

Oksidacija polifenolnih spojeva u cijevnom reaktoru

Filipović, Ivona

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:693765>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-02**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivona Filipović

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivona Filipović

OKSIDACIJA POLIFENOLNIH SPOJEVA U CIJEVNOM REAKTORU
OXIDATION OF POLYPHENOLS IN PLUG FLOW REACTOR

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv.prof.dr.sc. Vanja Kosar

Dr.sc. Karolina Maduna

Doc.dr.sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2017.

SAŽETAK

Povećanjem broja stanovništva, urbanizacijom i industrijalizacijom istovremeno raste potreba za pitkom vodom, ali i intenzitet njihova onečišćenja. Najvećim problemom smatraju se otpadne vode industrije koje predstavljaju iznimno opterećenje za prijemnike zbog visokog sadržaja tvari organskog i anorganskog podrijetla. Sve veći porast industrije obrade maslina i proizvodnje maslinovog ulja rezultirao je povećanim sadržajem otpadnih voda generiranih iz ove industrije (eng. *Oil Mill Wastewater*, OMW). Takve otpadne vode sadrže iznimno visoke koncentracije fenola i polifenola, poput tirozola, koji predstavljaju posebnu opasnost za okoliš jer prilikom razgradnje troše kisik iz vode narušavajući prirodnu ravnotežu ekosustava. Iz tih su razloga u zadnjih nekoliko godina istraživanja usmjerena na pronalazak ekonomičnog i djelotvornog procesa obrade ovakvih voda. S ekološkog stajališta, katalitička oksidacija vodikovim peroksidom (eng. *Catalytic Wet Peroxide Oxidation*, CWPO), pokazala se primjenjivom metodom obrade. U ovom procesu hidroksilni radikali nastali raspadom vodikovog peroksida oksidiraju organske molekule s kojima su ove otpadne vode bogate. Suvišak vodikovog peroksida ne predstavlja problem jer se on spontano raspada na vodu i kisik te ne šteti okolišu. Dodatkom katalizatora reakciju je moguće ubrzati i ekonomski učiniti prihvatljivijom jer se njegovim dodatkom pročišćavanje otpadne vode učinkovito provodi pri atmosferskom tlaku i temperaturama nižim od 353 K. U ovom radu primijenjena je CWPO metoda obrade na modelnoj otpadnoj vodi (vodena otopina tirozola) pri blagim reakcijskim uvjetima u kotlastom i cijevnom reaktoru. U reakciji je korišten Cu/13X-K1273 katalizator koji je pokazao dobre katalitičke značajke u CWPO procesu poput aktivnosti te termičke i kemijske stabilnosti. Poseban interes u ovom radu bio je usmjeren prema istraživanju mogućnosti provedbe CWPO procesa u kontinuiranim reakcijskim sustavima kao što je cijevni reaktor sa nasipnim slojem katalizatora. Kinetička analiza provedena je primjenom integralne metode procjene parametara uz pretpostavku da se kinetika raspada tirozola može opisati ili reakcijom prvog reda s obzirom na tirozol ili reakcijom drugog reda uzimajući u obzir i drugi reaktant vodikov peroksid.

Ključne riječi: katalitička oksidacija, tirozol, vodikov peroksid, katalizator, kotlasti reaktor, cijevni reaktor, kinetička analiza

ABSTRACT

Rapid population growth, urbanization and industrialization simultaneously increased the need for drinking water, as well as the intensity of their pollution. The biggest problem is considered to be the wastewater from industries that pose an extra burden on recipients of such water due to the high content of organic and inorganic substances. The ever-increasing industrial production of olives and olive oil production has resulted in increased wastewater content generated from this industry (eng. *Oil Mill Wastewater*, OMW). Such wastewater contains extremely high concentrations of phenols and polyphenols, such as tyrosol, which pose a particular environmental hazard because of the decomposition of oxygen consuming water, disturbing the natural equilibrium ecosystem. For these reasons, over the last few years, research in the field is focused on finding an economical and efficient process for processing such wastes. From an ecological point of view, the catalytic oxidation of hydrogen peroxide (eng. *Catalytic Wet Peroxide Oxidation*, CWPO) was demonstrated as alternative method to classic wastewater treatment. In this process, the hydroxyl radicals formed by the degradation of hydrogen peroxide oxidize the organic molecules with which are these waters rich in content. The excess of hydrogen peroxide is not a problem because it spontaneously decomposes on water and oxygen and does not harm the environment. By adding the catalyst, the reaction can be accelerated and made economically more acceptable because the process can then effectively be carried out at atmospheric pressure and temperatures below 353 K. In this work CWPO method is used on a model pollutant (aqueous solution of tyrosol), in batch and plug flow reactor. The catalyst that was used, Cu/13X-K1273, showed good catalytic properties in the process such as activity and thermal and chemical stability. The particular interest of this paper is to investigate the possibilities of implementing the CWPO process in continuous reaction systems such as a plug flow reactor with a catalyst support layer. Kinetic analysis was performed using an integral parameter estimation method assuming that tyrosol breakdown kinetics can be described by either the first order of tyrosol or second order reaction taking into account another reactant hydrogen peroxide.

Key words: catalytic oxidation, tyrosol, hydrogen peroxide, catalyst, batch reactor, plug flow reactor, kinetic analysis

| SADRŽAJ | Str. |
|--|-------------|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. OPĆI DIO | 3 |
| 2.1. Otpadne vode industrije obrade maslina i proizvodnje maslinovog ulja | 3 |
| 2.2. Obrada otpadnih voda industrije obrade maslina i proizvodnje maslinovog ulja | 7 |
| 2.3. Reakcijski sustavi za obradu otpadnih voda primjenom heterogenih katalizatora | 10 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 13 |
| 3.1. Materijali | 13 |
| 3.2. Priprava i karakterizacija katalizatora | 13 |
| 3.3. Metoda rada | 17 |
| 3.3.1. Kotlasti reaktor | 17 |
| 3.3.2. Cijevni reaktor | 18 |
| 3.3.3. Analitičke metode | 19 |
| 4. REZULTATI | 23 |
| 5. RASPRAVA | 30 |
| 5.1. Kotlasti reaktor | 30 |
| 5.2. Cijevni reaktor | 38 |
| 6. ZAKLJUČAK | 48 |
| 7. LITERATURA | 49 |
| 8. POPIS KRATICA | 51 |
| 9. ŽIVOTOPIS | 52 |

1. UVOD

Voda je ishodište i eliksir života kakvog poznajemo te je osnovni preduvjet nastanka civilizacije. Osim što je najzastupljenija tvar u građi svih živih bića, više od 70% površine Zemlje (1,4 milijarde prostornih kilometara) prekriveno je vodom. Međutim, 97,5% vode je slano, a od preostalih 2,5% većina je pohranjena u glečerima, ledenjacima, dubokim stijenama, te nedostupno za direktnu uporabu. Samo 0,26% ukupne vode na zemlji je pitka, direktno dostupna voda. Navedeni zabrinjavajući podaci ukazuju na alarmantnu potrebu očuvanja rezervi prirodne vode¹.

Povećanjem broja stanovništva, urbanizacijom i industrijalizacijom istovremeno raste potreba za pitkom vodom, ali i intenzitet njihova onečišćenja. U glavne izvore onečišćenja voda spadaju kisele kiše, vode od ispiranja prometnica i poljoprivrednih površina te otpadne vode naselja i industrije^{1,2}. Pri tom, industrijske otpadne vode predstavljaju iznimno opterećenje za prijemnike takvih otpadnih voda zbog visokog sadržaja tvari organskog i anorganskog podrijetla. Spojevi poput fenola, organometalnih spojeva, policikličkih aromatskih spojeva te pesticida predstavljaju posebnu opasnost za okoliš jer prilikom razgradnje troše kisik iz vode narušavajući prirodnu ravnotežu ekosustava. Fenolni i polifenolni spojevi u visokim se koncentracijama nalaze u otpadnim vodama industrije obrade maslina i proizvodnje maslinovog ulja. Kako se na globalnoj razini konstantno povećava proizvodnja maslinovog ulja otpadne vode ove industrije predstavljaju sve veću opasnost obzirom da proporcionalno raste i količina otpada koji se generira u procesu. U Republici Hrvatskoj također je vidljiv porast intenziteta proizvodnje maslinovog ulja. Prema podacima iz Državnog zavoda za statistiku (DZS, 2013.) količina proizvedenog maslinovog ulja porasla je sa 17 086 hL u 2003. godini na 55 000 hL u 2012. godini. Stoga su djelotvorne i ekonomične metode obrade takvih voda kompleksnog sastava nužne za vraćanje vode u njen kružni tok bez štetnih posljedica na okoliš^{3,4}. Iz tog razloga Uredbom Vlade Republike Hrvatske (NN 56/2013.) koncentracija fenola u površinskim vodama ne smije biti veća od 0,1 mg dm⁻³, a u sustavu javne odvodnje 10 mg dm⁻³ što ukazuje na potrebu da se voda mora obraditi prije ispuštanja u prirodne vodotokove⁵. S ekološkog stajališta najpogodnijim su se pokazali kemijski postupci obrade pomoću kojih se na djelotvoran način organske tvari uklanjaju ili modificiraju kako bi postale manje toksične ili inertne.

U katalitičkim oksidacijskim procesima, posebice hidrotermičkim (eng. *Hydrothermic Oxidation Processes*) i naprednim oksidacijskim procesima (eng. *Advanced Oxidation Processes*, AOPs), organske tvari u kapljevinama razgrađuju se uz pomoć slobodnih hidroksilnih radikala koji u reaktoru nastaju ili raspadom oksidansa (zrak, kisik, ozon, vodikov peroksid) na pogodnom katalizatoru ili djelovanjem vanjskog izvora energije (toplina, ultrazvuk, UV i mikrovalno zračenje)⁶. Kada se ovaj proces provodi pri povišenim temperaturama i tlakovima ($T = 353\text{--}673\text{ K}$, $p = 0,5\text{--}20\text{ MPa}$), tada je riječ o termičkim oksidacijskim procesima u kapljevinu⁷. Kako bi se poboljšala njihova ekonomičnost i učinkovitost posebna se pažnja pridodaje ispitivanju aktivnosti različitih katalizatora s ciljem ublažavanja reakcijskih uvjeta, konstrukciji jednostavnijih izvedbi reakcijskih sustava, eliminaciji problema deaktivacije katalizatora te rješavanju korozije i taloženja soli na stjenkama reaktora⁶. Katalitičkom oksidacijom organskih spojeva vodikovim peroksidom (eng. *Catalytic Wet Peroxide Oxidation*, CWPO) u vodenom mediju reakciju je moguće učinkovito provesti pri atmosferskom tlaku i temperaturama nižim od 353 K. Upotreba kapljevitog oksidansa, poput vodikovog peroksida, pokazala je niz prednosti kao što je uklanjanje problema vezanih uz prijenos tvari iz plinske u kapljevitu fazu. Dodatne prednosti ovog oksidansa podrazumijevaju njegovu visoku reaktivnost i neselektivnost te ekološku prihvatljivost. Naime, eventualni suvišak vodikovog peroksida ne predstavlja dodatno opterećenje za okoliš budući se on stajanjem spontano raspada na vodu i kisik te ne stvara štetne spojeve sa međuproduktima oksidacije. Kod izbora katalizatora vodeći zahtjevi za moguću industrijsku primjenu su zadovoljavajuća aktivnost i neselektivnost, otpornost na deaktivaciju te dobra fizička, kemijska, mehanička i termička stabilnost. Upotrebom heterogenih katalizatora pojednostavljuje se izvedba reaktora jer se oni lako odvajaju od reakcijske smjese (npr. filtracijom), ali njihov je nedostatak u CWPO procesu nestabilnost uzrokovana otpuštanjem katalitički aktivne tvari s nosača u reakcijsku otopinu (eng. *leaching*) te se glavnina trenutnih istraživanja fokusira na uklanjanje upravo ovog nedostatka^{7,8}.

U ovom radu primijenjena je CWPO metoda obrade fenolne otpadne vode na modelnoj otpadnoj vodi pri blagim reakcijskim uvjetima u kotlastom i cijevnom reaktoru. U eksperimentu je korišten Cu/13X-K1273 katalizator koji je pokazao dobre katalitičke značajke poput aktivnosti te termičke i kemijske stabilnosti. Poseban interes tijekom istraživanja usmjeren je prema ispitivanju mogućnosti provedbe CWPO procesa u kontinuiranim reakcijskim sustavima kao što je cijevni reaktor sa nasipnim slojem katalizatora.

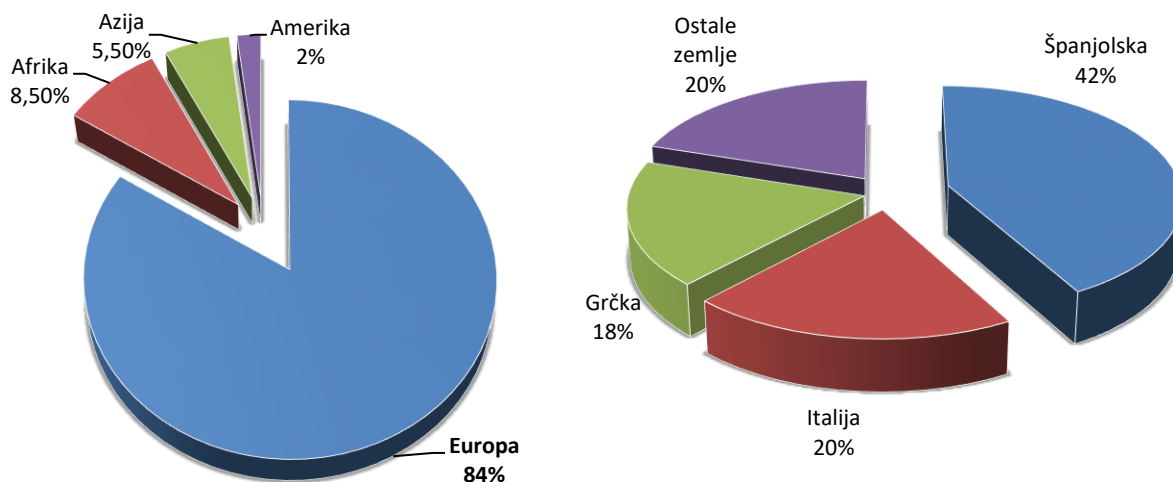
2. OPĆI DIO

U općem dijelu ovog rada objašnjen je problem otpadnih voda industrije obrade maslina i proizvodnje maslinovog ulja, postupci njihove obrade s naglaskom na katalitički oksidacijski proces te reakcijski sustavi u kojima se metode obrade mogu provesti.

2.1. Otpadne vode industrije obrade maslina i proizvodnje maslinovog ulja

Za pristup kvalitetnoj vodi za ljude, prirodu i gospodarske djelatnosti odgovorno upravljanje vodnim resursima od ključne je važnosti. Donošenjem Okvirne direktive kojom se utvrđuje politika upravljanja vodama (2000/60/EZ) potaknuta je zaštita vodnih bogatstava Europske unije⁹. Važan čimbenik ove strategije je pronalazak ekonomične i djelotvorne metode obrade otpadnih voda te vraćanje vode u kružni tok bez posljedica za okoliš⁶. Velike količine otpadnih voda koje onečišćuju okoliš te imaju negativan utjecaj na ekosustav i ljude generiraju industrijski procesi¹⁰. Takve su vode opterećene visokim sadržajem tvari organskog i anorganskog podrijetla, različitim mineralima i metalima, a ovisno o prirodi industrijskog procesa i toksičnim tvarima⁶. Zagađivala organskog podrijetla (policiklički aromatski spojevi, fenoli, pesticidi) mogu uzrokovati akutno trovanje živih organizama te narušiti ravnotežu ekosustava. Iz tog su razloga kvaliteta industrijske otpadne vode i dozvoljene koncentracije organskih spojeva regulirane zakonskim propisima. Kako bi se zakonski propisi mogli staviti u primjenu koriste se postupci obrade koji se mogu podijeliti na fizikalne, kemijske i biološke⁷.

Fenol i fenolni spojevi su primjer toksičnih organskih spojeva koji imaju izrazito negativan utjecaj na okoliš stoga se otpadne vode koje ih sadrže moraju obraditi prije njihova ispuštanja u okoliš. Prisutni su u otpadnim efluentima niza industrija poput industrije proizvodnje smola, lijekova, pesticida, eksploziva, boja, uljnih i naftnih aditiva, papira te prehrambene industrije¹. U području prehrambene industrije, otpadne vode postrojenja za obradu maslina i proizvodnje maslinovog ulja (eng. *Oil Mill Wastewater*, OMW) predstavljaju veliki problem, jer su one iznimno opterećene fenolima i polifenolnim spojevima. Kako je proizvodnja maslinovog ulja konstantno u porastu, otpadne vode ove industrije predstavljaju sve izraženiji problem, i to posebice na području Mediterana na koji od godišnje proizvodnje maslina i maslinovog ulja (8 do 1800 milijuna tona) otpada čak 98 % Europskog uzgoja i proizvodnje⁴. Na slici 1. prikazani su grafički prikazi udjela proizvodnje maslinovog ulja u svijetu i Europi.

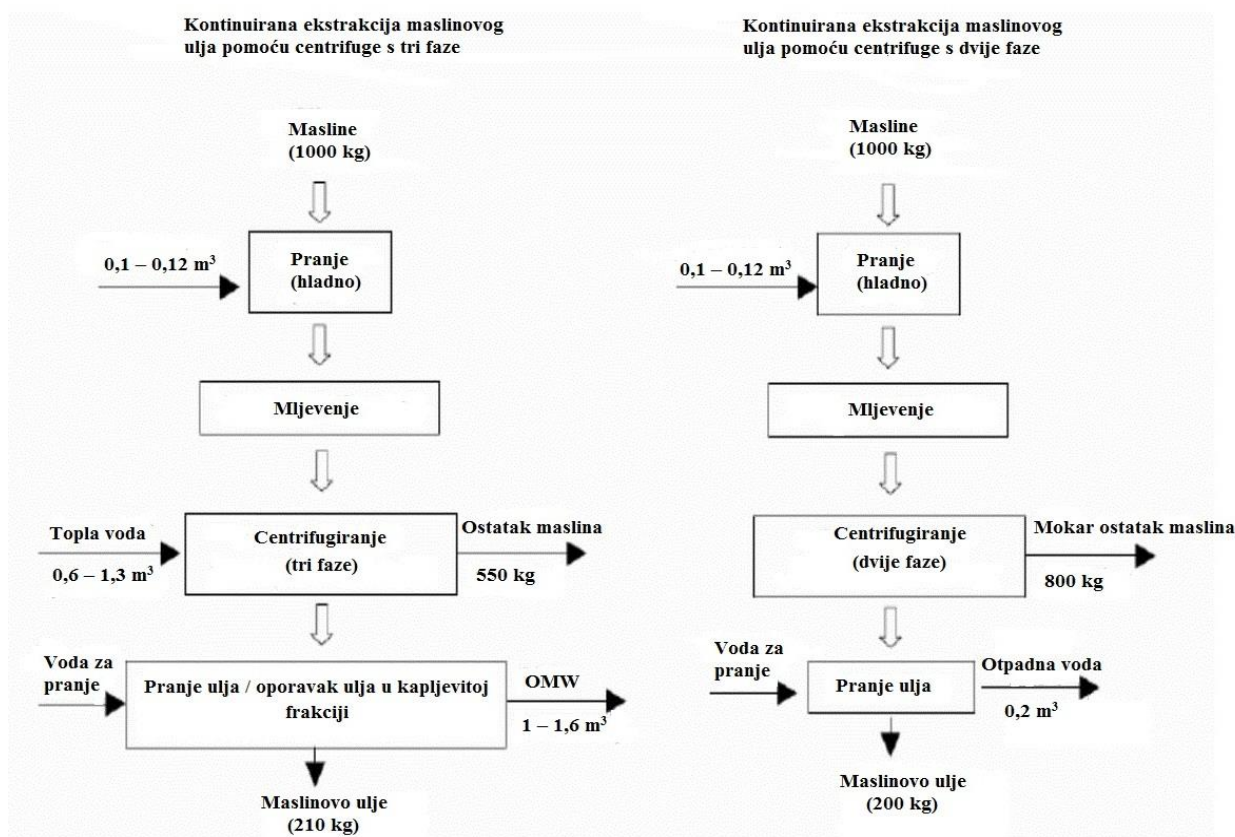


Slika 1. Grafički prikaz udjela proizvodnje maslinovog ulja u svijetu (lijevo) i Europi (desno)

Prehrambena industrija je jedna od vodećih industrija po potrošnji vode po toni proizvoda stoga niti industrija obrade maslina i proizvodnje maslinovog ulja nije izuzetak. Kao posljedica toga nastaju fitotoksične otpadne vode, a procjenjuje se da se nakon prerade maslina na svakih 100 kg proizvoda dobije oko 35 kg čvrstog otpada i 55-200 dm³ tekućeg otpada¹¹. Tekući otpad predstavlja posebnu opasnost zbog prisutnosti preko 30 vrsta fenolnih spojeva i iz tog se razloga ubraja među najopterećenije industrijske otpadne vode⁸. Jedan od najznačajnijih fenola u otpadnim vodama industrije obrade maslina i proizvodnje maslinovog ulja je tirozol (*p*-hidroksifeniletanol). Upravo iz tog razloga je vodena otopina tirozola korištena kao modelna otpadna voda pri laboratorijskim ispitivanjima potencijalnih metoda obrade¹⁰.

Ljudi su tokom godina radili na poboljšanju proizvodnog procesa u smjeru smanjenja količine krutog i kapljevog otpada (OMW vode) i kvaliteti konačnog produkta. Količina otpadne vode koja nastaje u procesu zavisna je od primijenjene metode ekstrakcije ulja. Tri su postupka proizvodnje maslinovog ulja: tradicionalni način uz pomoć preša, kontinuirani način pomoću centrifuge s dvije faze i kontinuirani način pomoću centrifuge s tri faze. Moderne metode ekstrakcije se temelje na centrifugalnom odvajanju ulja. Obje uključuju pranje, mljevenje i centrifugiranje¹². Razlika je da se u slučaju dvostupanjskog postupka na centrifugi izdvajaju ulje i kruti dio (komina) koji u sebi sadrži vegetativnu vodu, a kod trostupanjskog postupka se posebno izdvaja i vegetativna voda. Dvostupanjskim sustavom proizvodnje

smanjuje se volumen otpadne vode od 1,25 do 1,75 puta⁴. Shematski prikaz ekstrakcije uz pomoć centrifuge s tri i dvije faze prikazan je na slici 2.



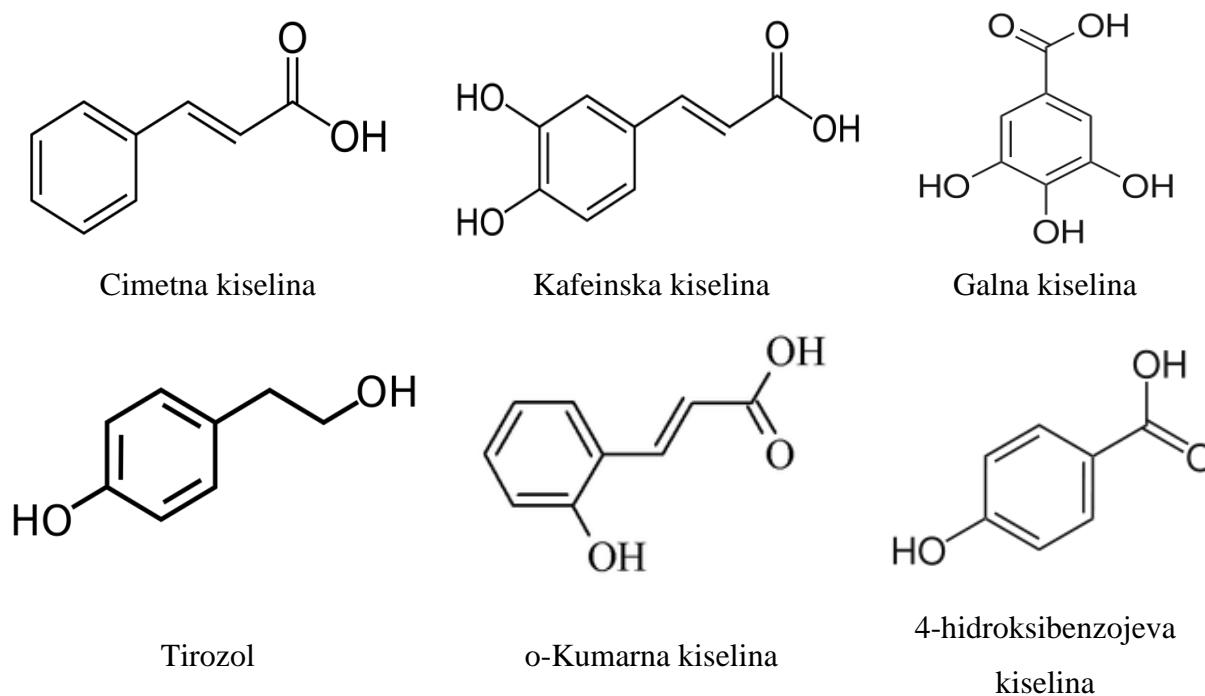
Slika 2. Dijagram toka kontinuirane ekstrakcije maslinovog ulja pomoću centrifuge s tri i dvije faze¹³

Kako je prikazano na slici 2. u procesu proizvodnje maslinovog ulja postoji mogućnost nastajanja tri vrste otpada: krutog otpada, krutog otpada s visokim sadržajem vlage i kapljevito otpada. Kapljeviti otpad (OMW vode) većinom nastaje nakon kontinuiranog procesa centrifuge u tri faze kao posljedica dodavanja vode tijekom mljevenja i miješanja neposredno prije centrifugiranja. Kemijski sastav ovakve otpadne vode nije stalan te ovisi o raznim čimbenicima koji su neposredno utjecali na plod masline.¹²

Značajke ovih otpadnih voda su:

- izrazito jak miris
- KPK vrijednost do 220 g/dm³ i KPK/BPK₅ omjer između 2,5 i 5
- pH između 3 i 5,9
- visoki sadržaj polifenola (do 80 g/L)¹⁴

Fenolni spojevi se u OMW vodama nalaze u obliku jednostavnih monofenola i flavonoida te kao polifenoli nastali polimerizacijom monofenola. Dijelev se u tri grupe spojeva: derivate cimetine kiseline (p-kumarna, kafeinska i ferulna kiselina), derivate benzojeve kiseline (hidroksibenzojeva, galna, vanilna kiselina) te spojeve na bazi tirozola⁸.



Slika 3. Fenolni spojevi u otpadnim vodama industrije obrade maslina i proizvodnje maslinovog ulja

Problem ovih voda nisu samo visoke koncentracije fenola i polifenolnih spojeva koje uzrokuju toksičnost prema bakterijama i ostalim mikroorganizmima, nego i njihovo periodično nastajanje (jednom godišnje) koje onemogućuje primjenu uobičajenih bioloških postupaka obrade otpadnih voda⁸. Također, problem ne olakšava činjenica da se takve vode ne smiju pročišćavati zajedno s komunalnim otpadnim vodama¹². U prilog tomu govori činjenica da je samo jedan kubni metar OMW vode prema približnom onečišćenju jednak 100-200 kubnih metara komunalnih otpadnih voda^{12,14}. Unatoč postojećim zakonima i regulativama, ispuštanje ovakvih otpadnih voda u okoliš je većinom nekontrolirano, ali čak i u slučaju donošenja odluke o pročišćavanju najčešće se koriste otvoreni bazeni u kojima se efluent zadržava u bazenu do isparavanja kapljevite faze. Nedostatak ovakve metode je

mogućnost onečišćenja površinskih voda i vodonosnika te samim time nije pogodan kao proces obrade OMW voda. Onečišćenje koje može nastati je promjena boje prirodnih voda, ugrožavanje vodenog ekosustava, stvaranje površinskog filma na vodi, kvaliteta tla, neugodni mirisi. Korištenje biološkog procesa obrade otpadne vode onemogućeno je zbog biotoksičnih karakteristika fenola, dok ih njihova povećana kiselost i redukcijski potencijal čini izrazito korozivnim za bilo koji sustav cijevi. Stoga su istraživanja usmjerena ka metodama obrade OMW vode sa što nižim kapitalnim i operativnim troškovima¹⁴.

2.2. Obrada otpadnih voda industrije obrade maslina i proizvodnje maslinovog ulja

Sve stroži zakonski propisi postavljeni s ciljem odgovornog ponašanja prema prirodi podrazumijevaju primjenu odgovarajućih postupaka obrade industrijskih otpadnih voda¹⁵. U Republici Hrvatskoj pokazatelji kakvoće industrijskih otpadnih voda te njihove granične vrijednosti uređene su Zakonom o zaštiti okoliša (NN 80/13)¹⁶, Zakonom o vodama (NN 153/09)¹⁷, Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (80/13)⁵ te Uredbom o standardu kakvoće voda (NN 73/13)¹⁸, koji su usklađeni sa zakonodavstvom EU-a¹⁹.

Procesi obrade podrazumijevaju kombinaciju prethodne, primarne, sekundare i tercijarne obrade. Prethodnom se obradom uklanjaju grube nečistoće te izjednačuje sastav otpadne vode, dok se u primarnoj obradi fizičkim i/ili kemijskim postupcima uklanjaju suspendirane čestice. Sekundarna obrada otpadnih voda općenito obuhvaća biološku obradu, a tercijarna obrada služi kako bi se ispunili različiti zahtjevi izlaznog efluenta ovisno o prijemniku u kojega se ispuštaju obrađene otpadne vode. Može uključivati uklanjanje suspendiranih tvari, organskih spojeva i anorganskih materijala⁵. Izbor odgovarajućeg postupka obrade ovisi o količini otpadne vode, koncentraciji onečišćenja i o ekonomskim čimbenicima¹⁹.

Veliku prepreku kod tehnološkog dizajna postrojenja za obradu otpadne vode industrije obrade maslina i proizvodnje maslinovog ulja (eng. *Oil Mill Wastewaters*, OMW) predstavljaju intenzivne i sezonske proizvodnje otpada, geografska rasprostranjenost postrojenja i kapacitet uljara. Male uljare nisu u mogućnosti priuštiti si većinu novijih tehnologija obrade otpadne vode, a posljedica toga je protuzakonita praksa ispuštanja otpadnih voda direktno u rijeke, jezera i mora¹⁴. Kompleksan sastav OMW voda, sezonalnost otpada i prisutnost toksičnih tvari najčešće zahtijeva primjenu kombinacije različitih metoda obrade. Unatoč širokom spektru metoda obrade ovih voda fokus istraživanja u zadnjih

nekoliko godina usmjeren je na katalitičke oksidacijske procese⁴, ponajprije hidrotermičke (eng. *Hydrothermic Oxidation Processes*) i napredne oksidacijske procese, (eng. *Advanced Oxidation Processes*, AOPs) koji su se pokazali vrlo uspješnima za razgradnju organskih tvari u kapljevina. Zajedničko im je da za oksidaciju organskih molekula koriste slobodne hidroksilne radikale koji mogu nastati na dva načina:

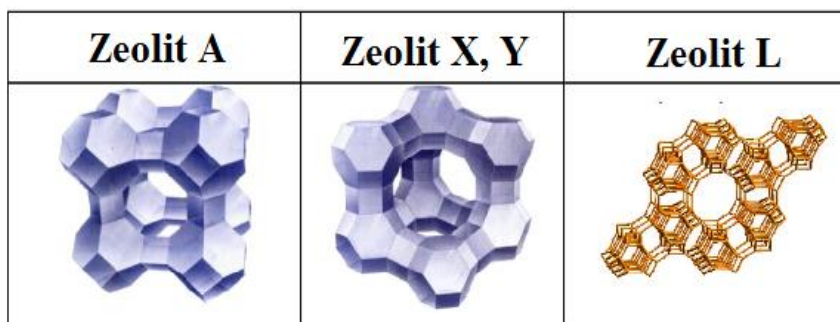
- raspadom oksidansa na katalizatoru (zrak, kisik, ozon, vodikov peroksid)
- djelovanjem vanjskog izvora energije u obliku topline, ultrazvuka te UV i mikrovalnog zračenja.

Iako su se napredni oksidacijski procesi s ekonomskog stajališta pokazali najboljima (blagi reakcijski uvjeti), njihov je nedostatak što su primjenjivi za razrijeđene otpadne vode kada je $KPK \leq 5,0 \text{ g dm}^{-3}$ što sa OMW vodama često nije slučaj. Kod njih KPK vrijednost može doseći i do 220 g dm^{-3} te se iz tog razloga koriste termički procesi u kapljevinu (eng. *Thermal Liquid Phase*) koji su upotrebljivi i za obradu jako onečišćenih otpadnih voda. Termički oksidacijski proces u kojem degradaciju organske tvari promoviraju hidroksilni radikali koji su u reakcijskom sustavu nastali raspadom vodikovog peroksida, naziva se katalitička oksidacija vodikovim peroksidom u vodenom mediju (eng. *Catalytic Wet Peroxide Oxidation*, CWPO)^{6,20,21}. Kako bi se poboljšala dekompozicija vodikovog peroksida u hidroksilne radikale upotrebljavaju se katalizatori²². **CWPO** metoda omogućava provođenje reakcije pri sobnoj temperaturi i atmosferskim tlakovima te se na taj način snižavaju investicijski troškovi.

Prednosti ove metode su brojne:

- korištenjem vodikova peroksida kao oksidansa u kapljevitoj stanju eliminira se otpor međufaznog prijenosa tvari, čime se povećava učinkovitost oksidansa i brzina nastajanja hidroksilnih radikala
- vodikov peroksid ne stvara štetne nusprođekte te je netoksičan i ekološki prihvatljiv reaktant
- upotrebom heterogenih katalizatora reakciju je moguće provesti u blagim uvjetima, a nakon završetka reakcije katalizator je jednostavno odvojiti od reakcijske smjese¹⁰.

Heterogeni katalizatori imaju relativno visoku oksidacijsku efikasnost u usporedbi s homogenim katalizatorima u istim reakcijskim uvjetima i olakšano je odvajanje iz reakcijske smjese nakon provedene reakcije²³. Iz tog se razloga radi na razvoju heterogenih katalizatora kao što su zeoliti, gline ili smole modificirani metalom. Istraživanja su sve više usmjerena prema zeolitima, anorganskim mikroporoznim i mikrokristalnim materijalima sposobnim za kompleksiranje malih i srednje velikih organskih molekula²².



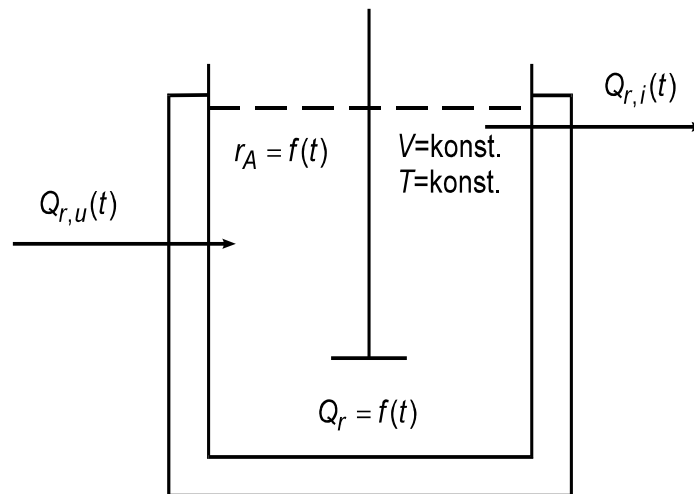
Slika 4. Prikaz strukture različitih tipova zeolita

Oni su prirodni ili sintetički hidratizirani alumosilikati s karakterističnom strukturom šupljina koje se nazivaju kanalima. Nijedna vrsta katalizatora ne pruža toliko mogućnosti varijacija u primjeni kao zeoliti pa se upravo iz tog razloga i najviše koriste u industrijskim procesima. Da bi neki katalizator bio prikladan za industrijsku primjenu mora ispunjavati cijeli niz zahtjeva kao što su: aktivnost, otpornost na trovanje i onečišćenje, mogućnost regeneracije, niska cijena koštanja itd.²⁴. Zbog velike specifične površine zeoliti se primjenjuju kao nosači katalizatora za aktivne komponente kao što su metali koji se u zeolit ugrađuju ionskom izmjenom. Zeoliti modificirani bakrom i ostalim prijelaznim metalima posjeduju posebice dobre katalitičke značajke u usporedbi s ostalim tipovima heterogenih katalizatora testiranih u *CWPO* reakciji²⁵.

U ovom radu primijenjena je CWPO metoda obrade fenolnih otpadnih voda na modelnoj otpadnoj vodi (vodena otopina tirozola), a kao katalizator je korišten komercijalni 13X zeolit u obliku peleta koji je modificiran bakrom kao katalitički aktivnom tvari te postsintetski termički stabiliziran u svrhu eliminacije problema sa otpuštanjem bakra tijekom reakcije. Detaljniji opis pripreme i karakterizacije upotrebljavanog katalizatora prikazan je u eksperimentalnom dijelu.

2.3. Reakcijski sustavi za obradu otpadnih voda primjenom heterogenih katalizatora

Kemijski reaktor je polazna osnova u dimenzioniranju i projektiranju određenog kemijskog procesa, a ukazuje na prostor u kome se odigrava neka kemijska reakcija. Takav se ograničeni dio prostora naziva procesnim prostorom. Raznolikost uvjeta kemijskih reakcija i svojstava reakcijskih komponenata uvjetuje i raznolikost tipova kemijskih reaktora. Osnovna podjela razvrstava sve tipove kemijskih reaktora na reaktore koji su zatvoreni sustavi i one koji su otvoreni sustavi. U zatvorene sustave ulaze kotlasti reaktori (šaržni reaktori) koji za vrijeme kemijske reakcije ne izmjenjuju reakcijsku smjesu, s okolinom.



Slika 5. Prikaz "idealnog" kotlastog reaktora

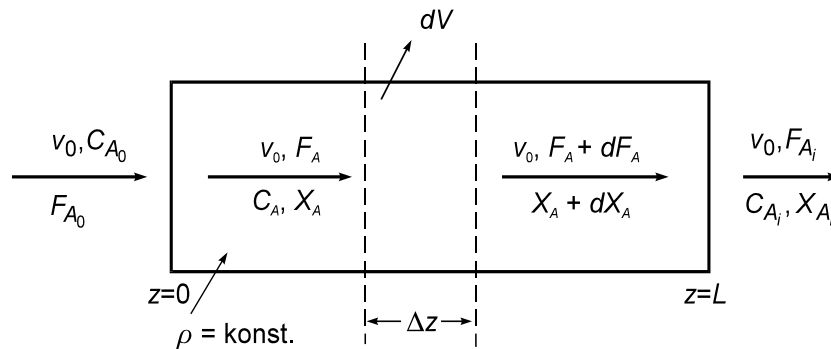
Nakon što reakcija započne, traje izvjesno vrijeme, završava i tek na kraju, reaktor se prazni. U ovom se tipu reaktora ostvaruje približno idealno miješanje uz nestacionaran rad. Ova vrsta reaktora se često koristi u industriji za reakcije u kapljevitoj fazi, a izveden je u obliku kotla sa miješalicom i plaštom za grijanje ili hlađenje. Shematski prikaz kotlastog reaktora prikazan je na slici 5.

Reaktorski model kotlastog reaktora čine bilance množine tvari (1) i topline (2):

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} \quad (1)$$

$$\Delta H_r V r_A = U A_p (T - T_p) \quad (2)$$

Izraz (2) vrijedi uz pretpostavku da reaktor radi izotermno, odnosno da nema vremenskih promjena temperature. U otvorene sustave ulaze sve ostale vrste reaktora kod kojih za vrijeme kemijske reakcije dolazi do izmjene određene količine reakcijske smjese s okolinom. U ovu grupu spadaju cijevni i protočni kotlasti reaktori. Za razliku od protočnog kotlastog reaktora, kod cijevnog reaktora se veličine stanja mijenjaju od točke do točke unutar reakcijskog prostora. Kod njih je miješanje reakcijske smjese vrlo slabo ili ga uopće nema. Približno idealno strujanje ostvaruje se kod reaktora s nepokretnim slojem katalizatora, ali kao takvo je aproksimacija realnog strujanja. Takav je reaktor moguće predočiti nizom elementarnih volumena koji posjeduju svojstva kotlastog reaktora, a koji prolaze kroz reaktor ne izmjenjujući međusobno reakcijsku masu. Vrijednosti zavisnih veličina u tome su slučaju funkcije položaja u aksijalnom smjeru z . U industriji takav reaktor radi u stacionarnom stanju te je zbog same izvedbe često puta optimalno rješenje²⁶.



Slika 6. Prikaz "idealnog" cijevnog reaktora

Za cijevni reaktor bilanca tvari može se izraziti s obzirom na prostorno vrijeme (3) ili s obzirom na promjenu veličina stanja po položaju (4). Jednadžbom 5 opisana je bilanca topline u cijevnom reaktoru uz uvjet da reaktor radi izotermno.

$$r_A = -\frac{dc_A}{d\tau} \quad (3)$$

$$r_A = -u \frac{dc_A}{dz} \quad (4)$$

$$\Delta H_r r_A = \frac{2}{r} U (T - T_p) \quad (5)$$

Ova dva tipa reaktora koristili su se u eksperimentalnom dijelu rada kako bi se usporedile konverzije tirozola i vodikova peroksida u nestacionarnom i stacionarnom režimu rada.

Da bi se eksperiment mogao potvrditi ili odbaciti potrebno je pronaći odgovarajuću matematičku jednadžbu (kinetički model) koja opisuje zavisnost brzine reakcije o reakcijskim veličinama stanja i parametrima. Kinetički model koji se unaprijed pretpostavlja izvodi se bilo na osnovi poznatog mehanizma reakcije ("mehanistički model") ili se jednostavno pretpostavi određena matematička funkcija koja bi mogla dobro zadovoljiti eksperiment ("empirijski model"). Do modela se dolazi usuglašavanjem eksperimentalnih podataka s pretpostavljenim matematičkim izrazima raznim numeričkim metodama linearne i nelinearne regresije i optimiranja. Drugim riječima, izabrani matematički model provjerava se s eksperimentalnim podacima, a odabire se onaj koji najbolje zadovoljava određene kriterije točnosti. Matematički modeli su obično polinomi, eksponencijalni ili potencijski izrazi. Treba napomenuti da iz takvog matematičkog kinetičkog modela nije moguće zaključiti ništa o stvarnom odigravanju reakcije, odnosno o njenom mehanizmu²⁷. Da se odredi kinetički model potrebno je naći funkcijsku zavisnost brzine reakcije o reakcijskim veličinama stanja. Na osnovi rezultata kinetičkih eksperimenata potrebno je pogodnim metodama analize odabrati „najbolji“ model na osnovi nekog prihvaćenog kriterija između više mogućih i izračunati brojčane vrijednosti konstanti u modelu koje će prema nekom prihvaćenom kriteriju najbolje zadovoljiti eksperimentalne podatke. Parametri u modelu se računaju uz određeni kriterij slaganja eksperimentalnih podataka s vrijednostima dobivenim prema modelu. Kao opće prihvaćeni kriterij koristi se srednje kvadratno odstupanje. Metode kojima se određuju vrijednosti parametara su općenito metode optimiranja koje su jednostavnije ako su u modelu linearne funkcije (linearna regresija) ili složenije u slučaju nelinearnih modela. S obzirom na način procjene parametara u modelima postoji više metoda, a u literaturi se navode^{26,27}:

1. Integralna metoda procjene parametara
2. Diferencijalna metoda analize
3. Izmijenjena diferencijalna metoda (ID algoritam)

U ovome radu korištena je integralna metoda procjene parametara, čija je svrha analize u analitičkom rješavanju diferencijalnih ili algebarskih jednadžbi koje se dobiju uvrštavanjem kinetičkog u reaktorski model. Reaktorski modeli za kotlasti i cijevni reaktor su isti, a razlika proizlazi jedino što se u modelu cijevnog reaktora umjesto tekućeg vremena, t nalazi prostorno vrijeme, τ , pa je i postupak obrade identičan. Nakon što se pretpostavi empirijski ili mehanistički kinetički model, on se uvrštava u reaktorski model, a dobivena diferencijalna, odnosno algebarska jednadžba se rješava analitički. Eksperimentalne vrijednosti moraju zadovoljavati rješenja tih jednadžbi uz odabrani kriterij točnosti.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu opisani su materijali upotrebljavani u radu, priprava i karakterizacija katalizatora, postupci rada u kotlastom i cijevnom reaktoru te primijenjene analitičke metode.

3.1. Materijali

Popis kemikalija koje su se koristile tijekom izvedbe eksperimenata prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Popis kemikalija korištenih u eksperimentima

| <i>Naziv</i> | <i>Kemijska formula</i> | <i>Naziv proizvođača</i> | <i>Čistoća</i> |
|------------------------------|-------------------------|--------------------------|----------------|
| <i>Tirozol</i> | $C_8H_{10}O_2$ | AcrosOrganics | 98 % |
| <i>Vodikov peroksid</i> | H_2O_2 | Gram Mol | 30 % |
| <i>Katalizator</i> | 13X | UOP Italy | - |
| <i>Amonij metavanadat</i> | NH_4VO_3 | AcrosOrganics | 99,5 % |
| <i>Sumporna kiselina</i> | H_2SO_4 | Inokem | 96 % |
| <i>Metanol</i> | CH_3OH | BiosolveChimie SARL | 100 % |
| <i>Fosforna kiselina</i> | H_3PO_4 | Merck | 85 % |
| <i>Kalij hidrogen ftalat</i> | $C_8H_5KO_4$ | NacalaiTesque | 99,8 % |
| <i>Ultra čista voda</i> | H_2O | - | - |

3.2. Priprava i karakterizacija katalizatora

Cu/13X katalizator korišten u CWPO procesu tijekom izrade ovog diplomskog rada pripremljen je na slijedeći način: komercijalni 13X zeolit sastava prikazanog u tablici 2. podvrgnut je ionskoj izmjeni u 0,05 M otopini bakrova acetata pri 298 K tijekom tri sata, nakon čega je filtriran i osušen preko noći na sobnoj temperaturi. Nakon što je provedena ionska izmjena uslijedila je postsintetska termička obrada koja se sastojala od kalciniranja pri 1273 K tijekom pet sati u svrhu eliminacije problema sa otpuštanjem bakra sa katalizatora u reakcijsku otopinu.

Tablica 2. Zeolit korišten kao nosač prilikom pripreve katalizatora

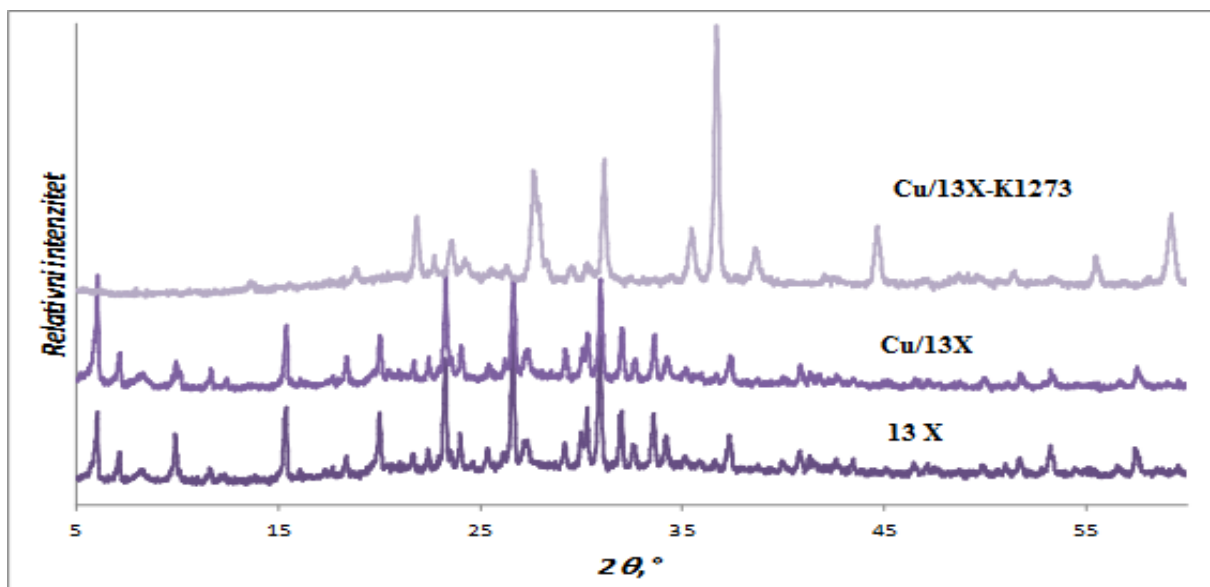
| Tip zeolita | Komercijalno ime | Proizvođač | Oblik | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | w _{N₂O} , mas. % |
|-------------|------------------------------|------------|-----------------|--|--------------------------------------|
| X(FAU) | 13X-APG Molsiv TM | UOP Italy | Na ⁺ | 3,2 | < 20 |

Izračun specifične površine i volumena pora napravljen je uz pomoć B.E.T. jednadžbe. Kristalna struktura potvrđena je XRD analizom dok je morfologija komercijalnog zeolita i pripremljenog zeolita proučavana skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) i transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM). Sadržaj bakra preliminarno je određen uz pomoć UV/VIS metode na 270 nm iz otopine bakrova acetata korištenog tokom ionske izmjene iz razlike koncentracija bakra u otopini bakrovog acetata prije i nakon ionske izmjene, a iznosila je 8,7 mas. %.

Tablica 3. Fizičke značajke pripremljenih katalizatora

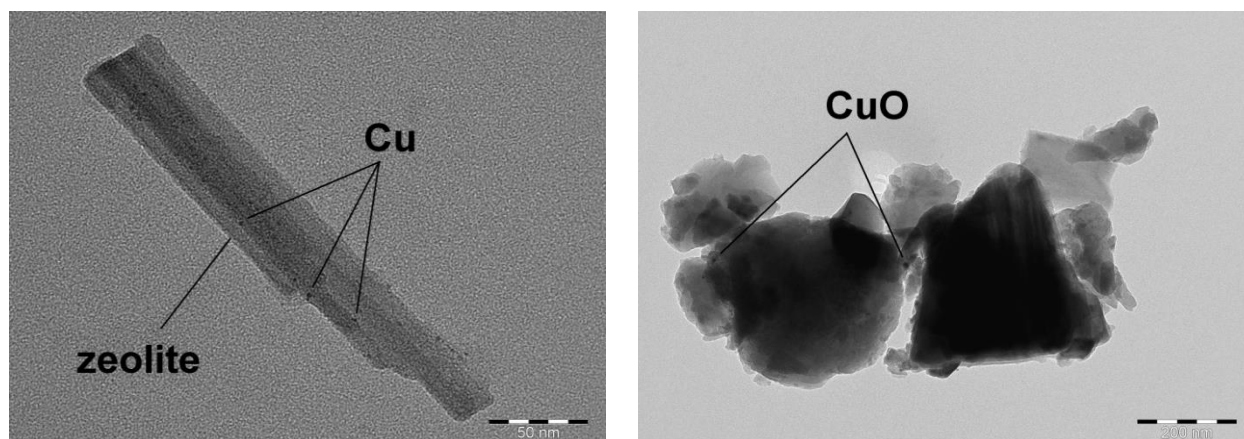
| UZORAK | BET specifična površina (m ² g ⁻¹) | Volumen pora (cm ³ g ⁻¹) | d _p (nm) |
|--------------|---|---|---------------------|
| 13X | 386,1 | 0,2400 | 1,9 |
| Cu/13X | 350,8 | 0,2400 | 1,9 |
| Cu/13X-K1273 | 3,8 | 0,0030 | 2,8 |

Iz tablice 3. vidljivo je da ugradnja bakra u kristalnu rešetku 13X zeolita u manjoj mjeri utječe na fizičke značajke katalizatora. Uvođenjem bakra dolazi do smanjenja specifične površine što ukazuje da se dio bakra vezao na aktivna mjesta koja se nalaze u porama zeolita. Postsintetska termička obrada značajnije utječe na fizičke značajke pripremljenih katalizatora, specifična površina i volumen pora katalizatora znatno su se smanjili. Ovi rezultati potvrđeni su XRD analizom, a rezultati difraktograma prikazani su na slici 7.



Slika 7. XRD difraktogrami 13X zeolita, Cu/13X i Cu/13X-K1273 katalizatora

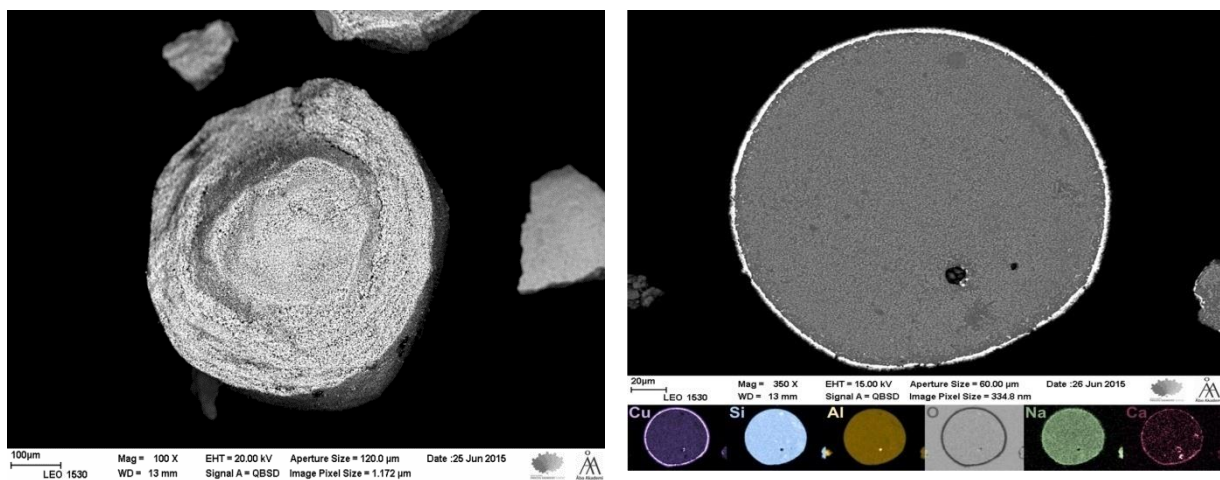
Kao što se može vidjeti sa slike 7 uvođenje bakra ionskom izmjenom u kristalnu rešetku komercijalnog 13X zeolita nije imalo utjecaja na njegovu kristaliničnost. Na uzorcima koji sadrže bakar ne primjećuje se pojava novih pikova zbog čega se može smatrati da je bakar jednolično raspršen po površini zeolita, te da se na zeolit vezao uglavnom unutar pora nosača. Veličina čestica bakra u Cu/13X katalizatoru je ispod granice detekcije XRD mjerenja (< 2-4 nm).



Slika 8. TEM prikazi Cu/13X (lijevo) i Cu/13X-K1273 (desno) katalizatora

Uz pomoć TEM metode (slika 8.) proračunata je prosječna veličina čestica bakra od 1,7 nm. Nakon kalciniranja Cu/13X katalizatora dolazi do gubitka većeg broja pikova i pojave nove kristalne faze koja je identificirana kao nefelin. Formirane su visoko temperaturno stabilne faze: magnezij silikat, bakrov (II) oksid, anortoklas i andezin. Veličina čestica CuO kod Cu/13X-K1273 katalizatora određena je uz pomoć XRD-a jer je TEM prikaz pokazao slabu razlučivost između bakar oksida i nosača katalizatora, a iznosila je 25,1 nm. Rast u veličini metalnih čestica je posljedica stvaranja nakupina manjih metalnih čestica tokom termičke obrade katalizatora.

Morfologija, veličina i oblik čestica kristala dodatno su karakterizirani SEM mjerenjima. Kako je vidljivo i iz TEM slika (slika 8.) Cu/13X katalizator pokazuje igličaste kristale dok su kristali kalciniranog zeolita modificiranog bakrom bili veći, nepravilnijeg oblika te široke raspodjele veličine kristala. Kako bi se odredila disperzija katalitički aktivnog bakra na vanjskoj i unutrašnjoj površini zeolita, korištena je SEM metoda u pozadinskom raspršenju te je primijenjena na poprečni presjek peleta katalizatora. Svjetlija područja na slici predstavljaju bakar pa je tako uočljivo da se kod nekalciniranog katalizatora bakar jednoliko rasprišio po površini zeolita, dok je kod Cu/13X-K1273 katalizatora bakar lociran na vanjskoj površini u tankom sloju uz samu površinu peleta. Migracija bakra iz unutrašnjosti peleta prema van posljedica je strukturalnih promjena tokom termičke postsintetske obrade²⁸.



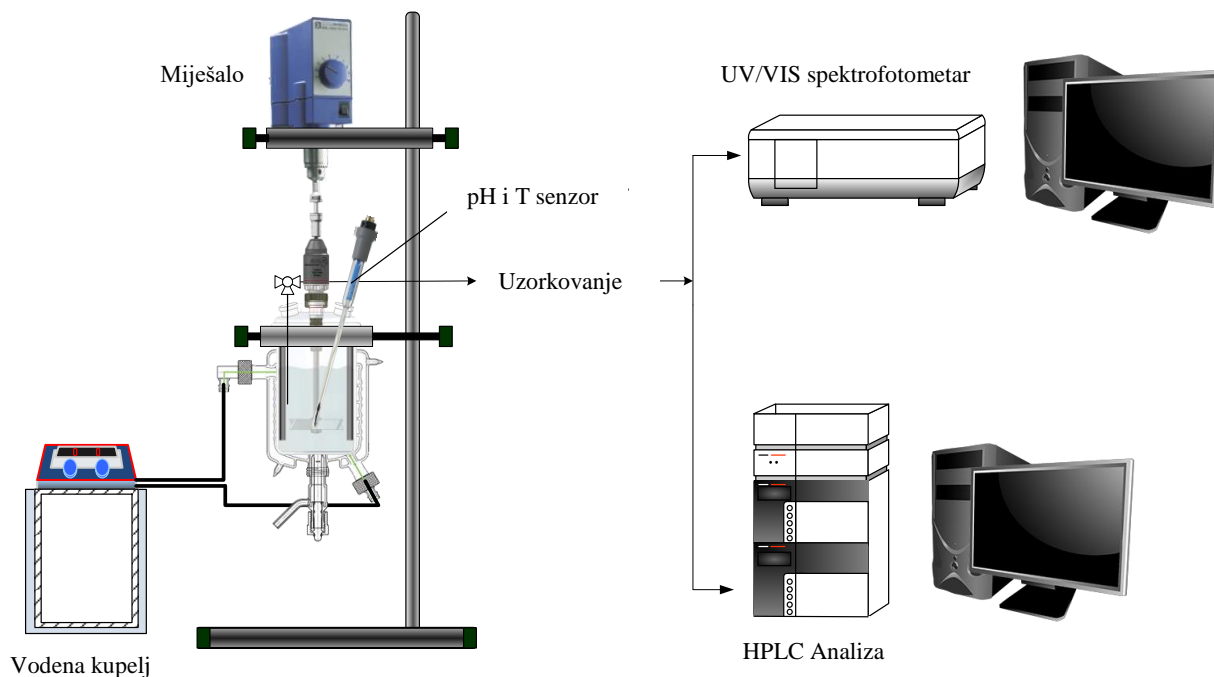
Slika 9. SEM prikazi poprečnog presjeka Cu/13X (lijevo) i Cu/13X-K1273 (desno) katalizatora

3.3. Metoda rada

Svrha eksperimenta bila je razviti proces kojim bi se uspješno uklonili toksični spojevi iz modelne otpadne vode postrojenja za obradu maslina i proizvodnje maslinovog ulja. Kao metoda pročišćavanja modelne otpadne vode korištena je katalitička oksidacija vodikovim peroksidom (eng. *Catalytic Wet Peroxide Oxidation*, CWPO). Reakcije su provedene u dva tipa kemijskog reaktora, kotlastom i cijevnom reaktoru. Naglasak ovog rada usmjeren je prema mogućnosti provedbe CWPO procesa u kontinuiranim reakcijskim sustavima, što je u eksperimentu predstavljao cijevni reaktor s nasipnim slojem katalizatora. Eksperimenti su provedeni pri atmosferskim tlakovima i temperaturama u rasponu od 313 K do 353 K uz pomoć Cu/13X-K1273 katalizatora čija je masa iznosila 1,25 g. U svrhu pripreme vodene otopine tirozola koncentracije 500 mg dm^{-3} , 98 %-tni tirozol otopljen je u tikvici s ultra čistom destiliranom vodom. Vodikov peroksid koji je korišten kao oksidacijsko sredstvo pripremljen je razrjeđenjem izvornog 30 %-tnog vodikovog peroksida do konačne koncentracije od $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Koncentracija vodikova peroksida praćena je spektrofotometrijski amonij metavanadatnom metodom, a koncentracija tirozola tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti. Detaljniji prikazi metoda analiza i provođenja reakcije opisani su u nastavku.

3.3.1. Kotlasti reaktor

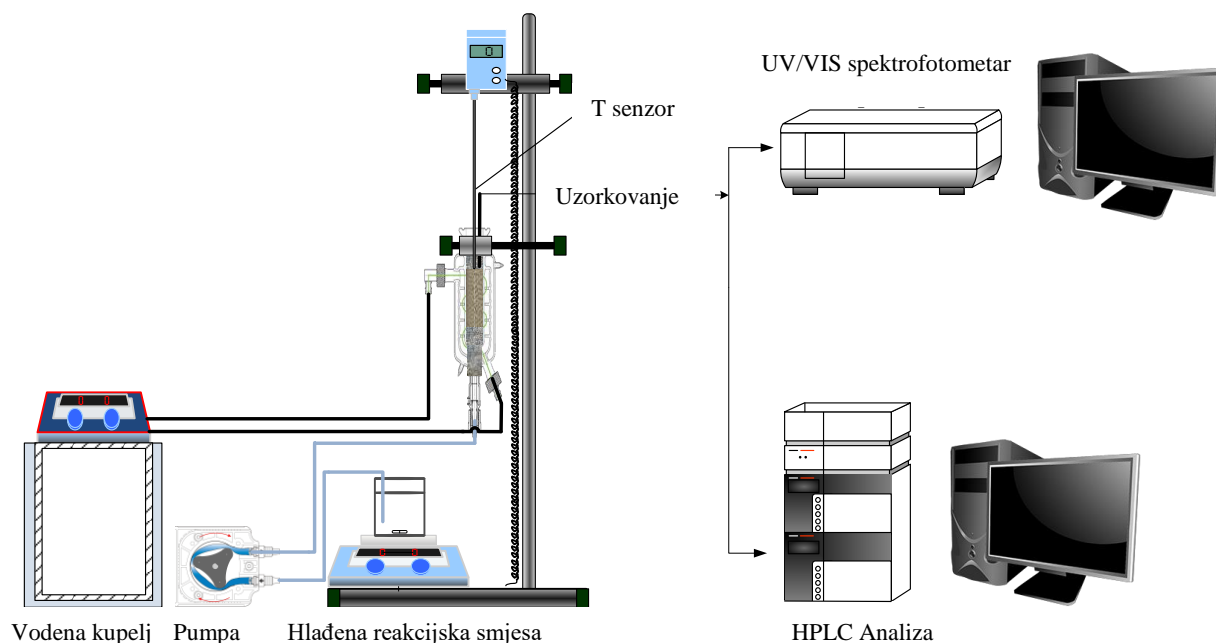
Šaržna CWPO reakcija provedena je u staklenom kotlastom reaktoru radnog volumena 250 cm^3 , koji je bio opremljen s pH metrom, temperaturnim osjetilom i elektromagnetskom miješalicom. Na početku svakog mjerenja u reaktor je uneseno 250 cm^3 vodene otopine tirozola i 1,25 g Cu/13X-K1273 katalizatora. Reakcijska smjesa je potom zagrijavana uz pomoć vodene kupelji do radne temperature uz konstantno miješanje od 600 o/min. Reakcije su provedene pri atmosferskom tlaku i temperaturnom rasponu od 313 K do 343 K. Nakon postizanja radne temperature, u reakcijsku smjesu je dodavana stehiometrijska količina vodikovog peroksida, što je uvjetovalo početak reakcije. Tijekom 180 minuta reakcije, u određenim vremenskim intervalima uzimani su alikvoti reakcijske smjese ($0,70 \text{ cm}^3$) za analitičko praćenje kemijskog sastava. Tijekom reakcije praćena je promjena koncentracije tirozola, vodikovog peroksida, ukupnog (organskog) ugljika (TOC), te pH vrijednost reakcijske smjese.



Slika 10. Shematski prikaz eksperimenta provedenog u kotlastom reaktoru

3.3.2. Cijevni reaktor

Kontinuirani CWPO proces proveden je u staklenom cijevnom reaktoru duljine 6,5 cm, unutarnjeg promjera 1 cm obavijenom plaštem za grijanje reakcijske smjese. Reakcije su provedene u rasponu temperatura od 323 K do 353 K te u rasponu protoka od $0,1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ do $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Reakcijska smjesa sastojala se od vodene otopine tirozola i stehiometrijske količine vodikova peroksida. Nakon što je u reaktoru postignuta radna temperatura, smjesa se (hlađena prije ulaska u cijevni reaktor u ledenoj kupelji) dopremala u reaktor uz pomoć pumpe na kojoj se podesio radni protok. Nasipni sloj Cu/13X-K1273 katalizatora u reaktoru iznosio je 1,25 g. U određenim vremenskim intervalima uzimani su alikvoti reakcijske smjese ($0,70 \text{ cm}^3$) za analitičko praćenje kemijskog sastava na izlazu iz reaktora pri svakom zadanom protoku i temperaturi. Praćena je promjena koncentracije tirozola, vodikovog peroksida te ukupnog (organskog) ugljika (TOC).

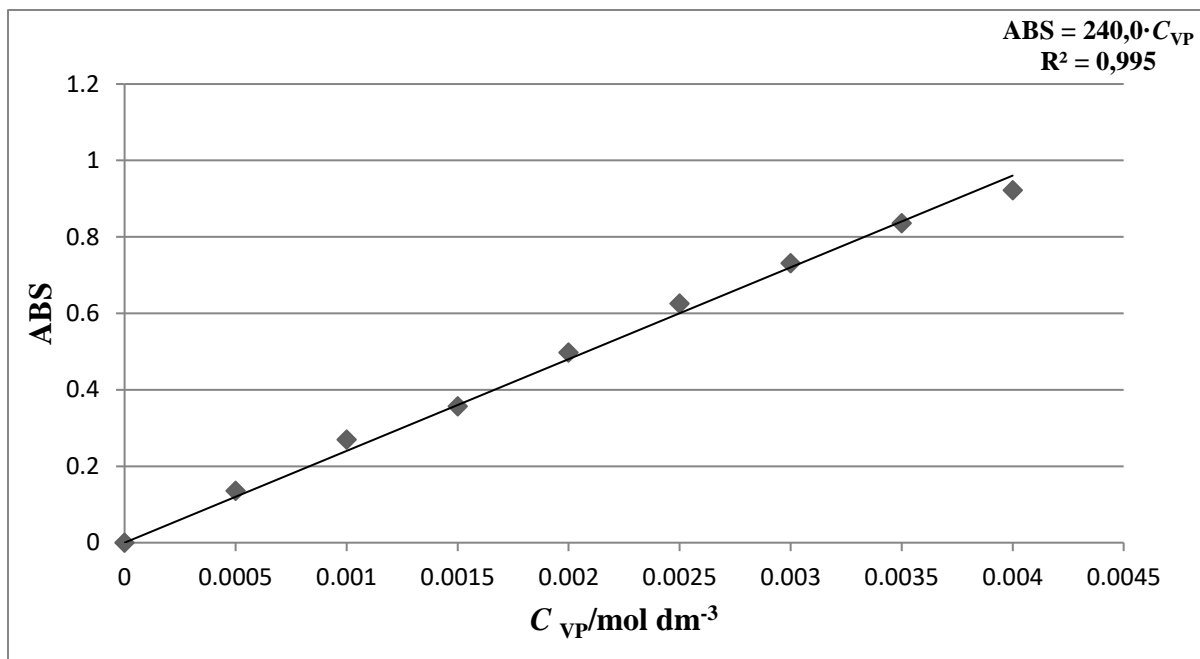


Slika 11. Shematski prikaz eksperimenta provedenog u cijevnom reaktoru

3.3.3. Analitičke metode

a) UV VIS metoda

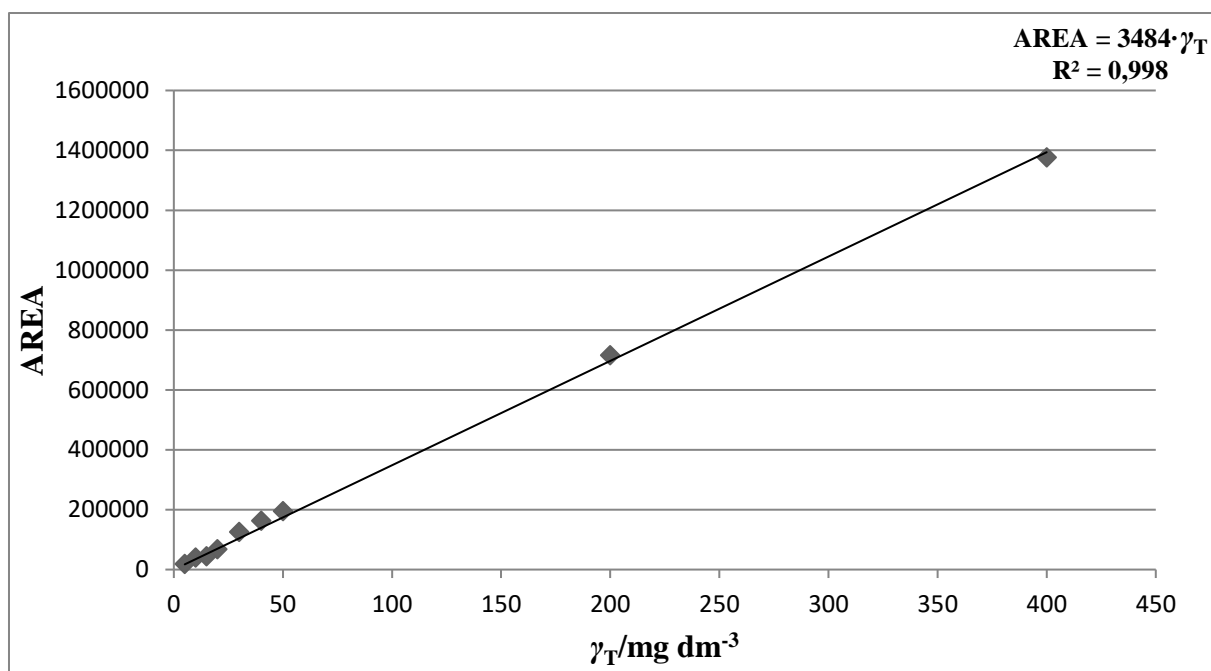
Koncentracija vodikovog peroksida određivana je spektrofotometrijski amonij-metavanadatnom metodom pri valnoj duljini od 450 nm. Vodikov peroksid u kiselom mediju s amonij- metavanadatom stvara karakteristično crveno–smeđe obojenje pri čemu je intenzitet obojenja direktno proporcionalan koncentraciji vodikovog peroksida. Pripremljeno je deset otopina vodikovog peroksida u rasponu koncentracija od 0 do 0,005 mol dm⁻³ te je u svaku otopinu dodan 1 cm³ standarda te su uz pomoć UV/VIS metode dobivene odgovarajuće apsorbancije i konstruirana je baždarna krivulja. Iz tako pripremljene baždarne krivulje računata su nepoznate koncentracije vodikovog peroksida u uzorcima.



Slika 12. Baždarni dijagram za određivanje koncentracije vodikovog peroksida

b) HPLC metoda

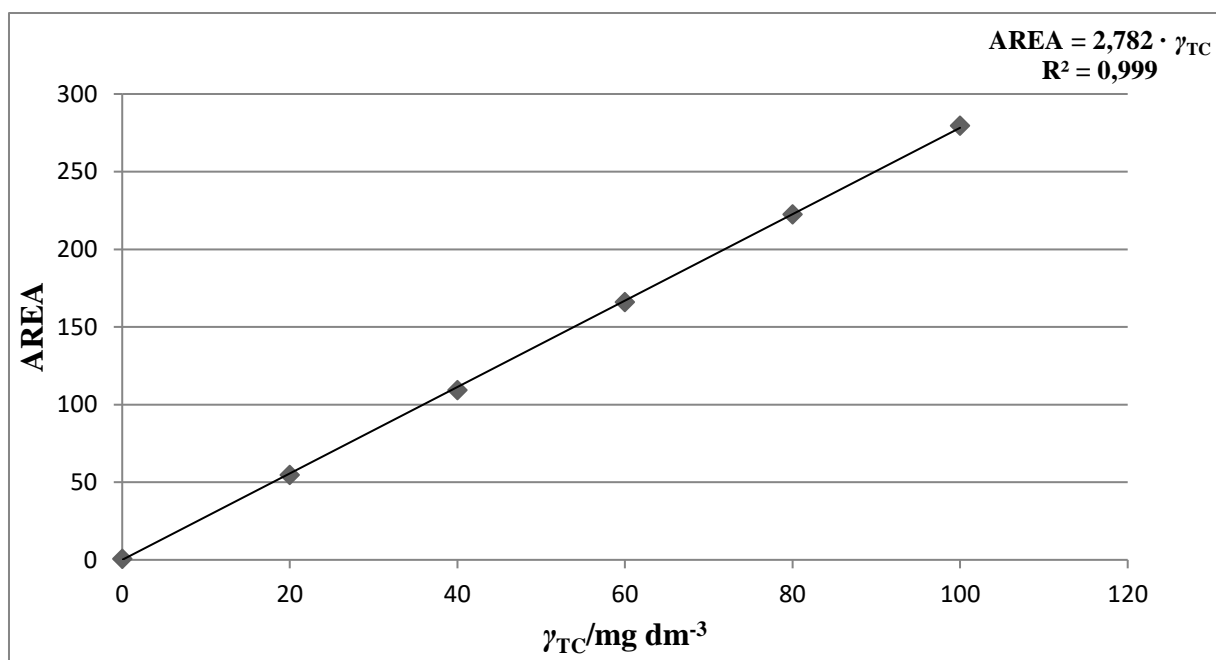
Koncentracija tirozola određivana je tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti. Korištena je C18 kolona sa UV VIS detektorom, pri valnoj duljini od 254 nm, koji generira električni signal razmjern intenzitetu neke osobine mobilne faze ili tvari koja se eluira. Temperatura kolone iznosila je 40°C. Kao mobilna faza korištena je smjesa metanola i vode (zakiseljene sa 7 cm³ fosforne kiseline u 1400 cm³ ultra čiste vode) u omjeru 30:70. Svaki uzorak iz reaktora, u količini od 0,020 cm³ razrijeđen je u 0,125 cm³ ultra čiste destilirane vode te manualno injektiran, a koncentracija tirozola u nepoznatom uzorku određivana je iz baždarnog dijagrama prikazanog na slici 13. Napravljen je na način da su se pripremile različite koncentracije vodene otopine tirozola od 5 do 400 mg dm⁻³ te očitale površine pikova tirozola iz kromatograma.



Slika 13. Baždarni dijagram za određivanje koncentracije tirozola

c) TOC analiza

TOC analizom uzoraka reakcijske smjese određivan je sadržaj ukupnog organskog ugljika. Uzimani su različiti alikvoti uzorka (0,1 mL, 0,3 mL ili 0,5 mL) te su razrijeđeni s ultra čistom destiliranom vodom. Instrument radi na principu samostalnog uzimanja mikrolitarskih količina vode za ispitivanje, njihovom spaljivanju u peći na temperaturi od 680°C gdje se uzorak pretvara u plinovito stanje, te prolaskom nastalih plinova kroz detektor za CO₂ koji bilježi nastalu količinu istog. Daljnjim računalnim konverzijama koji se nalaze u instrumentu dobivamo rezultate sadržaja ugljika sadržanog u uzorku. Baždarna krivulja koja je prikazana na slici 14. u nastavku dobivena je na način da je izvagano 0,2125 g kalij hidrogen ftalata i otopljeno s ultra čistom destiliranom vodom da ukupna koncentracija ove otopine iznosi 1000 mg dm⁻³. Pripremljeno je šest tikvica u rasponu koncentracija od 0 do 100 mg dm⁻³ ove otopine standarda te je očitana odgovarajuća površina. Iz baždarne krivulje dalje je bilo moguće izračunati koncentracije ukupnog organskog ugljika u nepoznatim uzorcima.



Slika 14. Baždarni dijagram za određivanje koncentracije ukupnog ugljika

4. REZULTATI

U poglavlju rezultati dani su dobiveni podaci mjerenja ovisnosti koncentracije tirozola, vodikova peroksida, ukupnog (organskog) ugljika te pH reakcijske smjese o vremenu za kotlasti reaktor pri rasponu temperatura od 313 K do 343 K. Također su prikazani rezultati mjerenja ovisnosti koncentracije tirozola, vodikova peroksida te ukupnog (organskog) ugljika o vremenu u cijevnom reaktoru pri rasponu temperatura od 323 K do 353 K i rasponu protoka od $0,1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ do $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

a) Kotlasti reaktor

Tablica 4. Vremenska promjena koncentracije vodikovog peroksida i tirozola u eksperimentu ($T=313 \text{ K}$, $m_{\text{KAT}}=1,25 \text{ g}$, $N=600 \text{ o min}^{-1}$, $C_{\text{VP}}=0,069 \text{ mol dm}^{-3}$, $C_{\text{T}}=0,00362 \text{ mol dm}^{-3}$)

| t/min | $C_{\text{VP}}/\text{mol dm}^{-3}$ | $\gamma_{\text{T}}/\text{mg dm}^{-3}$ | pH |
|----------------|------------------------------------|---------------------------------------|------|
| 0 | 0 | 500,094 | 5,82 |
| 5 | 0,058431 | 474,6298 | 5,47 |
| 10 | 0,067169 | 465,8895 | 5,23 |
| 15 | 0,067769 | 469,7838 | 4,77 |
| 20 | 0,066599 | 465,3708 | 4,56 |
| 30 | 0,065247 | 476,3218 | 4,45 |
| 45 | 0,072958 | 418,5817 | 4,16 |
| 60 | 0,066884 | 403,3359 | 3,88 |
| 90 | 0,064443 | 314,1741 | 3,71 |
| 120 | 0,073923 | 291,3064 | 3,52 |
| 150 | 0,061941 | 211,3503 | 3,35 |
| 180 | 0,056875 | 147,0427 | 3,25 |

Tablica 5. Vremenska promjena koncentracije vodikovog peroksida i tirozola u eksperimentu
($T=323\text{ K}$, $m_{\text{KAT}}=1,25\text{ g}$, $N=600\text{ o min}^{-1}$, $C_{\text{VP}}=0,069\text{ mol dm}^{-3}$, $C_{\text{T}}=0,00362\text{ mol dm}^{-3}$)

| t/min | $C_{\text{VP}}/\text{mol dm}^{-3}$ | $\gamma_{\text{T}}/\text{mg dm}^{-3}$ | pH |
|----------------|------------------------------------|---------------------------------------|-------------|
| 0 | 0 | 501,5625 | 6,74 |
| 5 | 0,048258 | 494,37 | 5,92 |
| 10 | 0,064901 | 475,1849 | 5,08 |
| 15 | 0,06544 | 471,8337 | 5,02 |
| 20 | 0,066152 | 453,4391 | 4,81 |
| 30 | 0,063151 | 449,2446 | 4,44 |
| 45 | 0,060903 | 432,4095 | 3,96 |
| 60 | 0,060171 | 320,6935 | 3,59 |
| 90 | 0,057272 | 218,1948 | 3,48 |
| 120 | 0,05426 | 158,1947 | 3,35 |
| 150 | 0,052857 | 103,91 | 3,29 |
| 180 | 0,046143 | 54,20857 | 2,97 |

Tablica 6. Vremenska promjena koncentracije vodikovog peroksida i tirozola u eksperimentu
($T=333\text{ K}$, $m_{\text{KAT}}=1,25\text{ g}$, $N=600\text{ o min}^{-1}$, $C_{\text{VP}}=0,069\text{ mol dm}^{-3}$, $C_{\text{T}}=0,00362\text{ mol dm}^{-3}$)

| t/min | $C_{\text{VP}}/\text{mol dm}^{-3}$ | $\gamma_{\text{T}}/\text{mg dm}^{-3}$ | pH |
|----------------|------------------------------------|---------------------------------------|-------------|
| 0 | 0 | 501,5625 | 5,99 |
| 5 | 0,057221 | 511,7536 | 5,08 |
| 10 | 0,074503 | 479,3558 | 4,29 |
| 15 | 0,072998 | 432,7593 | 3,83 |
| 20 | 0,072663 | 365,1623 | 3,64 |
| 30 | 0,066458 | 249,5329 | 3,15 |
| 45 | 0,06426 | 168,0545 | 2,73 |
| 60 | 0,062205 | 110,3705 | 2,49 |
| 90 | 0,051677 | 45,32265 | 2,64 |
| 120 | 0,044098 | 17,84516 | 2,64 |
| 150 | 0,03892 | 3,511395 | 2,53 |
| 180 | 0,03363 | 0,41052 | 2,52 |

Tablica 7. Vremenska promjena koncentracije vodikovog peroksida i tirozola u eksperimentu (T=343 K, $m_{KAT}=1,25$ g, $N=600$ o min^{-1} , $C_{VP} = 0,069$ mol dm^{-3} , $C_T = 0,00362$ mol dm^{-3})

| t/min | $C_{VP}/\text{mol dm}^{-3}$ | $\gamma_T/\text{mg dm}^{-3}$ | pH |
|--------------|---|--|-----------|
| 0 | -0,00002 | 500,094 | 6,3 |
| 5 | 0,05188 | 477,364 | 5,1 |
| 10 | 0,065816 | 216,1458 | 4,5 |
| 15 | 0,069713 | 111,0764 | 3,78 |
| 20 | 0,062063 | 100,6568 | 3,46 |
| 30 | 0,058889 | 36,59272 | 3,18 |
| 45 | 0,051361 | 21,60379 | 3,06 |
| 60 | 0,043233 | 2,566295 | 2,96 |
| 90 | 0,035848 | 2,382639 | 2,91 |
| 120 | 0,025737 | 0,627525 | 3 |
| 150 | 0,007162 | 0,370977 | 3,4 |
| 180 | 0,000793 | 0,39093 | 3,84 |

Tablica 8. Prikaz TOC analize pri uklanjanju tirozola za temperature od 313 K do 343 K

| UZORAK | $\gamma_{TC}/\text{mg dm}^{-3}$ |
|--------------------|---|
| T=313 K, t=0 min | 321,200 |
| T=313 K, t=180 min | 333,400 |
| T=323 K, t=0 min | 246,694 |
| T=323 K, t=180 min | 217,654 |
| T=333 K, t=0 min | 264,089 |
| T=333 K, t=180 min | 115,656 |
| T=343 K, t=0 min | 352,000 |
| T=343 K, t=180 min | 53,700 |

Tablica 9. Konverzije tirozola i vodikova peroksida pri različitim temperaturama

| T/ K | X _T / % | X _{VP} / % |
|------|--------------------|---------------------|
| 313 | 69,01949 | 2,66269 |
| 323 | 89,03482 | 4,38439 |
| 333 | 99,91978 | 41,2277 |
| 343 | 99,91811 | 98,47083 |

b) Cijevni reaktor**Tablica 10.** Promjena koncentracije vodikovog peroksida i tirozola pri različitim volumnim brzinama reakcijske smjese (T=323 K, m_{KAT}=1,25 g, C_{VP} = 0,069 mol dm⁻³, C_T = 0,00362 mol dm⁻³)

| v ₀ /cm ³ min ⁻¹ | γ _T / mg dm ⁻³ | C _{VP} / mol dm ⁻³ |
|---|--------------------------------------|--|
| 0,5 | 444,894 | 0,069834 |
| 0,4 | 438,783 | 0,065657 |
| 0,3 | 436,381 | 0,064506 |
| 0,2 | 424,603 | 0,061785 |
| 0,1 | 399,340 | 0,065009 |

Tablica 11. Promjena koncentracije vodikovog peroksida i tirozola pri različitim volumnim brzinama reakcijske smjese (T=333 K, m_{KAT}=1,25 g, C_{VP} = 0,069 mol dm⁻³, C_T = 0,00362 mol dm⁻³)

| v ₀ /cm ³ min ⁻¹ | γ _T /mg dm ⁻³ | C _{VP} /mol dm ⁻³ |
|---|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 0,5 | 346,013 | 0,069989 |
| 0,4 | 425,946 | 0,064972 |
| 0,3 | 442,912 | 0,069177 |
| 0,2 | 406,180 | 0,068795 |
| 0,1 | 214,956 | 0,077792 |

Tablica 12. Promjena koncentracije vodikovog peroksida i tirozola pri različitim volumnim brzinama reakcijske smjese ($T=343\text{ K}$, $m_{\text{KAT}}=1,25\text{ g}$, $C_{\text{VP}}=0,069\text{ mol dm}^{-3}$, $C_{\text{T}}=0,00362\text{ mol dm}^{-3}$)

| $v_0/\text{cm}^3\text{ min}^{-1}$ | $\gamma_{\text{T}}/\text{mg dm}^{-3}$ | $C_{\text{VP}}/\text{mol dm}^{-3}$ |
|-----------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| 1 | 430,3437 | 0,069680 |
| 0,8 | 439,922 | 0,068982 |
| 0,6 | 432,291 | 0,070827 |
| 0,4 | 381,883 | 0,064337 |
| 0,3 | 236,6986 | 0,074109 |
| 0,2 | 163,2626 | 0,057638 |
| 0,1 | 75,0537 | 0,056493 |

Tablica 13. Promjena koncentracije vodikovog peroksida i tirozola pri različitim volumnim brzinama reakcijske smjese ($T=353\text{ K}$, $m_{\text{KAT}}=1,25\text{ g}$, $C_{\text{VP}}=0,069\text{ mol dm}^{-3}$, $C_{\text{T}}=0,00362\text{ mol dm}^{-3}$)

| $v_0/\text{cm}^3\text{ min}^{-1}$ | $\gamma_{\text{T}}/\text{mg dm}^{-3}$ | $C_{\text{VP}}/\text{mol dm}^{-3}$ |
|-----------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| 0,5 | 420,812 | 0,07129 |
| 0,4 | 409,320 | 0,07106 |
| 0,3 | 352,733 | 0,06398 |
| 0,2 | 115,188 | 0,05670 |
| 0,1 | 9,204 | 0,02735 |

Tablica 14. Prikaz rezultata TOC analize kod uklanjanja tirozola za različite volumne brzine pri temperaturi od 323 K ($\gamma_{\text{TCul}}=363,500\text{ mg dm}^{-3}$)

| $v_0/\text{cm}^3\text{ min}^{-1}$ | $\gamma_{\text{TCizl}}/\text{mg dm}^{-3}$ |
|-----------------------------------|---|
| 0,5 | 371,1 |
| 0,4 | 389,9 |
| 0,3 | 368,9 |
| 0,2 | 372,0 |
| 0,1 | 378,7 |

Tablica 15. Prikaz rezultata TOC analize kod uklanjanja tirozola za različite volumne brzine pri temperaturi od 333 K ($\gamma_{TCul}=344,200 \text{ mg dm}^{-3}$)

| $v_0/\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ | $\gamma_{TCizl}/ \text{mg dm}^{-3}$ |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| 0,5 | 387,1 |
| 0,4 | 355,0 |
| 0,3 | 351,5 |
| 0,2 | 344,9 |
| 0,1 | 337,5 |

Tablica 16. Prikaz rezultata TOC analize kod uklanjanja tirozola za različite volumne brzine pri temperaturi od 343 K ($\gamma_{TCul}= 418,800 \text{ mg dm}^{-3}$)

| $v_0/\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ | $\gamma_{TCizl}/ \text{mg dm}^{-3}$ |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | 349,6 |
| 0,8 | 339,4 |
| 0,6 | 384,2 |
| 0,4 | 311,7 |
| 0,3 | 399,4 |
| 0,2 | 247,8 |
| 0,1 | 329,2 |

Tablica 17. Prikaz rezultata TOC analize kod uklanjanja tirozola za različite volumne brzine pri temperaturi od 353 K ($\gamma_{TCul}= 359,5 \text{ mg dm}^{-3}$)

| $v_0/\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ | $\gamma_{TCizl}/ \text{mg dm}^{-3}$ |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| 0,5 | 364,0 |
| 0,4 | 371,3 |
| 0,3 | 342,4 |
| 0,2 | 341,5 |
| 0,1 | 215,3 |

Tablica 18. Konverzije tirozola i vodikovog peroksida na zadanim volumnim protocima pri 323 K

| $v_0/\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ | $X_T/\%$ | $X_{VP}/\%$ |
|------------------------------------|----------|-------------|
| 0,1 | 16,7679 | 8,3089 |
| 0,2 | 11,5024 | 12,8558 |
| 0,3 | 9,0475 | 9,0191 |
| 0,4 | 8,5469 | 7,3950 |
| 0,5 | 7,2732 | 1,5041 |

Tablica 19. Konverzije tirozola i vodikovog peroksida na zadanim volumnim protocima pri 333 K

| $v_0/\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ | $X_T/\%$ | $X_{VP}/\%$ |
|------------------------------------|----------|-------------|
| 0,1 | 54,0597 | 6,0781 |
| 0,2 | 18,5020 | 2,6034 |
| 0,3 | 11,1318 | 2,0628 |
| 0,4 | 14,5362 | 8,0156 |
| 0,5 | 30,5742 | 0,9126 |

Tablica 20. Konverzije tirozola i vodikovog peroksida na zadanim volumnim protocima pri 343 K

| $v_0/\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ | $X_T/\%$ | $X_{VP}/\%$ |
|------------------------------------|----------|-------------|
| 0,1 | 82,9959 | 21,6708 |
| 0,2 | 87,3190 | 19,7893 |
| 0,3 | 52,7155 | 10,6274 |
| 0,4 | 18,7154 | 10,4658 |
| 0,6 | 4,75447 | 3,3645 |
| 0,8 | 4,84856 | 5,8815 |
| 1 | 7,09654 | 4,9297 |

Tablica 21. Konverzije tirozola i vodikovog peroksida na zadanim volumnim protocima pri 353 K

| $v_0/\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ | $X_T/\%$ | $X_{VP}/\%$ |
|------------------------------------|----------|-------------|
| 0,1 | 98,0258 | 62,9456 |
| 0,2 | 75,2939 | 23,1864 |
| 0,3 | 29,7659 | 13,3315 |
| 0,4 | 18,4986 | 3,7435 |
| 0,5 | 16,2104 | 3,4335 |

5. RASPRAVA

U završnom dijelu ovog rada prikazati će se kinetička analiza za provedene eksperimente u kotlastom i cijevnom reaktoru korištenjem integralne metode procjene parametara.

5.1. Kotlasti reaktor

Kao što je navedeno u teoretskom dijelu primijenjena je integralna metoda procjene parametara uz pretpostavku da se kinetika raspada tirozola može opisati ili reakcijom prvog reda s obzirom na tirozol ili reakcijom drugog reda uzimajući u obzir i drugi reaktant vodikov peroksid.

a) Reakcija prvog reda s obzirom na tirozol

Reaktorski model kotlastog reaktora:

$$r_T = -\frac{dc_T}{dt} \quad (6)$$

Kinetički model reakcije prvog reda:

$$r_T = kc_T \quad (7)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (6) u jednadžbu (7) dobiva se slijedeći izraz:

$$-\frac{dc_T}{dt} = kc_T \quad (8)$$

Jednadžba (8) može se integrirati pri čemu se dobivaju slijedeća rješenja, ovisno želimo li jednadžbu izraziti preko koncentracije ili konverzije:

$$kt = -\ln \frac{c_T}{c_{T0}} = -\ln(1 - X_T) \quad (9)$$

Jednadžba (9) može se i neposredno analitički riješiti uz definirani početni uvjet:

$$t=0$$
$$c_T = c_{T0}$$

Onda ona glasi:

$$c_T = c_{T0}e^{-kt} \quad (10)$$

b) Reakcija drugog reda s obzirom na tirozol i vodikov peroksid

Reaktorski model kotlastog reaktora:

$$r_T = -\frac{dc_T}{dt} \quad (11)$$

Kinetički model reakcije drugog reda:

$$r_T = kc_T c_{VP} \quad (12)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (11) u jednadžbu (12) dobiva se slijedeći izraz:

$$-\frac{dc_T}{dt} = kc_T c_{VP} \quad (13)$$

Jednadžba drugog reda se može napisati kao:

$$r_T = kc_{T0}^2(1 - X_T)(M - X_T) \quad (14)$$

pri čemu je M definiran kao:

$$M = \frac{c_{VP0}}{c_{T0}} \quad (15)$$

Uvrštavanjem kinetičkog modela (14) u model kotlastog reaktora dobivamo:

$$c_{T0}(M-1)kt = \ln \frac{M - X_T}{M(1 - X_T)} \quad (16)$$

Matematički modeli (9) i (16) vrijede uz slijedeće pretpostavke:

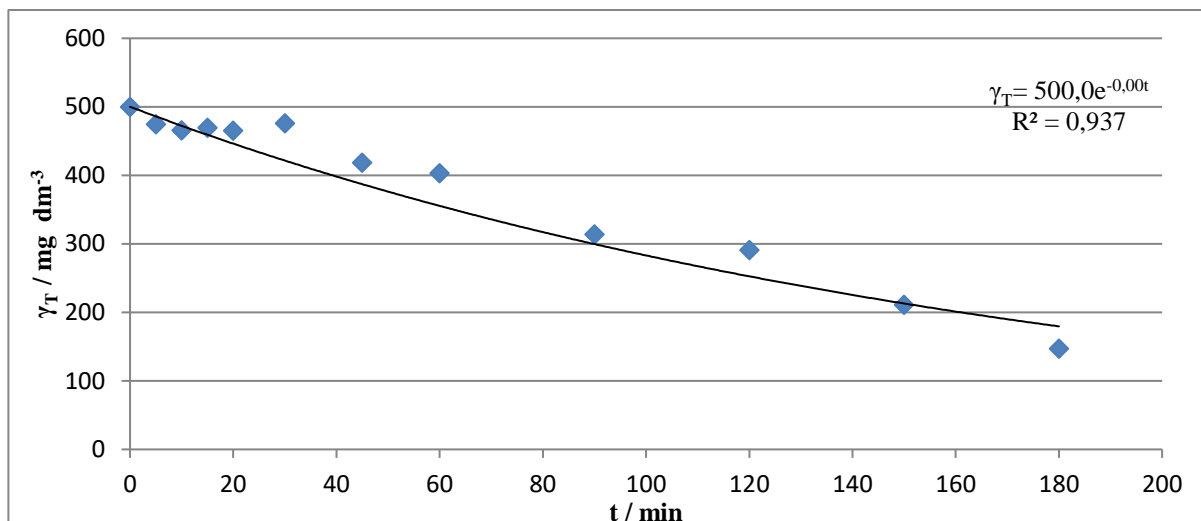
- idealno miješanje u reaktoru
- izoterman rad
- konstantan volumen reakcijske smjese,
- kemijska reakcija na površini katalizatora najsporiji je stupanj procesa (reakcija se provodi u kinetičkom području).

Parametri u modelu se računaju uz određeni kriterij slaganja eksperimentalnih podataka s vrijednostima dobivenim prema modelu. Kao opće prihvaćeni kriterij slaganja eksperimenta i modela koristi se korijen iz srednjeg kvadratnog odstupanja (eng. root mean square deviation) definiran izrazom:

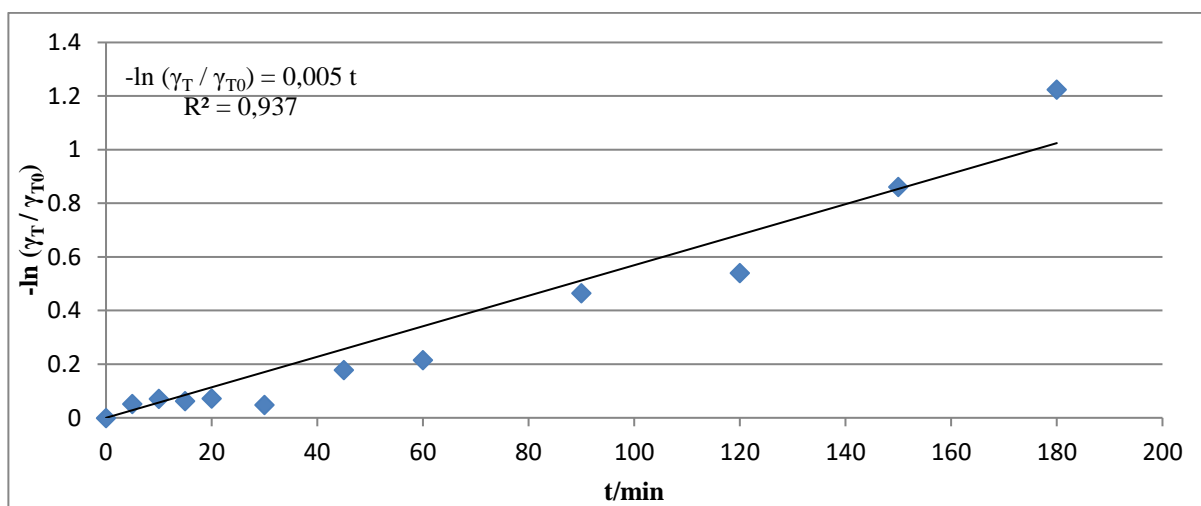
$$RMSD = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_1^N (y_e - y_t)^2} \quad (17)$$

Gdje su y_e i y_t eksperimentalne i teorijske izračunate vrijednosti određene zavisne varijable y . N je broj eksperimentalnih točaka.

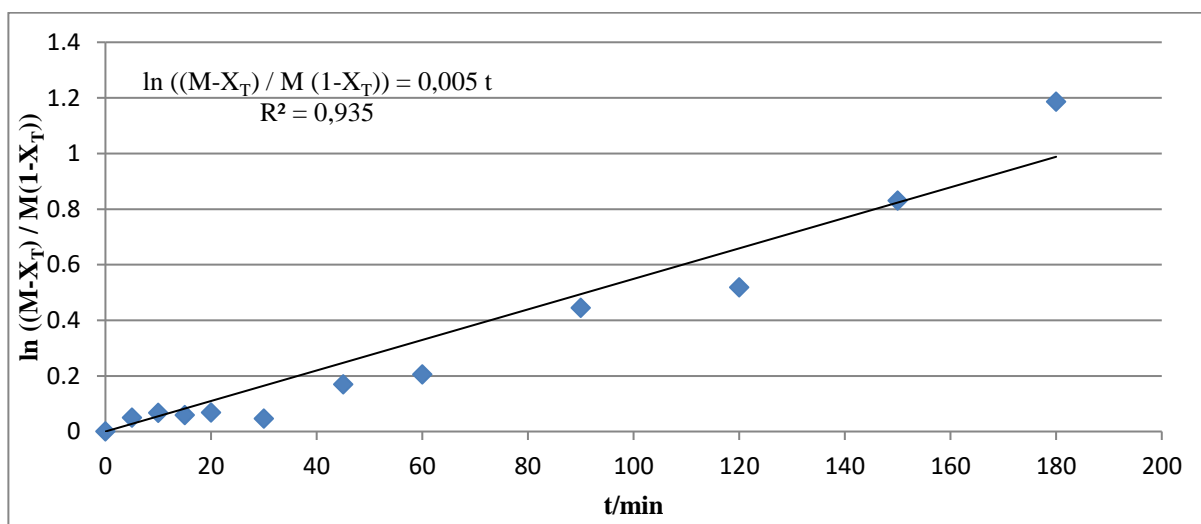
U nastavku su grafički prikazani rezultati testiranja kinetičkog modela obzirom na reakciju prvog reda s obzirom na tirozol i reakciju drugog reda s obzirom na tirozol i vodikov peroksid.



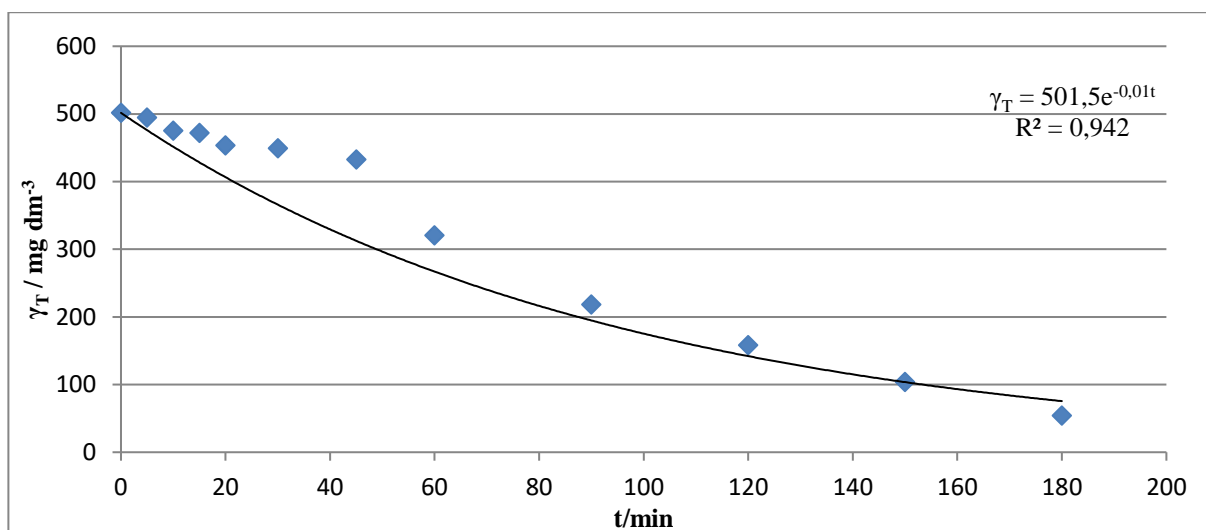
Slika 15. Ovisnost koncentracije tirozola o vremenu pri 313 K



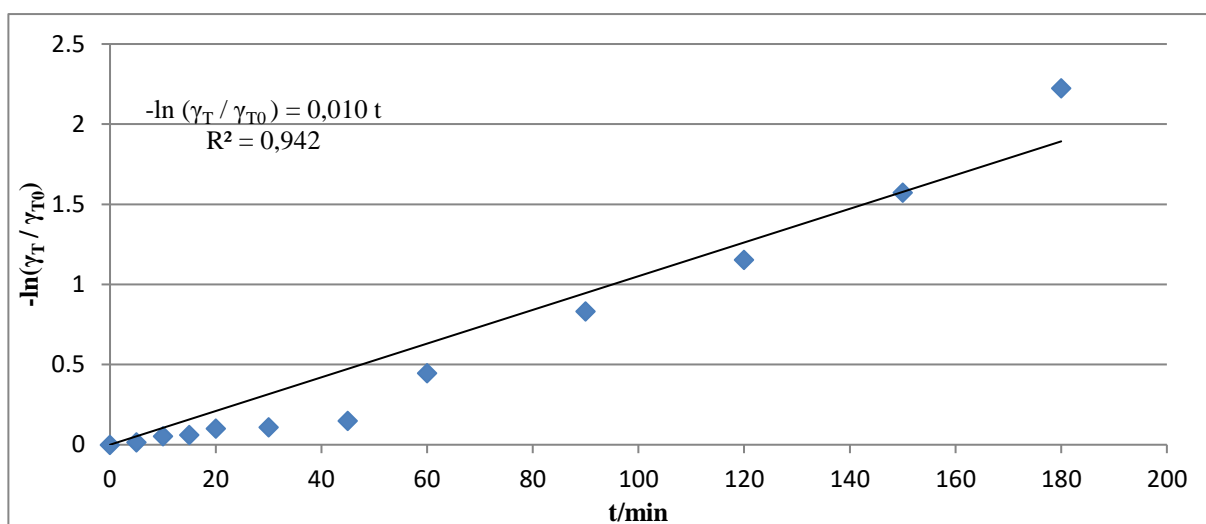
Slika 16. Prikaz reakcije prvog reda s obzirom na tirozol pri 313 K



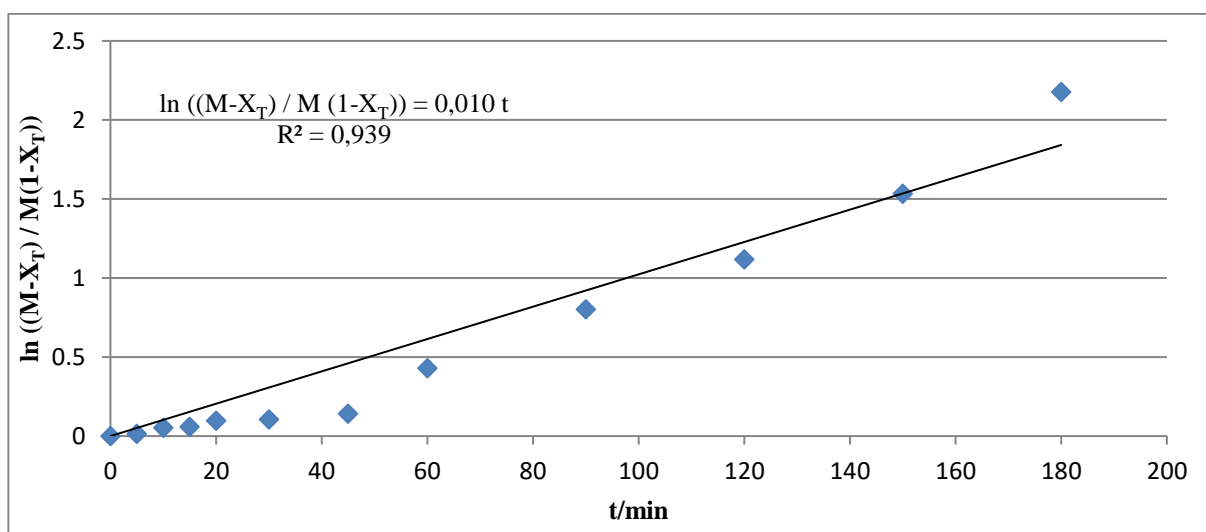
Slika 17. Prikaz reakcije drugog reda s obzirom na tirozol i vodikov peroksid pri 313 K



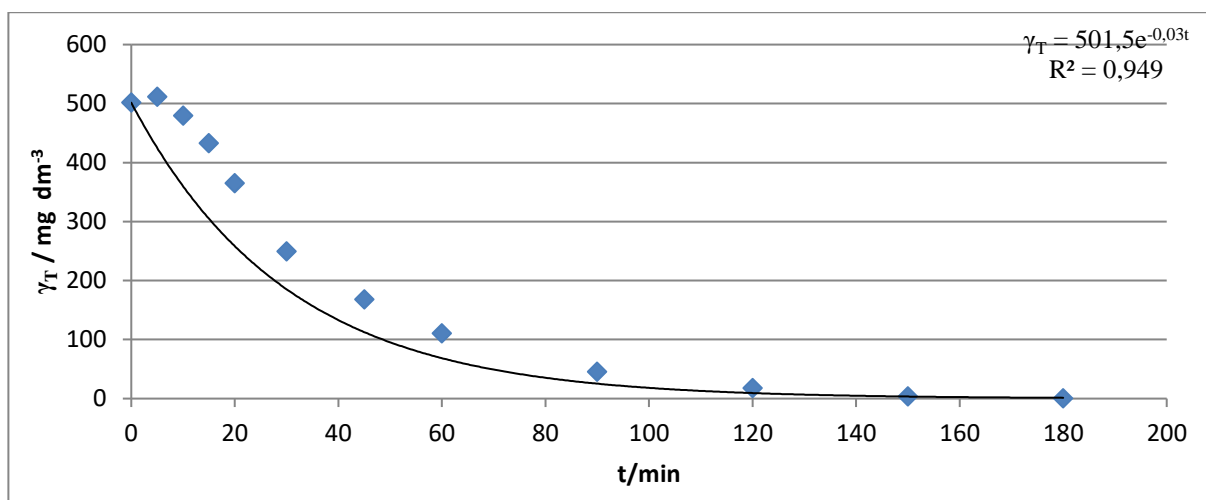
Slika 18. Ovisnost koncentracije tirozola o vremenu pri 323 K



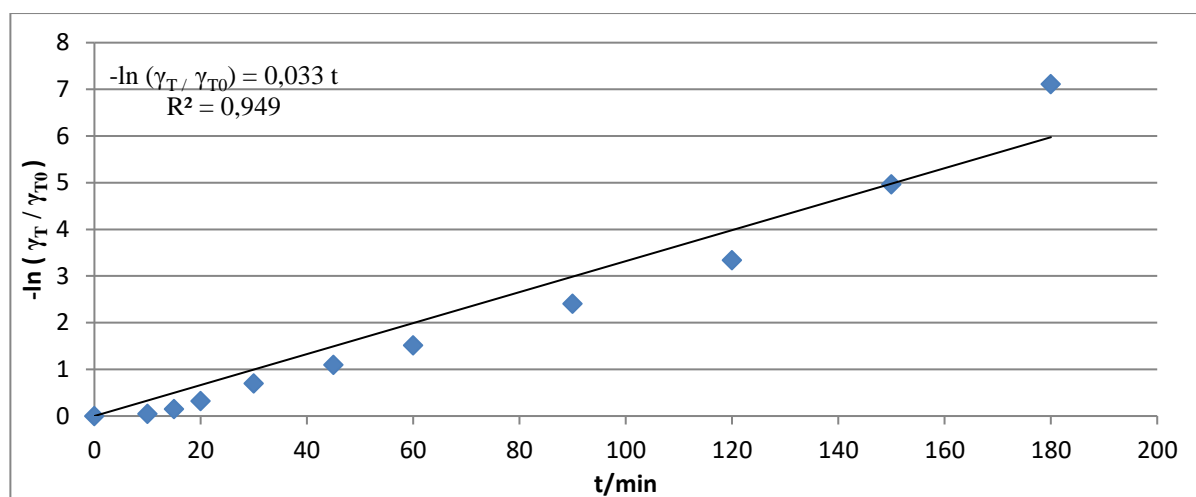
Slika 19. Prikaz reakcije prvog reda s obzirom na tirozol pri 323 K



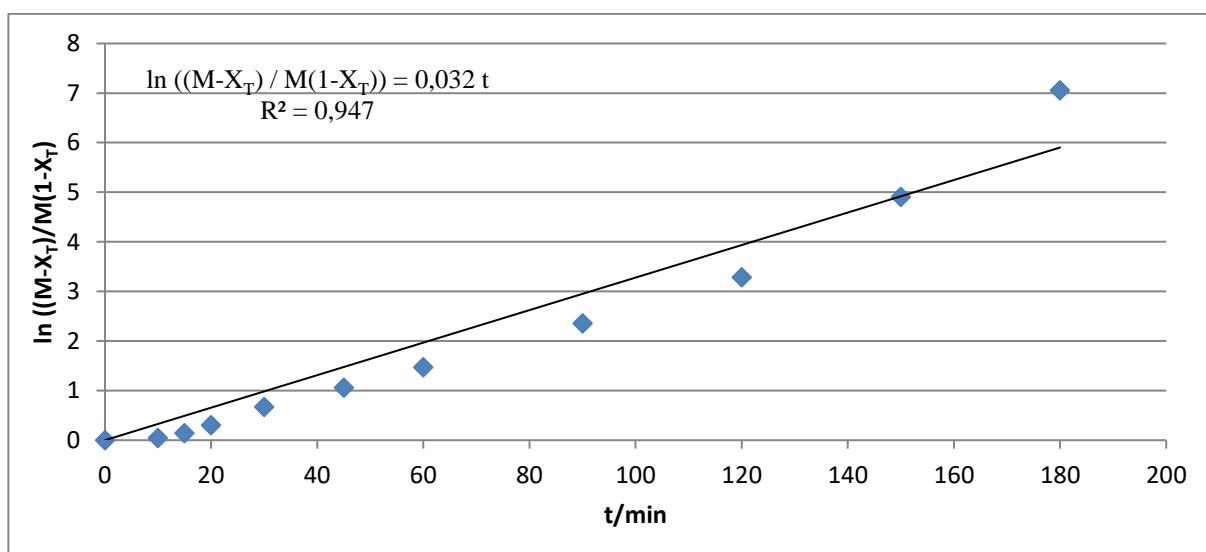
Slika 20. Prikaz reakcije drugog reda s obzirom na tirozol i vodikov peroksid pri 323 K



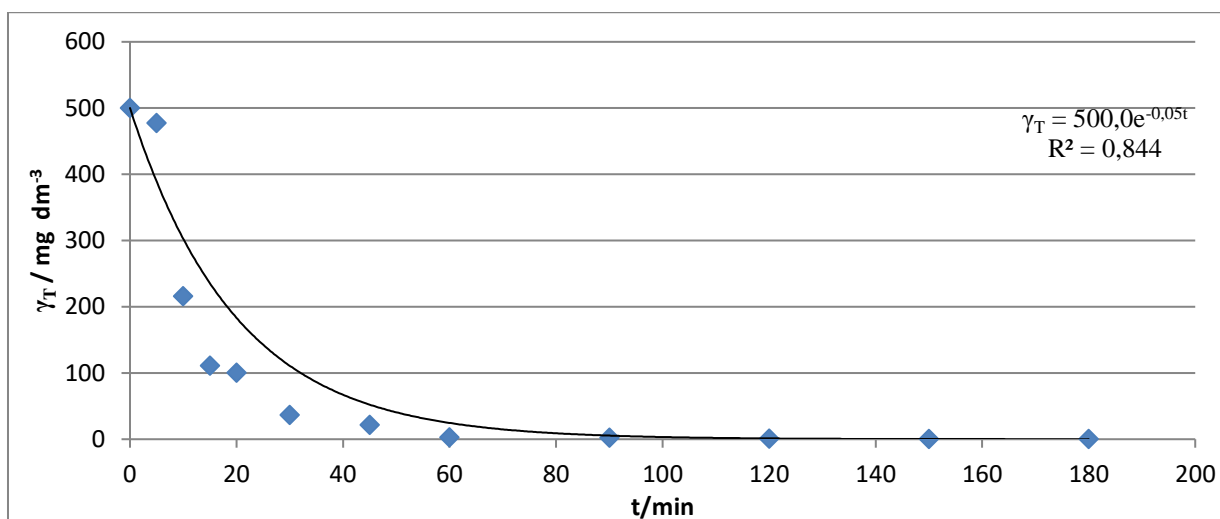
Slika 21. Ovisnost koncentracije tirozola o vremenu pri 333 K



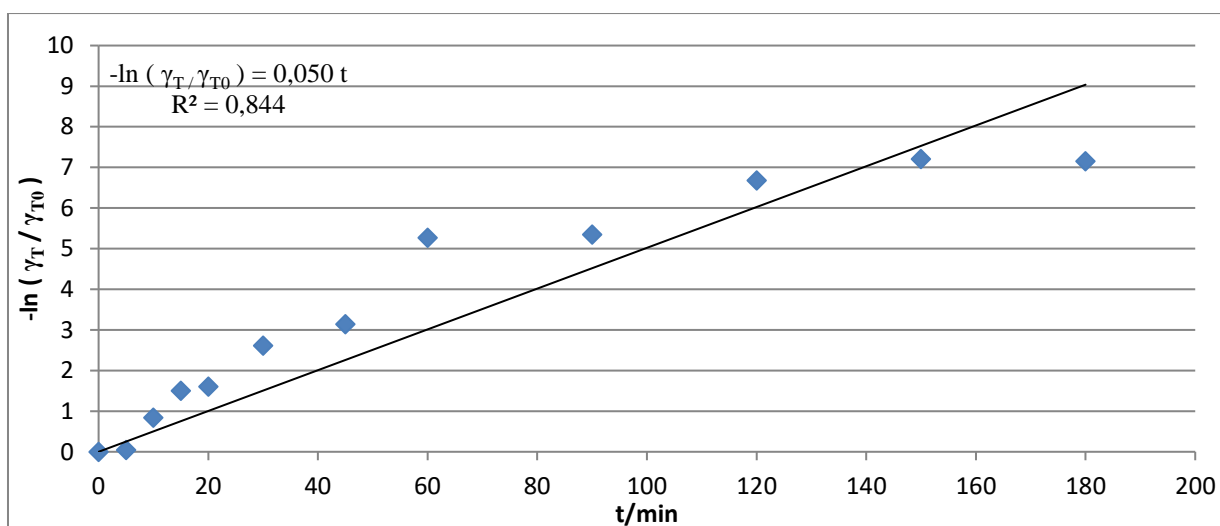
Slika 22. Prikaz reakcije prvog reda s obzirom na tirozol pri 333 K



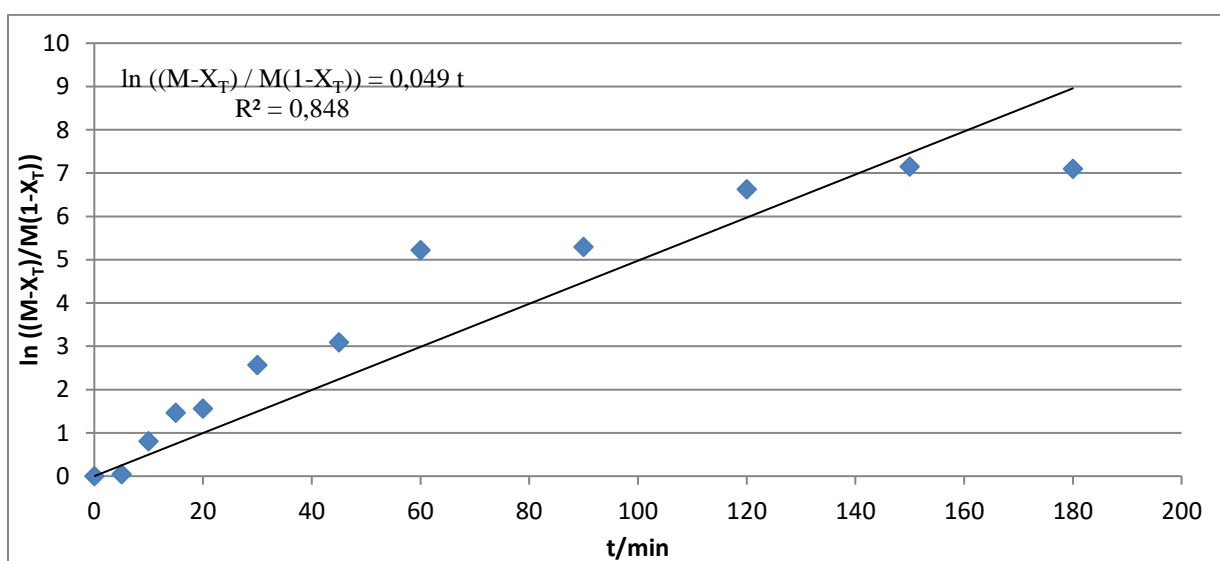
Slika 23. Prikaz reakcije drugog reda s obzirom na tirozol i vodikov peroksid pri 333 K



Slika 24. Ovisnost koncentracije tirozola o vremenu pri 343 K



Slika 25. Prikaz reakcije prvog reda s obzirom na tirozol pri 343 K



Slika 26. Prikaz reakcije drugog reda s obzirom na tirozol i vodikov peroksid pri 343 K

Temperaturna ovisnost brzine reakcije sadržana je u specifičnoj brzini reakcije, k . Na stalnoj temperaturi specifična brzina reakcije poprima konstantnu vrijednost i u tom se slučaju naziva konstantom brzine reakcije, a iskazuje se Arrheniusovim izrazom. U svrhu određivanja energije aktivacije primijenjena je Arrheniusova zavisnost specifične brzine reakcije o temperaturi:

$$k_T = A_r e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (18)$$

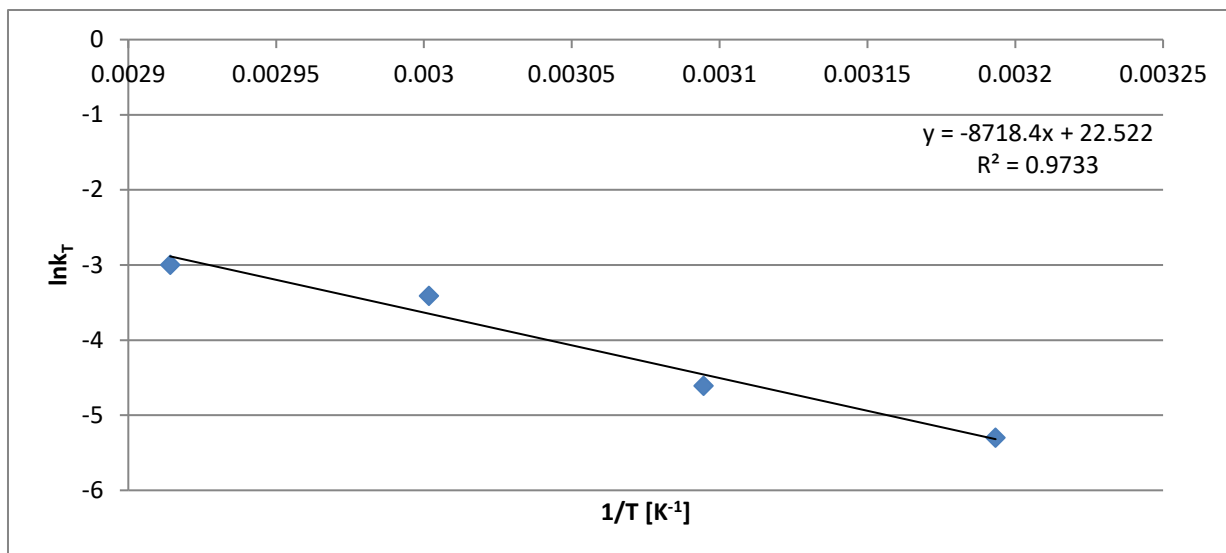
Uobičajeno je ovaj izraz linearizirati logaritmiranjem:

$$\ln k_T = \ln A_r - \frac{E_A}{RT} \quad (19)$$

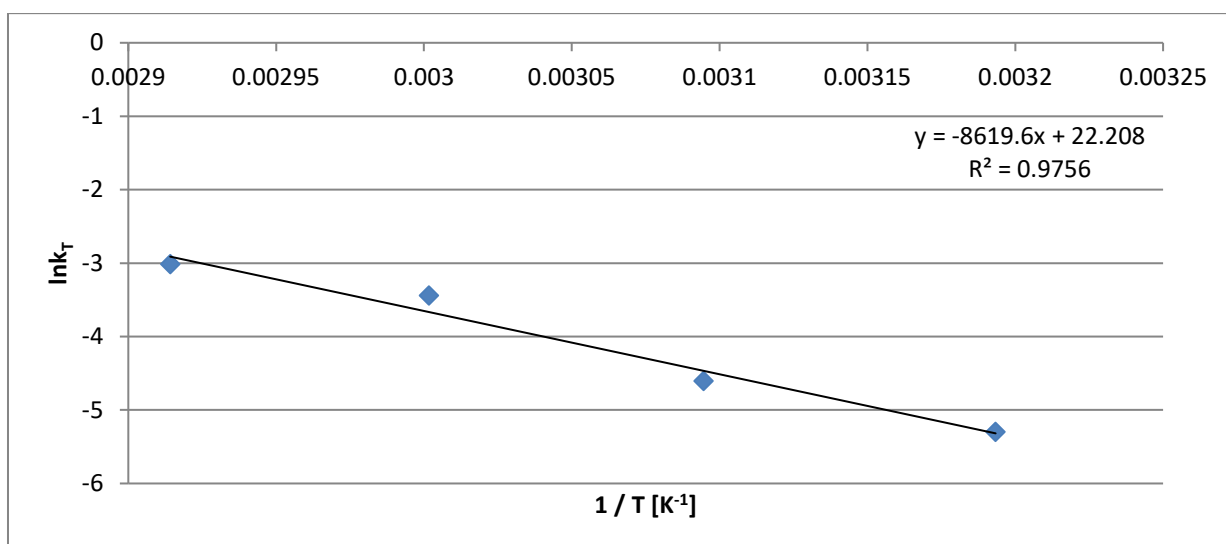
Tablica 22. Prikaz dobivenih rezultata konstanti brzine reakcije za reakciju prvog i drugog reda te pripadajući iznosi srednjeg kvadratnog odstupanja

| T/K | k_{T1} | RMSD ₁ | k_{T2} | RMSD ₂ |
|-------|----------|-------------------|----------|-------------------|
| 313 K | 0,005 | 0,121 | 0,005 | 0,111 |
| 323 K | 0,010 | 0,097 | 0,010 | 0,094 |
| 333 K | 0,033 | 0,083 | 0,032 | 0,087 |
| 343 K | 0,050 | 0,115 | 0,049 | 0,116 |

Iz grafičkog prikaza ovisnosti logaritma konstanti brzina reakcije oksidacije tirozola o recipročnoj vrijednosti temperature može se odrediti energija aktivacije. Na slikama 27 i 28 prikazana je temperaturna ovisnost logaritma k_T , a iz nagiba pravca određene su energije aktivacije. Energija aktivacije za oksidaciju tirozola za reakciju prvog reda iznosi $72,5 \cdot 10^3$ kJ mol⁻¹, a kod reakcije drugog reda $71,7 \cdot 10^3$ kJ mol⁻¹. Usporedbom dobivenih vrijednosti za specifične brzine reakcije odnosno energije aktivacije između predložene kinetike prvog i drugog reda vidimo vrlo mala odstupanja. To je očekivano s obzirom na veliki suvišak vodikovog peroksida u odnosu na tirozol što znači da se tijekom kemijske reakcije puno više mijenja koncentracija tirozola u usporedbi s vodikovim peroksidom.



Slika 27. Grafički test Arrheniusovog izraza za reakciju prvog reda u kotlastom reaktoru



Slika 28. Grafički test Arrheniusovog izraza za reakciju drugog reda u kotlastom reaktoru

5.2. Cijevni reaktor

Eksperimenti u cijevnom reaktoru započeli su na temperaturi od 323 K jer je preliminarnim ispitivanjem u kotlastom reaktoru ustanovljeno da reakcija nije značajna pri temperaturi od 313 K. U slučaju cijevnog reaktora tekuće vrijeme je zamijenjeno prostornim vremenom koje odgovara omjeru volumena cijevnog reaktora i volumne brzine.

a) Reakcija prvog reda s obzirom na tirozol

Reaktorski model cijevnog reaktora:

$$r_T = -\frac{dc_T}{d\tau} \quad (20)$$

Kinetički model reakcije prvog reda:

$$r_T = kc_T \quad (21)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (20) u jednadžbu (21) dobiva se slijedeći izraz:

$$-\frac{dc_T}{d\tau} = kc_T \quad (22)$$

Jednadžba (22) može se integrirati pri čemu se dobivaju slijedeća rješenja, ovisno želimo li jednadžbu izraziti preko koncentracije ili konverzije:

$$k\tau = -\ln \frac{c_T}{c_{T0}} = -\ln(1 - X_T) \quad (23)$$

Jednadžba (23) može se i neposredno analitički riješiti uz definirani početni uvjet:

$$\begin{aligned} \tau &= 0 \\ c_T &= c_{T0} \end{aligned}$$

Onda ona glasi:

$$c_T = c_{T0}e^{-k\tau} \quad (24)$$

a) Reakcija drugog reda s obzirom na tirozol i vodikov peroksid

Reaktorski model cijevnog reaktora:

$$r_T = -\frac{dc_T}{d\tau} \quad (25)$$

Kinetički model reakcije drugog reda:

$$r_T = kc_T c_{VP} \quad (26)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (25) u jednadžbu (26) dobiva se slijedeći izraz:

$$-\frac{dc_T}{d\tau} = kc_T c_{VP} \quad (27)$$

Jednadžba drugog reda se može napisati kao:

$$r_T = kc_{T0}^2(1 - X_T)(M - X_T) \quad (28)$$

pri čemu je M definiran kao:

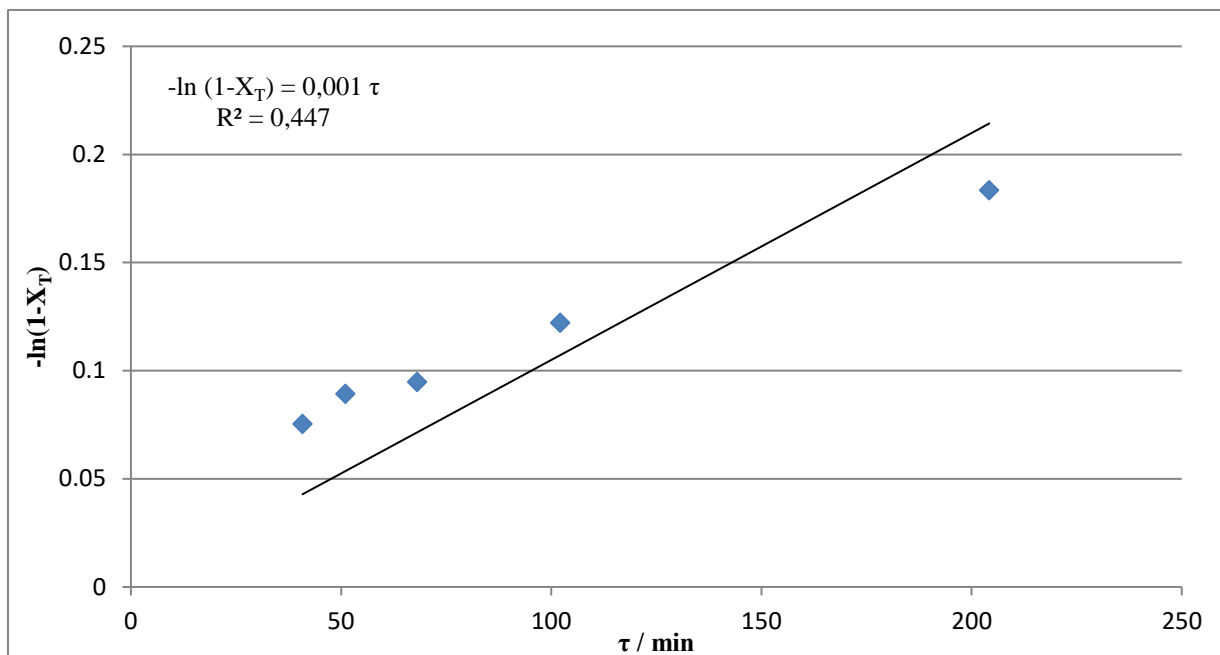
$$M = \frac{c_{VP0}}{c_{T0}} \quad (29)$$

Uvrštavanjem kinetičkog modela (28) u model cijevnog reaktora dobivamo:

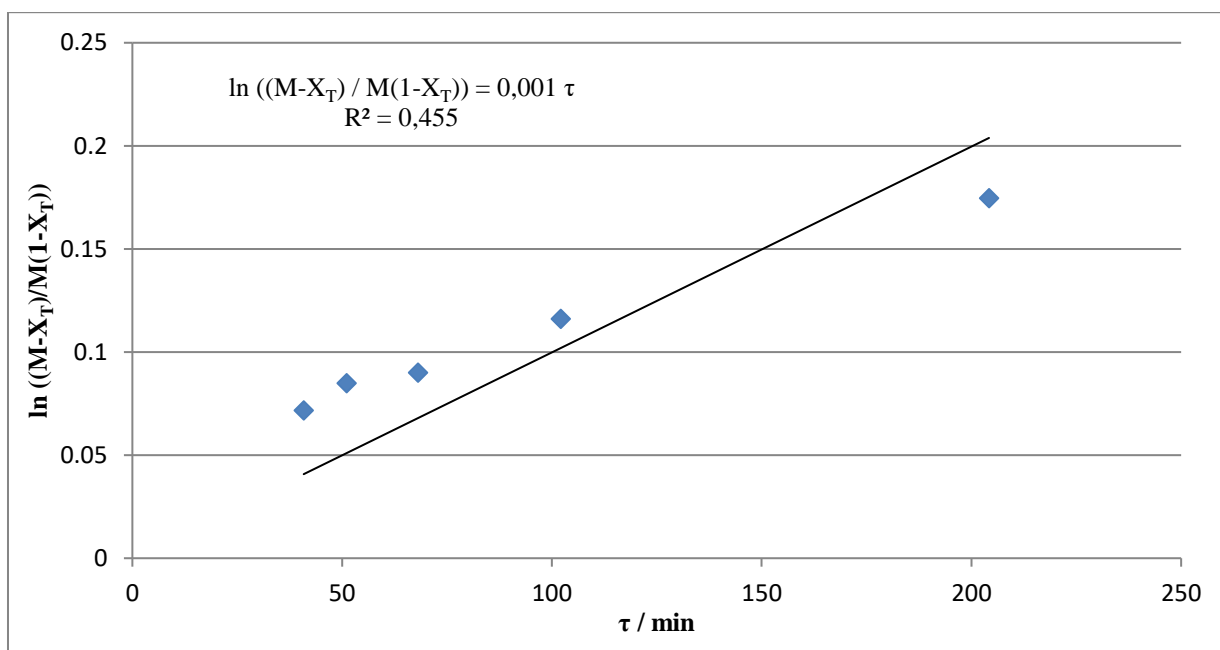
$$c_{T0}(M - 1)k\tau = \ln \frac{M - X_T}{M(1 - X_T)} \quad (30)$$

Matematički modeli (23) i (30) vrijede uz slijedeće pretpostavke:

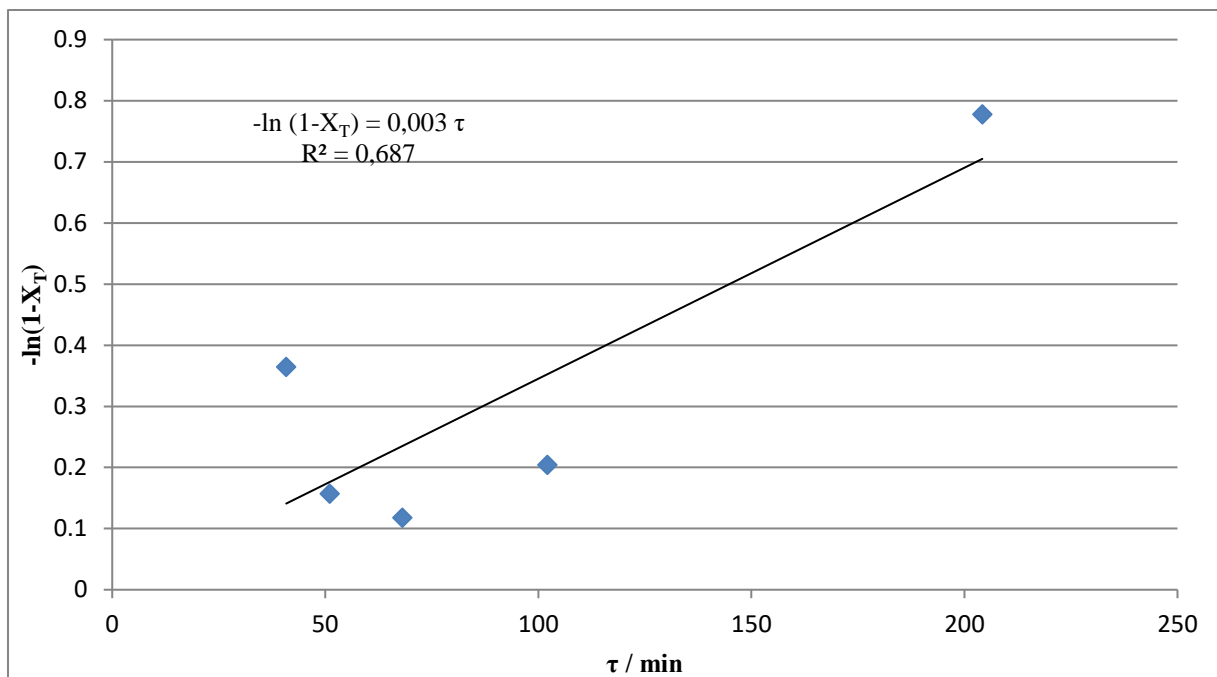
- reakcijska smjesa prolazi kroz reaktor idealnim strujanjem
- reaktor se promatra u stacionarnom radu
- reaktor je izotermni sustav
- ne postoji promjena gustoće reakcijske smjese za vrijeme prolaza kroz reaktor
- bilance se moraju postavljati za diferencijalni volumen



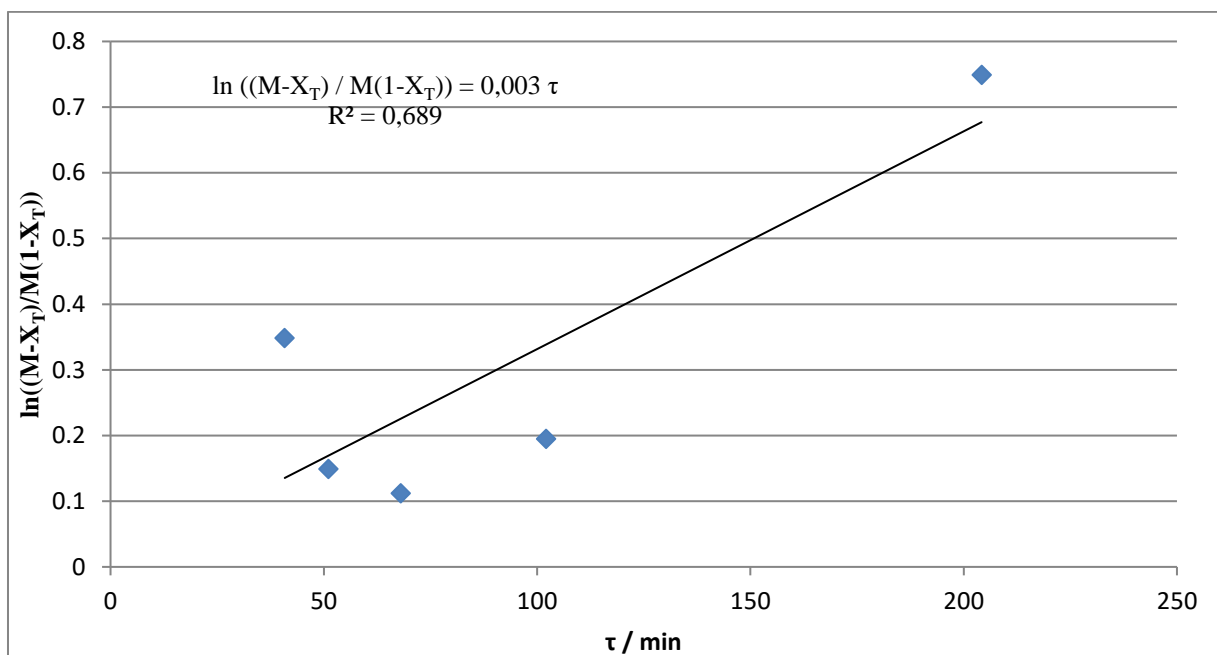
Slika 29. Prikaz reakcije prvog reda s obzirom na tirozol pri 323 K



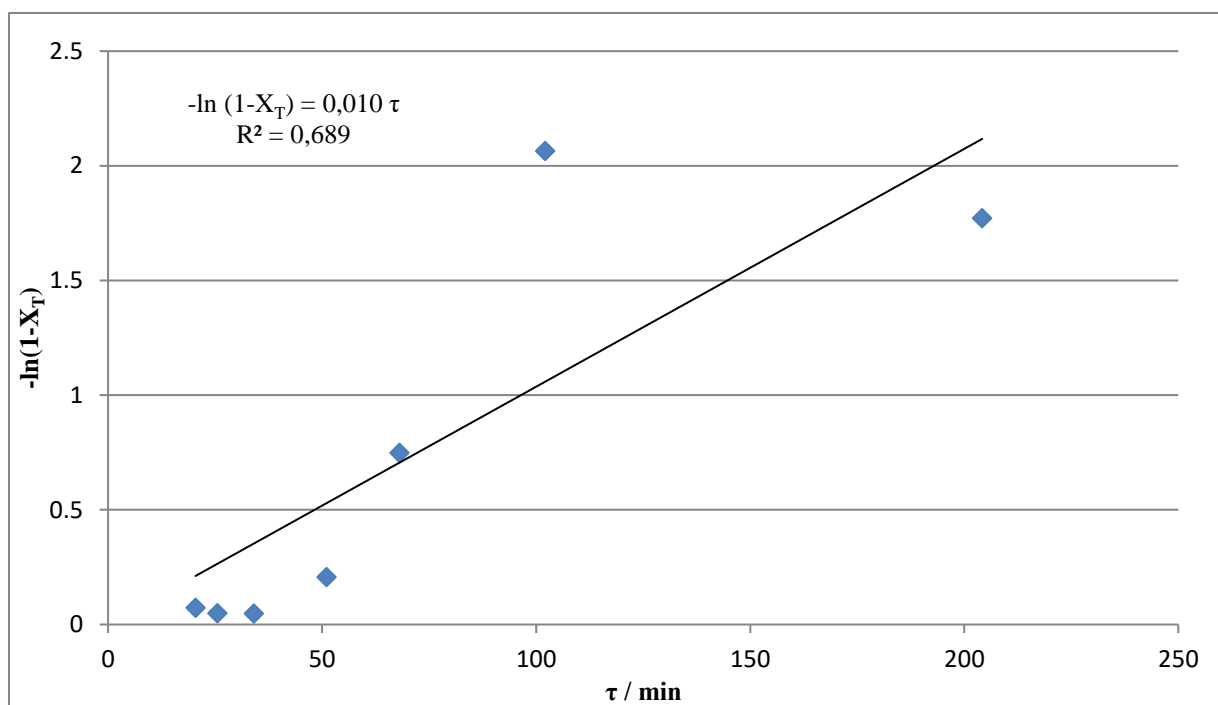
Slika 30. Prikaz reakcije drugog reda s obzirom na tirozol i vodikov peroksid pri 323 K



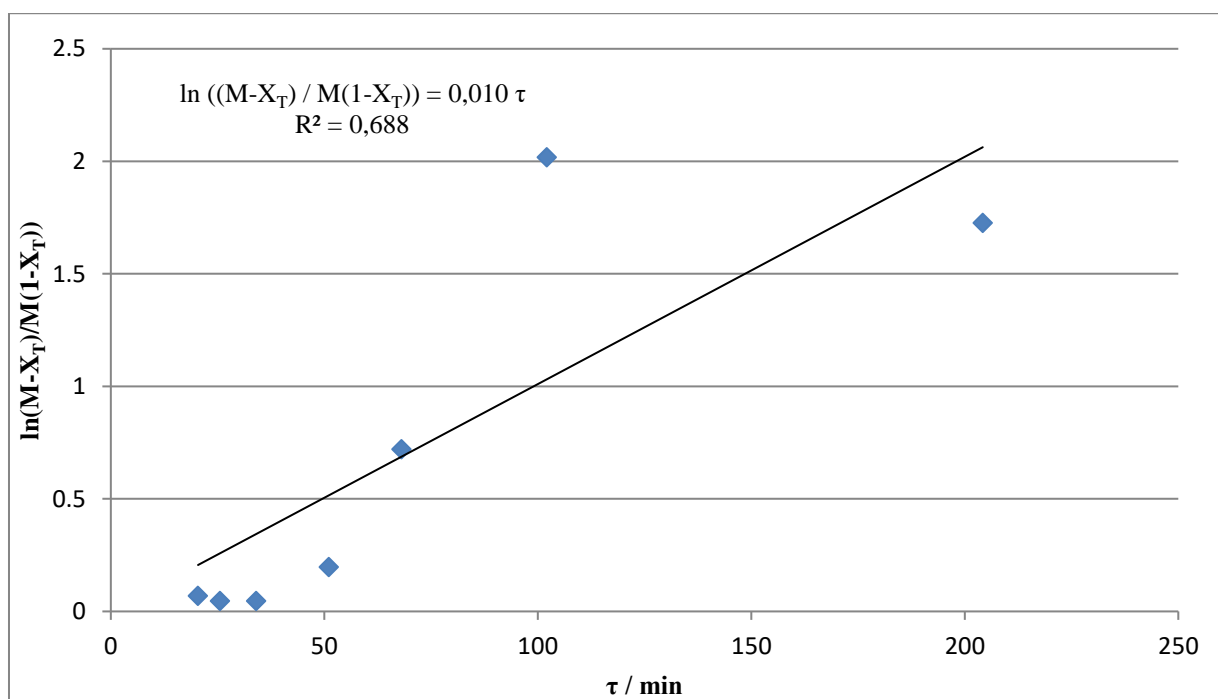
Slika 31. Prikaz reakcije prvog reda s obzirom na tirozol pri 333 K



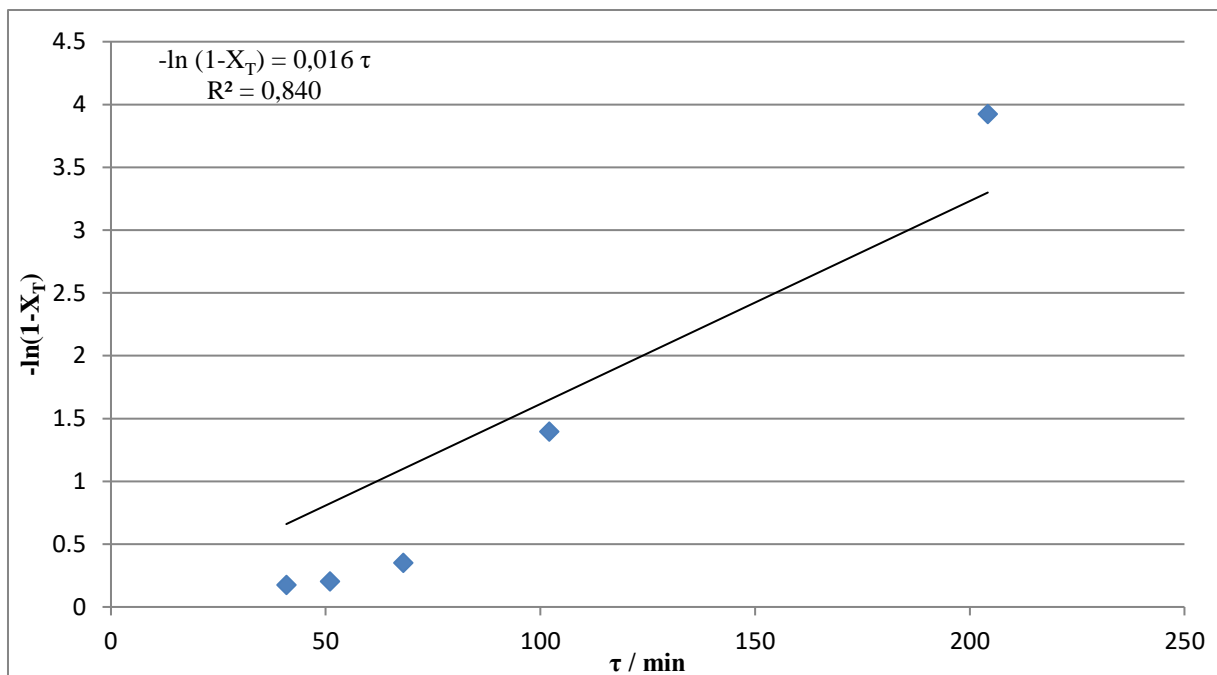
Slika 32. Prikaz reakcije drugog reda s obzirom na tirozol i vodikov peroksid pri 333 K



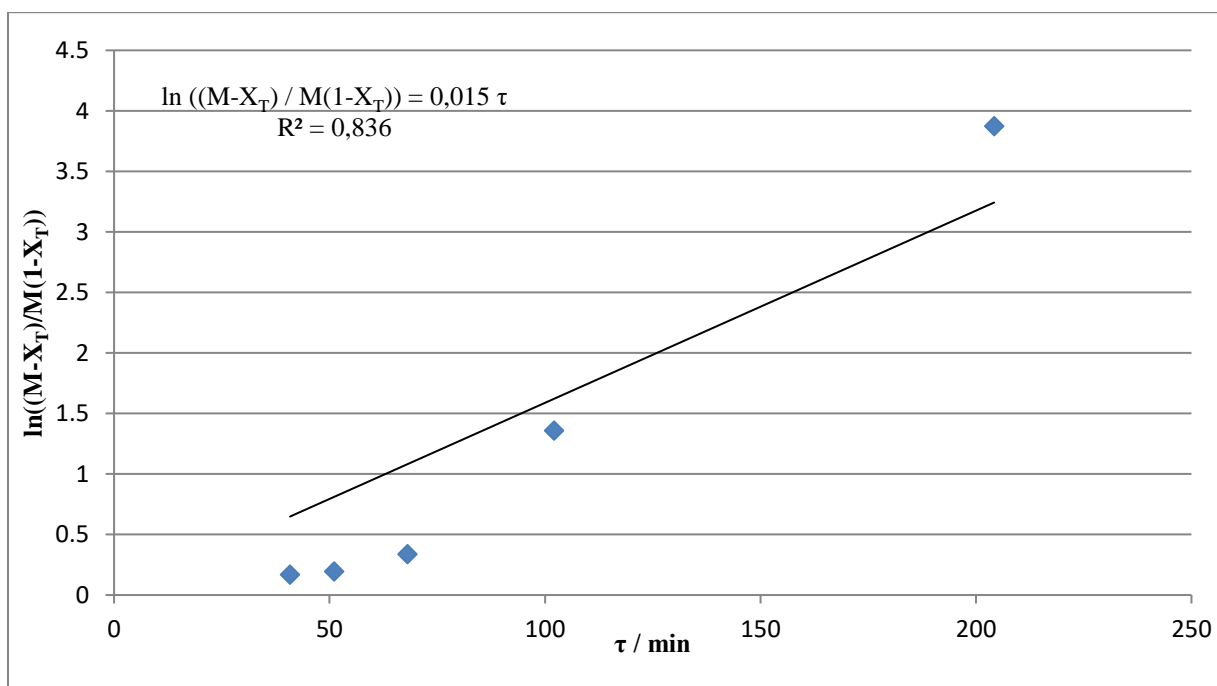
Slika 33. Prikaz reakcije prvog reda s obzirom na tirozol pri 343 K



Slika 34. Prikaz reakcije drugog reda s obzirom na tirozol i vodikov peroksid pri 343 K



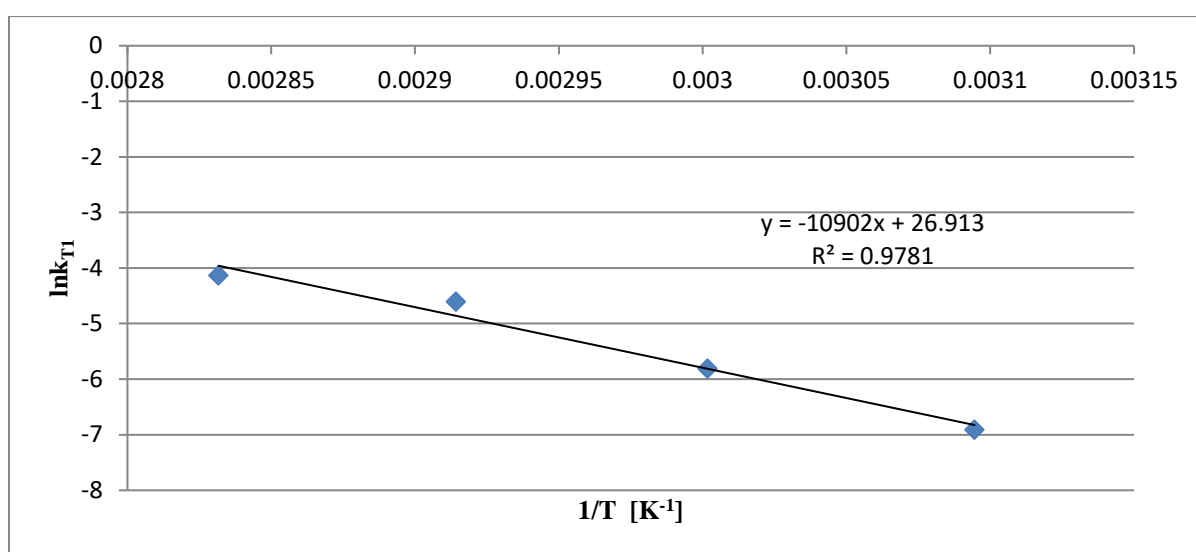
Slika 35. Prikaz reakcije prvog reda s obzirom na tirozol pri 353 K



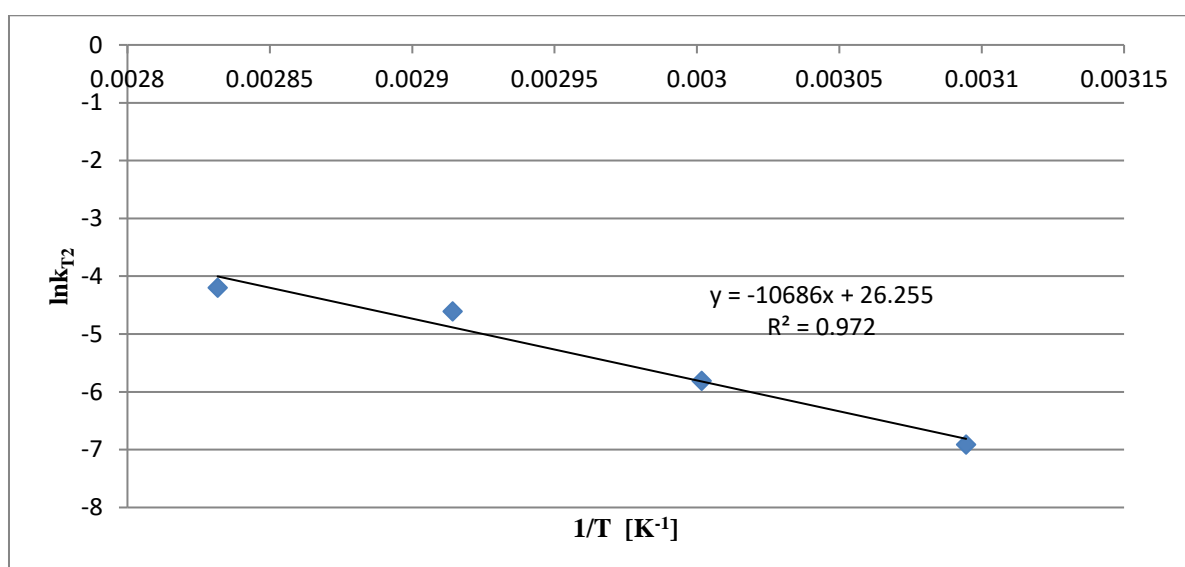
Slika 36. Prikaz reakcije drugog reda s obzirom na tirozol i vodikov peroksid pri 353 K

Tablica 23. Prikaz dobivenih rezultata konstanti brzine reakcije za reakciju prvog i drugog reda te pripadajući iznosi srednjeg kvadratnog odstupanja

| T/K | k_{T1} | RMSD ₁ | k_{T2} | RMSD ₂ |
|-------|----------|-------------------|----------|-------------------|
| 323 K | 0,001 | 0,142 | 0,001 | 0,132 |
| 333 K | 0,003 | 0,235 | 0,003 | 0,220 |
| 343 K | 0,010 | 0,222 | 0,010 | 0,217 |
| 353 K | 0,016 | 0,175 | 0,015 | 0,189 |



Slika 37. Grafički test Arrheniusovog izraza za reakciju prvog reda u cijevnom reaktoru



Slika 38. Grafički test Arrheniusovog izraza za reakciju drugog reda u cijevnom reaktoru

Na slikama 37 i 38 prikazana je temperaturna ovisnost logaritma k_T , a iz nagiba pravca određene su energije aktivacije. Energija aktivacije za oksidaciju tirozola u cijevnom reaktoru za reakciju prvog reda iznosi $90,6 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$, a kod reakcije drugog reda $88,8 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Usporedbom dobivenih vrijednosti za specifične brzine reakcije odnosno energije aktivacije između predložene kinetike prvog i drugog reda vidimo vrlo mala odstupanja što je u skladu s očekivanjem kao i u slučaju kotlastog reaktora.

Kako je vidljivo iz rezultata u slučaju kotlastog reaktora reakcija je optimalno provedena pri 333 K gdje je postignuta skoro 100 %-tna konverzija tirozola, a utrošak vodikovog peroksida manji je oko dva puta u usporedbi s reakcijom provedenom na 343 K. U slučaju kotlastog reaktora rezultati su u skladu s očekivanjem, pH reakcijske smjese tokom vremena bio je sve niži kako je reakcija odmicala te su nastajale sve znatnije količine organskih kiselina. Također, u slučaju kotlastog reaktora oba predložena kinetička modela izvrsno se slažu s eksperimentalnim podacima, a iz iznosa srednjeg kvadratnog odstupanja vidljivo je kako je najmanje srednje kvadratno odstupanje u iznosu od 0,083 postignuto upravo pri temperaturi od 333 K.

Konverzije tirozola u cijevnom reaktoru pokazuju kako je reakcija najučinkovitije provedena pri najmanjim protocima što je teoretski pretpostavljeno s obzirom da je u tom slučaju prostorno vrijeme zadržavanja reakcijske smjese u cijevnom reaktoru najveće. Kod temperature od 353 K i protoku od $0,1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ postignuta je najbolja konverzija tirozola u iznosu od 98 %. Iz prikazanih rezultata usporedbe u cijevnom i kotlastom reaktoru trenutna izvedba cijevnog reaktora je značajno manje učinkovita od kotlastog reaktora što se vidi iz energija aktivacije koje su u slučaju cijevnog reaktora većeg iznosa nego u slučaju kotlastog reaktora. Također, specifične brzine reakcije znatno su manje u cijevnom reaktoru. Posebno odstupanje u cijevnom reaktoru pokazuje eksperiment koji je proveden na 333 K, gdje je za očekivati da iznos specifične brzine reakcije bude dvostruko većeg iznosa od dobivenog. Tokom tog eksperimenta vjerojatno je došlo do većih problema s održavanjem izotermnosti reaktora i održavanjem reakcijske smjese dovoljno pothlađenom. Na temelju eksperimenata provedenih u kotlastom reaktoru teorijsko vrijeme zadržavanja u cijevnom reaktoru tijekom kojeg se trebalo uspostaviti stacionarno stanje bilo je značajno kraće od izmjenjenog u cijevnom reaktoru. Razlog je u nepotpunom kvašenju katalitičkog sloja s reaktantima zbog prevelikih protoka, uslijed limitacija korištene pumpe. Iako je tokom eksperimenta u cijevnom reaktoru najprije proveden pokus na 343 K te je iz konverzija tirozola određen raspon volumnih brzina na kojima će se provoditi ostali eksperimenti ($0,1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ - $0,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$),

ustanovljeno je kako su za veće konverzije tirozola u cijevnom reaktoru potrebni protoci trebali biti u rasponu od $0,1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ do $0,02 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Predloženi kinetički modeli postigli su najbolje slaganje s eksperimentalnim točkama na 353 K. U tom slučaju prvi predloženi kinetički model više odgovara eksperimentu što je vidljivo iz iznosa srednjeg kvadratnog odstupanja. Slabije slaganje eksperimenta i modela kod cijevnog reaktora može se pripisati pretpostavkama modela koje nisu u skladu s realnim sustavom već idealnim. Pretpostavke koje modeli uzimaju u obzir, poput izoternosti te idealnog strujanja teže je ostvariti u realnom sustavu. Unatoč tomu, u oba reaktora potvrđena je tvrdnja da se energije aktivacije i specifične brzine reakcije za reakcije prvog i drugog reda neće značajno razlikovati ako se tijekom eksperimenta koristi metoda suviška, odnosno ako se početna koncentracija jednog sudionika reakcije (tirozola) uvelike razlikuje od početne koncentracije drugog sudionika reakcije (vodikovog peroksida, dodan u suvišku).

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu provedena je CWPO metoda obrade vodene otopine tirozola u kotlastom i cijevnom reaktoru pri rasponu temperatura od 313 K do 353 K uz Cu/13X-K1273 katalizator koji je pokazao dobre katalitičke značajke poput aktivnosti te termičke i kemijske stabilnosti. U cijevnom reaktoru raspon volumnih brzina iznosio je $0,1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ do $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Korištene su tri analitičke metode kojima su praćene koncentracije tirozola, vodikovog peroksida te ukupnog organskog ugljika. Također, provedena je kinetička analiza eksperimenata u kotlastom i cijevnom reaktoru korištenjem integralne metode procjene parametara uz pretpostavku da se kinetika raspada tirozola može opisati ili reakcijom prvog reda s obzirom na tirozol ili reakcijom drugog reda uzimajući u obzir i drugi reaktant vodikov peroksid. Na temelju dobivenih rezultata mjerenja ustanovljeni su slijedeći zaključci:

- reakcija je uspješnije provedena u kotlastom reaktoru što potvrđuju dobiveni iznosi energija aktivacije koji su znatno manje nego u slučaju cijevnog reaktora. U prilog tomu, specifične brzine reakcije u cijevnom reaktoru su znatno manje u usporedbi s kotlastim reaktorom
- predloženi kinetički modeli su postigli bolje slaganje s eksperimentalnim podacima u kotlastom reaktoru gdje su zbog uhodanosti sustava jednostavnije uspostavljeni „idealni“ uvjeti, dok je u slučaju realnog cijevnog reaktora odstupanje kinetičkog modela i eksperimenta bilo značajnije
- u kotlastom reaktoru reakcija je najuspješnije provedena na 333 K gdje je postignuta skoro 100 % - tna konverzija tirozola s optimalnom količinom vodikova peroksida
- u slučaju cijevnog reaktora najbolja konverzija tirozola postignuta je pri najvišoj temperaturi, 353 K, te najmanjem protoku, $0,1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$
- usporedbom reakcija prvog i drugog reda za oba reaktora ustanovljeno je kako se energije aktivacije i specifične brzine reakcije ne razlikuju značajnije jer je početna koncentracija tirozola bila znatno manja od koncentracije vodikovog peroksida koji je bio u suvišku
- kako je interes tijekom istraživanja bio usmjeren prema ispitivanju mogućnosti provedbe CWPO procesa u kontinuiranim reakcijskim sustavima kao što je cijevni reaktor sa nasipnim slojem katalizatora za zaključiti je da je reakciju najuspješnije provoditi pri što manjim volumnim brzinama i što većim temperaturama unutar granica CWPO procesa.

7. LITERATURA

1. Bistrović, M., Ivančić, M., Utjecaj postsintetske obrade na aktivnost i stabilnost zeolitnih katalizatora, Zavod za reakcijsko inženjerstvo i katalizu, FKIT, Zagreb, 2010.
2. Kaselj, I., Katalitička oksidacija polifenolnih otpadnih voda vodikovim peroksidom, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2014.
3. Statistički ljetopis Republike Hrvatske 2013., Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske, Zagreb, 2013., str.271.
4. Oreščanin V., Otpadne vode od prerade maslina- porijeklo, kemijski sastav, toksični učinci i metode pročišćavanja, Hrvatske vode, 23 (2015) 111-117.
5. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda. Narodne novine,56 (2013)
6. Wittine O., MadunaValkaj K., Zrnčević S., Obrada fenolne otpadne vode katalitičkim oksidacijskim procesima, Hrvatske vode, 22 (2014) 288-289.
7. Maduna Valkaj K., Mandić V., Katovic A., Katalitička oksidacija fenola uz zeolitni katalizator Cu/Y-5. 2.dio: Utjecaj postsintetske termičke i kemijske obrade, Kemija u industriji, 64 (2015) 109-116.
8. Maduna Valkaj K., Kaselj I., Islamović S., Zrnčević S., Katalitička oksidacija otpadnih voda iz procesa prerade maslina vodikovim peroksidom, Hrvatske vode, 23 (2015) 258-260.
9. Direktiva direktiva EU o vodama (2000/60/EC), Zagreb, 2001.
10. Busca G., Berardinelli S., Resini C., Arrighi L., Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments, Journal of Hazardous Materials 160 (2008) 265-288.
11. <https://www.mcilvainecompany.com/generic%20applications/water/food.htm> (pristup: 3. ožujka 2017.)
12. Hatzinikolaou D. G., Managment and exploitation of oil-mill wastes in the area of the national marine park of Zakynthos, University of Athens, Faculty of Biology, 2007., str. 4-12.
13. <http://cesonoma.ucanr.edu/files/27187.pdf> (pristup: 31.3.2017.)
14. Tsagaraki E., Lazarides H. N., Petrotos K. B., Olive mill waste water treatment, Aristotle University of Thessaloniki, Greece, str. 133-139.
15. Otpadne vode prehrambene industrije, Meso, Vol. X (2008) siječanj - veljača br. 1
16. Zakon o zaštiti okoliša, Narodne novine, 78 (2015)
17. Zakon o vodama, Narodne novine, 153 (2009)

18. Uredba o standardu kakvoće voda, Narodne novine, 73 (2013)
19. Gogate P. R., Pandit A. B., A review of imperative technologies for waste water treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Advances in Environmental Research*, 8 (2004) 501–551.
20. Gupta V. K., Ali I., Saleh T. A., Nayaka A., Agarwal S., Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview, *RSC Advances*, 2 (2012) 6380–6388
21. Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J. A., Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for waste water decontamination—A review, *Science of the Total Environment*, 409 (2011) 4141–4166
22. Liotta L. F., Gruttadauria M., DiCarlo G., Perrini G., Librando V., Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity, *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 588–606
23. Azabou S., Najjar W., Bouaziz M., Ghorbel A., Sayadi S., A compact process for the treatment of olive mill waste water by combining wet hydrogen peroxide catalytic oxidation and biological techniques, *Journal of Hazardous Materials* 183 (2010) 62–69
24. Zrnčević S., Kataliza i katalizatori, HINUS, Zagreb, 2005., str. 57-82.
25. Barthomeuf D., Framework induced basicity in zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials* 66 (2003) 1–14.
26. Gomzi Z., Kemijski reaktori, HINUS, Zagreb, 1998., str. 93-145; 347-421.
27. Kosar V., Nastavni materijali, FKIT, Zavod za reakcijsko inženjerstvo i katalizu, Zagreb, 2017.
28. Maduna Valkaj K., Kumar N., Aho A., Värnä J., Zrnčević S., Murzin D. Y., Effective catalytic wet peroxide oxidation of olive oil mill waste water over pelletized Cu-13X zeolite based catalysts in batch reactor: diffusion and kinetic study, *Chemical engineering transactions*, 43 (2015) 853-858.

8. POPIS KRATICA

| | |
|------------------|---|
| C_{VP} | koncentracija vodikovog peroksida, mol dm ⁻³ |
| γ_T | masena koncentracija tirozola, mg dm ⁻³ |
| γ_{TC} | koncentracija ukupnog organskog ugljika, mg dm ⁻³ |
| t | tekuće vrijeme, min |
| τ | prostorno vrijeme, min |
| v_0 | volumna brzina, cm ³ min ⁻¹ |
| T | temperatura, K |
| m_{KAT} | masa katalizatora, g |
| Ar | Arrheniusova značajka |
| E_a | energija aktivacije, J mol ⁻¹ |
| k_T | specifična brzine reakcije oksidacije tirozola, dimenzije zavise o reakciji |
| N | broj okretaja miješala, min ⁻¹ |
| r | brzina reakcije |
| R | opća plinska konstanta, 8,314 J K ⁻¹ mol ⁻¹ |
| X_T | konverzija tirozola, % |
| X_{VP} | konverzija vodikovog peroksida, % |
| γ_{TCul} | početna koncentracija ukupnog organskog ugljika, mg dm ⁻³ |
| γ_{TCizl} | konačna koncentracija ukupnog organskog ugljika, mg dm ⁻³ |
| $RMSD$ | srednje kvadratno odstupanje, iste jedinice kao za promatranu veličinu |

9. ŽIVOTOPIS

Ivona Filipović [REDACTED] gdje 2008. godine upisuje Opću Gimnaziju. Po završetku iste 2012. g. upisuje preddiplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, smjer kemijsko inženjerstvo. Završni rad pod nazivom „Tehnologije desalinacije korištenjem solarne i vjetro energije“ brani u rujnu 2015. godine pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Zvonimira Glasnovića te stiče akademski naziv sveučilišne prvostupnice (baccalaurea) kemijskog inženjerstva. Akademске godine 2015./2016. upisuje diplomski studij kemijskog inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Tijekom studiranja bila je sudionik XI. Susreta mladih kemijskih inženjera održanog u Zagrebu 18. i 19. veljače 2016. god. s posterskim priopćenjem pod naslovom „Razvoj strategije za djelotvornu zaštitu ostarjelih industrijskih postrojenja sustavima premaza“ pod mentorstvom prof. dr. sc. Sanje Martinez. Iste godine pohađa tečaj i radionicu „Korozija i zaštita metalnih proizvoda i konstrukcija“ čiji je voditelj prof. dr. sc. Sanje Martinez. U sklopu izrade diplomskog rada zajedno s Maduna Karolinom dr.sc., Duplančić Marinom, dipl.ing. i prof.dr.sc. Murzin Dmitryem sudjeluje na 25.-om skupu kemičara i kemijskih inženjera u Poreču s posterskim priopćenjem pod nazivom „Usporedba katalitičkih značajki Cu/13X katalizatora u reakciji oksidacije 4-(2-hidroksietil)fenola vodikovim peroksidom u šaržnom i cijevnom reaktoru“.