

# Niskotemperaturna katalitička oksidacija toluena u metalnom monolitnom reaktoru

---

Zmijanac, Tanja

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:570601>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Tanja Zmijanac

# **DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

**Tanja Zmijanac**

Niskotemperaturna katalitička oksidacija toluena u  
metalnom monolitnom reaktoru

**DIPLOMSKI RAD**

Voditelj rada: prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Članovi ispitne komisije: prof. dr. sc. Vesna Tomašić

izv. prof. dr.sc. Vanja Kosar

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, srpanj 2017.

*Ovaj rad izrađen je na Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu pod mentorstvom prof. dr. sc. Vesne Tomašić.*

*Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr.sc. Vesni Tomašić koja je svojim stručnim vodstvom omogućila izradu ovoga rada. Zahvaljujem joj se na velikoj pomoći i strpljenju tijekom izrade ovog diplomskog rada. Veliko hvala i Marini Duplančić, dipl.ing. na pomoći tijekom eksperimentalnog rada u laboratoriju.*

*Zahvaljujem svojim kolegama na pomoći prilikom studiranja.*

*Na kraju, ali meni najvažnije, veliko hvala mojim roditeljima na razumjevanju i velikoj podršci koju su mi pružili tokom studiranja.*

## SAŽETAK

Onečišćenje okoliša kao posljedica urbanizacije i sve brže industrijalizacije postaje sve veći problem u svijetu. Hlapljivi organski spojevi (VOC) su velik izvor onečišćenja zraka i dovode do značajnog ugrožavanja ekosustava kao i do ozbiljnog narušavanja zdravlja ljudi. Iako u današnje vrijeme postoje različite tehnologije koje se primjenjuju u cilju smanjenja emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu, još uvijek postoji potreba za razvojem novih, inovativnih tehnologija kao i za unaprjeđenjem postojećih. Jedna od obećavajućih tehnologija je katalitička oksidacija VOC-a u manje problematične produkte ( $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ ).

U ovom radu provedena je katalitička oksidacija modelne VOC komponente (toluen) primjenom napredne izvedbe monolitnog katalizatora/reaktora. Istraživanje je obuhvaćalo pripremu metalnog Mn-Cu (1:1) monolitnog katalizatora te izučavanje njegovih katalitičkih značajki pri različitim uvjetima provedbe procesa. Kao modelna komponenta izabran je toluen s obzirom da je on uobičajeni predstavnik aromatskih hlapljivih organskih spojeva, koji su vrlo stabilni i predstavljaju velik problem u zaštiti okoliša. Katalitička oksidacija toluena izučavana je u metalnom monolitnom reaktoru pri izotermnim uvjetima provedbe procesa, provedbom reakcije pri različitim temperaturama ( $100^\circ\text{C}$ – $250^\circ\text{C}$ ). Kao oksidans primjenjivan je sintetski zrak. Provedene su tri serije eksperimenata: 1) katalitička oksidacija toluena pri različitim temperaturama i početnim koncentracijama toluena odnosno pri različitim ukupnim protocima reakcijske smjese, 2) pri konstantnom ukupnom protoku reakcijske smjese (150 ml/min) uz promjenu početne koncentracije toluena, 3) pri konstantnoj početnoj koncentraciji toluena (869,57 ppm) uz karakteristične promjene protoka pri različitim temperaturama. Sve reakcije katalitičke oksidacije toluena provedene su uz konstantnu masu katalizatora (0,0024 g) te u uvjetima značajnog suviška oksidansa (sintetski zrak).

Metalni monolitni Mn-Cu/Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizator pokazivao je prihvatljivu stabilnost i aktivnost tijekom provedbe katalitičke oksidacije toluena. Potpune konverzije toluena postignute su već pri relativno niskim temperaturama (cca.  $250^\circ\text{C}$ ), zavisno o ostalim uvjetima provedbe procesa. S obzirom na dobivene rezultate zaključeno je da metalni monolitni katalizator (Mn-Cu/Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) može poslužiti kao zamjena za uobičajene katalizatore na bazi plemenitih metala. To je od velike praktične važnosti, jer se na taj način može značajno utjecati na ekonomičnost izučavanog procesa.

**Ključne riječi:** hlapljivi organski spojevi, toluen, katalitička oksidacija, metalni monolitni reaktor, metalni monolitni Mn-Cu/ Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizator

## ABSTRACT

Environmental pollution as a result of urbanization and industrialization is rapidly becoming an increasing problem in the world. Volatile Organic Compounds (VOCs) are a major source of air pollution and lead to significant ecosystem endangering as well as severe human health disturbances. Although today there are different technologies which can be applied to reduce volatile organic compounds emissions into the atmosphere, there is still a need to develop new, innovative technologies as well as to improve the existing ones. One of such promising technologies is the catalytic oxidation of VOCs into less problematic products ( $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ ).

In this work the catalytic oxidation of the model VOC components (toluene) was carried out using the advanced performance of the monolithic catalyst/reactor. The study included the preparation of a metal Mn-Cu (1:1) monolithic catalyst and the study of its catalytic properties at different process employed conditions. Toluene was chosen as a model component, as it is a common representative of aromatic volatile organic compounds, which are very stable and represent a major environmental problem. Catalytic oxidation of toluene was studied in a metal monolithic reactor under isothermal conditions by performing the reaction at various temperatures ( $100^\circ\text{C}$ - $250^\circ\text{C}$ ). Synthetic air was used as the oxidant. Three series of experiments were carried out: 1) catalytic oxidation of toluene at different temperatures and initial concentrations of toluene; 2) at constant total flow of the reaction mixture (150,00 ml/min) with a change in toluene concentration; 3) at constant initial concentration of toluene (869.57 ppm) with characteristic changes in the characteristic flow rates at different temperatures. All reactions of toluene oxidation were carried out with constant catalyst mass (0.0024 g) and under conditions of significant excess of oxygen (synthetic air).

The metal monolithic Mn-Cu/Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst showed acceptable stability and activity during the catalytic oxidation of toluene under working conditions employed in this study. Complete toluene conversion has been achieved at relatively low temperatures (cca.  $250^\circ\text{C}$ ), depending on the other process conditions. Based on the obtained results, it was concluded that the metal monolithic catalyst (Mn-Cu/Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) could serve as a substitute for ordinary precious metal based oxidation catalysts. This is of great practical importance because it can significantly affect the process economics.

**Keywords:** volatile organic compounds, toluene, catalytic oxidation, metal monolithic reactor, metal monolithic Mn-Cu/Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst

# SADRŽAJ

## SAŽETAK

## ABSTRACT

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO.....</b>	<b>2</b>
2.1. Hlapljivi organski spojevi (VOC).....	2
2.1.1. Definicije i podjele hlapljivih organskih spojeva .....	2
2.1.2. Emisije hlapljivih organskih spojeva .....	3
2.1.3. Toluen i njegov utjecaj na ljudsko zdravlje .....	7
2.2. Pregled metoda za smanjivanja emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu .....	9
2.3. Katalitička oksidacija VOC .....	12
2.3.1. Katalizatori za katalitičku oksidaciju.....	13
2.3.1.1. Plemeniti metali kao aktivne komponente .....	15
2.3.1.2. Prijelazni metalni oksidi i kombinacije oksida kao aktivne komponente .....	16
2.3.2. Katalitička oksidacija toluena .....	17
2.4. Monolitni reaktori / katalizatori.....	20
2.4.1. Definicije, podjela i osnovne značajke monolita .....	20
2.4.2. Priprema monolitnih katalizatora.....	23
2.4.2.1. Nanošenje sekundarnog nosača na monolitnu strukturu .....	24
2.4.2.2. Nanošenje katalitički aktivne komponente .....	25
2.4.3. Rad katalitičkih monolitnih reaktora .....	25
2.4.4. Primjena monolitnih reaktora/katalizatora.....	26
2.5. Modeliranje monolitnih reaktora .....	29
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>32</b>
3.1. Značajke kemikalija.....	32
3.2. Priprema i karakterizacija katalizatora .....	32
3.3. Provedba mjerenja i opis aparature .....	35

3.4. Analiza produkata reakcije .....	38
<b>4. REZULTATI .....</b>	<b>39</b>
<b>5. RASPRAVA .....</b>	<b>45</b>
<b>6. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>55</b>
<b>7. SIMBOLI I KRATICE .....</b>	<b>57</b>
<b>8. LITERATURA .....</b>	<b>59</b>
<b>ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>63</b>



## 1. UVOD

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>1</sup>. Hlapljivi organski spojevi (VOC) su sveprisutni u našem životu<sup>2</sup>. Emisija hlapljivih organskih spojeva je jedan od velikih izvora onečišćenja zraka. Glavni izvori emisija VOC-a su rafinerije nafte, izgaranje goriva, kemijske industrije, procesi razgradnje u biosferi, uključujući biomasu, tvornice lijekova, automobilske industrije, tekstilne proizvodnje, procesi otapanja, proizvodi za čišćenje, tiskarske preše, izolacijski materijali, uredski materijali, pisači, itd<sup>3</sup>. Mnogi VOC mogu uzrokovati razne akutne i kronične probleme, a neki su i kancerogeni. Mogu indirektno utjecati na floru i faunu, pridonoseći nastajanju troposferskog ozona i fotokemijskog smoga. Granične vrijednosti emisija hlapljivih organskih spojeva, obaveze vođenja evidencija, slanja izvješća i slične aktivnosti propisane su Uredbom o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (NN 21/07, 150/08).

Jedan od najjednostavnijih predstavnika hlapljivih organskih spojeva je toluen. Toluen je aromatski ugljikovodik, a dolazi i pod nazivima metilbenzen, fenilmetan i toluol<sup>4</sup>. Toluen može izazvati akutne i kronične zdravstvene probleme, a neki od simptoma izloženosti toluenu su: umor, pospanost, glavobolja, mučnina i vrtoglavica. Pretpostavlja se da toluen može uzrokovati reproduktivne probleme i hormonske neravnoteže kod žena. Dosadašnja istraživanja nisu pronašla pouzdane dokaze da je toluen kancerogen, a dostupni podatci pokazuju da nije genotoksičan.

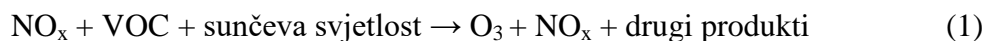
Postoje različiti postupci koji se primjenjuju za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu s ciljem reduciranja negativnih učinaka emisija na zdravlje ljudi i okoliš. Najperspektivniji postupak za obradu otpadnih plinova u kojima su prisutni hlapljivi organski spojevi je katalitička oksidacija, jer ispunjava visoke ekološke standarde i omogućava ekonomsku isplativost u odnosu na druge postupke. Za uspješnu provedbu katalitičke oksidacije posebno je važan odabir odgovarajućeg tipa katalizatora. Uporabom odgovarajućeg katalizatora smanjuje se energija aktivacije što omogućava provedbu reakcije pri znatno nižoj temperaturi čime se postiže smanjenje emisija termičkih dušikovih oksida (NO<sub>x</sub>), te zbog velike aktivnosti katalizatora i smanjenje emisije ugljikovog(II)oksida (CO). Najčešće se kao katalizatori koriste plemeniti metali (Pt, Pd) zbog prihvatljive stabilnosti i velike aktivnosti, posebice pri niskim temperaturama<sup>2</sup>.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Hlapljivi organski spojevi (VOC)

#### 2.1.1. Definicije i podjele hlapljivih organskih spojeva

Hlapljivi organski spojevi (VOC) su organski spojevi koji pri standardnim uvjetima imaju visoki tlak para kao rezultat niske točke vrelišta, zbog čega lako dolazi do njihovog isparavanja ili sublimacije<sup>5</sup>. Različite organizacije koriste različite definicije VOC-a. Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) pod hlapljivim organskim spojevima podrazumijeva svaki organski spoj čija se temperatura vrelišta nalazi u intervalu od 50°C – 80°C do 240°C – 260°C uz zasićeni tlak para veći od 100 kPa već pri sobnoj temperaturi od 25°C<sup>6</sup>. Nakon emisije suspendiranih čestica, emisija hlapljivih organskih spojeva predstavlja drugu najrašireniju i raznovrsniju vrstu emisija u atmosferi<sup>2</sup>. Većina VOC-a su foto-kemijski osjetljivi, a kada su izloženi dušikovim oksidima i sunčevom svjetlosti u atmosferi dovode do nastajanja ozona i drugih produkata, kao što je prikazano jednažbom (1). Nastajanje prizemnog (ili troposferskog) ozona i kancerogenog smoga razlozi su za veliku zabrinutost ljudi<sup>7</sup>. Hlapljivi organski spojevi povezuju se i sa sindromom bolesnih zgrada te propadanjem biljaka<sup>2</sup>.



U okolišu je prisutno na desetke tisuća različitih hlapljivih organskih spojeva, a neki se obično izuzimaju iz klasifikacije VOC-a poput: ugljika vezanog s dušikom i sumporom, ugljikovog dioksida, ugljikovog monoksida, metalnih karbida ili karbonata i amonijevog karbonata, acetona, metilnog kloroforma, metilen klorida, paraklorobenzotrifluorida (PCTBF), klorofluorouglijka (CFC), fluorouglijka (FC) i hidroklorofluorouglijka (HCFC), jer ne odgovaraju temeljnim značajkama hlapljivih organskih spojeva<sup>2</sup>.

Hlapljivi organski spojevi dijele se na metanske i nemetanske (NMVOC). Metan je jedan od naj snažnijih stakleničkih plinova te izravno utječe na učinak staklenika. Nemetanski hlapljivi organski spojevi se mogu svrstati u sekundarne stakleničke plinove, jer izravno ne uzrokuju učinak staklenika, već sudjeluju u sporednim reakcijama kojima nastaju molekule ozona u troposferi koje pridonose učinku staklenika.

Podjela VOC-a može biti utemeljena i na raznim značajkama, poput kemijskih značajki (alkani, aromatski ugljikovodici, aldehidi, itd.), fizičkih značajki (točka vrelišta, tlak para, broj ugljikovih atoma, itd.) ili mogućeg štetnog djelovanja (iritacijski, neurotoksični, kancerogeni) i dr. U praksi se najviše spominje podjela VOC-a prema točki vrelišta, kao što je prikazano u tablici 1., pri čemu se razlikuju četiri kategorije organskih spojeva, a to su: jako hlapljivi, hlapljivi i poluhlapljivi organski spojevi te organski spojevi vezani uz čvrste čestice ili organske čestice.

**Tablica 1.** Kategorije hlapljivih organskih spojeva prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO)<sup>2</sup>

Kategorija	Naziv kategorije	Raspon vrelišta / °C
1.	Jako hlapljivi organski spojevi	< 50 do 100-150
2.	Hlapljivi organski spojevi	50-100 do 240-260
3.	Polu hlapljivi organski spojevi	240-260 do 380-400
4.	Organski spojevi vezani uz čvrste čestice ili organske čestice	>380

### 2.1.2. Emisije hlapljivih organskih spojeva

Emisija hlapljivih organskih spojeva može biti iz vanjskih i unutarnjih izvora. Vanjski izvori uključuju kemijsku industriju, proizvodnju papira, preradu hrane, prijevoz, rafinerije nafte, proizvodnju automobila, odmašćivanje metala, proizvođače tekstila, postrojenja za proizvodnju elektroničkih komponenti, otapala i sredstva za čišćenje i sl. Unutarnji izvori emisija VOC-a uključuju proizvode za kućanstvo, uredske potrepštine, pisače, sustave izmjenjivača topline, izolacijske materijale, štednjake na drva i sl.

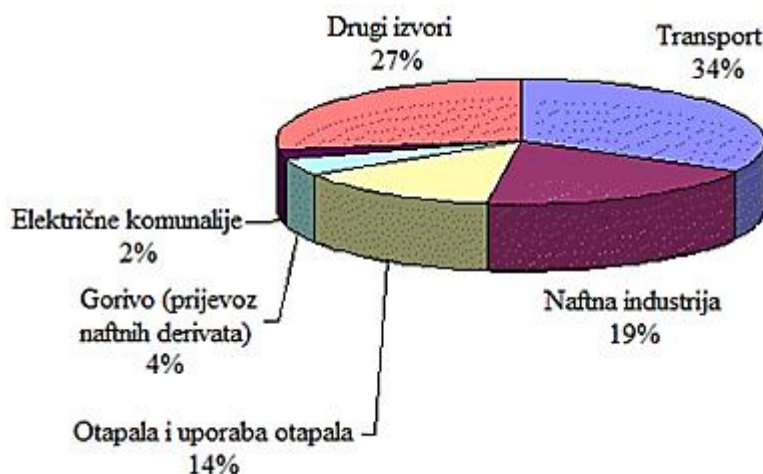
O izvoru emisije ovisi vrsta i priroda VOC-a. U tablici 2. su prikazani izvori emisija različitih VOC-a. Karakteristični primjeri VOC-a s kojima se najčešće susrećemo u praksi su: halogenirani ugljikovodici, alkoholi, aldehidi, aromati, alkani, ketoni, olefini, eteri, esteri, parafini i spojevi koji sadrže sumpor<sup>3</sup>.

**Tablica 2.** Izvori emisija različitih VOC-a

<b>VRSTA VOC-a</b>	<b>IZVORI EMISIJA</b>
Halogenirani ugljikovodici - poliklorirani metani (PCMs) - kloroform, diklormetan, triklormetan - klorobenzen, dikloretan, trikloretilen, tetrakloretan, trikloretan i tetrakloretilen	- otpadni materijali podrijetlom iz pročišćavanja voda i sustava isparavanja - boje i ljepila, proizvodnja lijekova, polimerne sinteze, otapala, sredstva za čišćenje
Aromatski spojevi - benzen, toluen i etilbenzen	- naftni proizvodi, uključujući benzin i druga goriva proizvedena iz nafte, detergentsi
Aldehidi	- mnogi industrijski proizvodi, kao što su tretirane drvene smole, kozmetika, ljepila, građevinski materijal, sredstva za čišćenje, dezinficijensi, iverica, šperploča, tepih, dim cigarete i tkanine
Alkoholi i ketoni	- kozmetika i proizvodi za osobnu njegu poput laka za nokte, parfema i laka za kosu
Policiklički aromatski ugljikovodici	- nepotpuno izgaranje goriva, asfalt, termoelektrana

Izvori hlapljivih organskih spojeva dijele se i na biogene i antropogene. Biogeni hlapljivi organski spojevi (BHOS) su uglavnom mirisne i aromatske tvari koje potječu od vegetacije, biljaka, gljiva, mikroorganizama i plijesni<sup>2</sup>. Procijenjeno je da vegetacija emitira više od 30 000 različitih organskih spojeva. Na globalnoj razini procijenjeno je, da je emisija BHOS veća od emisije antropogenih hlapljivih organskih spojeva (AHOS). Zbog izrazite emisije i velike reaktivnosti s glavnim oksidansima BHOS značajno pridonose kemiji atmosfere i kao takvi imaju veliki utjecaj na kvalitetu zraka. Hlapljivi organski spojevi iz antropogenih izvora

u zrak dospijevaju iz raznih grana industrije, a najviše se to odnosi na farmaceutsku, kemijsku, petrokemijsku, metalnu i naftnu industriju<sup>9</sup>. Slika 1. pokazuje postotak emisija VOC-a iz pojedinih izvora.



**Slika 1.** Postotak emisija VOC-a iz pojedinih izvora<sup>10</sup>

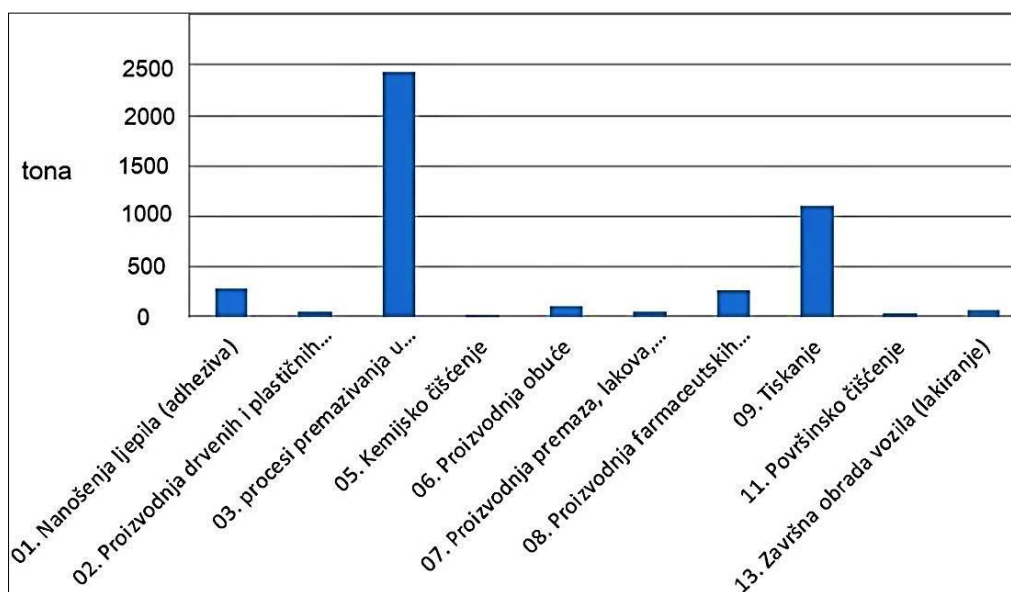
Najveća koncentracija hlapljivih organskih spojeva izmjerena je u velikim gradovima i industrijskim područjima, gdje se promet i stacionarni izvori izdvajaju kao najveći izvori emisija. U urbanim područjima postoji i problem vezan uz nemogućnost tzv. „samočišćenja zraka“, jer je zrak zarobljen između velikih objekata te ne dolazi do dovoljne fluktuacije zraka. Nasuprot tome, u ruralnim područjima i naseljima izvan grada zrak se može slobodno kretati te ne dolazi do akumulacije onečišćenja u zraku. U ruralnim dijelovima izvor hlapljivih organskih spojeva mogu biti i pesticidi, spaljivanje biomase i druge ljudske djelatnosti<sup>2</sup>.

### ***Emisija hlapljivih organskih spojeva u Republici Hrvatskoj***

Republika Hrvatska je od 1991. godine potpisnica Konvencije o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka iz 1979. godine i pripadajućih Protokola vezanih uz Konvenciju koji se odnose na zajedničko praćenje i procjenu dalekosežnog prekograničnog

prijenosa onečišćujućih tvari u Europi. Sukladno Nacionalnom Programu pridruživanja Europskoj uniji Republika Hrvatska ratificirala je i Protokol o nadzoru emisija hlapljivih organskih spojeva ili njihovih prekograničnih strujanja. Cilj Protokola o nadzoru emisija hlapljivih organskih spojeva ili njihovih prekograničnih strujanja je smanjiti emisije hlapljivih organskih spojeva kako bi se smanjilo njihovo prekogranično strujanje i strujanje nastalih produkata i sekundarnih fotokemijskih oksidansa u cilju zaštite ljudskog zdravlja i okoliša<sup>9</sup>.

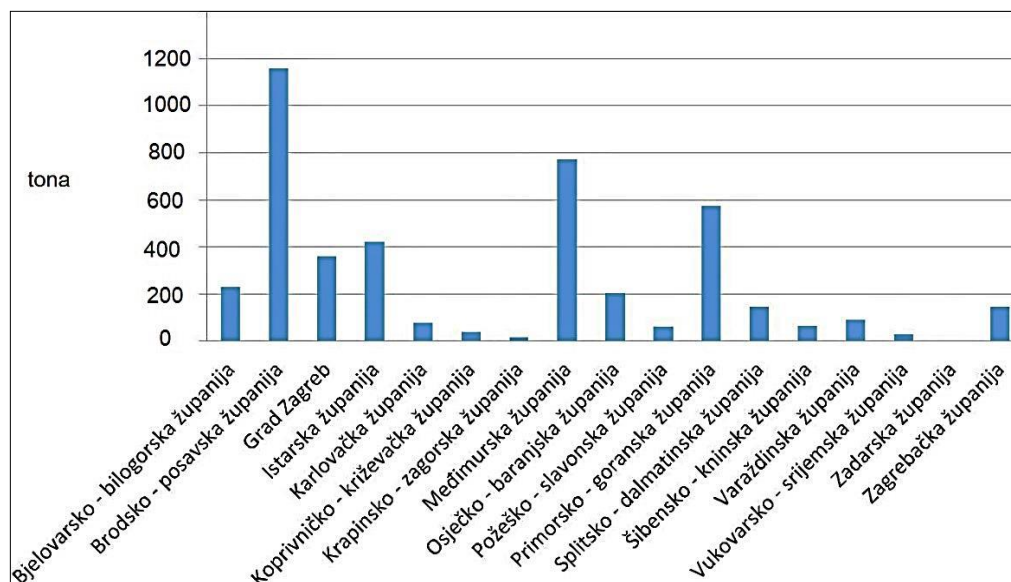
Ukupne emisije hlapljivih organskih spojeva sukladno aktivnostima propisanim na području Republike Hrvatske prema zadnjem Izvješću o praćenju emisija hlapljivih organskih spojeva u zrak u 2014. godini iznosile su ukupno 4 364,2 tona. Najveća emisija hlapljivih organskih spojeva ostvarena je u aktivnosti „Procesi premazivanja u različitim industrijskim djelatnostima“ s 2 435,06 tona i „Tiskanje“ sa 1 102,20 tona. Najmanja emisija hlapljivih organskih spojeva ostvarena je u aktivnosti „Kemijsko čišćenje“ sa samo 9,01 tonom. Emisije hlapljivih organskih spojeva u 2014. godini po vrstama aktivnosti prikazane su na slici 2.



**Slika 2.** Grafički prikaz emisija hlapljivih organskih spojeva u 2014. godini po aktivnostima

Emisije hlapljivih organskih spojeva po županijama prema zadnjem Izvješću o praćenju emisija hlapljivih organskih spojeva u zrak u 2014. godini prikazane su na slici 3. Najveća emisija hlapljivih organskih spojeva ostvarena je u Brodsko - posavskoj županiji (1 155,97 tona), slijedi Međimurska županija (771,73 tone), zatim Primorsko - goranska županija

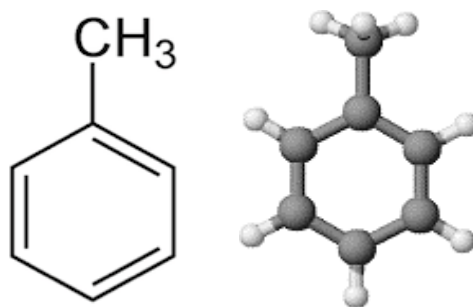
(573,57 tona) te Istarska županija (419,10 tona). Županija s najmanjom emisijom hlapljivih organskih spojeva bila je Zadarska županija (0,08 tona)<sup>9</sup>.



**Slika 3.** Grafički prikaz emisija hlapljivih organskih spojeva po županijama u 2014. godini

### 2.1.3. Toluen i njegov utjecaj na ljudsko zdravlje

Toluen (ime je dobio po mjestu Tolu u Kolumbiji + [benz]en) (metilbenzen), aromatski je ugljikovodik i po svojstvima je sličan benzenu<sup>11</sup>. Kemijska formula toluena je  $C_6H_5CH_3$ , a njegova molekularna masa iznosi 92,15 g/mol. Toluen je prvi put dobiven 1844. godine putem suhe destilacije iz tolu-balzama, a otkrio ga je francuski kemičar Henri Etienne Sainte-Claire Deville<sup>12</sup>. Na slici 4. prikazana je strukturna formula i molekulska struktura toluena.



**Slika 4.** Molekulska formula i molekulska struktura toluena

Bezbojna je zapaljiva tekućina ugodna mirisa, vrelišta  $111^{\circ}\text{C}^{11}$ . Burno reagira s jakim oksidirajućim sredstvima te je podložan sulfoniranju, kloriranju i nitriranju, pri čemu može nastati poznati eksploziv trinitrotoluen (TNT). Podliježe i elektrofilnoj aromatskoj supstituciji, pri čemu ga metilna skupina čini 25 puta reaktivnijim od benzena. Slabo je topljiv u vodi te je zbog toga mogućnost izloženosti toluenu preko vode jako mala, osim u slučaju velikog onečišćenja. No zbog niskog tlaka para, toluen je izuzetno hlapljiv te se očekuje da će većina toluena koji dospije u vodu završiti u atmosferi<sup>2</sup>. Meteorološki uvjeti i reaktivnost toluena u atmosferi bitno utječu na njegovu disperziju u okolišu. U atmosferi se toluen brzo razgrađuje<sup>11</sup>.

Toluen se u atmosferu emitira iz velikih stacionarnih izvora, a najviše tijekom katalitičke pretvorbe nafte i aromatizacije alifatskih ugljikovodika. Budući da se toluen dodaje gorivima u cilju povećanja oktanskog broja, promet značajno doprinosi emisiji toluena. Nalazi se u nafti i kamenom ugljenu, stoga se dobiva ekstrakcijom ili destilacijom benzina, suhom destilacijom kamenog ugljena i frakcijskom destilacijom katrana kamenog ugljena. Također se kao otapalo nalazi u bojama umjesto otrovnijega benzena, ljepilima, tintama, smolama te u sredstvima za čišćenje. Rabi se za dobivanje trinitrotoluena, benzena, toluidina, benzojeve kiseline, fenola<sup>11</sup>. Zadnjih nekoliko godina globalna proizvodnja toluena dosegla je 18,4 milijuna tona godišnje<sup>2</sup>.

Vjeruje se da je toluen najčešće prisutan ugljikovodik u troposferi. Glavni mehanizam kojim se uklanja toluen u troposferi je reakcija s hidroksidnim radikalima. Vijek trajanja toluena u troposferi tijekom zime može biti nekoliko mjeseci, dok ljeti nestaje već za nekoliko dana<sup>11</sup>.



## *Utjecaj toluena na ljudsko zdravlje*

Toluen je jako rasprostranjen u okolišu. U okoliš najčešće dopijeva tijekom transporta i proizvodnje, a može biti prisutan u tlu, zraku, hrani i vodama općenito, kao i u pitkoj vodi<sup>11</sup>.

Toluen se u ljudski organizam iz okoliša apsorbira putem dišnog i probavnog sustava, a samo djelomično putem kože<sup>13</sup>. Nalazi se u duhanskom dimu te su aktivni pušači znatno više izloženi njegovom utjecaju od nepušača<sup>2</sup>. Glavno područje djelovanja kod udisanja para toluena je središnji živčani sustav, a simptomi ovise o koncentraciji para toluena. Udisanje visokih razina toluena u kratkom vremenu mogu uzrokovati ošamućenost, mučninu, pospanost ili dovesti do nesvjesticke, pa čak i smrti (1 %). Osim toga, kod trudnica toluen može oštetiti fetus. Izloženost kože tekućem toluenu izaziva sušenje, crvenilo i nakon opetovanog djelovanja dermatitis<sup>14</sup>.

Koncentracija toluena u krvi najbolji je pokazatelj izloženosti ljudskog organizma toluenu<sup>13</sup>. Niske do umjerene razine toluena mogu izazvati umor, zbunjenost, slabost, pijani tip aktivnosti, gubitak pamćenja, mučninu, gubitak apetita, sluha i gubitak vida. Ovi simptomi obično prestaju kratko nakon prestanka izloženosti utjecaju toluena. Štetni utjecaj toluena povećava benzen koji je uvijek prisutan u toluenu tehničke čistoće<sup>14</sup>.

## **2.2. Pregled metoda za smanjivanja emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu**

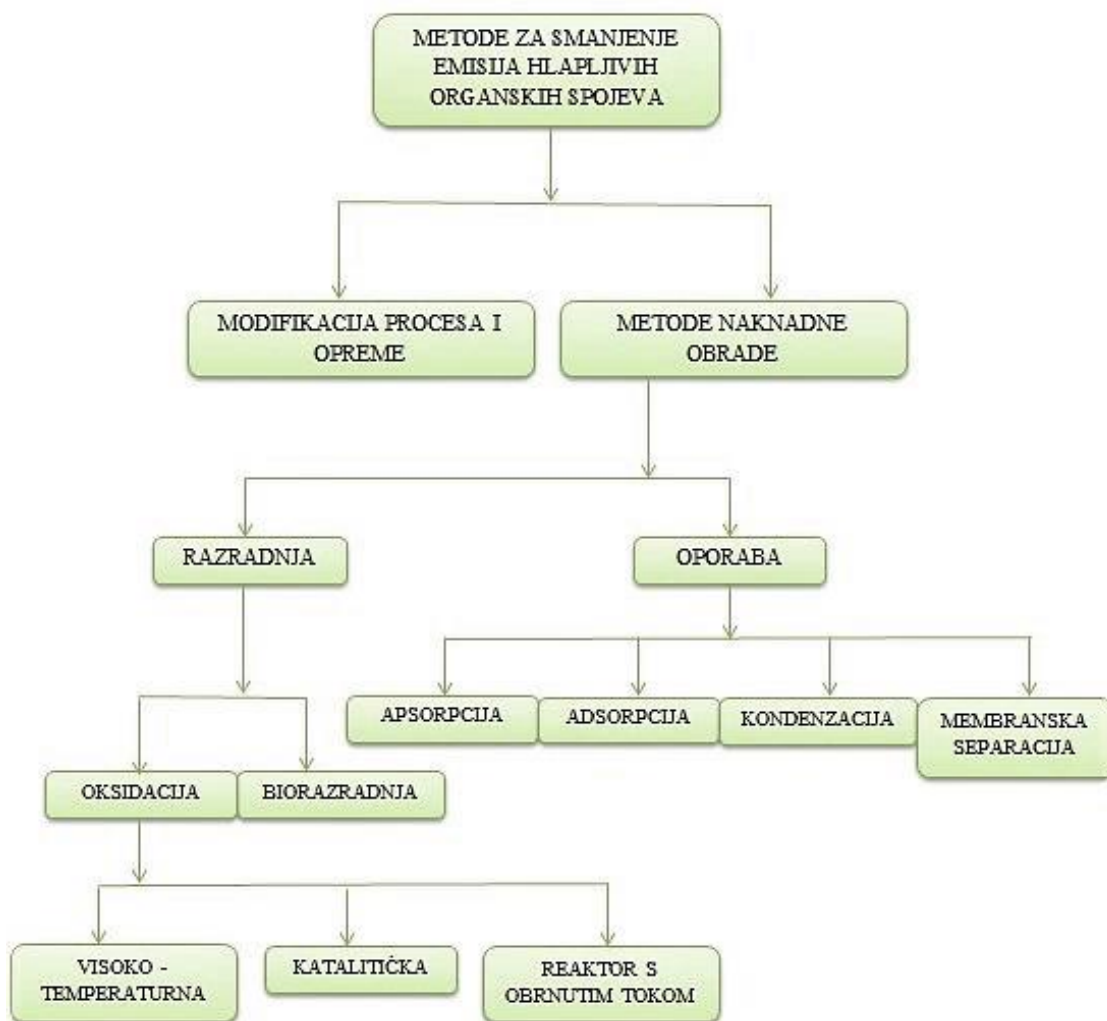
Smanjenje emisija VOC-a u okoliš moguće je postići na različite načine, a pritom se mogu primijeniti različite fizičke, kemijske, biološke te ostale metode i postupci. Izbor odgovarajućeg postupka, između ostalog, zavisi o: izvoru emisije i značajkama sustava na koji se primjenjuje, mjestu/lokaciji ispuštanja u okoliš (zrak, vode/more, tlo), fizičko-kemijskim značajkama onečišćivala i njihovom agregatnom stanju, stupnju disperzije onečišćivala u okolišu, koncentraciji onečišćivala, brzinama protoka otpadnih struja, stupnju opasnosti za okoliš i dr. čimbenicima<sup>8</sup>.

Metode smanjivanja emisija VOC-a općenito obuhvaćaju **preventivne metode** i **metode naknadne obrade** ispušnih tokova iz pojedinih procesa ili sustava. Metode preventivnog pristupa podrazumijevaju modifikaciju procesne opreme, sirovina i/ili procesa dok se metode naknadne obrade zasnivaju na primjeni dodatnih tehnologija i postupaka potrebnih

za smanjenje neželjenih emisija VOC-a u okoliš. Iako su preventivne metode najučinkovitije, njihova primjena je ograničena, jer nije uvijek moguće modificirati proces i/ili procesnu opremu ili takve modifikacije ne dovode do željenih rezultata.

Metode naknadne obrade dijele se na **metode oporabe** i **metode razgradnje**<sup>15</sup>. Postupci oporabe zasnivaju se 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. U postupke oporabe ubrajaju se: adsorpcija, apsorpcija, kondenzacija i membranska separacija<sup>8</sup>. Adsorpcija je jedna od najprihvatljivijih metoda oporabe hlapljivih organskih spojeva za obradu ispušnih tokova s malom koncentracijom hlapljivih organskih spojeva. Aktivni ugljen je najopćenitiji i najčešće primjenjivan adsorbens, zbog visokog adsorpcijskog kapaciteta i velikog afiniteta za polarne i nepolarne spojeve. Međutim, veliki nedostatak mu je mogućnost zapaljenja, loša separacija visoko hlapljivih spojeva te zbog higroskopnosti zahtijeva kontrolu vlažnosti u sustavu. Kondenzacija se svodi na hlađenje ili tlačenje toka otpadnog plina. Taj se proces treba izbjegavati pri uporabi jako hlapljivih organskih spojeva. Apsorpcija se koristi za odvajanje tvari topljivih u odgovarajućem otapalu, pri čemu se kontaminirani zrak dovodi u dodir s otapalom i pritom dolazi do apsorpcije. Ova metoda se ograničeno primjenjuje zbog dugotrajnog izbora otapala i ravnoteže para/kapljevina potrebne za dizajn apsorbera, kao i zbog složene separacije otapala i otopljenih hlapljivih organskih spojeva<sup>16</sup>.

Postupci razgradnje služe za uklanjanje VOC-a iz otpadnih tokova bez pronalaženja njihove ponovne uporabne vrijednosti<sup>8</sup>. Procesi razgradnje uključuju kemijske procese razgradnje (oksidacija) i biorazgradnju (ili biooksidaciju). Biorazgradnja se temelji na sposobnosti mikroorganizama da u aerobnim uvjetima organske spojeve prevode u vodu, ugljikov dioksid i biomasu. To je relativno jeftin i učinkovit način razgradnje hlapljivih organskih spojeva, ali se rjeđe primjenjuje zbog ograničenog selektivnog i sporog djelovanja mikroorganizama<sup>16</sup>. Pod procesima oksidacije podrazumjevamo visoko-temperaturnu oksidaciju, katalitičku oksidaciju te naprednije izvedbe procesa koji uključuju primjenu reaktora s obrnutim tokom. Treba napomenuti da su postupci oporabe nedestruktivni, za razliku od druge spomenute skupine postupaka koji su destruktivni<sup>8</sup>. Shematski prikaz metoda za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva dan je na slici na slici 5<sup>16</sup>.



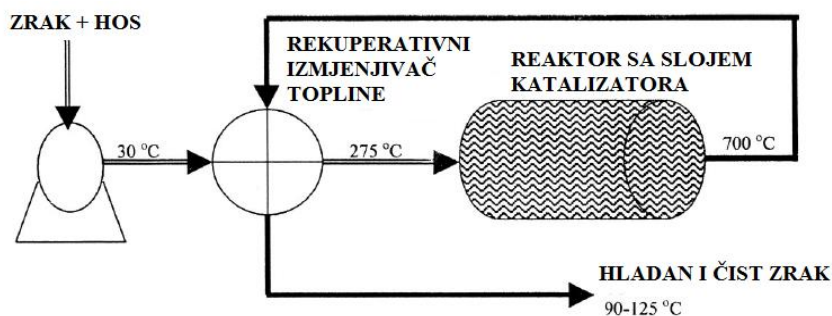
**Slika 5.** Podjela metoda za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu<sup>15</sup>

Osim prethodno navedenog, ponekad je neophodno provesti odgovarajuće postupke predobrade plina što uvjetuje primjenu dodatnih uređaja i dovodi do porasta ukupnih troškova pročišćavanja plinova. Predobrada uključuje primjerice: razrjeđivanje, predgrijavanje, uklanjanje krutih čestica, odvlaživanje i hlađenje plinskih struja koje je potrebno pročistiti u kasnijim stupnjevima procesa<sup>17</sup>.

### 2.3. Katalitička oksidacija VOC

Katalitička oksidacija je preferirajuća metoda razgradnje hlapljivih organskih spojeva jer omogućava razgradnju hlapljivih organskih spojeva pri nižim radnim temperaturama i uz manja financijska ulaganja i energetske troškove u odnosu na ostale metode. Ključan parametar za uspješnost ove metode je izbor i izvedba katalizatora, a on svakako ovisi o vrsti otpadnih tokova odnosno o koncentraciji i vrsti hlapljivih organskih spojeva koje treba ukloniti iz onečišćenih plinskih struja<sup>2</sup>. Kao katalizatori najčešće se koriste metalni oksidi i plemeniti metali, kao što su platina i paladij. Plemeniti metali imaju dulji vijek trajanja i općenito su otporniji na pojave kao što su trovanje i onečišćenje, za razliku od jeftinijih metalnih katalizatora, kao što su manganovi oksidi<sup>18</sup>. Uloga katalizatora je snižavanje energije aktivacije odnosno snižavanje energetske barijere na reakcijskom putu od polaznih reaktanata do željenih produkata. Tijekom izgaranja, energija produkata je uvijek niža od energije reaktanata. Reakcija je stoga popraćena značajnim oslobađanjem toplinske energije. Energija aktivacije za povratnu reakciju puno je viša nego za naprednu reakciju, što objašnjava visoke ravnotežne konverzije prilikom tih reakcija<sup>19</sup>.

U katalitičkom sustavu (slika 6.) struja onečišćenog plina ulazi u komoru gdje se prethodno zagrijava. Otpadni plin obično prolazi kroz rekuperativni izmjenjivač topline gdje se pregrijava toplinom plinova nastalih oksidacijom. Zagrijani plin potom prolazi kroz sloj katalizatora. Kisik i hlapljivi organski spojevi iz struje plina dolaze do površine katalizatora procesom difuzije i adsorbiraju se na aktivne centre katalizatora, pri čemu dolazi do procesa oksidacije. Produkti procesa oksidacije se potom desorbiraju s aktivnih centara i procesom difuzije odvođe se u struju plina. Tijekom vremena može doći do taloženja krutih čestica na aktivnim centrima katalizatora što može smanjiti njegovu aktivnost<sup>18</sup>.



Slika 6. Shema rekuperativnog procesa katalitičke oksidacije

Hermia i Vigneron su 1993. godine utvrdili vezu između oksidabilnosti VOC-a i njihove molekulske mase. Prema mišljenju ovih autora, što je veća molekulska masa VOC-a to se oni teže oksidiraju. Ta korelacija dobro se podudara s redoslijedom koji odredili Palazzolo i Tichenor, u pogledu lakoće oksidacije VOC-a: alkoholi < aldehidi < aromati < ketoni < acetati < alkani<sup>3</sup>.

Katalitički sustavi su osobito pogodni za pročišćavanje plinova koji sadrže male koncentracije hlapljivih organskih spojeva (od nekoliko stotina do nekoliko tisuća ppm-a)<sup>15</sup>. Katalitička oksidacija može se primijeniti i za smanjenje emisija VOC iz pokretnih izvora. Uslijed nepotpunog izgaranja goriva u motorima automobila dolazi do ispuštanja štetnih spojeva u atmosferu, poput CO i NO<sub>x</sub>. Primjenom katalitičkog pretvornika (tzv. konvertera), poznatog po kratici TWC (eng. *Three way catalyst*) smanjuju se emisije CO, NO<sub>x</sub> i VOC-a kemijskom pretvorbom tih spojeva u CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O i N<sub>2</sub>.

Prednosti katalitičke oksidacije su rad pri umjerenim temperaturama, toplinska energija koja se može iskoristi u izmjenjivačima topline za predgrijavanje, veća selektivnost s obzirom na CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, te izbjegavanje nastajanja neželjenih sporednih produkata procesa izgaranja/oksidacije, poput dioksina i tzv. „termičkih“ dušikovih oksida, koji nastaju u sustavima s visoko-temperaturnom ili toplinskom oksidacijom. Međutim, ponekad mogu nastati djelomično oksidirani međuprodukti, koji mogu biti mnogo toksičniji od plinova u ulaznoj plinskoj smjesi.

Pozitivni ekonomski čimbenici čine katalitičku oksidaciju atraktivnom metodom zbog provedbe samog procesa pri znatno nižim temperaturama, međutim pozitivni učinci kompenziraju se s negativnim aspektima koji proizlaze kao rezultat većih troškova vezanih uz nabavku katalizatora i njihov ograničeni vijek trajanja, zbog činjenice da su podložni deaktivaciji u uobičajenim uvjetima rada<sup>20</sup>.

### **2.3.1. Katalizatori za katalitičku oksidaciju**

Počeci primjene katalizatora vežu se uz antičko doba, a odnose se procese fermentacije (npr. u proizvodnji vina, octa, kiselog tijesta...). Međutim, ti su katalizatori bili na raspolaganju u prirodi, pa u početku nije bilo spoznato njihovo pravo djelovanje. Prva kemijska reakcija u kojoj je namjerno upotrijebljen katalizator vjerojatno je bilo dobivanje etera dehidracijom

vinskog špirita pod utjecajem sumporne kiseline, koja se po svoj prilici izvodila prije 16. stoljeća, iako u to vrijeme nisu znali objasniti djelovanje katalizatora. Druga važna katalitička reakcija, oksidacija sumporovog (IV) oksida zrakom (dobivenog spaljivanjem sumpora, također zrakom) u prisutnosti salitre ( $\text{KNO}_3$ ) u sumporov (VI) oksid, koji se upotrebljava u proizvodnji sumporne kiseline, izvodila se već u 18. stoljeću. U 19. stoljeću slijedila su otkrića niza drugih katalitičkih reakcija i katalizatora. Cilj svih katalitičkih procesa 20. stoljeća (stoljeća industrijskog razvoja) bio je stvaranje uvjeta za što veći životni standard. Koncem 20. stoljeća javnost je bila sve više okrenuta prema zaštiti okoliša i održivom razvoju, pa su u 21. stoljeću katalitički procesi favorizirani s ciljem razvoja procesa s približno 100 % iskorištenjem, odnosno procesa u kojima se smanjuje ili u potpunosti izbjegava mogućnost nastajanja sporednih produkata reakcija<sup>21</sup>.

Uloga katalizatora je snižavanje energije aktivacije odnosno snižavanje energetske barijere na reakcijskom putu od polaznih reaktanata do željenih produkata<sup>19</sup>. Katalizatori mogu biti:

- a) jednokomponentni (metalni i nemetalni) te
- b) višekomponentni (nosač, katalitički aktivna komponenta i promotor/i).

Aktivna komponenta nalazi se na mjestu gdje se dolazi do reakcije između kisika i hlapljivih organskih spojeva. Nosači katalizatora omogućuju odgovarajuću raspodjelu aktivnih centara i na taj način utječu na dostupnost aktivnih centara molekulama reaktanata<sup>20</sup>.

Katalitički aktivne komponente koji se primjenjuju za smanjenje emisija VOC-a mogu se klasificirati u dvije glavne skupine:

- a) plemeniti metali (sa ili bez odgovarajućeg nosača katalitički aktivne komponente), te
- b) prijelazni metalni oksidi i kombinacije oksida<sup>3</sup>.

Uvjeti za uspješnu primjenu odgovarajućeg tipa katalizatora za katalitičku oksidaciju su:

- a) velika aktivnost (zbog niske koncentracije VOC-a i velikih protoka),
- b) velika selektivnost ( $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  kao konačni produkti oksidacije),
- c) stabilnost pri uobičajenim uvjetima rada,
- d) toplinska stabilnost,
- e) omogućavanje provedbe katalitičke oksidacije pri što nižim temperaturama i sl.<sup>10</sup>.

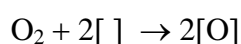
U realnim sustavima može doći do pada aktivnosti katalizatora, tj. do njegove deaktivacije. Katalitička aktivnost katalizatora u istraživanjima koja se odnose na potpunu oksidaciju VOC-a najčešće se procjenjuje praćenjem krivulja zapaljenja (promjena koncentracije VOC-a u

odnosu na temperaturu reakcije). Nakon nekog vremena rada karakterističan oblik krivulje može ukazivati na gubitak aktivnosti katalizatora (deaktivacija). Tri glavna uzročnika deaktivacije katalizatora su trovanje katalitičkim otrovima prisutnim u struji reaktanata, onečišćenje (prljanje) katalizatora različitim nečistoćama i toplinska deaktivacija, koji mogu djelovati pojedinačno ili u kombinaciji. Aktivna mjesta katalizatora mogu reagirati s drugom kemikalijom i ukoliko je katalitička aktivnost poboljšana, fenomen je poznat kao *dopiranje*, a ako se pritom aktivnost katalizatora smanji, kao *trovanje*. Postoje neke kemijske vrste koje se mogu naći u ispušnim plinovima, a smatraju se otrovima: halogeni, silikoni, fosfor, sumpor, živa, olovo, kadmij i sl. Učinkovitost uobičajenog katalizatora prilikom oksidacije smjese VOC-a koja sadrži više od 10 ppm halogeniranih spojeva iznosi približno 43%. Katalizatori moraju raditi u području optimalnih radnih temperatura, u cilju izbjegavanja mogućnosti sinteriranja (do čega dolazi pri visokim temperaturama zavisno o kemijskom sastavu katalizatora)<sup>20</sup>.

### 2.3.1.1. Plemeniti metali kao aktivne komponente

Usprkos tome što su skupi, katalizatori izrađeni od plemenitih metala pretežno se primjenjuju za katalitičku oksidaciju VOC-a zbog velike specifične aktivnosti, otpornosti na deaktivaciju i mogućnosti regeneracije<sup>22</sup>. Zbog visoke cijene koštanja i ograničene dostupnosti važno je koristiti što manji sadržaj plemenitih metala u katalizatorima. To podrazumijeva visok stupanj disperzije aktivnih centara<sup>20</sup>. Katalizatori u čijem se sastavu nalaze plemeniti metali manje su podložni trovanju sumporom i pokazuju veću niskotemperaturnu aktivnost od metalnih oksida<sup>23</sup>. Nisu prikladni za oksidaciju Cl-VOC-a zbog brze deaktivacije i nastajanja polikloriranih spojeva tijekom njihovog katalitičkog sagorijevanja<sup>24</sup>.

Opći mehanizam oksidacije primjenom plemenitih metala uključuje disocijativnu adsorpciju kisika:



gdje je [ ] predstavlja aktivno mjesto na površini katalizatora<sup>16</sup>.

Od svih plemenitih metala najviše su proučavani platina, zlato, paladij i srebro. Oni su obično podržani prijelaznim metalnim oksidima, kao što su  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>22</sup>. Najčešće se primjenjuju paladij (Pd) i platina (Pt). Pd je aktivniji od Pt pri oksidaciji metana te pokazuje manju toplinsku osjetljivost, a i cijena mu je nešto manja od cijene Pt.

Međutim, pri oksidaciji drugih spojeva prednost ima Pt, zbog manje osjetljivosti na katalitičke otrove u odnosu na Pd<sup>16</sup>. Kao katalizator za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva često se spominje i zlato. U području katalize, zlato se odavno smatra neaktivnim, zbog kemijske inertnost, međutim nanočestice zlata mogu biti izuzetno aktivne ako su jako dispergirane na određenim metalnim oksidima. Učinkovitost takvog katalizatora bitno ovisi o veličini čestica, kao i o vrsti nosača. Jedan od najboljih nosača za zlatne katalizatore je CeO<sub>2</sub>, jer omogućava jače vezanje dispergiranih čestica i posjeduje velik kapacitet za pohranjivanje kisika, što povećava mobilnost kisika iz kristalne rešetke i osigurava odgovarajuća oksidacijska stanja Au česticama<sup>25</sup>. Au ili Ag na nosaču su učinkoviti katalizatori za katalitičko sagorijevanje toluena, n-heksana, butil acetata i metil etil ketona<sup>26</sup>.

### 2.3.1.2. Prijelazni metalni oksidi i kombinacije oksida kao aktivne komponente

U usporedbi sa skupim i teško dostupnim plemenitim metalima, metalni oksidi su mnogo jeftiniji. Učinjeni su veliki naponi s ciljem razvoja učinkovitog metalnog oksida koji bi u sustavu katalitičke oksidacije VOC-a mogao zamijeniti katalizatore koji sadrže plemenite metale. Kao dobri alternativni katalizatori pokazali su se prijelazni metali (Ni, Cu, Co, Cr, Mn, Mo, V, Zn, Zr, Ce, Ti, Fe) odnosno njihovi oksidi (npr. MnO<sub>x</sub>, CeO<sub>x</sub>)<sup>22</sup>. Metalni oksidi su alternativa plemenitim metalima, jer pokazuju prihvatljivu aktivnost, iako nešto manju pri niskim temperaturama, dok su pri visokim temperaturama njihove aktivnosti slične aktivnosti plemenitih metala<sup>27</sup>. Za takve katalitičke materijale značajna je velika toplinska stabilnost. Još jedna prednost prijelaznih metala očituje se u tome što imaju neograničen potencijal modificiranja i izmjena, što omogućava pripremu različitih vrsta katalizatora<sup>22</sup>. Velik nedostatak metalnih oksida je mogućnost njihovog trovanja sumpornim spojevima, što je nešto izraženije nego kod plemenitih metalnih katalizatora. Primjerice, oksidi kobalta pokazali su dobru katalitičku aktivnost pri potpunoj oksidaciji CO, a ustanovljeno je i da su dobri adsorbensi za sumpor<sup>28</sup>.

Tijekom reakcije oksidacije na metalnim oksidima, kisik se može aktivirati u interakciji s površinom oksida. Prepoznata su dva moguća stanja aktiviranog kisika:

1. adsorbirani kisik (O<sup>-</sup>),
2. kisik ugrađen u rešetku (O<sup>2-</sup>).



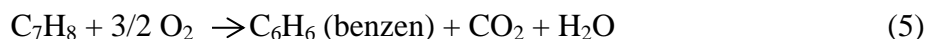
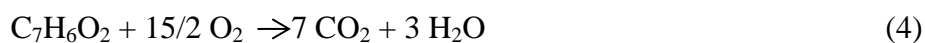
Prisutnost nekog od navedenih oblika kisika funkcija je tipa katalizatora i temperature oksidacije<sup>16</sup>.

Manganovi oksidi,  $MnO_x$  najviše su proučavani metalni oksidi, zbog njihove velike aktivnost, izdržljivost i male toksičnosti, kao i zbog dobrih redoks značajki. Mn atomi dolaze u različitim oksidacijskim stanjima (+II, + III, + IV), a mogu dovesti i do nastajanja strukturnih nedostataka, koji rezultiraju s velikim kapacitetom za pohranjivanje kisika i njegovom velikom mobilnošću. Katalitička oksidacija benzena i toluena proučavana je primjenom različitih manganovih oksida ( $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$  i  $MnO_2$ ) te je pritom uočen sljedeći slijed njihove aktivnost:  $Mn_3O_4 > Mn_2O_3 > MnO_2$ <sup>20,25</sup>.

Kombinacije oksida mogu rezultirati većom aktivnošću i toplinskom stabilnošću u odnosu na pojedinačne okside. Primjerice, ranije provedena istraživanja pokazala su da miješani oksidi 3d-prijelaznih metala, npr. Mn-Fe, Mn-Cu i Mn-Ni pokazuju veću aktivnost od pojedinačnih oksida. Velika pozornost istraživača posvećena je i različitim kombinacijama plemenitih i prijelaznih metalnih oksida te njihovom sinergističkom djelovanju<sup>28</sup>. Nađeno je da katalizatori koji sadrže mješavinu bakra i manganovog oksida pokazuju veću aktivnost pri oksidaciji hlapljivih organskih spojeva od samog manganovog oksida. Takva aktivnost zadržava se pri niskim temperaturama, no pri višim temperaturama (iznad 600°C – 700°C) dolazi do nepovratnog gubitka aktivnosti i stabilnosti<sup>29</sup>.

### 2.3.2. Katalitička oksidacija toluena

Oksidacija toluena odigrava se prema složenom mehanizmu koji može uključivati različite reakcijske stupnjeve koji mogu dovesti do nastajanja odgovarajućeg aldehida – benzaldehida kao intermedijera koji se naknadno oksidira u sljedećim reakcijskim stupnjevima do produkata potpune oksidacije, a isto tako moguća je potpuna oksidacija kojom nastaju CO i  $CO_2$ <sup>30</sup>. Moguća je i provedba tzv. selektivne katalitičke oksidacije, pri čemu je krajnji cilj takve reakcije dobivanje točno određenog sporednog produkta (npr. benzaldehida). Katalitička oksidacija toluena može biti djelomična, pri čemu kao produkti reakcije nastaju benzaldehid i benzojeva kiselina ili potpuna, pri čemu kao produkti nastaju  $CO_2$  i  $H_2O$ . Ukupni mehanizam oksidacije toluena može se opisati sljedećim izrazima:



Reakcije (2) i (3) su katalitičke reakcije parcijalne (djelomične) oksidacije, a reakcije (4) i (6) su primjer potpune katalitičke oksidacija. Reakcije (5) i (6) su reakcije slobodnih radikala uzrokovane razgradnjom i oksidacijom u plinskoj fazi, a brzina reakcije je povezana s koncentracijom kisika. U navedenim reakcijama osim strukturnog nukleofilnog kisika ( $\text{O}^{2-}$ ), sudjeluju i elektrofilni anionski kisikovi radikali ( $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ), koji su jako reaktivni.  $\text{O}^{2-}$  specije su uglavnom odgovorne za djelomičnu oksidaciju ugljikovodika, dok  $\text{O}^-$  i  $\text{O}_2^-$  sudjeluju u potpunoj oksidaciji i dovode do nastajanja  $\text{CO}_x$  kao produkta reakcije. Do nastajanja  $\text{O}^-$  i  $\text{O}_2^-$  na površini oksida dolazi tijekom reoksidacije površine katalizatora uslijed adsorpcije molekularnog kisika i prijenosa elektrona:



gdje je  $\text{O}^{2-}$  izravno vezan u kristalnoj rešetci oksida, a oznaka [ ] označava adsorpcijski centar<sup>31</sup>.

### ***Kinetika katalitičke oksidacije toluena***

Za opisivanje kinetike oksidacije toluena koriste se različiti kinetički modeli izvedeni na temelju pretpostavke odgovarajućeg mehanizma reakcije, kao što su: a) mehanistički Langmuir-Hinshelwoodov mehanizam i b) Eley-Ridealov mehanizam, a u literaturi se također navodi i c) Mars Van Krevelenov mehanizam<sup>32,33</sup>. Mehanistički Langmuir-Hinshelwoodovi (LH) i Eley-Ridealovi (ER) mehanistički kinetički modeli zasnivaju se na adsorpcijskoj

ravnoteži između koncentracije reaktanta u plinskoj fazi i na površini katalizatora, a Mars-Van Krevelenovi modeli (MVK,) koji se ponekad nazivaju i modeli izmjene kisika, zasnivaju se na pretpostavci da katalitička oksidacija aromatskih ugljikovodika obuhvaća dva nezavisna stupnja. U prvom stupnju ugljikovodik iz plinske faze reagira s oksidiranom površinom katalizatora, dajući pritom produkt oksidacije ili produkte i reduciranu površinu katalizatora, koja se u drugom stupnju reoksidira s kisikom iz plinske faze. Mars i van Krevelen nisu definirali vrstu aktivnog kisika koji sudjeluje u katalitičkoj reakciji. LH, ER i MVK modeli zasnivaju se na pretpostavci stacionarnog stanja na površini katalizatora koje zavisi o lokalnim uvjetima (temperatura, koncentracije u plinskoj fazi i sl.). Razlika u spomenutim modelima je u tome što je kod LH i ER modela stacionarno stanje rezultat adsorpcijsko – desorpcijske ravnoteže, dok je kod MVK modela stacionarno stanje rezultat dviju nezavisnih reakcija<sup>5</sup>.

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:

$$r_A = k\theta_A\theta_B \quad (10)$$

gdje  $\theta_A$  i  $\theta_B$  predstavljaju pokrivenost površine katalizatora reaktantima A i B. Kako je

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (11)$$

$$\theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (12)$$

izraz (10.) može se napisati u sljedećem obliku:

$$r_A = \frac{kK_A p_A K_B p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \quad (13)$$

Kod Eley-Ridealovog mehanizma reaktant A je adsorbiran na katalitički aktivnom centru površine i reagira s reaktantom B, koji dolazi iz plinske faze ili iz van der Waalsovog sloja

dajući pritom 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 da produkt C nije adsorbiran, brzinu reakcije možemo prikazati sljedećim kinetičkim izrazom:<sup>32</sup>

$$r_A = k\theta_A\theta_B \quad (14)$$

odnosno s izrazom (15):

$$r_A = \frac{kK_A p_A p_B}{1 + K_A p_A} \quad (15)$$

Kod Mars Van Krevelenovog mehanizma sama površina katalizatora je aktivni sudionik reakcije, jer jedan reaktant tvori kemijske veze s površinom katalizato, 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, pri čemu proizlazi sljedeći izraz za opis brzine reakcije:

$$r_A = k\theta_A p_B \quad (16)$$

Brzina reakcije prema tako pretpostavljenom mehanizmu ima isti matematički oblik kao i brzina reakcije prema Eley-Rideal. 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<sup>3</sup>.

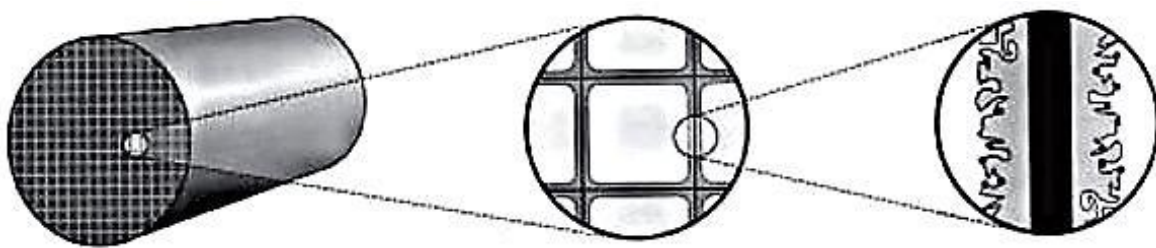
## 2.4. Monolitni reaktori / katalizatori

### 2.4.1. Definicije, podjela i osnovne značajke monolita

Riječ monolit potječe od grčkih riječi koje u prijevodu znače *mono* - jedan i *lithos* - kamen<sup>34</sup>. Monolitni katalizatori razvijeni su 1970-ih godina, od kada se i primjenjuju. U početku su razvijeni za potrebe automobilske industrije, a njihova namjena je bila omogućiti istovremenu redukciju NO<sub>x</sub> te oksidaciju CO i ugljikovodika nastalih tijekom sagorijavanja goriva u automobilima<sup>35</sup>. Općenito, u tehničkoj literaturi pojam monolit odnosi se na tvorevine pravilne i nepromjenjive geometrije, koje uglavnom služe kao nosači katalitički aktivne

komponente odnosno kao katalizatori<sup>34</sup>. Monolit je primjer strukturiranog katalizatora ili strukturiranog reaktora, a uobičajena razlika između katalizatora i reaktora nestaje u ovim sustavima za razliku od ostalih uobičajenih tradicionalnih izvedbi katalitičkih reaktorskih sustava<sup>36</sup>.

Monoliti se s obzirom na osnovni konstrukcijski materijal dijele na keramičke i metalne monolite. Prema tome, monoliti se izrađuju od keramičkih materijala, odnosno od nehrđajućeg čelika ili od odgovarajućih slitina metala (Fe, Cr, Al i dr.). Monolitni katalizator uglavnom se dobiva tako da se na (ili unutar) stijenke osnovne, najčešće inertne, monolitne strukture (keramičke ili metalne) nanese sloj katalitički aktivne komponente odnosno odgovarajući nosač (npr.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , C, zeoliti i dr.), koji sadrži jednu ili više katalitički aktivnih komponenti (Pt, Pd, Rh, zeoliti i sl.). Shematski prikaz keramičkog monolitnog katalizatora dan je na slici 7.



**Slika 7.** Shematski prikaz sačastog monolitnog katalizatora

U većini slučajeva nosač se sastoji od smjese  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  i  $\text{ZrO}_2$  kao glavnih komponenata te od neznatnih količina ostalih komponenata (CaO, MgO, oksidi rijetkih zemalja i dr.).

Keramički monoliti se s obzirom na poroznost stijenki dijele na porozne i neporozne, dok su metalni monoliti uglavnom neporozni. Postoji i treća skupina monolitnih katalizatora s obzirom na njihovu izvedbu. Primjerice, to se odnosi na monolitne katalizatore koji se u cijelosti sastoje od katalitički aktivne komponente odnosno od odgovarajućih smjesa katalitički aktivnih komponenata ( $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ , zeoliti, kombinacije kao što su  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  i  $\text{WO}_3$ ,  $\text{VO}_x/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  i dr.). Takve izvedbe monolitnih katalizatora često se primjenjuju za obradu ispušnih plinova iz velikih stacionarnih izvora<sup>34</sup>.

Nedostaci keramičkih monolitnih katalizatora mogu biti sljedeći:

- a) kod monolita s neporoznim stijenkama kanala nema mogućnosti radijalnog prijenosa tvari između susjednih kanala monolita, a radijalni prijenos topline moguće je provesti jedino vođenjem kroz stijenku i kanal,
- b) nema mogućnosti izmjene topline s okolinom zbog male toplinske vodljivosti keramike te su zbog toga reakcije koje se provode u keramičkim monolitima uglavnom adijabatske,
- c) postoji mogućnost pucanja keramičke monolitne strukture u uvjetima iznenadnih i velikih promjena temperature,
- d) osnovna izvedba monolitnih katalizatora u odnosu na uobičajene izvedbe katalizatora složenija je i skuplja, a taj se nedostatak odnosi i na metalne monolitne katalizatore.

Prednosti metalnih u odnosu na keramičke monolite su:

- a) postojanje vrlo tankih stijenki metalnih monolita (0,04 - 0,05 mm) što dovodi do znatno veće geometrijske površine,
- b) uz jednaku debljinu katalitičkog sloja (u odnosu na keramički monolit) dolazi do znatno manjeg pada tlaka, što je rezultat veće poroznosti zbog znatno tanje stijenke metalnog monolita,
- c) veća toplinska vodljivost metala omogućava brže postizanje potrebne radne temperature,
- d) bolje mehaničke značajke,
- e) malen ukupni obujam i masa.

Nedostatak metalnih monolita u odnosu na keramičke monolite je ograničena toplinska stabilnost pri temperaturama višim od 1573 K te mogućnosti taljenja, podložnost koroziji i sl.<sup>5</sup>.

U usporedbi s ostalim katalizatorima koji se primjenjuju na sustavima plin/krutina monolitni katalizatori rezultiraju neznatnim padom tlaka uz istovremeno očuvanje velike katalitički aktivne površine i samim time imaju veliku prednost u odnosu na ostale izvedbe katalizatora. Također su se pokazali kao jako aktivni i selektivni katalizatori<sup>35</sup>. Monolitni katalizatori, da bi bili učinkoviti, moraju ispunjavati čitav niz zahtjeva: moraju imati mali toplinski kapacitet, veliku toplinsku i mehaničku stabilnost te kemijsku inertnost, veliku otpornost na djelovanje 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<sup>34</sup>.

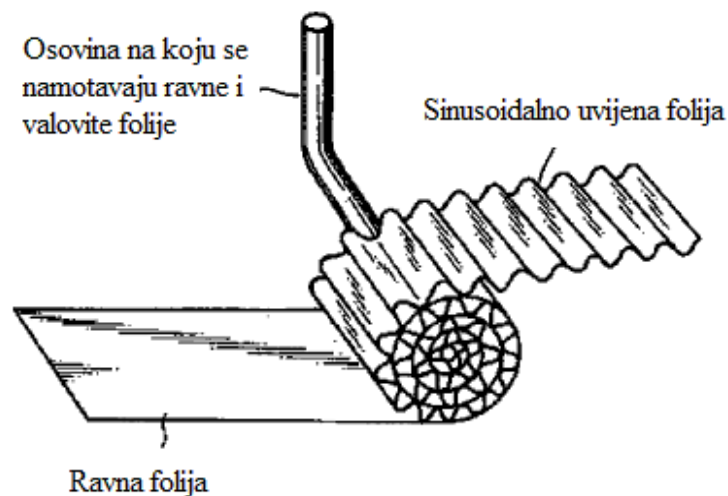
Osnovna monolitna struktura, ovisno o namjeni, može biti različitih dimenzija i oblika (najčešće ovalni i kvadratni oblik). Kanali monolita također mogu biti različitog oblika i promjera, a stijenke kanala različitih debljina. Značajke monolita, kao što su oblik i veličina kanala, debljina stijenki, poroznost stijenki kanala te debljina katalitičkog sloja ovise o specifičnim zahtjevima procesa u kojima se primjenjuju<sup>34</sup>.

Za ubrzan razvoj monolitnih katalizatora zaslužan je i brzi napredak računalne tehnologije i numeričkih programa kojima se jednostavnije mogu simulirati procesi koji se provode u takvim izvedbama reaktora. Na tome se zasniva i razvoj novih monolitnih struktura u cilju postizanja što boljih i ekonomičnijih katalitičkih sustava. U posljednja dva desetljeća početni uspjeh vezan uz obradu ispušnih plinova nastalih izgaranjem goriva znanstvenici nastoje proširiti te primijeniti na druge reakcijske sustave, kako u plinskoj, tako i u tekućoj fazi. Neke od takvih reakcija su: katalitička oksidacija, hidriranje i/ili dehidriranje aromatskih spojeva, generiranje vodika u gorivnim ćelijama, itd.<sup>35</sup>.

#### **2.4.2. Priprema monolitnih katalizatora**

Keramička monolitna struktura sastoji se od velikog broja ravnih i najčešće paralelnih kanala. Takve strukture uglavnom se dobivaju postupcima ekstruzije u posebno dizajniranim uređajima (ekstruderima), dok se znatno rjeđe dobivaju postupcima nabiranja. Za pripremu keramičkih monolita postupcima ekstruzije najčešće se primjenjuju različite smjese glina, prekursora polaznih komponenata, veziva i aditiva, što ovisi o vrsti keramike koja se želi pripremiti. 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 rastezanja. Osim vode, mogu poslužiti i druga otapala, kao što su ketoni, alkoholi i eteri. Keramički monoliti s poroznim stijenkama pripremaju se dodavanjem odgovarajućih polimera (kao što su poliuretani) u polaznu smjesu za pripremu keramike. U kasnijim fazama pripreme, tj. pri sušenju i oksidaciji na povišenim temperaturama dolazi do uklanjanja polimera, a kao rezultat nastaje odgovarajuća makroporozna struktura.

Metalni monoliti gotovo se isključivo dobivaju postupcima nabiranja (savijanja) ravnih i valovitih metalnih ploča i/ili traka<sup>34</sup> (slika 8.)<sup>37</sup>. Tanke metalne ploče ili trake koje se pritom upotrebljavaju u većini slučajeva se izrađuju od slitina željeza, koje obično sadrže male količine aluminija. Oksidacijom aluminija dolazi do nastajanja sloja aluminijevog oksida. Važnost nastajanja sloja aluminijevog oksida je u tome što omogućava dobru adheziju drugog sloja oksida koji se nanosi u kasnijim stupnjevima pripreme, a služi kao nosač katalitički aktivne komponente<sup>34</sup>.



**Slika 8.** Monolitna izvedba dobivena nabiranjem (savijanjem) naizmjeničnih ravnih i valovitih traka oko osovine valjka

#### 2.4.2.1. Nanošenje sekundarnog nosača na monolitnu strukturu

Specifična površina keramičkog kao i metalnog monolitnog nosača je vrlo mala. Zbog toga se na primarni nosač - monolit nanosi sekundarni nosač, najčešće sloj poroznog metalnog oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , smjese oksida i dr.). Pri nanošenju sekundarnog nosača katalitički aktivne komponente bitno je postići njegovo dobro prijanjanje za osnovnu inertnu monolitnu strukturu, što se postiže primjenom odgovarajućih aditiva, u slučaju keramičkih monolita, odnosno primjenom odgovarajućih postupaka obrade metalne površine<sup>34</sup>. Uobičajeni postupci uključuju nanošenje ili čistog sekundarnog nosača na stijenke monolita i nakon toga nanošenje aktivne komponente na sekundarni nosač ili prvo nanošenje aktivne komponente na sekundarni nosač, pa naknadno nanošenje sekundarnog nosača na stijenke monolita<sup>10</sup>.



Postoje različite metode nanošenja nosača na monolitnu strukturu:

- a) primjenom koloidne otopine odgovarajućeg nosača (nosač se nalazi u obliku suspendiranih čestica),
- b) primjenom sol-gel metode (nosač je u tekućoj fazi),
- c) primjenom odgovarajućih suspenzija i drugim postupcima<sup>34</sup>.

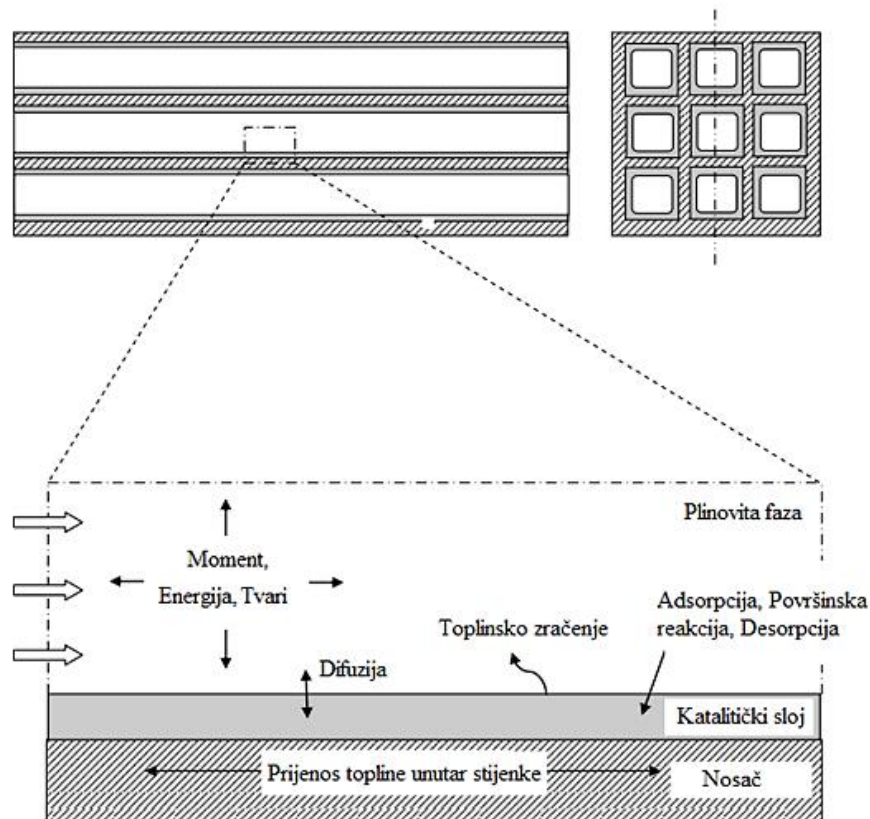
#### **2.4.2.2. Nanošenje katalitički aktivne komponente**

Jedna ili više katalitički aktivnih komponenata nanose se na sekundarni nosač primjenom metoda koje se ne razlikuju bitno od uobičajenih metoda za pripremu katalizatora, a to su: impregnacija, adsorpcija, ionska izmjena, (ko)precipitacija, depozicija-precipitacija, sol-gel metoda, metoda uranjanja u odgovarajuću suspenziju (eng. *slurry dipcoating*) te *in situ* kristalizacija (ako se želi pripremiti monolit koji sadrži odgovarajući zeolit kao katalitički aktivnu komponentu). 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. Nadalje, nanošenje se može provoditi primjenom konvekcijskog 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<sup>34</sup>.

#### **2.4.3. Rad katalitičkih monolitnih reaktora**

Plinoviti spojevi protječu kroz kanale monolitnog reaktora, a zatim difundiraju u katalitički sloj, adsorbiraju se na slobodna katalitička mjesta, pri čemu nastaju adsorbirani spojevi koji kasnije sudjeluju u kemijskim reakcijama. Na kraju se produkti desorbiraju sa katalitičkih mjesta i difundiraju u masu fluida. Konvektivni prijenos mase i komponenata koje difundiraju odigrava se u fluidnoj fazi u kombinaciji sa komponentama koje difundiraju do aktivnih katalitičkih centara tijekom kemijske reakcije na površini katalizatora. Raspodjela temperatura 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. Prema tome, u katalitičkom monolitnom reaktoru odigravaju se

složeni fizički i kemijski procesi, kao što su aksijalni i radialni prijenos tvari, energije i količine gibanja u kanalima monolita te kemijska reakcija. Slika 9. prikazuje fizičke i kemijske procese koji se istovremeno ili slijedno odigravaju u kanalu katalitičkog monolitnog reaktora<sup>38</sup>.



**Slika 9.** Shema monolitnog kanala koji uključuje relevantne fizičke i kemijske pojave u plinskoj fazi, katalitičkom sloju i nosaču.

### 3.4.4. Primjena monolitnih reaktora/katalizatora

Monolitni reaktori najčešće se primjenjuju za smanjenje emisija onečišćenja iz pokretnih izvora (obrada ispušnih plinova iz automobila i drugih motornih vozila u tzv. katalitičkim pretvornicima, razgradnja ozona u zrakoplovima i dr.) te za smanjenje emisija onečišćenja iz nepokretnih izvora emisija (pri spaljivanju otpada, pri izgaranju ugljena u vrtložnom sloju i sl.)<sup>34</sup>.

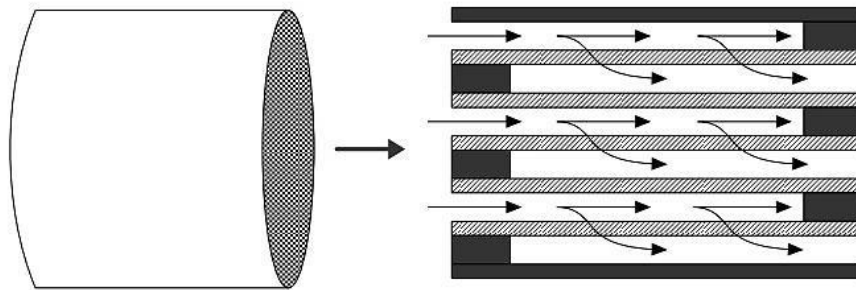
Prvi monolitni katalizatori koji su se počeli primjenjivati za obradu ispušnih plinova iz automobila sastojali su se od keramičke monolitne strukture, sloja  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kao nosača katalitički aktivne komponente te od smjese plemenitih metala (Pt-Pd-Rh). Međutim, utvrđeno je da učinkovitost katalizatora ovisi o načinu rada motora, odnosno vrlo je mala pri hladnom startu motora, kada ujedno nastaje više od 80 % ukupnih emisija iz automobila. To je posljedica male toplinske vodljivosti keramike. Stoga keramički monolitni katalizator tek nakon određenog vremena rada motora postiže radnu temperaturu od cca. 523 - 623 K pri kojoj pokazuje zadovoljavajuću aktivnost. Da bi riješio taj problem, jedan od najvećih svjetskih proizvođača metalnih monolita - Emitec razvio je sustav za obradu ispušnih plinova nastalih izgaranjem bezolovnog benzina, koji se sastoji iz dva dijela: a) od metalnog monolitnog predgrijača i od osnovnog keramičkog monolitnog katalizatora. Električki grijani predgrijač (slika 10.) ugrađuje se neposredno prije ulaza u osnovni keramički katalitički pretvornik. Takva izvedba omogućava smanjenje emisija pri hladnom startu, a samim time pridonosi povećanju ukupne djelotvornosti katalizatora<sup>34</sup>.



**Slika 10.** Metalni monolitni predgrijač

Keramički filtri omogućavaju uklanjanje čvrstih čestica (lebdjeće čestice, čađa i sl.) fizičkim procesima separacije iz otpadnih plinova, a uglavnom se upotrebljavaju za pročišćavanje dimnih plinova iz nepokretnih izvora emisija. U nekim slučajevima, u stijenkama kanala keramičkog monolita može biti i katalitički aktivna komponenta (npr.  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5\text{—TiO}_2$  i sl.), koja omogućava istodobnu oksidaciju odnosno redukciju ostalih onečišćujućih sastojaka u ispušnom plinu (VOC,  $\text{NO}_x$  i dr). Keramički filtri rabe se i za pročišćavanje ispušnih plinova nastalih izgaranjem dizelskog goriva u motornim vozilima. U tom slučaju, obično je polovica

od ukupnog broja kanala monolita zatvorena s jedne strane, dok je druga polovica kanala zatvorena s druge strane monolitne strukture (slika 11.). Takva konfiguracija dovodi do nakupljanja čvrstih čestica unutar kanala, dok se preostali plinovi, iz kojih su uklonjene čvrste čestice, prenose difuzijom kroz stijenku u susjedne kanale. Nakon postizanja određenog stupnja zasićenja keramičkog filtra s čvrstim česticama potrebno je provesti postupak regeneracije. Regeneracija se može postići oksidacijom nastale čađe pri povišenim temperaturama (cca. 720 K), što se ponekad provodi uz dodatak homogenog katalizatora (npr. organometalnih spojeva Cu, Ni, Ce, Mo, Fe i dr.) u dizelsko gorivo da bi se spriječilo prekomjerno oslobađanje topline pri procesu regeneracije<sup>34</sup>.



**Slika 11.** Keramički filtri za pročišćavanje dimnih plinova

Monolitne strukture važne su i pri preventivnom rješavanju problema u zaštiti zraka. To se odnosi na plinske turbine sa sustavom katalitičkog izgaranja goriva. Prednosti katalitičkih sustava sagorijevanja su sljedeće: spriječava se nastajanje tzv. “termičkih”  $\text{NO}_x$  (koji uglavnom nastaju pri  $T > 1673 \text{ K}$ ), izbjegava se potreba za snižavanjem temperature plinske smjese na izlazu iz komore izgaranja, smanjuju se ograničenja vezana za toplinsku stabilnost konstrukcijskih materijala i dr.

U zadnjih 15 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 (npr. otpadnim vodama) te u biokemijskim procesima. Pritom je katalizator najčešće čvrsta faza (ili živi organizam koji je imobiliziran na kruti monolitni nosač), dok ostale reakcijske komponente mogu biti u plinovitom i/ili kapljevitom agregatnom stanju. Bitne značajke su: učinkovito dovođenje reaktanata u kontakt s katalizatorom i izbjegavanje problema vezanih uz nepotpuno

močenje katalizatora kapljevnom, mogućnost kontroliranog dovođenja reaktanata i uklanjanja produkata i dr. Međutim, jedan od nedostataka monolitnih reaktora koji otežava njihovu primjenu, posebice u uvjetima većih brzina strujanja, loša je raspodjela kapljevine i/ili plina po poprečnom presjeku reaktora. U svijetu trenutno postoji samo jedan primjer komercijalne primjene monolitnih katalizatora u višefaznim procesima — hidriranje alkilantakinona pri proizvodnji vodikovog peroksida<sup>34</sup>.

## 2.5. Modeliranje 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. Ovisno o zahtjevima i ciljevima modeliranja i simuliranja moguće je primjeniti 1-D (jednodimenzijski), 2-D (dvodimenzijski) ili 3-D (trodimenzijski) model. Matematički model može se izvesti bilo za jedan kanal monolita, pri čemu se pretpostavljaju isti uvjeti rada u svakom kanalu monolitnog reaktora ili se model izvodi za cijeli monolitni reaktor (uključujući sve kanale), pri čemu se uzima u obzir prijenos topline između susjednih kanala.

1-D i 2-D modeli su pojednostavljeni oblici 3-D modela, a mogu se zasnivati na različitim pretpostavkama. 1-D heterogeni modeli pojednostavljaju složenost radijalnog unutarfaznog prijenosa tvari te uključuju odgovarajuće koeficijente prijenosa tvari i topline. Korelacije koje se primjenjuju za izračunavanje odgovarajućih koeficijenata prijenosa tvari i topline sadržanih u 1-D modelima odražavaju uvjete strujanja u kanalima. Koeficijenti prijenosa tvari i topline obično se izračunavaju na temelju Sherwoodove i Nusseltove značajke. U literaturi se mogu naći brojne korelacije koje omogućavaju izračunavanja spomenutih značajki s obzirom na područje radnih uvjeta<sup>39</sup>.

1-D model monolitnog reaktora obično podrazumijeva promjenu koncentracije i temperature u aksijalnom smjeru strujanja. 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. 2-D model može predvidjeti neobično ponašanje Nusseltove značajke u uvjetima brze reakcije, dok je jednostavniji 1-D model primjereniji za

predviđanje rada monolita. Međutim, većina istraživanja pokazuje da su 1-D modeli, u usporedbi s 2-D i 3-D modelima, manje pouzdani prilikom opisivanja realnih procesa.

Postoje mnogi čimbenici koje treba uzeti u obzir pri izboru odgovarajućeg modela monolitnog reaktora, poput kinetike reakcije, načina rada monolitnog reaktora (izotermni, adijabatski, itd.), numeričkih metoda za rješavanje jednadžbi modela i što je najvažnije, s obzirom na cilj simulacije. Za komercijalni rad i u svrhu vođenja procesa, bitno je brzo rješavanje modela, pa u tom slučaju 1-D model može biti dobar izbor. Međutim, za uspješno dimenzioniranje monolitnog reaktora najvažnije je u potpunosti razumjeti teorijske osnove i razne utjecaje, kao što su utjecaj unutarfaznog i međufaznog prijenosa tvari, kinetike reakcije te utjecaj geometrije monolita. Dakle, 2-D i 3-D modeli poželjniji su za dobivanje uvida u učinkovitost procesa.

U tablici 3. dani su kriteriji za odabir odgovarajućeg modela. Zahvaljujući brzom razvoju računalne tehnologije i računalne tehnike, primjena 3-D 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*, čine složenu simulaciju mogućom. To ne isključuje 1-D ili 2-D modele. Oni će i dalje imati važnu ulogu u praksi, ukoliko se zasnivaju na pouzdanim eksperimentalnim rezultatima<sup>39</sup>.

**Tablica 3.** Usporedba i ključne značajke višedimenzijских modela monolita<sup>39</sup>

<b>Dimenzija</b>	<b>Značajke</b>	<b>Svrha primjene</b>
<b>3D</b>	Osigurava veliku točnost s manje pretpostavki, ukoliko se zasniva na detaljnom razumijevanju fizičkih i kemijskih procesa. Podrazumijevaju detaljne proračune	Dimenzioniranje i optimiranje reaktora, prostorni profili varijabli
<b>2D</b>	Zasniva se na aproksimacijama s obzirom na x-os te na pretpostavkama	Dimenzioniranje i optimiranje reaktora, prostorni profili varijabli
<b>1D</b>	Najjednostavniji oblik modela. Zanemaruje neujednačenost poprečnog presjeka kanala. Rezultati su često specifični za sustav. Brzi proračun i prihvatljiva točnost.	Vođenje procesa, preliminarni proračun, kinetička ispitivanja, kvalitativna parametarska ispitivanja

Točnost modeliranja i simulacije ovisi o mnogim čimbenicima, kao što su pretpostavke korištene prilikom razvoja modela, broj prostornih dimenzija, detalji vezani uz procese prijenosa, kemijska kinetika, itd. Obično se koriste pojednostavljenja kao što su: stacionarno stanje, izotermni uvjeti, idealno strujanje i identična svojstva u svim kanalima monolita<sup>39</sup>.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada naveden je popis kemikalija i ostalih materijala korištenih u ovom radu te je dan opis pripreme katalizatora, opis aparature u kojoj su provedena esperimentalna istraživanja i opis analize produkta reakcije.

#### 3.1. Značajke kemikalija

Popis kemikalija i materijala korištenih u radu nalazi se u tablici 4.

**Tablica 4.** Kemikalije i materijali korišteni tijekom rada

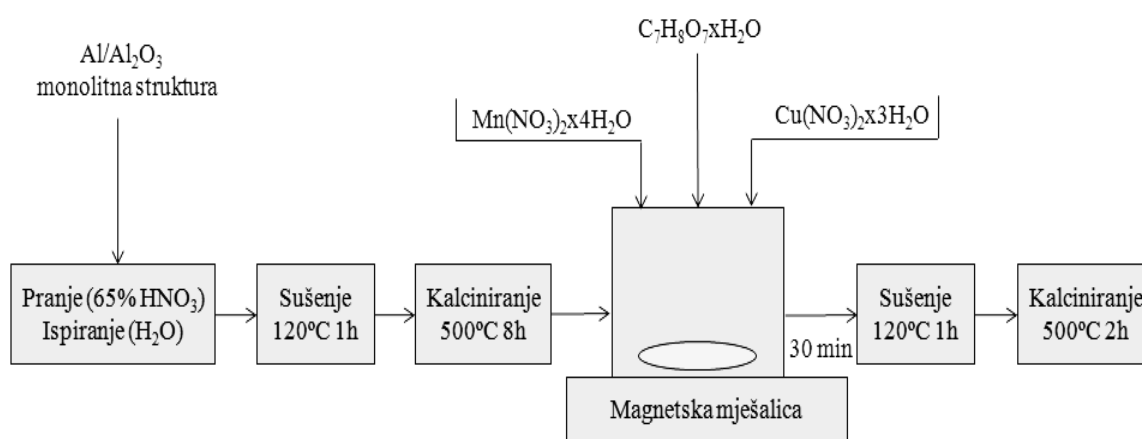
<b>Kemikalije / materijali</b>
Mangan(II)-nitrat-tetrahidrat, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Acros Organics
Bakar(II)-nitrat-trihidrat, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Acros Organics
$\text{HNO}_3$ (w=65%), Lach-Ner
Destilirana voda
Limunska kiselina, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Gram-Mol
Mješavina toluen/dušik, (978 ppm) Linde Group
Sintetski zrak (20,5 vol.% $\text{O}_2$ u $\text{N}_2$ ) SOL Group
Dušik ( $\text{N}_2$ ), čistoće 5.0, SOL Group
Vodik ( $\text{H}_2$ ), čistoće 5.0, SOL Group
Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ metalne pločice, obostrano anodizirane u oksalnoj kiselini pri 40°C, CINKARNA Celje

#### 3.2. Priprema i karakterizacija katalizatora

Proces pripreme metalnog monolitnog Mn-Cu katalizatora sastojao se od nekoliko koraka. Prvi korak uključivao je izrezivanje anodiziranih metalnih pločica Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (dužina 40 mm, širina 25 mm) i njihovo prevođenje u monolitnu strukturu određenih dimenzija. U slijedećem

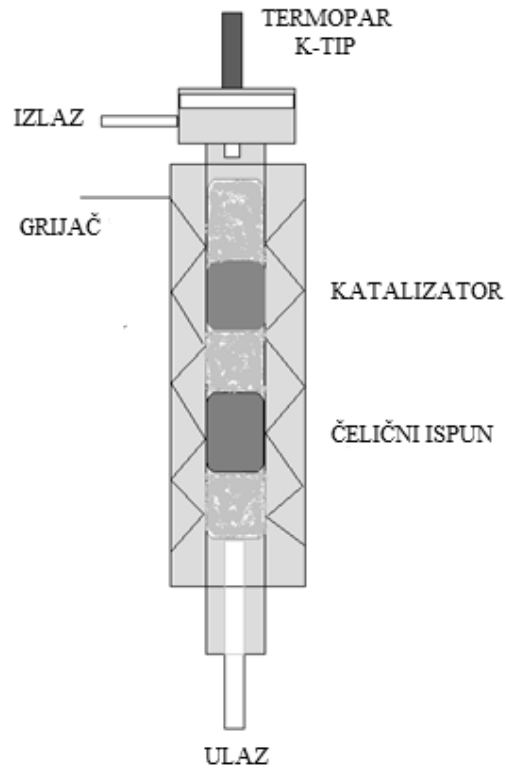


koraku tako dobivene metalne pločice uronjene su u 65%  $\text{HNO}_3$  te nakon toga isprane destiliranom vodom. Idući korak uključivao je sušenje 1 sat na  $120^\circ\text{C}$  i kalciniranje 2 sata na  $500^\circ\text{C}$ . Nakon toga su pripravljene 1 M vodene otopine  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  te je pomiješan isti volumen ovih otopina (15 ml) s 20 ml 0,5 M  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i izmjeren pH ovako dobivene otopine. U sljedećem koraku osušene i kalcinirane metalne monolitne pločice potopljene su u dobivenu otopinu u vremenu od 30 minuta. U zadnjim pločice su sušene 1 sat na  $120^\circ\text{C}$  i kalcinirane 2 sata na  $500^\circ\text{C}$ . Shematski prikaz pripreme metalnog Mn-Cu monolitnog katalizatora prikazan je na slici 12.



**Slika 12.** Shematski prikaz pripreme metalnog monolitnog katalizatora

Tako pripremljen metalni Mn-Cu monolitni katalizator smješten je u reaktor između dva sloja kvarcne vune. Donji sloj imao je ulogu nosača katalizatora, a gornji sloj je sprječavao eventualno moguće odnošenje čestica katalizatora sa smjesom reaktanata. Na slici 13. prikazan je shematski prikaz katalitičkog reaktora, a na slici 14. prikazana je fotografija katalitičkog reaktora korištenog u ovom radu.



**Slika 13.** Shematski prikaz izvedbe laboratorijskog katalitičkog reaktora



**Slika 14.** Laboratorijski katalitički reaktor

Detaljna karakterizacija Mn-Cu katalizatora provedena je u literaturi i je obuhvaćala primjenu pretražne elektronske mikroskopije (SEM) kojom su određivane morfologije katalizatora,

spektroskopske metode energetske disperzije rentgenskih zraka (EDX) za određivanje kemijskog sastava Mn-Cu miješanog oksidnog katalizatora i infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) za analizu katalizatora Mn-Cu prije i nakon provedenih eksperimenata. U literaturi je provedena i temperaturno programirana desorpcija CO<sub>2</sub> (TPD CO<sub>2</sub>) u cilju dobivanja dodatnog uvida u značajke aktivnih centara na površini katalizatora. 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). Nađeno je da u Mn-Cu katalizatoru dominiraju jako bazični centri.

### **3.3. Provedba mjerenja i opis aparature**

Eksperimentalna mjerenja izvedena su u laboratorijskoj izvedbi metalnog monolitnog reaktora sa konstantnom masom (0,0024 g) katalizatora (miješani Mn-Cu oksid) pri atmosferskom tlaku u izotermnim uvjetima. Ispitana je katalitička oksidacija toluena. Kao oksidans korišten je sintetski zrak. Reakcije katalitičke oksidacije toluena provedene su pri konstantnom protoku toluena (50,00 ml/min) uz promjenu koncentracija toluena što je postignuto promjenama ukupnog protoka reakcijske smjese. Promjenom ukupnog protoka reakcijske smjese u reaktoru osigurani su uvjeti za provedbu kinetičkih mjerenja pri različitim prostornim vremenima reakcijske smjese u reaktoru. Sljedeća serija reakcija provedena je pri konstantnom ukupnom protoku reakcijske smjese (150,00 ml/min) uz promjenu koncentracija toluena što je postignuto promjenama protoka toluena. Provedena je i serija reakcija pri konstantnoj koncentraciji toluena (869,57 ppm) uz promjene protoka toluena odnosno promjene ukupnog protoka reakcijske smjese. Sve reakcije katalitičke oksidacije toluena provedene su pri različitim temperaturama (100°C – 250°C) u stacionarnim uvjetima rada.

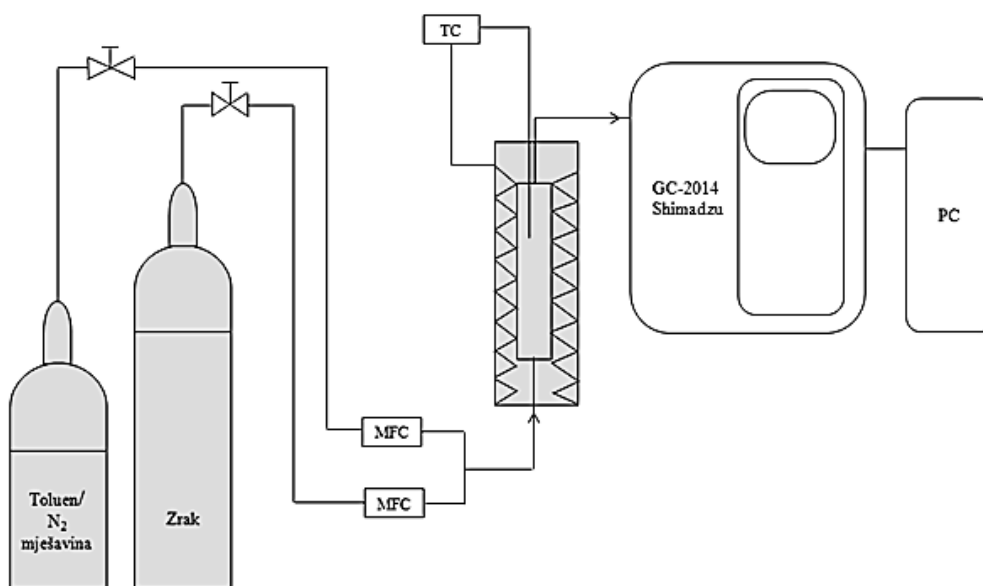
Aparatura u kojoj su se provodila eksperimentalna mjerenja sastojala se od:

- laboratorijskog katalitičkog reaktora za provođenje reakcija,
- dva masena mjerila protoka (MFC) za mješavinu toluena i dušika te za sintetski zrak (2x4800 Series i 1xSLA 5850),
- sustava za mjerenje i vođenje temperature (TC208 Series),

- plinskog kromatografa za analizu produkta reakcije (GC – 2014, Shimadzu),
- programske podrške „Shimadzu GCsolution“ za obradu podataka.

Reakcijska smjesa prolazila je od dna prema vrhu katalitičkog reaktora. Temperatura u reaktoru mjerena je pomoću termopara smještenog u centralnom dijelu reaktora neposredno iznad katalitičkog sloja. Termopar je bio povezan sa sustavom za mjerenje i regulaciju temperature.

Na slici 15. prikazan je shematski prikaz eksperimentalne aparature, a na slici 16. prikazana je fotografija ukupnog eksperimentalnog sustava.



**Slika 15.** Shematski prikaz eksperimentalne aparature



**Slika 16.** Eksperimentalni reakcijski sustav

U tablici 5. dani su radni uvjeti pri kojima su provedene reakcije katalitičke oksidacije toluena u metalnom (Mn-Cu) monolitnom reaktoru

**Tablica 5.** Pregled radnih uvjeta pri kojima su provedene reakcije katalitičke oksidacije toluena

Temperatura, $T/^{\circ}\text{C}$	100 - 250
Tlak, $p/\text{Pa}$	101325
Koncentracija toluena, $\varphi/\text{ppm}$	97,80 – 880,20
Protok toluena, $v_t/\text{ml min}^{-1}$	20 - 135
Protok sintetskog zraka, $v_z/\text{ml min}^{-1}$	3 - 200
Ukupni protok reakcijske smjese, $v_{uk}/\text{ml min}^{-1}$	23 - 250
Masa katalizatora (Mn-Cu), $m/\text{g}$	0,0024

### 3.4. Analiza produkata reakcije

Sastav plinske smjese na izlazu iz reaktora analiziran je tijekom 3 min primjenom plinske kromatografije. Korišten je plinski kromatograf s plameno ionizacijskim detektorom (*Shimadzu model GC-2014*). Analiza reakcijske smjese provedena je pomoću programske podrške *Shimadzu GCSolution* u okviru koje se nalazi program za mjerenje i obradu podataka. Uvjeti kromatografske analize navedeni su u tablici 6.

**Tablica 6.** Uvjeti kromatografske analize

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

#### 4. REZULTATI

U ovom dijelu rada tablično su prikazani rezultati analize sastava plinske smjese nakon provedenih reakcija katalitičke oksidacije toluena u metalnom monolitnom reaktoru.

**Tablica 7.** Utjecaj temperature, početne koncentracije toluena i vremena zadržavanja reakcijske smjese u metalnom (Mn-Cu) monolitnom reaktoru na konverziju toluena uz konstantan protok toluena (50,00 ml/min)

$v_t$ (toluen/N <sub>2</sub> ) ml/min	$v_z$ (zrak) ml/min	$v_{uk}$ ml/min	$\varphi$ (toluen) ppm	$T / ^\circ\text{C}$	$X_A / \%$
50	200	250	195,60	100	0,00
				175	18,92
				185	20,00
				200	39,51
				215	68,87
				230	86,01
				250	95,69
50	116	166	294,58	100	0,00
				160	7,36
				175	28,40
				185	35,4
				200	62,0
				215	83,1
				230	95,4
50	75	125	391,20	100	0
				160	8,5
				175	31,7
				185	41,2
				200	69,6
				215	90,0
				230	97,7

<b>50</b>	50	100	489	100	0
				160	10,1
				175	33,9
				185	46,4
				200	73,8
				215	94,2
				230	98,9
<b>50</b>	33,3	83,3	587,03	100	0
				160	12,0
				175	32,3
				185	48,4
				200	77,3
				215	95,0
				230	99,4
<b>50</b>	21,4	71,4	684,87	100	0
				160	10,0
				175	32,6
				185	45,0
				200	79,3
				215	97,2
				230	99,6
<b>50</b>	12,5	62,5	782,40	100	0
				160	10,2
				175	33,7
				185	48,3
				200	79,9
				215	97,5
				230	99,8



<b>50</b>	5,6	55,6	879,49	100	0
				160	10,0
				175	30,1
				185	41,2
				200	77,0
				215	97,6
				230	99,8

**Tablica 8.** Utjecaj temperature, početne koncentracije toluena i protoka toluena u metalnom (Mn-Cu) monolitnom reaktoru na konverziju toluena uz konstantan ukupni protok reakcijske smjese (150,00 ml/min)

$v_t$ (toluen/N <sub>2</sub> ) ml/min	$v_z$ (zrak) ml/min	$v_{uk}$ ml/min	$\phi$ (toluen) ppm	$T / ^\circ\text{C}$	$X_A / \%$
7,5	142,5	<b>150</b>	48,90	100	0,00
				160	4,87
				175	49,48
				185	67,87
				200	97,54
				250	98,49
15	135	<b>150</b>	97,80	100	0,00
				175	36,63
				185	56,9
				200	94,2
				250	99,7
30	120	<b>150</b>	195,60	100	0
				175	18,8
				185	39,3
				200	82,2
				250	99,7

45	105	<b>150</b>	293,40	100	0
				175	16,6
				185	32,5
				200	72,2
				215	89,2
				250	99,7
75	75	<b>150</b>	489,00	100	0
				175	11,4
				185	24,4
				200	57,9
				215	81,3
				250	99,5
90	60	<b>150</b>	586,80	100	0
				175	9,9
				185	20,2
				200	47,8
				215	76,9
				250	99,1
120	30	<b>150</b>	782,40	100	0
				175	7,8
				185	15,5
				200	40,3
				215	65,9
				250	98,3
135	15	<b>150</b>	880,20	100	0
				175	5,7
				185	13,4
				200	34,8
				215	53,4
				250	96,9

**Tablica 9.** Utjecaj temperature, protoka toluena i vremena zadržavanja reakcijske smjese u metalnom (Mn-Cu) monolitnom reaktoru na konverziju toluena uz konstantni omjer volumnih protoka reaktanta i oksidansa (20:3) odnosno uz konstantnu koncentraciju toluena (869,57 ppm)

$v_t$ (toluen/N <sub>2</sub> ) ml/min	$v_z$ (zrak) ml/min	$v_{uk}$ ml/min	$\varphi$ (toluen) ppm	$T / ^\circ\text{C}$	$X_A / \%$
120	18	138	<b>869,57</b>	100	0,00
				175	9,43
				185	12,61
				200	42,86
				215	64,47
				250	96,23
100	15	115	<b>869,57</b>	100	0
				160	1,5
				175	8,4
80	12	92	<b>869,57</b>	100	0,00
				160	2,49
				175	18,31
				185	22,0
				200	57,9
				215	83,5
60	9	69	<b>869,57</b>	100	0
				160	5,3
				175	16,3
40	6	46	<b>869,57</b>	100	0
				160	5,2
				175	37,1
				185	44,9
				200	85,1
30	4,5	34,5	<b>869,57</b>	100	0
				250	99,8

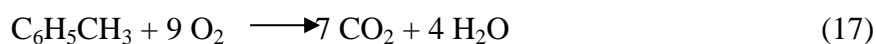
				160	8,2
				175	26,1
20	3	23	<b>869,57</b>	100	0
				160	11,2
				175	58,9
				185	71,5
				200	98,4
				250	99,7

## 5. RASPRAVA

Prema podacima svjetske zdravstvene organizacije (WHO) procjenjuje se da se oko 2,7 milijuna smrtnih slučajeva godišnje može pripisati onečišćenju zraka. Jedan od najvećih problema u zaštiti zraka odnosi se na emisiju hlapljivih organskih spojeva (VOC). Kao što je ranije spomenuto, VOC su organski spojevi koji imaju nisku temperaturu vrelišta te isparavaju već pri sobnoj temperaturi, a glavni izvori njihovih emisija u okoliš su rafinerije nafte, različiti segmenti kemijske i petrokemijske industrije, promet, različite aktivnosti vezane uz primjenu otapala, boja, lakova i sl. Hlapljivih organski spojevi pridonose nastajanju štetnog fotokemijskog smoga te mogu uzrokovati razne akutne i kronične zdravstvene probleme, a posebno treba istaknuti činjenicu da su neki VOC-i kancerogeni. Zbog toga brojni znanstvenici i stručnjaci poduzimaju kontinuirane napore usmjerene na razvoj naprednih metoda i tehnologija kojima će se emisija ovih spojeva u okoliš smanjiti na najmanju moguću mjeru. Smanjenje emisija VOC-a u okoliš moguće je postići primijenom različitih fizičkih, kemijskih, bioloških te ostalih poznatih metoda. Međutim, zbog sve strožijih kriterija o dozvoljenim koncentracijama štetnih tvari u okolišu, postoji potreba za stalnim poboljšanjem postojećih i razvojem novih tehnologija.

Kao najučinkovitija metoda za uklanjanje VOC-a iz zraka u literaturi se pokazala katalitička oksidacija. Ona omogućava razgradnju hlapljivih organskih spojeva pri znatno nižim radnim temperaturama i uz manja ulaganja u odnosu na ostale metode, a pritom je mogućnost nastajanja neželjenih tzv. termičkih dušikovih oksida, kao popratnih pojava procesa izgaranja, svedena na minimum. Nedostatci katalitičke oksidacije uglavnom su vezani uz visoku cijenu koštanja postojećih katalizatora i mogućnost njihove deaktivacije tijekom duže uporabe u realnim uvjetima rada. Najnovija istraživanja u ovom području usmjerena su na pronalaženje alternativnih katalizatora, koji bi mogli poslužiti kao zamjena za postojeće skupe katalizatore na bazi plemenitih metala, uz zadržavanje specifičnih značajki ispunjenje ostalih zahtjeva koji se postavljaju pred takve katalizatore.

Svrha ovog rada bio je razvoj metalnog monolitnog katalizatora i testiranje njegovih katalitičkih značajki pri različitim uvjetima rada. Kao modelna komponenta izabran je toluen, kao uobičajeni predstavnik aromatskih organskih spojeva koji su zbog svoje specifične strukture relativno otporni na razgradnju. Katalitička oksidacija toluena (jednadžba 17)



provedena je primjenom sintetskog zraka kao oksidansa pri različitim uvjetima provedbe procesa. Eksperimentalna mjerenja provedena su u izotermnim uvjetima u metalnom Mn-Cu (molarni omjer 1:1) monolitnim reaktoru. Provedene su tri serije eksperimentalnih mjerenja u kojima je masa katalizatora bila konstantna (0,0024 g). Cilj ovih mjerenja bio je pronaći najpovoljnije radne uvjete pri kojima se postiže maksimalna konverzija toluena. Reakcija katalitičke oksidacije toluena praćena je promjenom koncentracije toluena na ulazu odnosno izlazu iz reaktora primjenom plinskog kromatografa s plameno ionizacijskim detektorom.

Prva serija eksperimentalnih mjerenja provedena je uz konstantan protok toluena od 50 ml/min te uz različite početne koncentracije toluena, što je postignuto promjenom ukupnog protoka reakcijske smjese odnosno promjenom protoka sintetskog zraka u reaktor. Svaka promjena početne koncentracije toluena, odnosno promjena ukupnog protoka reakcijske smjese, mjerena je pri različitim temperaturama u rasponu od 100°C – 250°C.

Druga serija eksperimentalnih mjerenja provedena je uz konstantno vrijeme zadržavanja, odnosno konstantan ukupni protok reakcijske smjese od 150,00 ml/min uz različite početne koncentracije toluena, što je postignuto promjenom protoka toluena odnosno promjenom protoka sintetskog zraka na ulazu u reaktor. Promjena početne koncentracije toluena pri konstantnom vremenu zadržavanja u reaktoru (ili prostornom vremenu) mjerena je pri različitim temperaturama (100°C – 250°C).

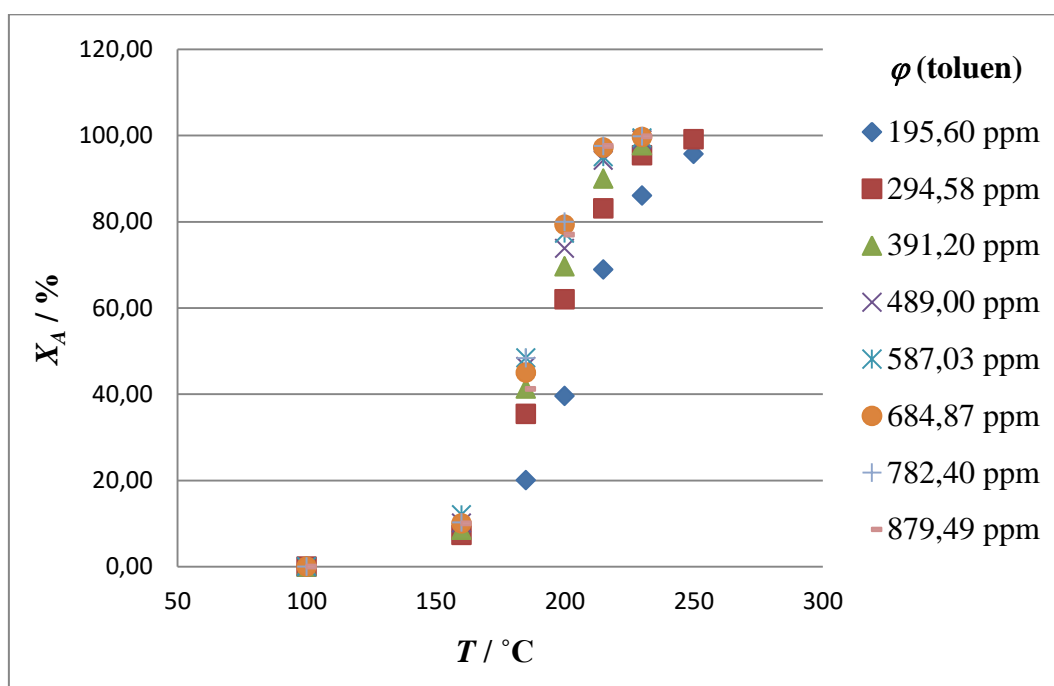
Treća serija eksperimentalnih mjerenja provedena je uz konstantan omjer volumnih protoka reaktanta i oksidansa (20:3), odnosno uz konstantnu početnu koncentraciju toluena na ulazu u reaktor od 869,57 ppm uz različita vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru, što je postignuto promjenom protoka toluena odnosno promjenom ukupnog protoka reakcijske smjese. Ova serija mjerenja također je provedena pri različitim temperaturama (100°C – 250°C).

Metalni monolitni MnO<sub>x</sub> katalizatori opisani u literaturi<sup>10,16</sup> pokazuju visoku aktivnost i stabilnost te nisku toksičnost. Mn atomi dolaze u različitim oksidacijskim stanjima, a ponekad zavisno o metodi pripreme katalizatora može doći i do nastajanja strukturnih defekata na katalizatoru, što rezultira velikim kapacitetom za pohranjivanje kisika. Prema literaturi<sup>3</sup> kombinacije metalnih oksida pokazuju veću aktivnost od pojedinačnih MnO<sub>x</sub> oksida. U dosadašnjim mjerenjima kao najbolji katalizator za katalitičku oksidaciju VOC-a pokazao se mješoviti Mn-Cu oksid i zbog toga je on odabran kao katalizator u ovom radu. Kao nosač katalitički aktivne komponente Mn-Cu (1:1) korištena je obostrano anodizirana aluminijska

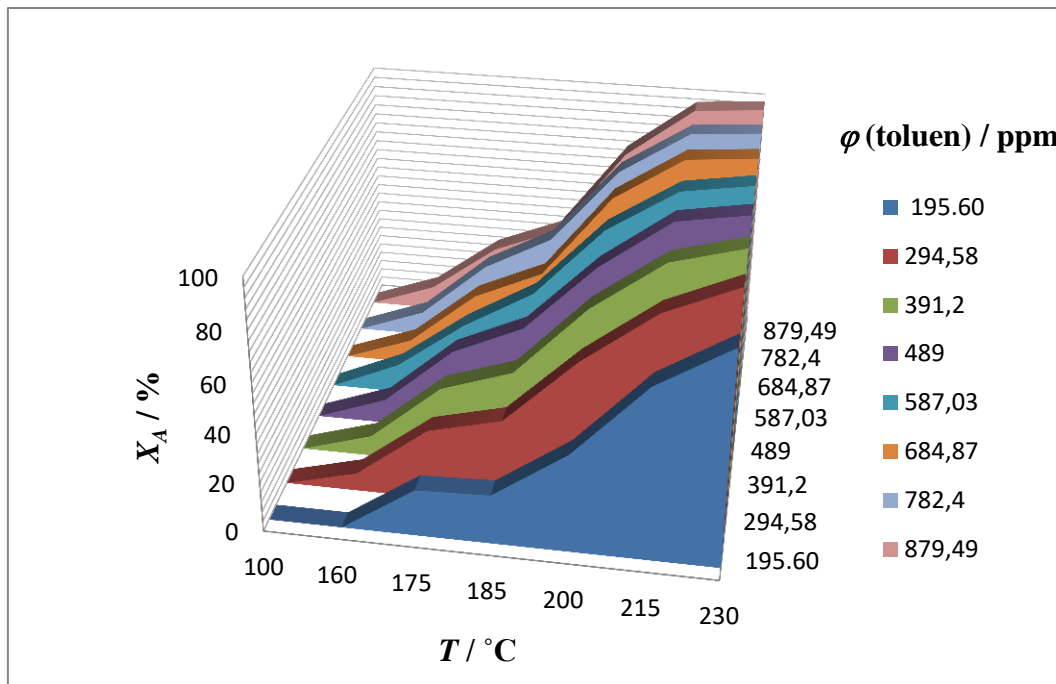
pločica, na čijoj površni je nastao sloj  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kao rezultat anodizacije, koja je prevedena u monolitnu strukturu određenih dimenzija, na koju je ranije opisanim postupkom pripreme metalnog monolitnog katalizatora nanosena aktivna komponenta.

***Utjecaj temperature, početne koncentracije toluena i ukupnog protoka reakcijske smjese u metalnom (Mn-Cu) monolitnom reaktoru na konverziju toluena uz konstantan protok toluena (50,00 ml/min)***

Utjecaj temperature ( $100^\circ\text{C}$  –  $250^\circ\text{C}$ ) i početne koncentracije toluena (196,00 ppm – 879,00 ppm) u širokom rasponu ukupnih protoka reakcijske smjese (55,60 ml/min – 250,00 ml/min) na konverziju toluena prikazan je na slici 17, dok je trodimenzijski (3D) prikaz dan na slici 18. Kao što je ranije navedeno, mjerenja su provedena u izotermnim uvjetima rada te uz značajan suvišak oksidansa (sintetskog zraka).



**Slika 17.** Utjecaj temperature i početne koncentracije toluena na konverziju u metalnom (Mn-Cu) monolitnom reaktoru. (Na slici su prikazani podatci iz tablice 7.)

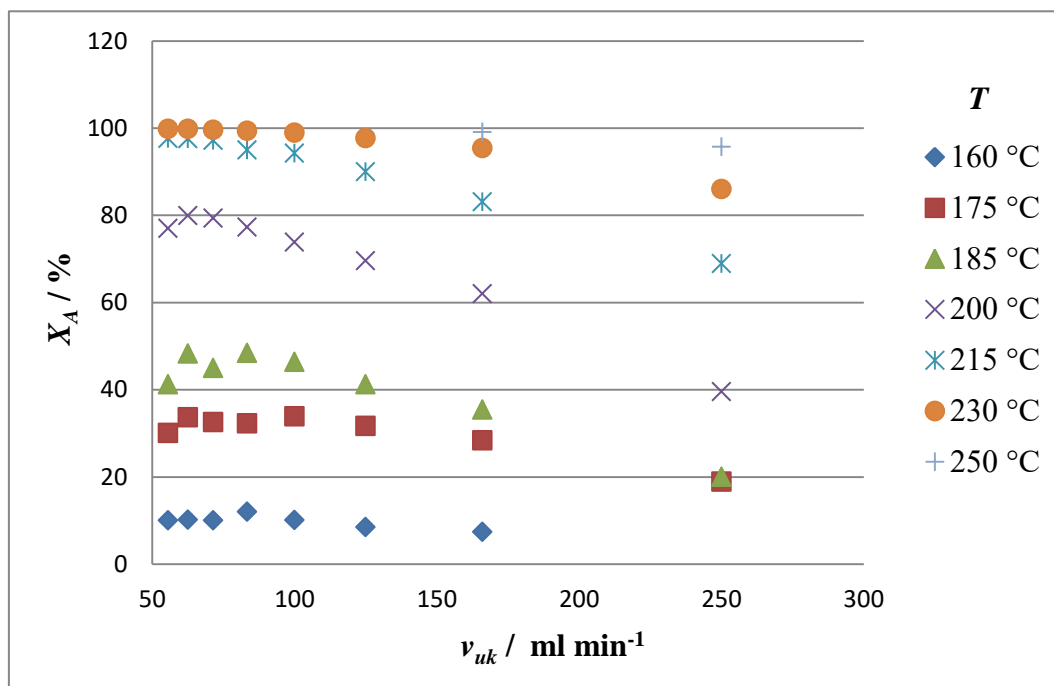


**Slika 18.** Utjecaj temperature i početne koncentracije toluena na konverziju u metalnom (Mn-Cu) monolitnom reaktoru. (Na slici su prikazani podatci iz tablice 7.)

Kao što se može vidjeti, na slici 17. prikazana je krivulja S-oblika, karakteristična za egzotermne reakcije kao što su reakcije oksidacije CO i različitih ugljikovodika. Krivulja ovakvog oblika najčešće se naziva krivulja samozapaljenja ili krivulja samozagrijavanja (engl. *light off curve*). Slične krivulje objavljene su i u literaturi<sup>2,10,16,22</sup> za različite tipove modelnih VOC komponenti i različite katalizatore, uključujući i metalne monolitne katalizatore na bazi plemenitog metala (Pt) pri nižim koncentracijama toluena (< 250,00 ppm). Isti trend zavisnosti konverzije toluena o temperaturi navodi se i za praškaste miješane metalne okside kao katalizatore (Mn-CuO<sub>x</sub>)<sup>10</sup>. Vidljivo je da konverzije naglo rastu s porastom temperature, što se najbolje može uočiti u temperaturnom području od približno 185°C do 230°C (kinetičko područje), nakon čega dolazi do ustaljenja i sporijeg porasta konverzije. Takvi rezultati karakteristični su za sustave u kojima s porastom temperature dolazi do promjene reakcijskog područja, tj. do prijelaza iz kinetičkog u difuzijsko područje. Može se primijetiti da s porastom početne koncentracije toluena na ulazu u reaktor ne dolazi do značajnog porasta konverzije (slike 17-18). Primjerice, kod ulaznih koncentracija toluena od 195,60 ppm i 294,58 ppm maksimalna konverzija postignuta je pri temperaturi od približno 250°C, dok je pri većim početnim koncentracijama toluena maksimalna konverzija od cca. 99 % postignuta



već pri 230°C. Velike konverzije postignute su čak i pri relativno niskim temperaturama (< 230°C). Slični trendovi mogu se vidjeti i na slici 19, koja pokazuje zavisnost konverzije o temperaturi i ukupnom protoku reakcijske smjese.

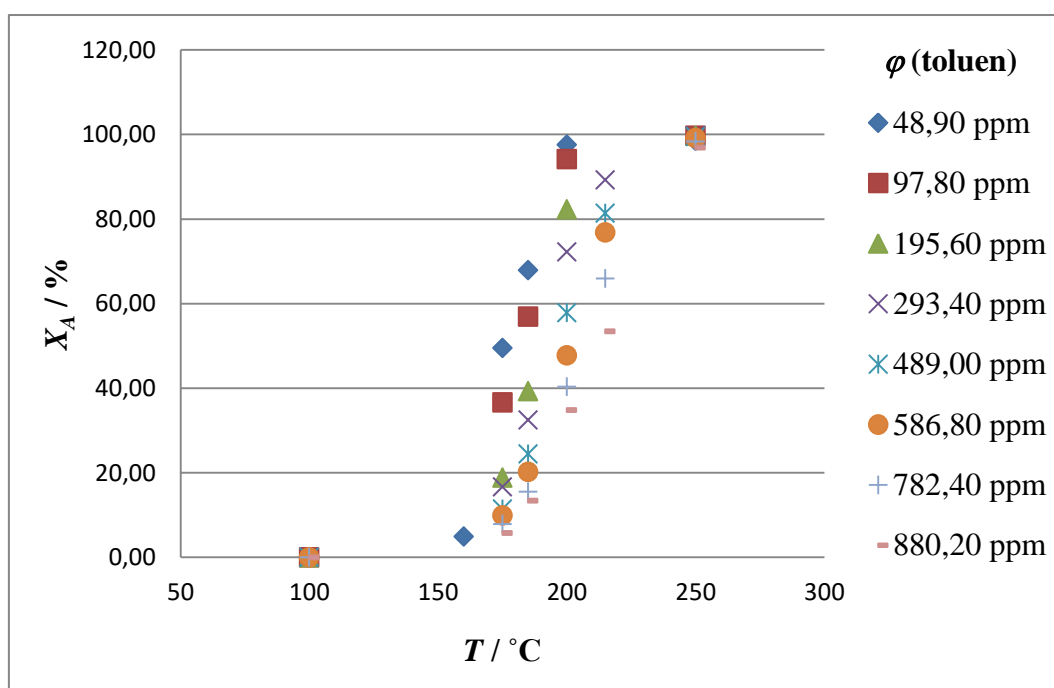


**Slika 19.** Utjecaj ukupnog protoka reakcijske smjese i temperature na konverziju toluena u metalnom (Mn-Cu) monolitnom reaktoru na konverziju toluena. (Na slici su prikazani podatci iz tablice 7.)

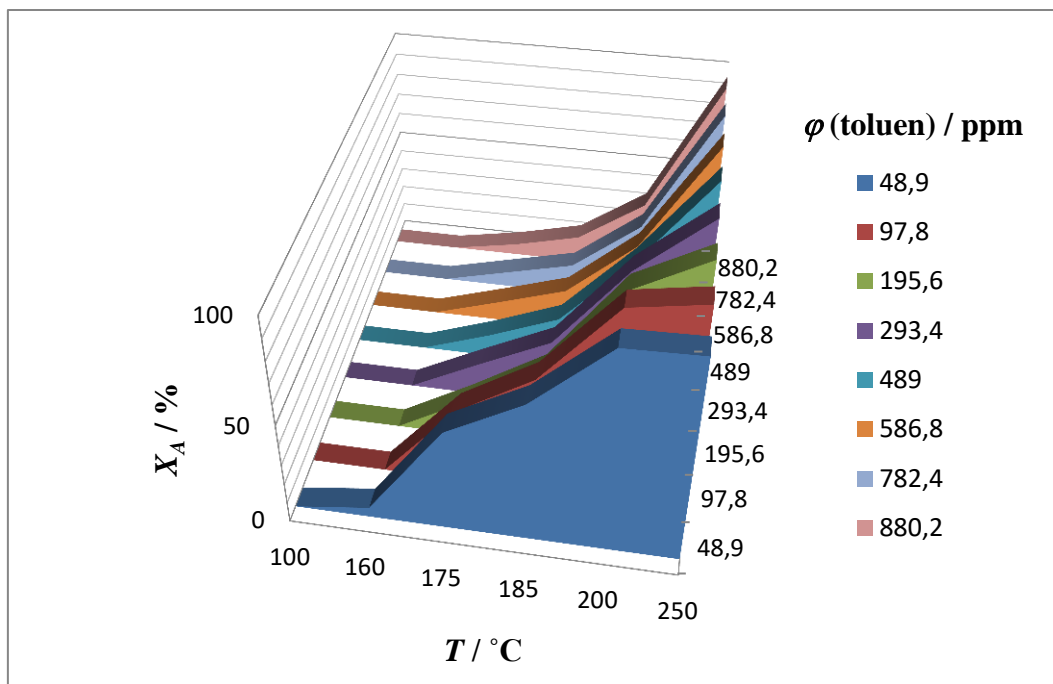
Vidljivo je da s porastom ukupnog protoka reakcijske smjese (odnosno sa smanjenjem vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru) i sa smanjenjem početne koncentracije toluena pri konstantnoj temperaturi dolazi do neznatnog smanjenja konverzije (npr. pri  $T = 215^\circ\text{C}$   $X_A$  se mijenja od 97,50 % do 68,87 %). Međutim promjena temperature pri konstantnom ukupnom protoku značajno utječe na promjenu konverzije (npr. pri ukupnom protoku od 166,00 ml/min s porastom temperature od 160°C do 250°C konverzija raste od 7,36 % do 99,10 %).

**Utjecaj temperature, koncentracije te protoka toluena na konverziju u metalnom (Mn-Cu) monolitnom reaktoru uz konstantan ukupni protok reakcijske smjese (150,00 ml/min)**

Sljedeća serija mjerenja provedena je pri relativno velikom ukupnom protoku reakcijske smjese (150,00 ml/min) da bi se maksimalno smanjio mogući utjecaj međufazne difuzije na ukupnu brzinu procesa, a pri tom je dolazilo do promjene početne koncentracije toluena na ulazu u reaktor (od 48,90 ppm do 880,20 ppm) zahvaljujući promjeni karakterističnih omjera volumnih protoka toluena i sintetskog zraka. Mjerenja su provedena pri širokom rasponu omjera volumnih protoka toluena i oksidansa (0,05 – 9), pri čemu je oksidans bio prisutan u značajnom suvišku, slično kao i u prethodnoj seriji eksperimenata (slike 20 i 21).



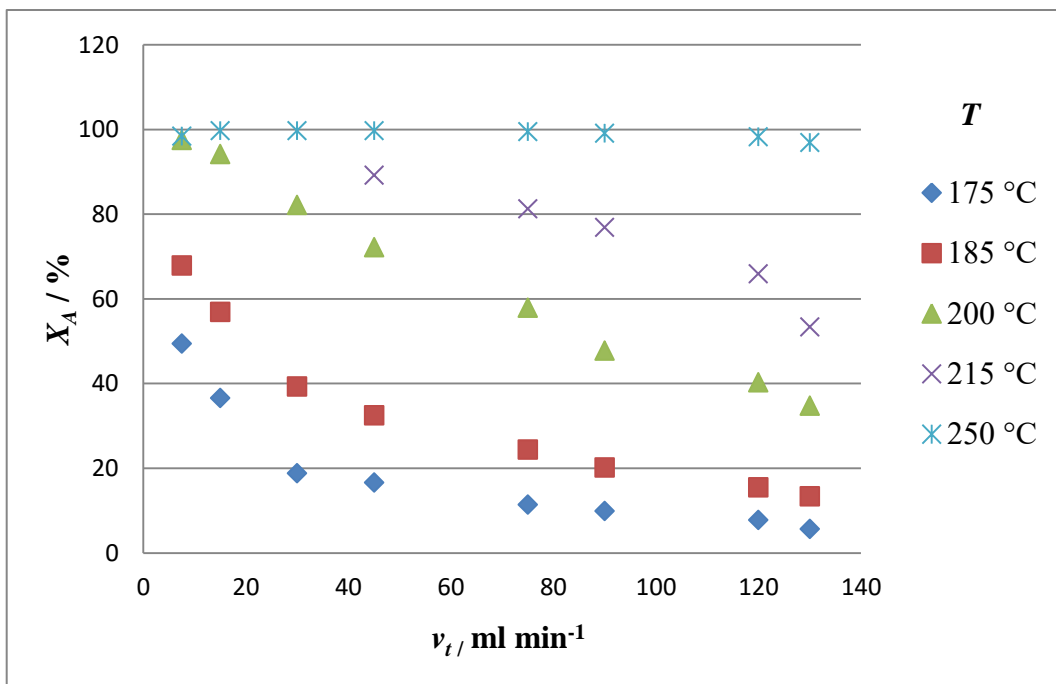
**Slika 20.** Utjecaj temperature i početne koncentracije toluena na konverziju u metalnom (Mn-Cu) monolitnom reaktoru. (Na slici su prikazani podatci iz tablice 8.)



**Slika 21.** 3D prikaz utjecaja temperature i početne koncentracije toluena na konverziju toluena u metalnom (Mn-Cu) monolitnom reaktoru. (Na slici su prikazani podatci iz tablice 8)

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

Na slici 22. prikazan je utjecaj porasta protoka toluena (od 7,50 ml/min do 135,00 ml/min) i temperature (od 175°C do 250°C) na konverziju uz konstantan ukupni protok reakcijske smjese (150,00 ml/min) te uz istovremeno značajno smanjenje protoka sintetskog zraka.

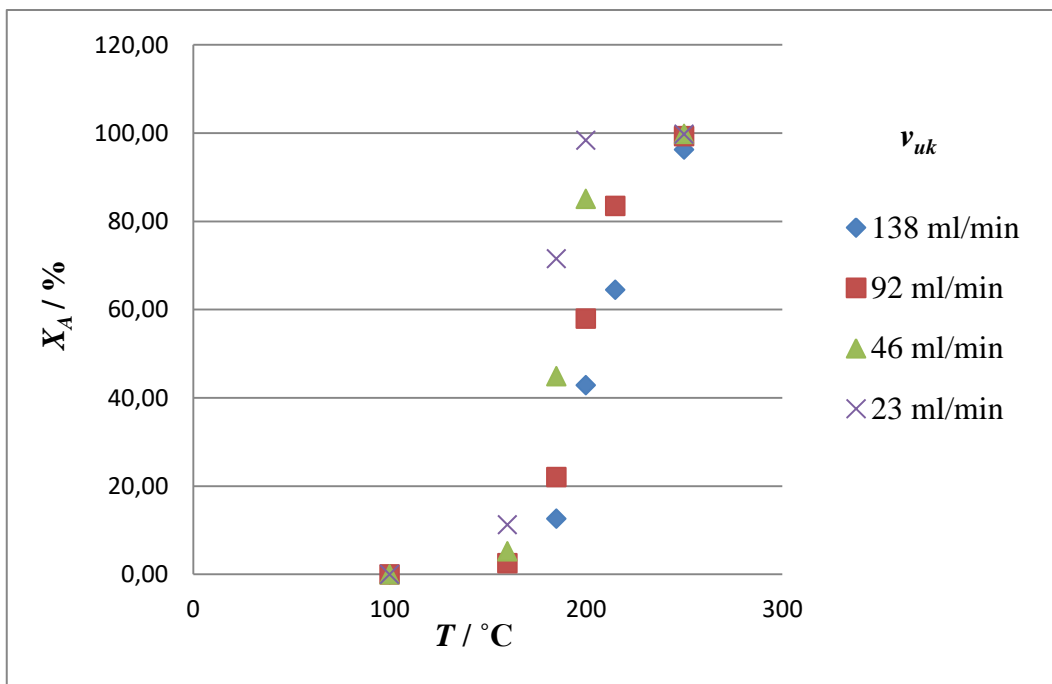


**Slika 22.** Utjecaj protoka toluena i temperature na konverziju u metalnom (Mn-Cu) monolitnom reaktoru. (Na slici su prikazani podatci iz tablice 8.)

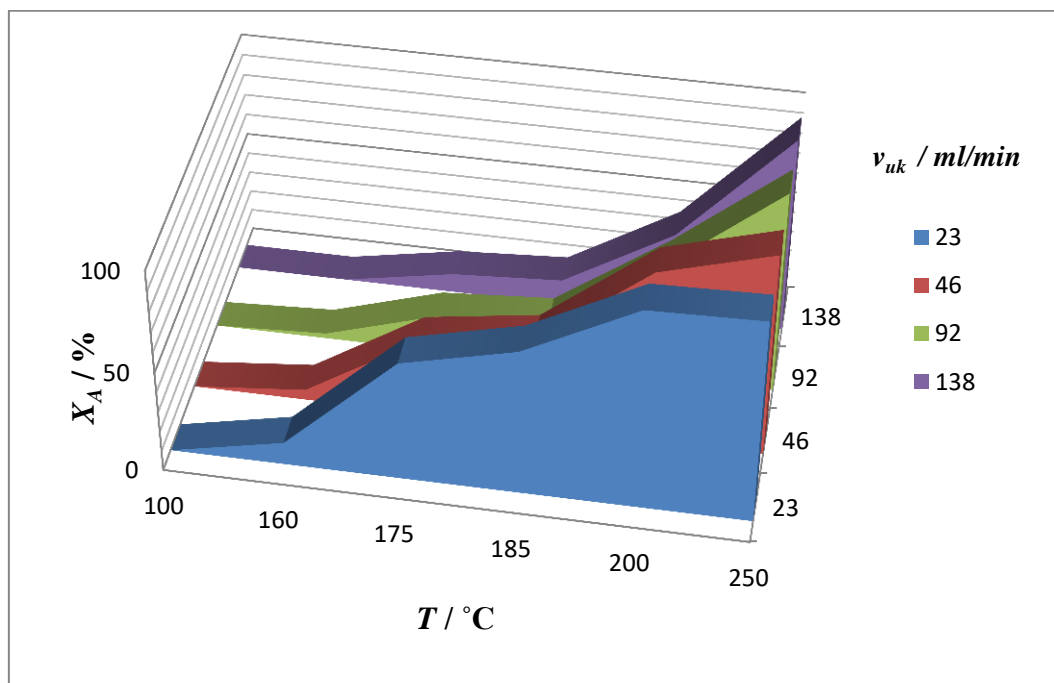
Može se vidjeti da s povećanjem volumnih protoka toluena uz istovremeno smanjenje volumnog protoka, a time i koncentracije oksidansa (od 142,50 ml/min do 15,00 ml/min) pri konstantnoj temperaturi dolazi do značajnog smanjenja konverzije, posebice pri nižim temperaturama (npr. pri  $T = 175^\circ\text{C}$  konverzija se smanjuje od 36,63% do 5,70%). Treba naglasiti da se istovremeno omjer volumnih protoka toluena i oksidansa mijenja od 0,05 do 9, što značajno utječe na dobivene konverzije u navedenim uvjetima provedbe reakcije.

*Utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena u metalnom (Mn-Cu) monolitnom reaktoru uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (869,57 ppm)*

Treća serija mjerenja provedena je pri konstantnoj početnoj koncentraciju toluena (869,57 ppm) i karakterističnom omjeru volumnih protoka toluena i oksidansa (20:3) te pri različitim ukupnim protocima reakcijske smjese (od 23,00 ml/min do 138,00 ml/min) i različitim temperaturama (100°C - 250°C) (slike 23 i 24).



**Slika 23.** Utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena u metalnom (Mn-Cu) monolitnom reaktoru uz konstantnu koncentraciju toluena (869,57 ppm). (Na slici su prikazani podatci iz tablice 9.)



**Slika 24.** 3D prikaz utjecaja temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena u metalnom (Mn-Cu) monolitnom reaktoru uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (869,57 ppm). (Na slici su prikazani podatci iz tablice 9.)

Može se vidjeti karakterističan trend zavisnosti konverzije toluena o temperaturi prikazan ranije na slikama 17. i 20. Prema očekivanjima, s porastom vremena zadržavanja pri konstantnoj temperaturi raste i konverzija toluena (npr. pri  $T = 200^{\circ}\text{C}$  s porastom vremena zadržavanja  $X_A$  raste od 42,86 % do 99,70 %), odnosno pri konstantnoj temperaturi znatno veće konverzije postižu se pri manjim ukupnim protocima odnosno pri većim vremenima zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru.

## 6. ZAKLJUČAK

U ovom radu prikazani su rezultati istraživanja katalitičke oksidacije toluena u metalnom monolitnom reaktoru. Kao katalizator je korišten miješani oksid mangana i bakra (Mn-Cu) s karakterističnim molarnim omjerom aktivnih metalnih komponenti 1:1. Provedene su tri serije eksperimentalnih mjerenja u kojima je ispitan utjecaj različitih procesnih uvjeta na ukupnu brzinu procesa. Pritom je masa katalizatora u svim serijama bila konstantna (0,0024 g). Cilj ovog rada bio je razvoj metalnog monolitnog katalizatora za katalitičku oksidaciju toluena i testiranje njegovih katalitičkih značajki pri različitim uvjetima rada.

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- metalni monolitni Mn-Cu/Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizator, pripremljen metodom uranjanja aluminijevog monolitnog nosača prethodno anodiziranog u oksalnoj kiselini na 40°C, pokazivao je prihvatljivu stabilnost i aktivnost tijekom provedbe katalitičke oksidacije toluena,
- u svim serijama eksperimentalnih mjerenja nađeno je da s porastom temperature raste ukupna konverzija toluena te je pritom dobiven S-oblik krivulje karakterističan za egzotermne reakcije, što je u skladu s rezultatima objavljenim u literaturi za slične eksperimentalne sustave,
- pri konstantnoj temperaturi i volumnom protoku toluena (50,00 ml/min) u uvjetima velikog suviška oksidansa sa smanjenjem ukupnog volumnog protoka reakcijske smjese odnosno s porastom početne koncentracije toluena dolazi do neznatnog porasta konverzije,
- pri konstantnoj temperaturi i relativno velikom ukupnom volumnom protoku reakcijske smjese (150,00 ml/min) sa smanjenjem volumnog protoka toluena odnosno sa smanjenjem početne koncentracije toluena dolazi do značajnog porasta konverzije,
- pri konstantnoj temperaturi i konstantnom omjeru volumnih protoka toluena i oksidansa (20:3) sa smanjenjem ukupnog volumnog protoka reakcijske smjese,

odnosno s porastom vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru, dolazi do porasta konverzije toluena,

- zapažena je velika aktivnost metalnog Mn-Cu monolitnog reaktora pri relativno niskim temperaturama ( $< 230^{\circ}\text{C}$ ) te se može zaključiti da se ovi katalizatori mogu koristiti kao zamjena za katalizatore na bazi plemenitih metala koji se uglavnom koriste u postojećim katalitičkim sustavima,
- metalni miješani Mn-Cu oksid pokazao se kao vrlo učinkovit katalizator za katalitičku oksidaciju toluena, pa se može pretpostaviti da bi mogao biti prikladan i za oksidaciju ostalih srodnih VOC spojeva.



## 7. SIMBOLI I KRATICE

### *Popis simbola*

- $k$  – konstanta brzine reakcije,  $\text{min}^{-1}$
- $K_A, K_B$  – ravnotežna konstanta adsorpcije za tvar A, B,  $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
- $p_A, p_B$  – parcijalni tlak tvari A, B, Pa
- $r_A$  – brzina reakcije s obzirom na tvar A, ( $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ )
- $T$  – temperatura,  $^{\circ}\text{C}$
- $v_t$  – protok toluena, ml/min
- $v_{uk}$  – ukupni protok reakcijske smjese, ml/min
- $v_z$  – protok sintetskog zraka ml/min
- $X_A$  – konverzija, %
- $\theta_A, \theta_B$  – pokrivenost površine katalizatora reaktantima A i B
- $\varphi$  – koncentracija toluena, ppm

### *Popis kratica*

- AHOS – antropogeni hlapljivi organski spojevi
- BHOS – biogeni hlapljivi organski spojevi
- EDX – energetska disperzija rentgenskih zraka
- ER – Eley Ridealov mehanistički kinetički model
- FID – plameno ionizacijski detektor

- FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala
- GC – plinski kromatograf (engl. *gas chromatograph*)
- LH – Langmuir-Hinshelwoodov mehanistički kinetički model
- MFC – maseno mjerilo protoka
- MVK – Mars van Krevelenov mehanistički model
- NMVOC – nemetanski hlapljivi organski spojevi (engl. *Non Methane Volatile Organic Compounds*)
- SEM – pretražna elektronska mikroskopija
- TPD CO<sub>2</sub> – temperaturno programirana desorpcija CO<sub>2</sub>
- TWC – katalitički pretvornik (engl. *Three way catalyst*)
- VOC – hlapljivi organski spojevi (engl. *Volatile organic compounds*)
- WHO – Svjetska zdravstvena organizacija (engl. *World Health Organization*)

## 8. LITERATURA

1. [http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2007\\_09\\_94\\_2820.html](http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2007_09_94_2820.html) (pristup 16.3.2017.)
2. Milosavljević N., Spaljivanje hlapljivih organskih spojeva na modificiranim manganovim oksidnim katalizatorima, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Završni rad, Zagreb 2015.
3. Kamal M. S., Razzak S. A., Hossain M. M., Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review, *Atmospheric Environment* **140** (2016) 117-134
4. United States environmental protection agency, National service center for environmental publications (NSCEP), Inhalation health effect references values for toluene, National center for environmental assessment, 2012.; <https://nepis.epa.gov> (pristup 9.4.2017.)
5. Šantolić M., Katalitička oksidacija toluena na miješanim metalnim oksidima, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Završni rad, Zagreb 2013.
6. <http://www.eurofins.com/voc.aspx> (pristup 9.4.2017.)
7. Berenjjan A., Malmiri N. Ch., Malmiri H. J., Volatile organic compounds removal methods: A review, *American Journal of Biochemistry and Biotechnology* **8** (2012) 220-229
8. Tomašić V., Jović F., Emisija hlapljivih organskih spojeva (VOC) u okoliš. II. dio, Pregled postupaka za uklanjanje VOC-a iz plinske faze, *Tehnoeko* **3** (2008) 26-31
9. Hrvatska agencija za zaštitu okoliša i prirodu, Izvješće o praćenju emisija hlapivih organskih spojeva u zrak u 2014. godini, 2015.; [www.azo.hr](http://www.azo.hr) (pristup 25.4.2017.)
10. Pavlić A., Modeliranje metalnih monolitni reaktora – ispitivanje otpora prijenosu tvari tijekom katalitičke oksiacije toluena, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Diplomski rad, Zagreb 2016.
11. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=61647> (pristup 9.4.2017.)

12. <http://www.eurokor.hr/index.php/proizvoai/kemijske-sirovine-i-proizvodi/125-toluen>  
(pristup 9.4.2017.)
13. Perić Z., Štetni učinci toluena, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Završni rad, Zagreb 2014.
14. Poplašen D., Aromatski ugljikovodici-izloženost i utjecaj na zdravlje, Sigurnost **57** (2015) 65-67
15. Khan, Faisal I., Ghoshal, A. Removal of volatile organic compounds from polluted air, Journal of Loss Prevention in the Process Industries **13** (2000) 527 – 545
16. Da Costa Olivera Santos V. P., Catalytic oxidation of volatile organic compounds, Faculty of Engineering, University of Porto, Ph.D., Portugal 2010.
17. Cheng Teng W., Removal of volatile organic compounds (VOCs) from air using zeolite based adsorption-catalytic combustion system, University sains Malaysia, Doctoral thesis (2007)
18. Moretti E., Reduce VOC and HAP emissions, CEP magazine **6** (2002) 30-40
19. Everaert K., Baeyens J., Catalytic combustion of volatile organic compounds, Journal of Hazardous Materials **B109** (2004) 113-139
20. Rusu A. O., Dumitriu E., Destruction of volatile organic compounds by catalytic oxidation, Environmental Engineering and Management Journal **2** (2003) 273 – 302
21. Kovačić T., Andričić B., Kataliza, Kemijsko tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Interna skripta, Split 2010.
22. Huang H., Xu Y., Feng Q., Leung D. Y. C., Low temperature catalysis for volatile organic Compounds: A review, Catalysis Science Technology **5** (2015) 2649
23. Zhang Z., Jiang Z., Shangguan W., Low temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review, Catalysis Today **264** (2016) 270-278

24. Vu V. H., Belkouch J., Ould-Dris A., Taouk B., Removal of hazardous chlorinated VOCs over Mn–Cu mixed oxide based catalyst, *Journal of Hazardous Materials* **169** (2009) 758–765
25. Morales-Torres S., Carrasco-Marin F., Perez-Cadenas A. F., Maldonado-Hodar F. J., Coupling noble metals and carbon supports in the development of combustion catalysts for the abatement of BTX compounds in air streams, *Catalysts* **5** (2015) 774-790
26. Li W. B., Wang J. X., Gong H., Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts, *Catalysis Today* **148** (2009) 81–87
27. Ferrandon M., Mixed metal oxides-noble metal catalysts for total oxidation of volatile organic compounds and carbon monoxide, Royal Institute of Technology, Ph.D, Stockholm 2001.
28. Morales M. R., Barbero B. P., Cadus L.E., Combustion of volatile organic compounds on manganese iron or nickel mixed oxide catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* **74** (2007) 1–10
29. Aytac A., Catalytic oxidation of Volatile compounds generated during frying process using sunflower oil, School of engineering and sciences, Izmir institute of technology, Ph.D, Izmir 2014.
30. Boikov E. V., Emel'yanov A. N., Tomskii I. S., Shcherbakov N. V., Vishnetskaya M. V., The selective catalytic oxidation of toluene, *Russian Journal of Physical Chemistry A*. **82** (2008) 2233-2237
31. Zhang T., Mao L., Liu W., Gas phase selective catalytic oxidation of toluene to benzaldehyde on  $V_2O_5$ - $Ag_2O/\eta$ - $Al_2O_3$  catalyst, *Journal of Natural Gas Chemistry* **13** (2004) 238-243
32. Zrnčević, S., *Kataliza i katalizatori*, Hinus, Zagreb 2005., 10.
33. Herbschleb, C. T., *Reactor STM: imaging catalysts under realistic conditions*, Faculteit der wiskunde en natuurwetenschappen, Leiden university, Doctoral thesis (2011)

34. Tomašić V., Monolitni katalizatori i reaktori: osnovne značajke, priprava i primjena, *Kemija u industriji* **53** (2004) 567—578
35. Mosleh M., Kulkami K. S., Kulakmi A. D., Industrial application of monolith catalysts/ reactors, *International Journal of Advanced Engineering Research and Studies* **1** (2011) 1-3
36. Kapteijn F., Heiszwolf J. J., Nijhuis T. A., Moulijn J. A., Monoliths in multiphase catalytic processes – aspects and prospects, *CATTECH* **3** (1999) 24–41
37. Avila P., Montes M., Mir, E. E., Monolithic reactors for environmental applications, A review on preparation technologies, *Chemical Engineering Journal* **109** (2005) 11-36
38. Nair N., A computationally efficient model for the simulation of catalytic monolith reactors with detailed chemistry, Graduate school of the Ohio State university, The Ohio State university, Sc.M., Ohio 2013.
39. Chen, J., Yang, H., Wang, N., Ring, Z., Dabros, T., Mathematical modeling of monolith catalysts and reactors for gas phase reactions, *Applied Catalysis A: General* **345** (2008) 1–11

## ŽIVOTOPIS

**Ime i prezime:** Tanja Zmijanac

██

██

██

**Obrazovanje:** 2001. završila osnovnu školu Ivana Nepomuka Jemeršića, Grubišno Polje

2005. završila srednju Medicinsku školu u Bjelovaru smjer farmaceutski  
tehničar, Bjelovar

2006. položila Stručni ispit za farmaceutske tehničare, Zagreb

2015. završila preddiplomski studij ekoinženjerstva na Fakultetu kemijskog  
inženjerstva i tehnologije, Zagreb

2015. upisala diplomski studij ekoinženjerstva na Fakultetu kemijskog  
inženjerstva i tehnologije, Zagreb

**Radno iskustvo:** 1 godina (rujan 2005. – rujan 2016.) - pripravnički staž u ljekarni

Virovitičko – Podravske županije, Virovitica

Nagrada za najbolji poster - 3. mjesto SMLKI 2016., tema rada Enzimski katalizirana  
proizvodnja biodizela u mikroreaktoru