraživanja su također pokazala da su za katalitičku oksidaciju najaktivniji oksidi kobalta (Co) i mangana (Mn).

U ovom radu pripremljen je i testiran metalni monolit kao potencijalni katalizator/reaktor za katalitičku oksidaciju toluena. Kao katalitalitički aktivne komponente izabrani su mješoviti oksid mangana i željeza ( $MnFeO_x$  oksid)- pripremljen metodom koprecipitacije te perovskit ( $LaMnO_3$ ) - pripremljen primjenom citratne metode. U prvom dijelu istraživanja ispitane su i uspoređene katalitičke značajke  $MnFeO_x$  i  $LaMnO_3$  u praškastom obliku provedbom reakcije u reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora, a u nastavku istraživanja provedena je serija mjerenja primjenom monolitne izvedbe katalizatora/reaktora.

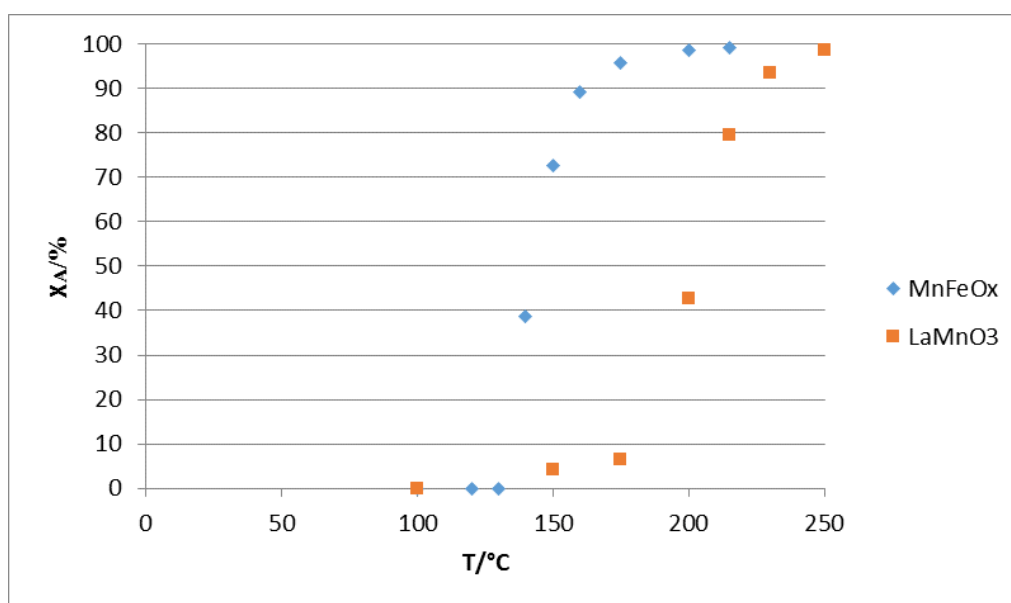
#### *Priprava i usporedba aktivnosti praškastih katalizatora*

Kao što je ranije navedeno,  $MnFeO_x$  katalizator pripremljen je primjenom metode koprecipitacije. Metoda koprecipitacije je jedna od najčešće primjenjivanih metoda priprave katalizatora (i nosača katalitički aktivnih komponenata), a uglavnom se sastoji u zajedničkom taloženju dviju ili više koncentriranih otopina različitih metalnih soli, čime se postiže homogena smjesa svih prisutnih komponenata iz kojih se sastoji katalizator.

Perovskitni katalizator ( $LaMnO_3$ ) pripremljen je primjenom tzv. citratne metode. Ukratko, ova metoda sastoji se u otapanju odgovarajućih metalnih nitrata (konstituenata perovskita) u otopini limunske kiseline. Osim tzv. citratne metode u literaturi se navode i druge metode priprave perovskita, kao što su sol-gel izgaranje, mikroemulzijska metoda i sl., međutim rezultati istraživanja pokazali su da tzv. citratna metoda rezultira znatno većom BET specifičnom površinom u odnosu na ostale metode priprave.<sup>25</sup> Prilikom primjene ove metode često se primjenjuje suvišak limunske kiseline, jer se pretpostavlja da se na taj način poboljšava poroznost i utječe na morfologiju površine što rezultira povećanjem dostupne površine perovskitnog oksida.<sup>26</sup>

U eksperimentalnom dijelu rada provedena je usporedba rezultata dobivenih tijekom katalitičke oksidacije toluena u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora. Reakcija je praćena promjenom ukupne konverzije toluena pri različitim radnim temperaturama (100-230°C), uz konstantan ukupni protok reakcijske smjese (92 mL/min) te uz konstantnu početnu koncentraciju toluena u ulaznoj reakcijskoj smjesi (210,43 ppm) i konstantnu masu katalizatora (0,05 g) (slika 5.1). Uočeno je da s porastom temperature raste konverzija toluena, bez obzira na primijenjeni katalizator, a krivulje zavisnosti konverzije o temperaturi poprimaju karakterističan S-oblik.

Na slici 5.1. je vidljivo da se primjenom  $MnFeO_x$  katalizatora postižu zapažene konverzije pri nižim radnim temperaturama nego uz  $LaMnO_3$ . Maksimalna konverzija od 99,02 % na  $MnFeO_x$  postiže se pri temperaturi od 215 °C, dok se pri istoj temperaturi na  $LaMnO_3$  postiže konverzija od tek 79,54%. Karakterističan S- oblik (sigmoidalan simetrični oblik) dobivenih krivulja zavisnosti  $X_A$  o T često se nalazi u literaturi, posebice kod brzih katalitičkih reakcija, kao što su reakcije oksidacije ugljikovog monoksida (CO) i različitih ugljikovodika.



**Slika 5.1.** Usporedba rezultata dobivenih u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem  $MnFeO_x$  i  $LaMnO_3$  katalizatorapri različitim temperaturama uz konstantnu početnu koncentraciju toluena te uz  $v_{uk}=92$  mL/min (korišteni su podaci iz tablica 4.1. i 4.2.)

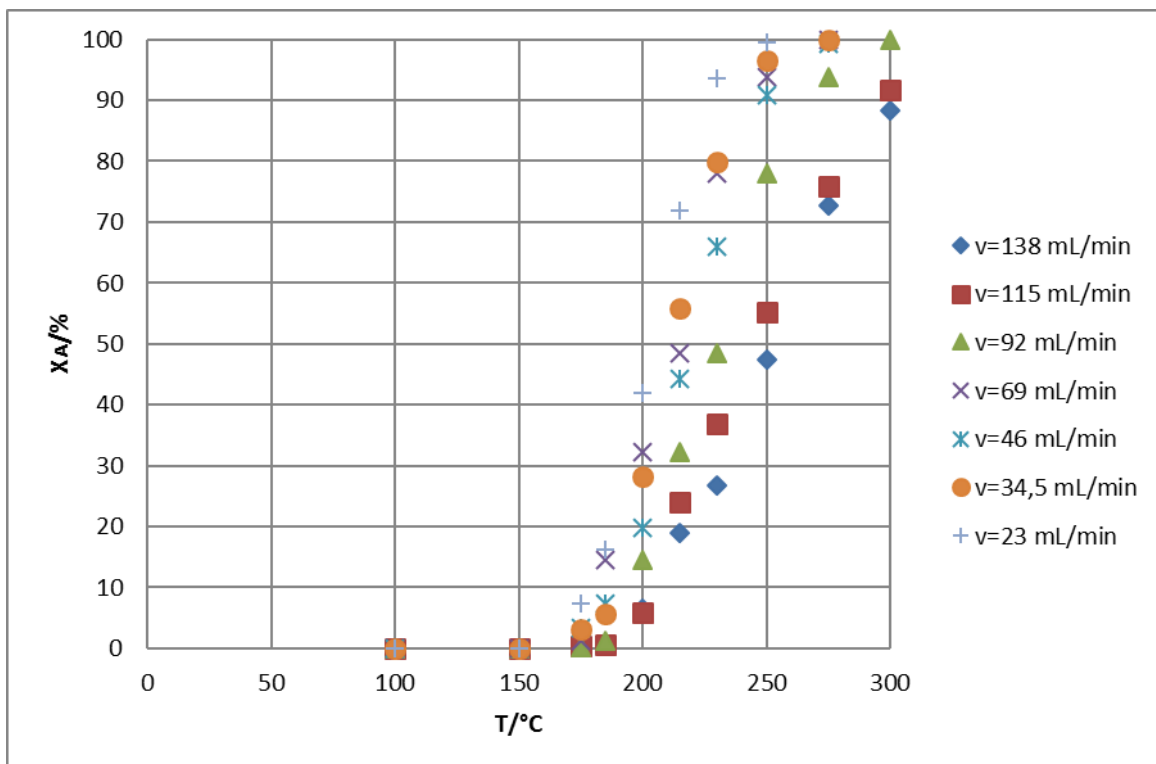
S obzirom da je nađeno da je  $MnFeO_x$  učinkovitiji i ekonomski prihvatljiviji katalizator u odnosu na  $LaMnO_3$ , u drugom dijelu istraživanja naglasak je bio na razvoju metalnog monolitnog katalizatora koji je sadržavao  $MnFeO_x$  kao katalitički aktivnu komponentu.

### *Priprema metalnog monolitnog katalizatora*

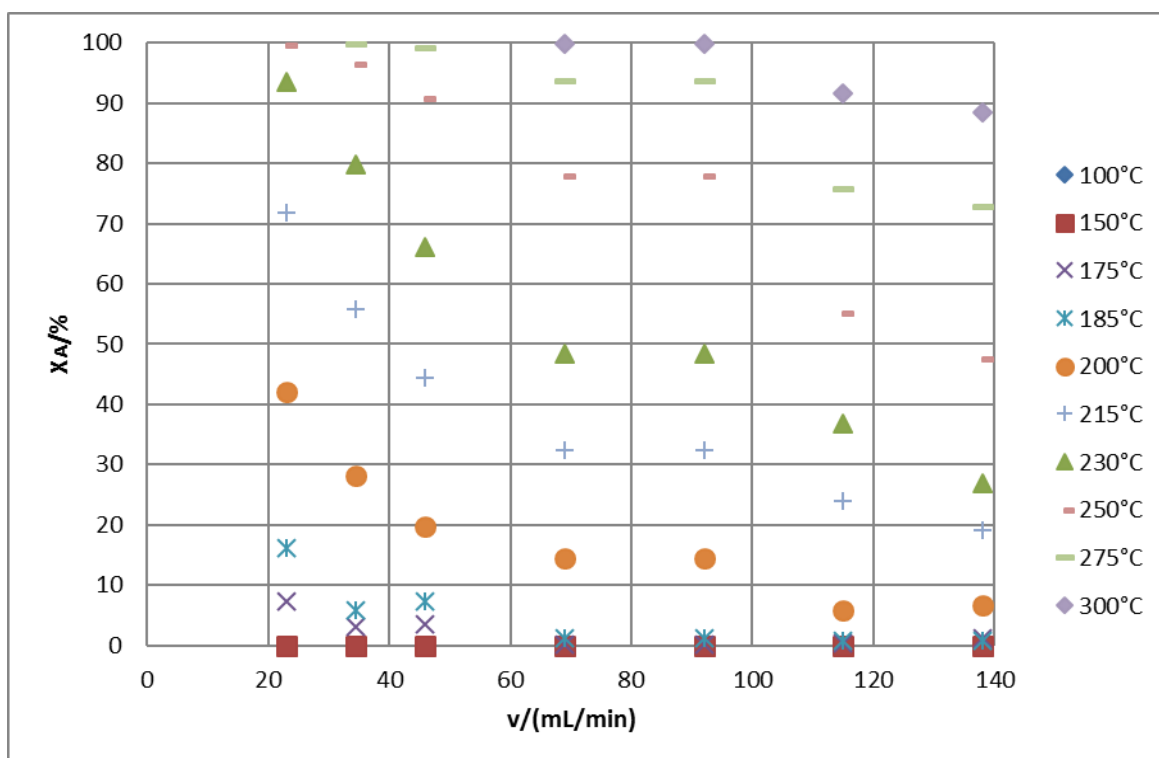
Detaljan postupak pripreme metalnog monolita detaljno je opisan u eksperimentalnom dijelu rada. Treba naglasiti da monolitna struktura posebno dolazi do izražaja u realnim sustavima u kojima je potrebno obraditi relativno velike volumene otpadnih plinskih smjesa i pritom ostvariti relativno mali pad tlaka u takvom katalitičkom sustavu, s obzirom da to ima ključan utjecaj na ekonomičnost procesa.

### *Ispitivanje aktivnosti metalnog monolitnog katalizatora*

Na slikama 5.2. i 5.3. prikazan je utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena u monolitnom reaktoru uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (210,43 ppm) i stalan omjer volumnih protoka reakcijske smjese (ca. 242 ppm toluena u dušiku) i sintetskog zraka kao oksidansa (20:3). Kao što se može uočiti ukupna konverzija toluena,  $X_A$  raste s porastom temperature i sa smanjenjem ukupnog protoka reakcijske smjese (što odgovara povećanju prostornog vremena ili vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru). Kod ukupnog protoka reakcijske smjese od 92 mL/min 100 %-tna konverzija postiže se pri 300 °C, a kod manjih protoka maksimalna konverzija postiže se na još nižim temperaturama. U skladu s očekivanjima, krivulje koje pokazuju ovisnost konverzije o temperaturi također su poprimile karakterističan S-oblik, kao i u slučaju praškastih katalizatora.



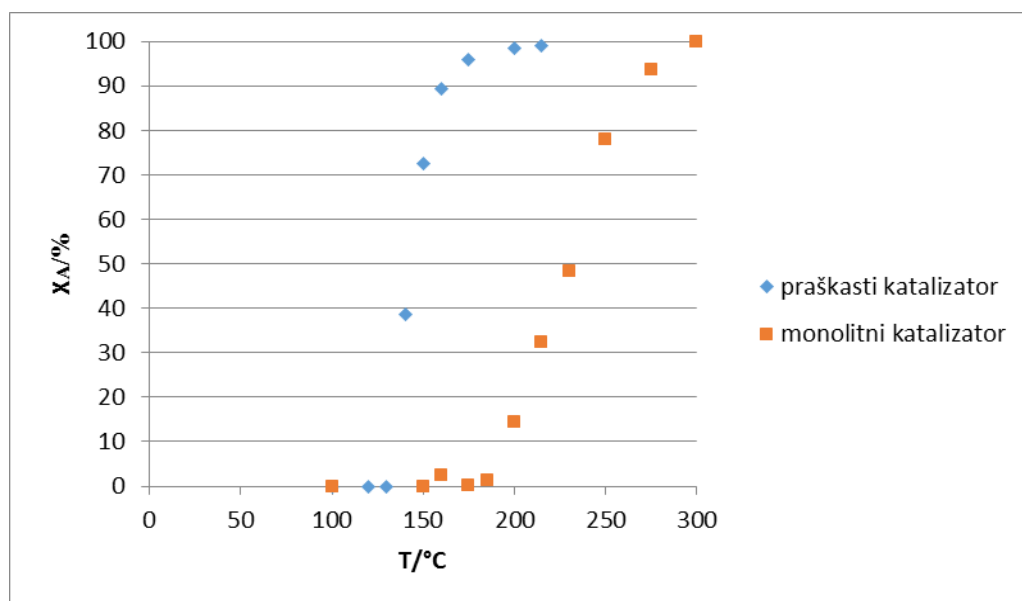
**Slika 5.2.** Utjecaj temperature i prostornog vremena na konverziju toluena u monolitnom reaktoru uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (210,43 ppm) (korišteni podaci iz tablice 4.3)



**Slika 5.3.** Utjecaj temperature i prostornog vremena na konverziju toluena u monolitnom reaktoru uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (korišteni podaci iz tablice 4.3)

### Usporedba aktivnosti praškastog ( $MnFeO_x$ ) i monolitnog katalizatora ( $MnFeO_x$ )

Na slici 5.4. dana je usporedba rezultata dobivenih tijekom oksidacije toluena primjenom praškastog katalizatora i monolitnog katalizatora. Reakcija oksidacije toluena provedena je pri različitim temperaturama ( $100-300^\circ\text{C}$ ), uz konstantnu početnu koncentraciju toluena te pri ukupnom protoku reakcijske smjese od  $92\text{ mL/min}$ . Treba posebno naglasiti da su istraživanja s praškastim katalizatorom provedena uz znatno veću masu ( $0,05\text{ g}$ ) u odnosu na monolitni katalizator ( $0,0037\text{ g}$ ). Kao što se može uočiti, u slučaju monolitnog katalizatora karakteristična S-krivulja zavisnosti konverzije toluena o temperaturi prostire se kroz znatno šire područje radnih temperatura, pri čemu se temperatura pri kojoj se ostvaruje maksimalna konverzija pomiče u desno odnosno prema višim temperaturama (temperatura od ca.  $300^\circ\text{C}$  za postizanje maksimalne konverzije na monolitnim katalizatoru vs temperatura od  $215^\circ\text{C}$  za postizanje maksimalne konverzije na praškastom  $MnFeO_x$  katalizatoru). Međutim, imajući u vidu da je u slučaju monolitnog katalizatora korištena znatno manja masa katalizatora, za očekivati je da bi uz identične mase katalitički aktivne komponente monolitni katalizator omogućavao postizanje znatno većih konverzija, čak i pri relativno niskim temperaturama.



**Slika 5.4.** Usporedba rezultata dobivenih u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora i monolitnom reaktoru pri različitim temperaturama uz konstantnu početnu koncentraciju toluena i  $v_{uk}=92\text{ mL/min}$  (korišteni su podaci iz tablica 4.1. i 4.3.)

Rezultati istraživanja dobiveni tijekom ovog rada ukazuju da monolitni katalizatori/reaktori imaju velike potencijale za primjenu u realnim katalitičkim sustavima koji

uključuju kontakt plinovite faze i krute faze – katalizatora nanesenog u tankom sloju na stijenke monolitne strukture. S obzirom na specifične prednosti i mogućnosti različitih modifikacija osnovne monolitne strukture, uključujući dimenzije i oblik kanalića, debljinu stijenki kanala i sl. za očekivati je da bi se takve strukture mogle primjeniti i u puno složenijim katalitičkim sustavima koji uključuju različite kombinacije reagirajućih faza, kao što su: plin-krutina, kapljevina-krutina, plin-kapljevina-krutina, kapljevina-kapljevina-krutina te plin-kapljevina-kapljevina-krutina. Osim za provedbu uobičajenih procesa u kemijskoj industriji, kao što su procesi hidriranja u tekućoj fazi, procesi oksidacije organskih i anorganskih spojeva u vodenim otopinama (npr. u otpadnim vodama), takve izvedbe katalizatora/reaktora imaju velike mogućnosti primjene u biokemijskim procesima, pri čemu monolitni katalizator može predstavljati krutu fazu (ili živi organizmi mogu biti imobilizirani na inertni monolitni nosač), dok ostale reakcijske komponente mogu biti u plinovitom ili kapljevitom agregatnom stanju. Usprkos brojnim prednostima monolitnih u odnosu na ostale izvedbe višefaznih reaktora, u svijetu još uvijek postoji samo jedan primjer komercijalne primjene takvih reaktora u višefaznim sustavima (hidriranje alkilantakinona pri proizvodnji vodikovog peroksida), dok su ostale mogućnosti potencijalne primjene još uvijek analiziraju na laboratorijskom ili poluindustrijskom mjerilu. Prema očekivanjima, važnu ulogu pri ostvarivanju preduvjeta za širu primjenu monolitnih katalizatora/reaktora u realnim sustavima imat će primjena temeljne metodologije kemijskog inženjerstva kao i rezultata istraživanja iz područja znanosti o materijalima.

## 6. ZAKLJUČAK

U ovom radu prikazani su rezultati teorijskog i eksperimentalnog izučavanja katalitičke oksidacije toluena na različitim izvedbama katalizatora s obzirom na njihov kemijski sastav i osnovnu strukturu. Katalitička oksidacija toluena provedena je u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora te u monolitnom reaktoru. Za provedbu reakcije oksidacije toluena korištena su dva katalizatora u praškastom obliku, tj. miješani oksid mangana i željeza ( $\text{MnFeO}_x$ ) i perovskitni katalizator ( $\text{LaMnO}_3$ ). Pritom je katalizator koji se pokazao učinkovitijim i boljim ( $\text{MnFeO}_x$ ) korišten za pripremu tankog katalitičkog sloja nanesenog na inertnu monolitnu strukturu ( $\text{Mn-FeO}_x/\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ ). Cilj rada bio je razvoj metalnog monolitnog katalizatora za katalitičku oksidaciju VOC- a, uz primjenu toluena kao karakterističnog predstavnika navedene skupine spojeva. Istraživanja su provedena pri različitim temperaturama i vremenima zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru te uz konstantnu početnu koncentraciju toluena i masu katalizatora.

Na temelju provedenih eksperimenata i dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Metodom koprecipitacije pripremljen je stabilan praškasti  $\text{MnFeO}_x$  katalizator, dok je tzv. citratnom metodom pripremljen perovskitnioksid  $\text{LaMnO}_3$ , koji je sadržavao mangan u položaju B unutar perovskitne strukture ( $\text{ABO}_3$ ). Monolitni  $\text{Mn-FeO}_x/\text{Al-Al}_2\text{O}_3$  katalizator, pripremljen primjenom metode uranjanja pokazao se izrazito uspješnim i dobrim katalizatorom u promatranom eksperimentalnom sustavu.
- Utvrđeno je da se s porastom temperature raste konverzija toluena, a karakteristična krivulja zavisnosti konverzije toluena o temperaturi pokazivala je tzv. S ili sigmoidalni oblik.
- Sa smanjenjem volumnog protoka reakcijske smjese kroz reaktor povećava se prostorno vrijeme (ili vrijeme zadržavanja) u reaktoru, što rezultira s porastom konverzije toluena.
- $\text{MnFeO}_x$  pokazao se boljim katalizatorom od  $\text{LaMnO}_3$ , s obzirom da je omogućavao postizanje maksimalnih konverzija toluena pri nižim radnim temperaturama.
- Uz primjenu monolitnog katalizatora maksimalne konverzije toluena postignute su pri nešto višim radnim temperaturama (ca.  $300^\circ\text{C}$ ) u odnosu na katalizator u praškastom obliku. Međutim, realno je za očekivati da bi uz identične mase katalitički aktivne komponente monolitni katalizator omogućavao postizanje znatno većih konverzija, čak i pri relativno niskim temperaturama.

- Važnu ulogu pri ostvarivanju preduvjeta za širu primjenu monolitnih katalizatora/reaktora u realnim sustavima imat će primjena temeljne metodologije kemijskog inženjerstva kao i rezultata istraživanja iz područja znanosti o materijalima.



## 7. POPIS SIMBOLA I KRATICA

### Popis simbola:

$T$  – temperatura, °C

$v_0$  – ukupni protok reakcijske smjese kroz reaktor, mL min<sup>-1</sup>

$v_{uk}$  – ukupni protok reakcijske smjese, mL min<sup>-1</sup>

$\varphi$  – volumni udio, ppm

$X_A$  – konverzija, %

### Popis kratica:

BET – Brunauer-Emmet-Tellerov model

FID – Plameno ionizacijski detektor

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

MFC – Uređaj za mjerenje masenog protoka

TC – Sustav za mjerenje i vođenje temperature

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

## 8. LITERATURA

1. Vera Patrícia da Costa Oliveira Santos, Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds, PhD, Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal (2010).
2. Ferrandon, M., Mixed metal oxides-noble metal catalysts for total oxidation of volatile organic compounds and carbon monoxide, PhD, Royal Institute of Technology, Stockholm (2001).
3. Fierro, J. L. G., Metal Oxides: Chemistry and Applications, CRC Press, SAD, 2005., str. 235.
4. Tomašić, V., Monolitni katalizatori i reaktori, Kemija u industriji, **53** (2004) 567-578.
5. Manfe, M. M., Kulkarni, K. S., Kulkarni, A. D., Industrial application of monolith catalysts/reactors, IJAERS, **1** (2011) 1-3.
6. [https://www.dieselnet.com/tech/cat\\_substrate.php](https://www.dieselnet.com/tech/cat_substrate.php) (12.8.2016.)
7. Avila, P., Montes, M., Miro, E. E., Monolithic reactors for environmental applications, A review on preparation technologies, Chem. Eng. Journ., **109** (2005) 11-36.
8. Carty, W. M., Lednor, P. W., Monolithic ceramics and heterogeneous catalysts: honeycombs and foams, Current Opinion in Solid State & Materials Science, **1** (1996) 88-95.
9. Geus, J., W., Giezen J. C., Monoliths in catalytic oxidation, Catal. Today, **47** (1999) 169 - 180.
10. Nijhuis, T. A., Beers, A. E. W., Vergunst, T., Hoek, I., Kapteijn, F., Moulijn, J. A., Preparation of monolithic catalysts, Catal. Rev., **43** (2001) 345 - 380.
11. Tomašić, V., Gomzi, Z., Zrnčević, S., Analysis and Modelling of a Monolithic Reactor, Chem. Eng. Technol., **29** (2006) 59-65.
12. [https://en.wikipedia.org/wiki/Volatile\\_organic\\_compound](https://en.wikipedia.org/wiki/Volatile_organic_compound) (26.7.2016.)
13. Ghoshal, A. K., Manjare, S. D., Selection of appropriate adsorption technique for recovery of VOCs: an analysis, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, **15** (2002) 413 - 421.
14. European commission, Joint Research Centre - Environment Institute, Indoor Air Quality & Its Impact on Man, Report No 19., Total Volatile Organic Compounds (WOC) in Indoor Air Quality Investigations, 1997.
15. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Toluen> (26.7.2016.)

16. Agencija za zaštitu okoliša, Godišnji izvještaj o praćenju emisija hlapivih organskih spojeva u zrak u 2012. godini u Republici Hrvatskoj, Zagreb, 2013., str. 5-6.
17. Ghiasi, M., Malekzadeh, A., Solar photocatalytic degradation of methyl orange over  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  nano-perovskite, School of Chemistry, Damghan University, Separation and Purification Technology 134 (2014) 12-19
18. Rusu, A. O., Dumitriu, E., Destruction of volatile organic compounds by catalytic oxidation, Environ. Eng. and Manag. Journ. 2 (2003) 273-302.
19. Nechache, A., Cassir, M., Ringuède, A. J. Power Sources 258 (2014) 164-181.), kao kemijski senzori (Fine, G.F., Cavanagh, L.M., Afonja, A. Binious, R., Sensors 10 (2010) 569-5502.
20. Wachs, I.E., Routray, K., ACS Catal. 2 (2012) 1235-1246.)
21. Balzer, R., Probst, L. F. D., Drago, V., Schreiner, W. H., Fajardo, H. V., Catalytic oxidation of volatile organic compounds (n-hexane, benzene, toluene, o-xylene) promoted by cobalt catalysts supported on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ , Brazilian Journal of Chemical Engineering, 31 (2014) 757 – 769.
22. Burgos, N., Paulis, M., Gil, A., Gandia, L. M., Montes, M., New alumina/aluminium monoliths for the catalytic elimination of VOCs, Studies in Surface Science and Catalysis, 130(2000) 593-598.
23. Burgos, N. Paulis, M., Mirari Antxustegi M., Montes, M., Deep oxidation of VOC mixtures with platinum supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  monoliths, Appl. Catal. B: Environ., 38 (2002) 251-258.
24. Barbero, B.P., Costa-Almeida, L., Sanz, O., Morales, M.R., Cadus, L.E., Montes, M., Washcoating of metallic monoliths with a MnCu catalyst for catalytic combustion of volatile organic compounds, Chem. Eng. J., 139 (2008) 430-435.
25. Sui, Z-J., Vradman, L., Reizner, I., Landau, M.V., Herskowitz, M., Effect of preparation method and particle size on  $\text{LaMnO}_3$  performance in butane oxidation, Catal. Commun., 12 (2011) 1437-1441.
26. US 8318119 B2, (Stud. 27, 2012), Qi, G., Li, W., Method for preparing perovskite oxide-based catalyst particles, GM Global Technology Operations LLC

## ŽIVOTOPIS

### Osobni podaci:

Ime i prezime:	Sara Užar
Datum rođenja:	01.08.1992.
Mjesto rođenja:	Požega
e-mail:	sara.uzar@gmail.com

### Obrazovanje:

2012. – 2016.	Preddiplomski studij na Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu; smjer: Kemijsko inženjerstvo
2007. – 2011.	Prirodoslovno matematička gimnazija, Požega
1999. – 2007.	Osnovna škola Vladimira Nazora, Trenkovo