

# Teorijsko i eksperimentalno izučavanje oksidacije toluena u metalnom monolitnom reaktoru

---

**Kašner, Paula**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2018**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:475001>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-29**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Paula Kašner

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 24. rujna 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Paula Kašner

TEORIJSKO I EKSPERIMENTALNO IZUČAVANJE  
OKSIDACIJE TOLUENA U METALNOM MONOLITNOM  
REAKTORU

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof.dr.sc. Vesna Tomašić

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

doc.dr.sc. Igor Dejanović

prof.dr.sc. Aleksandra Sander

Zagreb, 24. rujna 2018.

*Veliko hvala prof. dr. sc. Vesni Tomašić na vodstvu, trudu i savjetima pruženima prilikom izrade ovog rada. Zahvaljujem se i asistenticama dipl. ing. Marini Duplančić i mag. ing. Nikolini Kovačev na velikoj pomoći i ugodnoj atmosferi prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada. Najveće hvala mojoj obitelji i prijateljima te svima koji su mi kroz godine studiranja na bilo koji način pomogli i bili podrška.*

## SAŽETAK

### Teorijsko i eksperimentalno izučavanje oksidacije toluena u metalnom monolitnom reaktoru

Zbog neželjenih posljedica koje izaziva emisija hlapljivih organskih spojeva (HOS) u okoliš velika pozornost pridaje se razvoju učinkovitih i ekonomski prihvatljivih postupaka za smanjenje njihovih emisija u atmosferu. Od brojnih metoda za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš poput biofiltracije, adsorpcije, apsorpcije, kondenzacije, itd. posebno se izdvaja katalitička oksidacija kao jedna od najperspektivnijih metoda zbog velikog područja potencijalne primjene, mogućnosti ispunjenja strogih ekoloških kriterija kao i zbog ekonomske isplativosti u odnosu na ostale tehnologije. Katalitički sustavi koji se najčešće primjenjuju u zaštiti okoliša temelje se na monolitnoj izvedbi reaktora.

U teorijskom dijelu ovog rada dan je uvid u problematiku koja se odnosi na emisiju hlapljivih organskih spojeva te pregled postupaka za smanjenje njihovih emisija u okoliš s posebnim naglaskom na postupke katalitičke oksidacije i odgovarajuće heterogene katalizatore. U eksperimentalnom dijelu rada opisan je postupak pripreme metalnog monolitnog katalizatora/reaktora s tankim slojem miješanog oksida mangana, bakra i željeza (Mn-Cu-Fe/Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), kao potencijalnog katalizatora za katalitičku oksidaciju toluena. Također, ispitane su katalitičke značajke pripremljenog katalizatora te su provedene usporedbe s ranije testiranim Mn-Cu/, Mn-Fe/ te MnO<sub>x</sub>/Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorima. U završnom dijelu rada analiziran je rad reaktora i predložen je odgovarajući model za njegov opis te je provedena ocjena prihvatljivosti predloženog modela na temelju usporedbe rezultata dobivenih primjenom modela s eksperimentalnim rezultatima.

Nađeno je da monolitni Mn-Cu-Fe/Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizator pokazuje podjednaku aktivnost kao i ranije izučavani bimetalni Mn-Fe/Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizator te nešto manju aktivnost u odnosu na Mn-Cu/ i MnO<sub>x</sub>/Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatore. Dobiveno je jako dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s rezultatima simulacije prema pretpostavljenom modelu reaktora.

**Ključne riječi:** hlapljivi organski spojevi, katalitička oksidacija, toluen, monolitni katalizator

## SUMMARY

### Experimental and theoretical study of toluene oxidation in a catalytic monolith reactor

Due to the unwanted effects of volatile organic compounds (HOS) emissions into the environment, great attention is given to the development of effective and economically acceptable procedures for reducing their emissions into the atmosphere. Among the many methods for reducing the volatile organic compounds emissions into the environment such as biofiltration, adsorption, absorption, condensation, etc., catalytic oxidation is particularly distinguished as one of the most promising methods due to the large area of potential application, the ability to fulfill strict environmental criteria as well as the economic viability compared to other technologies. The most commonly used catalytic systems in environmental protection is based on the monolithic performance of the reactor.

In the theoretical part of this work is given an insight into the issues relating to the emission of volatile organic compounds and review of procedures to reduce their emissions to the environment with special emphasis on the catalytic oxidation processes and appropriate heterogeneous catalysts. In the experimental part is described a process for preparing a metal monolithic catalyst/reactor with a thin layer of a mixed oxide of manganese, copper and iron (Mn-Cu-Fe/Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), as a potential catalyst for the catalytic oxidation of toluene. Also, the catalytic characteristics of the prepared catalyst were tested and compared with the previously tested Mn-Cu/, Mn-Fe/ and MnO<sub>x</sub>/Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. In the final part of the research, the reactor's work was analyzed and it was suggested a suitable model for its description. The eligibility of the proposed model was based on the comparison between results obtained using the model and experimental results.

It has been found that the monolithic Mn-Cu-Fe/Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst shows almost the same activity as the previously studied bimetal Mn-Fe/Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and slightly lower activity compared to Mn-Cu/ and MnO<sub>x</sub>/Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Very good overlap was made between experimental results and simulation results according to the assumed model of the reactor.

**Keywords:** volatile organic compounds, catalytic oxidation, toluene, monolithic catalyst

# SADRŽAJ

## Sažetak

## Summary

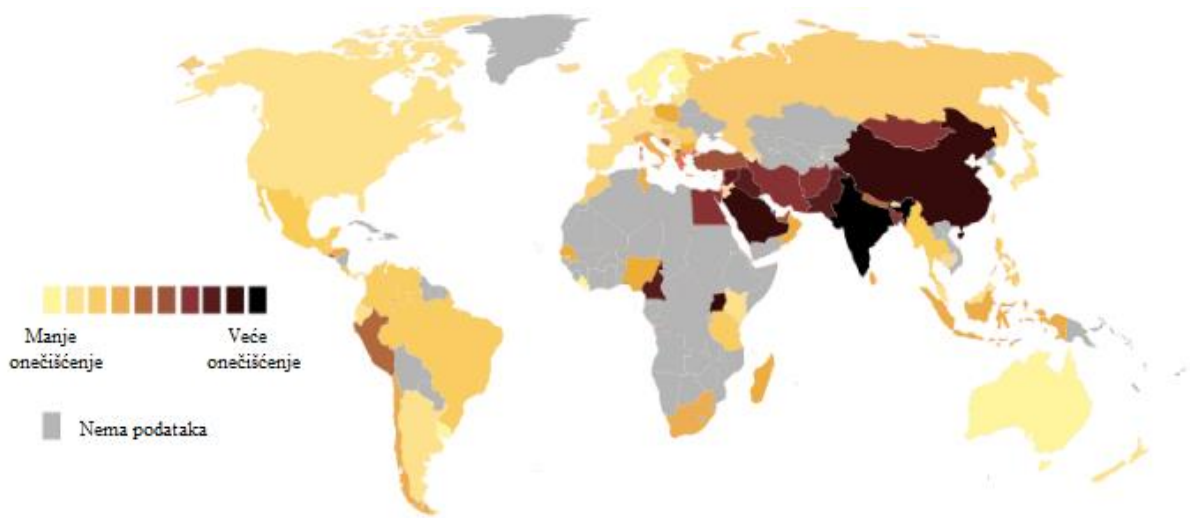
<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO .....</b>	<b>3</b>
2.1. Hlapljivi organski spojevi .....	3
2.1.1. Definicije i podjela hlapljivih organskih spojeva .....	3
2.1.2. Pregled zakonodavstva .....	5
2.1.3. Izvori emisija hlapljivih organskih spojeva .....	8
2.1.4. Utjecaj hlapljivih organskih spojeva na okoliš .....	11
2.1.5. Utjecaj hlapljivih organskih spojeva na zdravlje ljudi .....	11
2.1.6. Toluena .....	13
2.1.7. Postupci za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu .....	15
2.1.7.1. Preventivni pristup .....	17
2.1.7.2. Metode naknadne obrade .....	18
2.1.7.2.1. Postupci uporabe .....	18
2.1.7.2.2. Postupci razgradnje .....	21
2.2. Katalitička oksidacija hlapljivih organskih spojeva .....	24
2.2.1. Katalizatori - mehanizam djelovanja i značajke katalizatora .....	26
2.2.2. Pregled katalizatora za katalitičku oksidaciju .....	28
2.2.2.1. Plemeniti metali .....	29
2.2.2.2. Metalni oksidi .....	30
2.2.3. Mehanizam katalitičke oksidacije toluena .....	33
2.3. Monolitni reaktori .....	34
2.3.1. Osnovne značajke, princip rada, prednosti i nedostaci .....	34
2.3.2. Podjela monolita s obzirom na kemijski sastav .....	38
2.3.2.1. Keramički monoliti .....	38
2.3.2.2. Metalni monoliti .....	40
2.3.3. Priprema i nanošenje katalitičkog sloja na monolitnu strukturu .....	42
2.3.4. Primjena katalitičkih monolitnih reaktora .....	44
2.3.5. Modeliranje monolitnih reaktora .....	48
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>51</b>
3.1. Korištene kemikalije i ostali materijali .....	51

3.2. Priprema monolitne izvedbe katalizatora .....	52
3.3. Opis aparature i provedba mjerenja .....	54
3.4. Analiza produkata reakcije .....	57
3.5. Metode karakterizacije .....	58
<b>4. REZULTATI .....</b>	<b>60</b>
<b>5. RASPRAVA .....</b>	<b>66</b>
5.1. Uvodna razmatranja i motivacija za rad .....	66
5.2. Karakterizacija katalizatora .....	67
5.3. Priprema i ispitivanje aktivnosti monolitne izvedbe katalizatora .....	69
5.3.1. Priprema metalnih monolitnih katalizatora s tankim slojem miješanog oksida Mn-Cu-Fe .....	69
5.3.2. Ispitivanje aktivnosti metalnog monolitnog Mn-Cu-Fe/Al-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizatora	69
5.3.3. Usporedba Mn-Cu-Fe katalizatora s Mn-Cu, Mn-Fe te MnOx katalizatorima	72
5.4. Analiza rada i predlaganje matematičkog modela reaktora .....	74
5.4.1. Modeliranje metalnog monolitnog reaktora .....	74
5.4.2. Kinetički model .....	76
5.4.3. Numeričko rješavanje i valjanost modela .....	76
<b>6. ZAKLJUČCI .....</b>	<b>81</b>
<b>7. SIMBOLI I KRATICE .....</b>	<b>83</b>
<b>8. LITERATURA .....</b>	<b>86</b>
<b>9. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>92</b>



## 1. UVOD

Onečišćenje okoliša, posebice zraka, rezultat je naglog tehnološkog razvoja koji je doveo do porasta emisija raznih štetnih spojeva u okoliš. Istraživanje Svjetske zdravstvene organizacije (WHO) pokazalo je da više od devet na svakih deset osoba u svijetu žive na područjima gdje onečišćenje zraka prelazi sigurnosne granice, a kao posljedica toga u svijetu godišnje umiru milijuni ljudi. WHO je objavio i kartu koja prikazuje razinu onečišćenja zraka u pojedinim dijelovima svijeta (Slika 1.1.).



*Slika 1.1.* Razina onečišćenja zraka u svim svjetskim područjima [1]

Primarni uzroci onečišćenja zraka su emisije sumporovih i dušikovih oksida, ugljikovog monoksida, ugljikovog dioksida i raznih hlapljivih organskih spojeva. Hlapljivi organski spojevi (VOC) su spojevi koji lako hlape te se nalaze u plinovitom stanju već pri sobnim uvjetima. Mnogi hlapljivi organski spojevi su toksični i mogu negativno utjecati na ljudsko zdravlje (uzrokuju alergijske reakcije, glavobolju, iritaciju dišnog sustava, mogu dovesti do oštećenja organa...), a uzrokuju i probleme u okolišu zbog nastajanja prizemnog (troposferskog) ozona, fotokemijskog smoga i globalnog zagrijavanja. Emisije VOC-a regulirane su sve strožim zakonskim propisima, a 2006. godine donesen je i Göteborgski protokol, gdje se navodi da se maksimalna emisija VOC-a do 2020. godine u zemljama EU treba smanjiti za gotovo 50 % u odnosu na baznu 2000. godinu. Zbog svega navedenog, potreban je sve intenzivniji razvoj tehnologija i postupaka za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš.

Postupci koji se koriste za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva mogu se podijeliti na primarne i sekundarne. Primarni ili preventivni pristup temelji se na optimiranju opreme, tj. na rješavanju problema emisije VOC-a na samom izvoru njegovog nastanka. Međutim, zbog ograničenosti primjene primarnih postupaka, u praksi se često koriste sekundarni ili naknadni postupci smanjenja emisije hlapljivih organskih spojeva. Sekundarni postupci mogu se dalje podijeliti na procese oporabe i procese razgradnje koji uključuju visoko-temperaturnu oksidaciju, katalitičku oksidaciju i biološku obradu.

Katalitička oksidacija pokazala se kao najbolja metoda za smanjenje emisije VOC-a. Najveća prednost postupka katalitičke oksidacije u odnosu na ostale tehnike je provođenje oksidacije pri znatno nižim temperaturama, čime se ostvaruje značajna ušteda energije i novca. Također, smanjuju se i dimenzije uređaja za oksidaciju i sprječava se nastajanje tzv. „termičkih“ dušikovih oksida ( $\text{NO}_x$ ), koji nastaju složenim mehanizmima pri vrlo visokim temperaturama (1000 °C). Katalizatori koji se uglavnom koriste u procesima katalitičke oksidacije su plemeniti metali (npr. paladij i platina) i prijelazni metalni oksidi, koji se mogu koristiti kao jednokomponentni ili višekomponentni heterogeni katalizatori. Katalitički sustavi koji se najčešće primjenjuju u zaštiti okoliša temelje se na monolitnoj izvedbi reaktora. Glavna uloga monolita odnosi se na osiguravanje dovoljno velike specifične površine katalizatora, a njegove najveće prednosti u odnosu na tradicionalne izvedbe reaktora su vrlo niski pad tlaka unutar reaktora te vrlo velika specifična površina.

Cilj ovog rada bio je razvoj metalne monolitne strukture, testiranje katalitičkih značajki uz primjenu toluena kao predstavnika aromatskih hlapljivih organskih spojeva te predlaganje i ocjena prihvatljivosti modela monolitnog reaktora. Za katalitički aktivnu komponentu izabran je miješani oksid mangana, bakra i željeza (u molarnom omjeru 2:1:1) koji je nanesen na monolitnu strukturu pripremljenu metodom nabiranja obostrano anodiziranih aluminijskih pločica ( $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). U nastavku istraživanja detaljno je ispitan utjecaj reakcijskih varijabli (temperatura, vrijeme zadržavanja) na ukupnu brzinu oksidacije toluena. U cilju opisa izučavanog sustava primijenjen je jednodimenzijski (1D) heterogeni model monolitnog reaktora i procijenjeni su ključni parametri modela. Ocjena prihvatljivosti predloženog modela provedena je usporedbom eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema predloženom modelu.

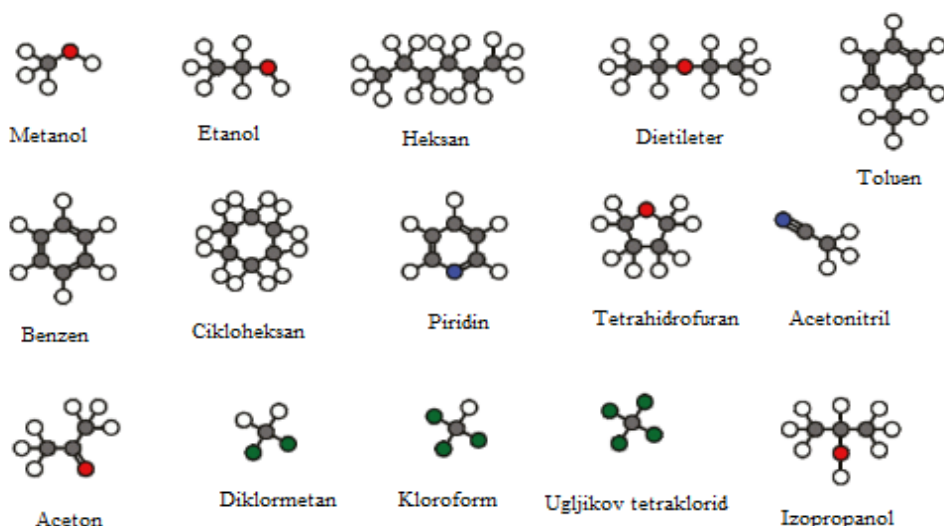
## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Hlapljivi organski spojevi

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

Hlapljivi organski spojevi (engl. *Volatile organic compounds*, VOC) su umjetni i/ili prirodni visoko reaktivni ugljikovodici koji se nalaze svugdje oko nas [2]. Ovi spojevi pri standardnim uvjetima imaju visoki tlak para koji je rezultat niske točke vrelišta, zbog čega lako dolazi do njihovog isparavanja ili sublimacije. U literaturi se navode mnoge definicije hlapljivih organskih spojeva, a u nastavku teksta dan je pregled definicija koje se najčešće koriste. U Europskoj uniji pojam hlapljivi organski spoj odnosi se na *svaki organski spoj čija je početna točka vrelišta niža ili jednaka 250 °C, izmjerena pri standardnom tlaku od 101,3 kPa* [3]. Američka Agencija za zaštitu okoliša definira VOC kao *sve spojeve s ugljikom, isključujući ugljikov monoksid, ugljikov dioksid, ugljičnu kiselinu, metalne karbide i karbonate te amonijev karbonat, koji sudjeluju u atmosferskim fotokemijskim reakcijama*. Prema ovoj definiciji to uključuje širok spektar organskih spojeva, kao što su alifatski, aromatski i klorirani ugljikovodici, aldehidi, ketoni, esteri te organske kiseline i alkoholi [4]. Prema Direktivi o nacionalnim gornjim granicama emisije za određene onečišćujuće tvari (Direktiva 2001/81/EZ) hlapljivi organski spojevi su *svi organski spojevi koji proizlaze iz ljudskih aktivnosti, osim metana, koji mogu sudjelovati u nastajanju fotokemijskih oksidanata reakcijom s dušikovim oksidima koje se provode uz djelovanje sunčeve svjetlosti* [5].

U okolišu je prisutan vrlo veliki broj hlapljivih organskih spojeva, a neki od spojeva koji se najčešće susreću u praksi su: acetaldehid, aceton, benzen, ugljikov tetraklorid, etilacetat, etilenglikol, formaldehid, heptan, heksan, izopropil-alkohol, metil-etil-keton, metilklorid, monometiler, naftalen, stiren, toluen te ksilen [6]. Na slici 2.1. prikazane su strukture nekih hlapljivih organskih spojeva.



**Slika 2.1.** Kemijske strukture nekih hlapljivih organskih spojeva [7]

Hlapljivi organski spojevi dijele se na metanske i ne-metanske (NMVOC). Metan je jedan od najsnažnijih stakleničkih plinova te izravno utječe na učinak staklenika, otežavajući izlazak dugovalnog toplinskog zračenja iz atmosfere. Ne-metanski hlapljivi organski spojevi mogu se 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. Hlapljivi organski spojevi mogu se podijeliti i prema kemijskim značajkama (alkani, aromatski ugljikovodici, aldehidi...), fizičkim značajkama (točka vrelišta, tlak para, broj ugljikovih atoma...) ili prema mogućnosti štetnog djelovanja (iritacijski, neurotoksični, kancerogeni...) [8]. Međutim, najčešća podjela hlapljivih organskih spojeva je ona prema lakoći hlapljenja, odnosno temperaturi vrelišta na: vrlo hlapljive organske spojeve, hlapljive organske spojeve i slabo hlapljive organske spojeve [9]. Karakteristični predstavnici pojedine skupine i temperature pri kojima hlape navedeni su u tablici 2.1.

**Tablica 2.1.** Podjela hlapljivih organskih spojeva s obzirom na temperaturu vrelišta [9]

Skupina VOC-a	Temperatura vrelišta/ °C	Karakteristični predstavnici
<b>Vrlo hlapljivi organski spojevi</b>	< 0 do 50-100	propan, butan, metilklorid
<b>Hlapljivi organski spojevi</b>	(50-100) do (240-260)	formaldehid, toluen, aceton, etanol, heksanal, 2-propanol
<b>Slabo hlapljivi organski spojevi</b>	(240-260) do (380-400)	pesticidi (DDT, plastifikatori), usporivači gorenja (PBB)

Što je veća hlapljivost spojeva, odnosno što mu je niža temperatura vrelišta, veća je mogućnost da taj spoj bude emitiran s neke površine ili proizvoda u zrak. Vrlo hlapljive organske spojeve teško je mjeriti te je veća vjerojatnost da se nalaze u zraku, u plinovitom stanju, nego na površini nekog materijala ili proizvoda. Najmanje hlapljivi spojevi, koji se nalaze u zraku, predstavljaju manji dio od ukupno prisutnih spojeva, a većinom su krutine ili tekućine koje se nalaze na površinama, uključujući prašinu, namještaj i građevinski materijal. Najveći broj hlapljivih organskih spojeva ubraja se u drugu kategoriju [9].

### 2.1.1. Pregled zakonodavstva

S obzirom da nakon emisije suspendiranih čestica, emisija hlapljivih organskih spojeva predstavlja drugu najrašireniju i raznovrsniju vrstu emisija u atmosferi [10] te s obzirom na vrlo štetno i nepoželjno djelovanje VOC-a na ljude i ekosustav u cjelini, zakonskim propisima određene su dozvoljene emisije hlapljivih organskih spojeva u okoliš. Raznim uredbama i drugim dokumentima propisuju se granične vrijednosti emisija (GVE), tj. najveće dopušteno ispuštanje onečišćujuće tvari sadržane u otpadnom plinu iz odgovarajućeg ispusta nepokretnog izvora koja ne smije biti prekoračena tijekom uobičajenog rada.

Emisije VOC-a regulirane su zakonodavstvom Europske unije od 1999. godine kada je donesena smjernica pod nazivom *Solvent Directive* (1999/13/EC), a trenutno u Europi postoje dvije direktive koje se odnose na hlapljive organske spojeve:

- Direktiva o emisiji otapala (SED) 1999/13/EC koja je u punoj primjeni od 2007. godine;
- Direktiva o proizvodima (PD ili DECO) 2004/42/EC, koja uvodi nove granične vrijednosti za hlapljive organske spojeve u 2010. godini, koje se odnose na određene proizvode i materijale (kao što su boje) koje sadrže hlapljive organske spojeve [11].

Direktiva Europske Unije o emisiji otapala 1999/13/EC utvrđuje graničnu vrijednost emisije za 20 različitih kategorija "postrojenja". Određivanje tih graničnih vrijednosti ovisi o proizvodnim procesima koji se koriste i instaliranim kapacitetima. Prema direktivi, postrojenja kod kojih je utrošak otapala i njihova emisija uvijek ispod graničnih vrijednosti propisanih u Aneksu IIA SED-a dužni su samo registrirati svoju aktivnost kod nadležnih državnih organa. Ostali moraju ili smanjiti upotrebu ili emisiju hlapljivih organskih spojeva na način da prosječan godišnji sadržaj otapala kod njihovih boja bude ispod utvrđene granične vrijednosti, te također moraju pratiti i izvještavati o njihovim emisijama.

Dok SED određuje granice emisije po zemljama i postrojenjima, direktiva o proizvodima ograničava sadržaj VOC-a za razne proizvode koji su izvor hlapljivih organskih spojeva [11]. U tablici 2.2. dani su primjeri nekih kategorija proizvoda i njihove granične vrijednosti emisija hlapljivih organskih spojeva propisanih direktivom [12].

**Tablica 2.2.** Primjeri nekih kategorija proizvoda i njihove granične vrijednosti emisija VOC-a

Kategorija proizvoda	Vrsta	Maksimalna granica VOC-a (g/l)
Jednokomponentni premazi	Na vodenoj bazi	140
	Na bazi otapala	500
Dvokomponentni reaktivni premazi za posebne krajnje namjene kao što su podovi	Na vodenoj bazi	140
	Na bazi otapala	500
Mat premazi za unutrašnje zidove	Na vodenoj bazi	30
	Na bazi otapala	30
Sjajni premazi za unutrašnje zidove	Na vodenoj bazi	100
	Na bazi otapala	100
Lakovi za unutarnje uređenje i drvene površine	Na vodenoj bazi	130
	Na bazi otapala	300

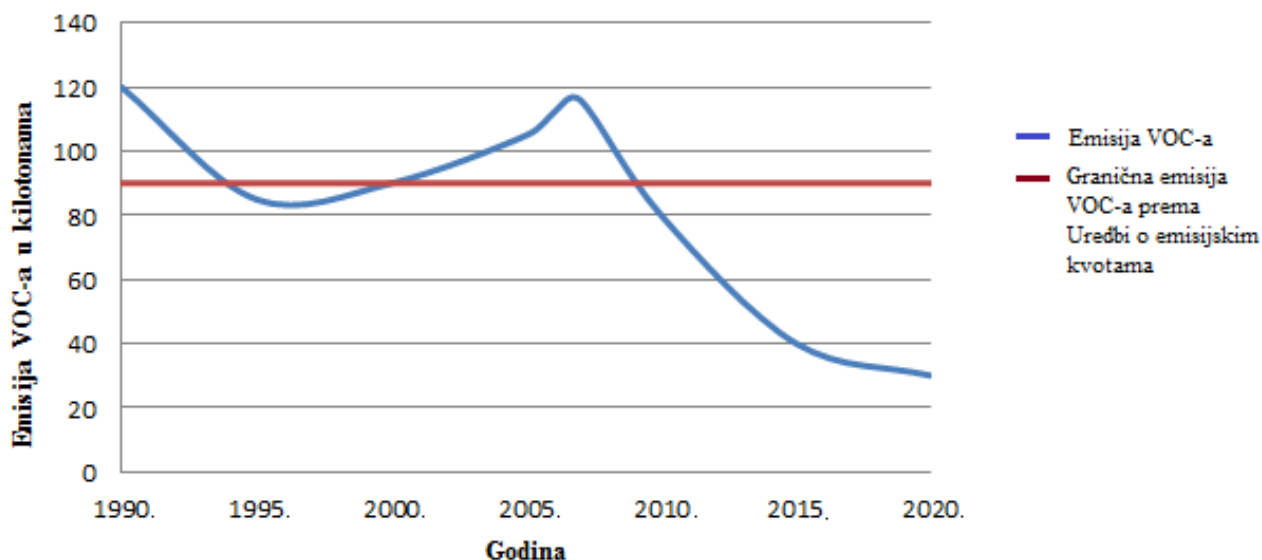
U Republici Hrvatskoj se od 2009. godine provodi *Program postupnog smanjivanja emisija* za određene onečišćujuće tvari u Republici Hrvatskoj za razdoblje do kraja 2010. godine s projekcijama emisija za razdoblje od 2010. do 2020. godine. Program obuhvaća različite onečišćujuće tvari među kojima su i hlapljivi organski spojevi. Osnovni cilj Programa je dugoročno smanjiti emisije SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, hlapljivih organskih spojeva i NH<sub>3</sub>, kako bi se trajno poboljšala kakvoća zraka na području Republike Hrvatske. Spomenuti predstavnici onečišćujućih tvari primarno su odgovorni za pojavu kiselih kiša, zakiseljavanje, eutrofikaciju i nastajanje prizemnog (troposferskog) ozona, a njihove propisane emisijske kvote navedene su u tablici 2.3. [13].

**Tablica 2.3.** Emisijske kvote za onečišćujuće tvari do kraja 2010. godine, koje se ne smiju prekoračiti u godinama nakon 2010. godine [13]

Onečišćujuća tvar	Emisijska kvota
Sumporov dioksid (SO <sub>2</sub> )	70 kilotona
Dušikov dioksid (NO <sub>2</sub> )	87 kilotona
Amonijak (NH <sub>3</sub> )	45 kilotona
Hlapivi organski spojevi	90 kilotona

Kao što se vidi iz tablice, dozvoljena kvota emisije hlapljivih organskih spojeva za Republiku Hrvatsku prema Uredbi o emisijskim kvotama i Gothenburškom protokolu iznosi 90 kilotona godišnje.

U Programu postupnog smanjenja emisija prikazane su i projekcije emisija s 3 moguća scenarija: scenarij bez primjene mjera, scenarij s mjerama i scenarij s dodatnim mjerama. Na slici 2.2. izdvojen je prikaz scenarija uz primjenu mjera koje obuhvaćaju povećanje energetske učinkovitosti, povećanje udjela obnovljivih izvora energije i primjenu distribuiranih izvora energije [13]. Iz prikaza se može zaključiti kako bi Hrvatska do 2020. godine mogla značajno smanjiti emisiju hlapljivih organskih spojeva ukoliko će se držati propisanih mjera.



**Slika 2.2.** Prikaz emisije hlapljivih organskih spojeva prema scenariju s mjerama [13]

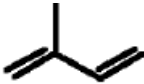

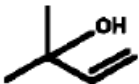

Iako se onečišćenje zraka u Europi tijekom posljednjih desetljeća značajno smanjilo, potrebno je i dalje ulagati velike napore u razvoj novih tehnologija i postupaka za smanjenje emisija štetnih spojeva u atmosferu kako bi se ostvarila visoka kvaliteta zraka koja neće imati negativan utjecaj na ljudsko zdravlje i okoliš.

### 2.1.3. Izvori emisija hlapljivih organskih spojeva

Izvori emisija hlapljivih organskih spojeva mogu biti prirodni (biogeni izvori) i antropogeni (nastaju kao rezultat ljudskih djelatnosti) [4].

Biogeni izvori emisija hlapljivih organskih spojeva čine 80 % ukupnih emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu te su rezultat aktivnosti biljaka, mikroorganizama u tlu, morskih organizama, životinja, erupcija vulkana itd. [14]. Gotovo 99 % hlapljivih organskih spojeva biogenog podrijetla emitira se iz kopnenih izvora, uključujući šume, travnjake, grmlja i nasade, a njihova emisija ovisi o različitim čimbenicima: temperaturi okoline, koncentraciji CO<sub>2</sub>, Sunčevoj svjetlosti, stupnju razvoja lišća te ostalim uvjetima u okolišu. Biogeni hlapljivi organski spojevi mogu se podijeliti u četiri kategorije: izopreni, monoterpeni, ostali reaktivni hlapljivi organski spojevi i ostali hlapljivi organski spojevi, a njihove karakteristike prikazane su u tablici 2.4. [15].

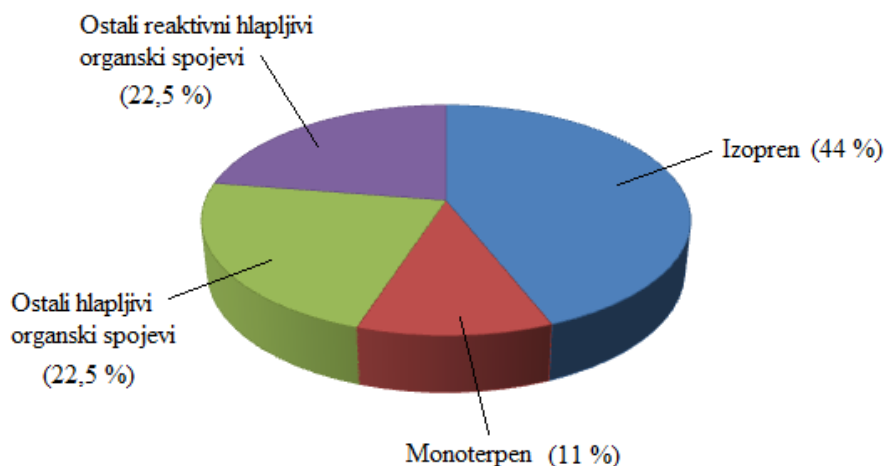
**Tablica 2.4.** Biogeni hlapljivi organski spojevi [15]

NAZIV	ŽIVOTNI VIJEK	FORMULA	PRIMJER	STRUKTURA
Izopren	1 – 2 h	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	izopren	
Monoterpen	0,5 – 3 h	C <sub>10</sub> H <sub>X</sub>	alfa-pinen	
Ostali reaktivni hlapljivi organski spojevi	< 1 dan	C <sub>X</sub> H <sub>Y</sub> O <sub>Z</sub>	2-metil-3-buten-2-ol	
Ostali hlapljivi organski spojevi	> 1 dan	C <sub>X</sub> H <sub>Y</sub> O <sub>Z</sub>	metanol	

Procjenjuje se da godišnja emisija hlapljivih organskih spojeva iz biogenih izvora iznosi otprilike 1150 Tg. 44 % od ukupne emisije odnosi se na izopren, 11 % na monoterpen, 22,5 %

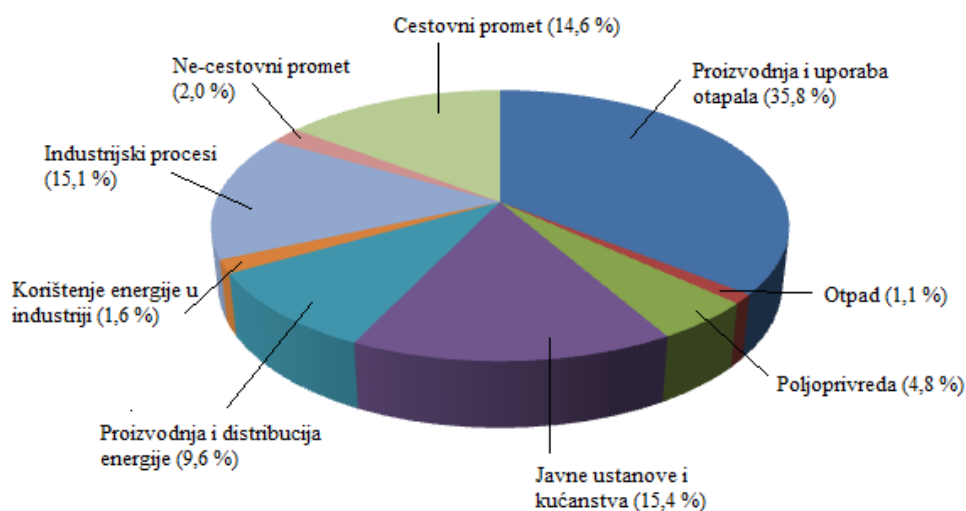


na ostale reaktivne hlapljive organske spojeve te 22,5 % na ostale hlapljive organske spojeve (slika 2.3) [15].



**Slika 2.3.** Udio emisija biogenih hlapljivih organskih spojeva po kategorijama

Uz biogene, postoje i antropogeni izvori emisija hlapljivih organskih spojeva koji nastaju kao rezultat ljudskih djelatnosti, a u posljednje vrijeme predstavljaju sve veću opasnost za okoliš i zdravlje ljudi. Približno 235 milijuna tona hlapljivih organskih spojeva godišnje oslobađa se iz antropogenih izvora, a razlog tome je što se u svakodnevnom životu proizvodi i koristi tisuće različitih vrsta VOC-a [4]. Na slici 2.4. prikazani su doprinosi različitih sektora ukupnoj emisiji antropogenih hlapljivih organskih spojeva.



**Slika 2.4.** Prikaz antropogenih izvora ne-metanskih hlapljivih organskih spojeva [16]

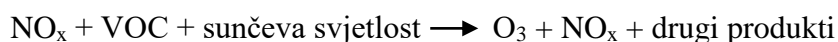
Neke od djelatnosti koje uzrokuju emisije hlapljivih organskih spojeva su: kemijska postrojenja, rafinerije, farmaceutska postrojenja, automobilska industrija, prehrambena i tekstilna industrija, postrojenja za proizvodnju elektroničkih komponenata, tiskare te postrojenja za premazivanje. U navedenim proizvodnim procesima organski spojevi prisutni su u obliku naftnih derivata, kemikalija, otapala, pigmenata, premaza, boja ili adheziva [4].

Razni antropogeni izvori hlapljivih organskih spojeva nalaze se i u našem kućanstvu (unutarnji izvori) i uzrok su onečišćenja zraka u zatvorenim prostorima. To su najčešće boje, proizvodi za skidanje boje, lakovi, otapala, proizvodi za zaštitu drveta, kozmetika, proizvodi za čišćenje i dezinfekciju, sredstva za zaštitu od kukaca, osvježivači zraka, građevinski materijal i namještaj, uredska oprema (kopirni aparati, printeri, markeri...) i drugi [4]. Koncentracije hlapljivih organskih spojeva u zatvorenim prostorima mogu se značajno razlikovati ovisno o aktivnostima korisnika i proizvodima koji se koriste. Međutim, studije su pokazale da je razina hlapljivih organskih spojeva u zatvorenim prostorima u prosjeku 2 do 5 puta veća nego na otvorenom, a neposredno nakon određenih aktivnosti (npr. uklanjanje boje) razine mogu biti čak i 1000 puta veće nego na otvorenom [17]. Kako bi smanjili koncentraciju hlapljivih organskih spojeva u kućanstvu i tako zaštitili svoje zdravlje preporučaju se slijedeći koraci:

- redovito provjetravati prostorije, a pri korištenju proizvoda koji emitiraju hlapljive organske spojeve potrebno je dodatno povećati ventilaciju,
- izbjegavati korištenje proizvoda koji sadrže hlapljive organske spojeve (npr. organska otapala za čišćenje),
- izbjegavati korištenje aerosolnih proizvoda kao što su sprejevi za kosu, osvježivači zraka, dezodoransi i insekticidi koji često sadrže hlapljive organske spojeve,
- ne pohranjivati otvorene spremnike neiskorištenih boja i sličnih proizvoda,
- zamijeniti boje na bazi otapala s bojama na bazi vode. Ako se proizvodi na bazi otapala ne mogu izbjeći, preporuča se njihovo nanošenje ručnim četkama ili valjcima umjesto prskalicama kako bi se smanjila upotreba razrjeđivača (gotovo 100 % VOC),
- spremiti proizvode koji sadrže hlapljive organske spojeve u nepropusne spremnike,
- kupovati proizvode u količinama koje će se uskoro koristiti,
- propisno odložiti iskorištene proizvode itd. [17][18].

#### 2.1.4. Utjecaj hlapljivih organskih spojeva na okoliš

Hlapljivi organski spojevi mogu vrlo štetno djelovati na okoliš. Kao što je već ranije spomenuto, metanski hlapljivi organski spojevi su vrlo snažni staklenički plinovi te izravno utječu na efekt staklenika koji dovodi do globalnog zagrijavanja Zemljine površine. S druge strane, ne-metanski hlapljivi organski spojevi mogu se svrstati u sekundarne stakleničke plinove, jer izravno ne uzrokuju učinak staklenika, već sudjeluju u sporednim reakcijama koje dovode do nastanka troposferskog ozona koji pridonosi učinku staklenika. Kada su izloženi oksidima dušika i sunčevoj svjetlosti, hlapljivi organski spojevi dovode do nastajanja prizemnog (troposferskog) ozona i drugih produkata kako je prikazano sljedećim izrazom [2]:



U proteklih pedeset godina količina troposferskog ozona povećala se dvostruko, a samo u proteklih desetak godina za više od 10 %. Razlog ovakvog povećanja je onečišćenje prizemnog sloja atmosfere čovjekovim djelovanjem, ponajprije zbog emisija štetnih plinova iz vozila te iz drugih antropogenih izvora [19].

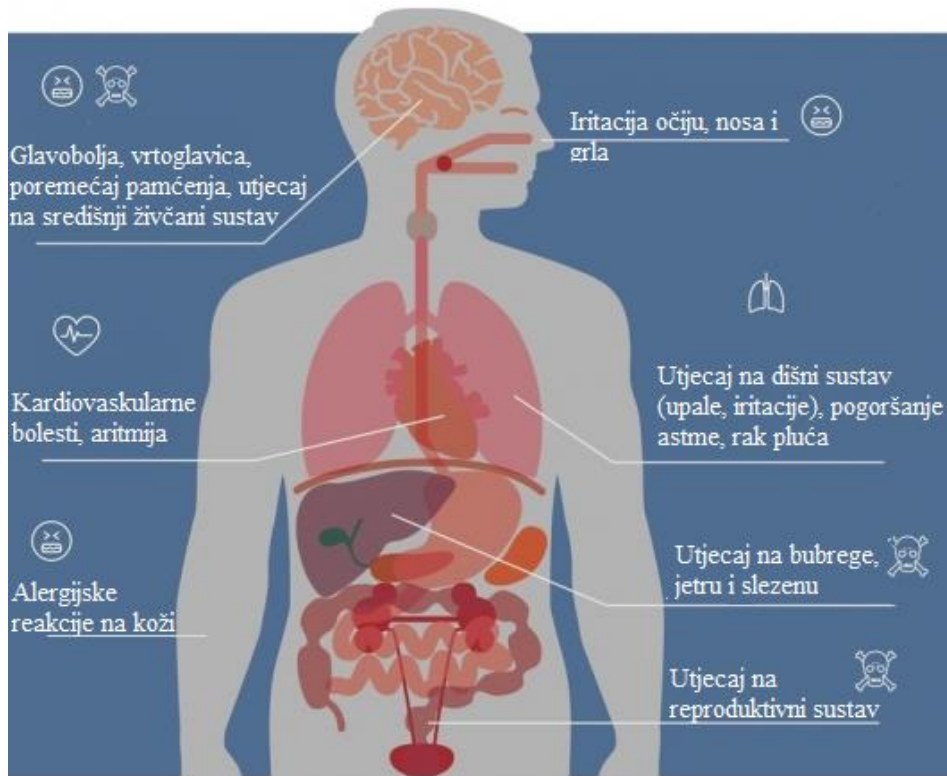
Troposferski ozon ima važnu ulogu u nastajanju fotokemijskog smoga, nepovoljno djeluje na biljni i životinjski svijet te na ljudsko zdravlje. Zbog vrlo reaktivnog djelovanja s drugim molekulama, ozon ima vrlo štetan učinak na rast šuma, proces fotosinteze, prinos usjeva, a kod ljudi izaziva razne zdravstvene tegobe, primjerice iritaciju očiju i probleme s disanjem [19]. Također, ozon je jako oksidirajuće sredstvo i može djelovati razarajuće na razne materijale, npr. plastiku, prirodne i sintetske gume, tekstil, smole (npr. smole koje se koriste kod prevlačenja površina) itd. Oštećenje zaštitnih prevlaka može dovesti do ubrzanog propadanja zgrada, uništavanja kulturnih i povijesnih dobara, korozije metalnih konstrukcija i drugih oštećenja na materijalima [20].

#### 2.1.5. Utjecaj hlapljivih organskih spojeva na zdravlje ljudi

Razni hlapljivi organski spojevi mogu imati štetan učinak na ljudsko zdravlje, a izraženost simptoma ovisi o vremenu i učestalosti izlaganja ljudi njihovom djelovanju te o količini VOC-a u zraku [21].

Izloženost hlapljivim organskim spojevima iznad dopuštene granice može uzrokovati razne akutne i kronične zdravstvene probleme. Kod kratkotrajnog izlaganja uzrokuju iritaciju

dišnog sustava i očiju, glavobolju, mučninu, vrtoglavicu, umor, nesvjesticu, alergijske reakcije na koži i poremećaj pamćenja. Pri dužem izlaganju hlapljivim organskim spojevima može doći i do ozbiljnijih zdravstvenih problema kao što su: oštećenje bubrega, jetre, živčanog i reproduktivnog sustava te pojave tumora [22].



**Slika 2.5.** Mogući simptomi izloženosti emisijama hlapljivih organskih spojeva

Nisu svi hlapljivi organski spojevi jednaki - neki imaju daleko ozbiljnije zdravstvene učinke od drugih. Kao jedan od najopasnijih hlapljivih organskih spojeva izdvaja se benzen kojeg možemo pronaći u duhanskom dimu, gorivima, nekim bojama, ljepilima i voskovima za namještaj. Benzen je kancerogen, osobito nakon dugotrajnog izlaganja i može uzrokovati niz drugih neugodnih učinaka na zdravlje, uključujući oštećenje koštane srži, smanjenje crvenih krvnih zrnaca te oslabljenje imunološkog sustava. Vrlo opasan za ljudsko zdravlje može biti i formaldehid, koji se nalazi u različitim izvorima, poput boja, ljepila, podnih obloga i nekih drvenih proizvoda. Formaldehid se polako oslobađa i izaziva iritaciju očiju i sluznice, a u vlažnim uvjetima dolazi do povećanja brzine otpuštanja, što može dovesti do većih iritacija. Pri dužem izlaganju formaldehid je kancerogen te ga svakako treba izbjegavati. Također, treba napomenuti kako nisu svi hlapljivi organski spojevi kancerogeni. Na primjer aceton,

unatoč snažnom mirisu, ne smatra se osobito toksičnim i ne klasificira se kao kancerogen. Međutim, u nekim slučajevima može izazvati nadraženost očiju i iritaciju dišnog sustava [21]. Zdravstveni učinci još nekih hlapljivih organskih spojeva prikazani su u tablici 2.5.

**Tablica 2.5.** Zdravstveni učinci nekih hlapljivih organskih spojeva [16]

VOC	Zdravstveni učinak
Benzen	Kancerogen
Toluen	Glavobolja i vrtoglavica
Ksilen	Iritacija očiju i dišnog sustava, mučnina, vrtoglavica, utjecaj na središnji živčani sustav
Kloroform	Utjecaj na središnji živčani sustav, vrtoglavica, oštećenje jetre i bubrega, iritacija kože
Aceton, acetaldehid	Iritacija očiju i dišnog sustava
Fenol	Iritacija dišnog sustava, toksičan
Epoksidi	Toksičan, kancerogen
Eteri	Utjecaj na dišni sustav
Spojevi koji sadrže dušik (Amini)	Iritacija dišnog sustava, kancerogeni (utjecaj na mokraćni sustav)

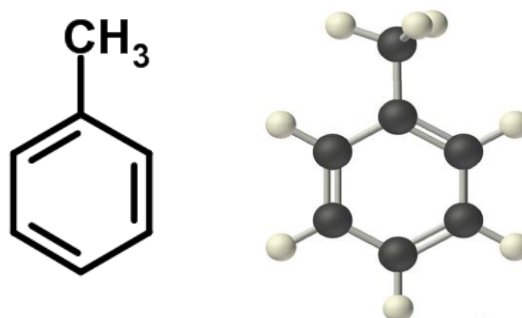
Osobe s najvećim rizikom od oboljenja zbog dugotrajne izloženosti emisijama hlapljivih organskih spojeva su industrijski radnici koji su često pod utjecajem ovih spojeva na radnom mjestu, pušači cigareta i ljudi koji su duže izloženi emisijama iz motornih vozila [22].

Nažalost, ovdje su samo djelomično navedene posljedice izloženosti emisijama VOC-a. Potpuno razumijevanje učinaka hlapljivih organskih spojeva na ljudsko zdravlje ograničeno je analitičkim poteškoćama u mjerenju stvarnih koncentracija VOC-a u zraku i procjenama osobne izloženosti, vrlo oskudnim toksikološkim informacijama za određene spojeve, kao i zbog vrlo malo informacija o utjecaju smjesa hlapljivih organskih spojeva na ljudsko zdravlje [23].

### 2.1.6. Toluen

Toluen, poznat još i pod nazivima metilbenzen (po IUPAC-ovoj nomenklaturi), metilbenzol, toluol i fenilmetan, aromatski je ugljikovodik kemijske formule  $C_7H_8$  ( $C_6H_5CH_3$ ).

Kao što je prikazano na slici 2.6., toluen se sastoji od jedne metilne skupine vezane na benzenski prsten.



*Slika 2.6.* Strukturalna i molekularna formula toluena

Po svojstvima je vrlo sličan benzenu. Molekulska masa toluena iznosi  $92,15 \text{ g mol}^{-1}$ , točka vrelišta  $111 \text{ }^\circ\text{C}$ , a tlak para pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  iznosi  $3786,35 \text{ Pa}$ . Pri sobnoj temperaturi je nekoroziivna, zapaljiva, bezbojna kapljeivina karakterističnog mirisa. Toluenu burno reagira s jakim oksidirajućim sredstvima te je podložan sulfoniranju, kloriranju i nitriranju, pri čemu može nastati eksplozivni trinitrotoluen (TNT). Podliježe i elektrofilnoj aromatskoj supstituciji, pri čemu ga metilna skupina čini 25 puta reaktivnijim od benzena [24].

Toluenu se nalazi u nafti i kamenom ugljenu, pa se dobiva ekstrakcijom ili destilacijom benzina, suhom destilacijom kamenog ugljena i frakcijskom destilacijom katrana kamenog ugljena. Najviše se primjenjuje u mješavinama koje se dodaju benzinima radi poboljšanja oktanskog broja te, kao otapalo u bojama i premazima, sintetičkim mirisima, adhezivima, tintama i sredstvima za čišćenje. Kao otapalo uglavnom zamjenjuje kancerogeni benzen. Također, često se koristi i pri proizvodnji polimera, primjerice najlona, plastičnih boca i poliuretana, kao i u proizvodnji nekih farmaceutskih proizvoda, boja, kozmetičkih lakova za nokte te pri sintezi nekih organskih spojeva (trinitrotoluena, benzena, toluidina, benzojeve kiseline, fenola...) [25].

Toluenu je vrlo rasprostranjen u okolišu, a u ljudsko tijelo može dospjeti iz zraka, vode i tla. Međutim, zbog slabe topljivosti u vodi i brzog isparavanja iz tla, toluenu smo daleko najviše izloženi preko zraka kojeg udišemo. Srednja koncentracija toluena u zraku u ruralnim područjima općenito je manja od  $5 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ , u urbanim područjima se kreće u rasponu od 5 do  $150 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ , dok u blizini industrijskih postrojenja koncentracije mogu biti i znatno veće [26]. Primarni izvori toluena u okolni zrak su automobili, te proizvodnja, primjena i iskorištavanje industrijskih i potrošačkih proizvoda koji sadrže toluenu. Najveće koncentracije toluena

javljaju se u zatvorenom prostoru zbog primjene kućanskih proizvoda, poput raznih boja, razrjeđivača, lakova za nokte i dr. te tijekom pušenja cigareta. Također, izloženost toluenu može se pojaviti i na radnom mjestu, osobito prilikom printanja i kopiranja, gdje se toluen često koristi kao otapalo. Procjenjuje se da se 86 % od ukupno proizvedenog toluena na kraju oslobađa u biosferu (prvenstveno troposferu), gdje je njegov životni vijek u rasponu od 4 dana (na visokim nadmorskim visinama tijekom ljeta) do nekoliko mjeseci (na niskim nadmorskim visinama tijekom zime) [25].

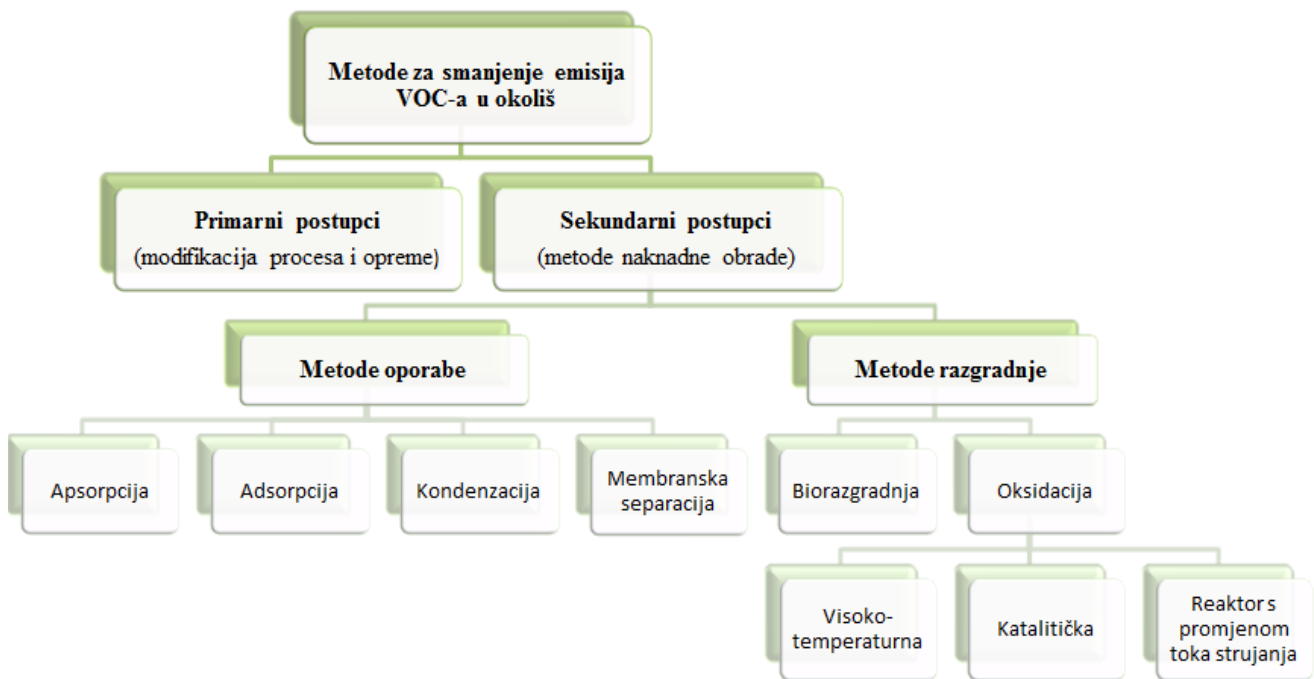
Toluen može izazvati akutne i kronične zdravstvene probleme. Izlaganje toluenu tijekom kraćeg vremenskog razdoblja u velikim količinama može uzrokovati akutne simptome poput zamora, pospanosti, nesvjesticе, mučnine, glavobolje te pojave srčane aritmije. Prilikom duljeg izlaganja organizma njegovom djelovanju napada centralni živčani sustav, što može uzrokovati simptome kao što su neurološki problemi, nekoordiniranost, kognitivna oštećenja, drhtavica, slabljenje osjetila sluha i vida, te otežani govor. Također, izloženost velikim koncentracijama može dovesti i do oštećenja bubrega, jetre i reproduktivnog sustava. Kod trudnica koje su dugotrajno izložene toluenu može doći do usporavanja fizičkog razvoja djeteta te do strukturnih promjena na organima i tkivima. Može također doći i do pojave anomalija na kostima, niske porođajne mase i razvojne neurotoksičnosti. Treba napomenuti kako način na koji će toluen utjecati na čovjeka u velikoj mjeri ovisi o vremenu izloženosti njegovim emisijama, genetičkoj podložnosti te životnoj dobi [25][27].

### **2.1.7. Postupci za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu**

U cilju zaštite od štetnog utjecaja hlapljivih organskih spojeva razvijene su različite metode za smanjenje njihovih emisija u okoliš. Tehnike za smanjenje emisija VOC-a u okoliš općenito se mogu podijeliti u dvije skupine:

- primarne ili preventivne metode koje se temelje na modifikaciji procesa, opreme i sirovina (uključujući otapala), te
- sekundarne metode koje se zasnivaju na naknadnoj obradi otpadnih i/ili ispušnih plinova (engl. *end-of-pipe tehnologije*) [6].

Pregled metoda za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu prikazan je na slici 2.7.

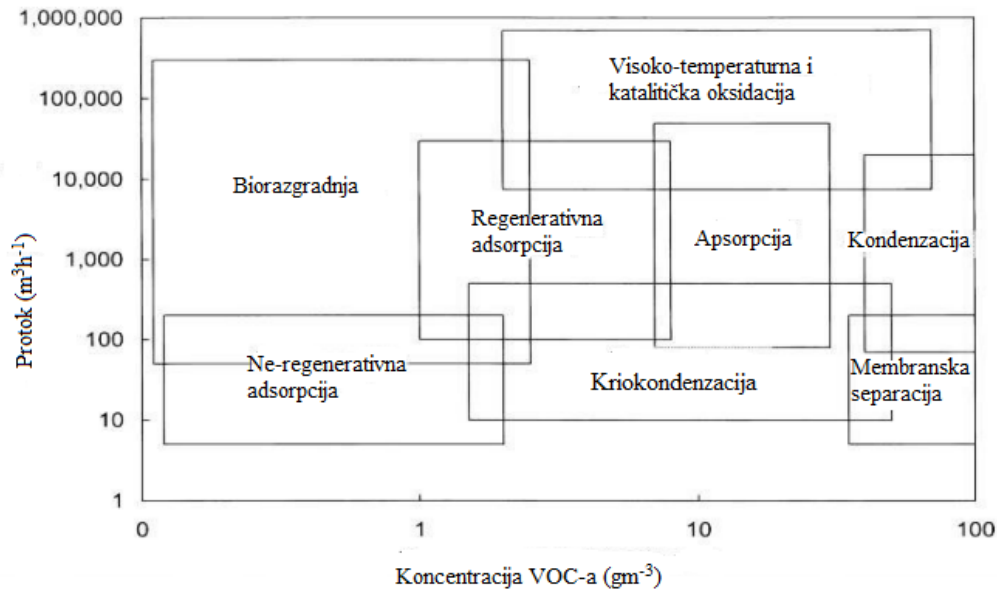


**Slika 2.7.** Podjela metoda za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu [6]

Izbor odgovarajućeg postupka za uklanjanje hlapljivih organskih spojeva ovisit će o troškovima procesa, željenom stupnju smanjenja emisije i učinkovitosti koja se želi postići, fizikalno-kemijskim svojstvima onečišćujućih tvari (npr. hlapljivost, molekulska masa, pH, zapaljivost, biorazgradivost, topljivost u vodi ili u drugim otapalima), svojstvima struje onečišćenog zraka ili otpadnog plina (koncentracija, protok, tlak pare, temperatura, sadržaj topline, sadržaj vlage), sigurnosnim pitanjima (zapaljivost, eksplozivnost) te uporabnoj vrijednosti sastojaka koji se žele ukloniti s ciljem ponovne uporabe [4].

Slika 2.8. prikazuje metode koje se najčešće primjenjuju pri određenim protocima onečišćenog plina te pri određenim koncentracijama hlapljivih organskih spojeva prisutnim u toku onečišćenog zraka.





**Slika 2.8.** Usporedba različitih tehnika za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva [28]

### 2.1.7.1. Preventivni pristup

Cilj primarnih ili preventivnih postupaka za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva je smanjenje ili sprječavanje nastajanja otpadnih tokova neposredno na samom izvoru. Ovi postupci temelje se na modifikaciji procesa i procesne opreme, te predstavljaju najdjelotvornije metode za smanjenje emisija VOC-a. Modifikacije se odnose na korištenje alternativnih sirovina da bi se smanjila koncentracija hlapljivih organskih spojeva na samom ulazu u proces (npr. zamjena štetnih otapala), optimiranje procesnih uvjeta s ciljem smanjenja hlapljivosti te modifikacije procesne opreme koje će u najvećoj mogućoj mjeri onemogućiti ispuštanje hlapljivih organskih spojeva u okoliš, ali i omogućiti ponovnu uporabu korisnih spojeva iz ispusta. Hlapljivi organski spojevi mogu biti emitirani u atmosferu kroz otvorene poklopce spremnika, zbog ispuštanja na rubovima ventila ili mogu biti rezultat rada pri određenim procesnim uvjetima. U cilju smanjenja emisija para, spremnici mogu biti opremljeni rasprskavajućim diskovima ili tlačnim/vakuumskim kapama ventila kako bi se zadržale emisije pare. Osim toga, proces može biti ograđen kako bi se smanjile emisije u radnu okolinu. Međutim, ograđivanje procesa nije dovoljna mjera predostrožnosti, jer će se, bez poduzimanja dodatnih mjera, štetne komponente nakon nekog vremena ipak ispustiti u okoliš. Taj problem uobičajeno se rješava primjenom tehnologija naknadne obrade koje se primjenjuju na kraju proizvodnog procesa (tzv. end-of-pipe tehnologije). Također, vrlo je

važno provoditi redovite kontrole i popravke procesne opreme kako bi se smanjile emisije VOC-a nastalih zbog istjecanja iz ventila, pumpi i cijevi.

Iako su primarne metode najbolje i najučinkovitije, jer se njima izravno želi spriječiti emisija hlapljivih organskih spojeva, njihova primjena je ograničena, jer nije uvijek moguće modificirati proces i/ili procesnu opremu, a i sama primjena može zahtijevati velika ulaganja [6].

### 2.1.7.2. Metode naknadne obrade

Druga skupina postupaka, sekundarni postupci, odnosi se na naknadnu obradu otpadnih tokova koji sadržavaju hlapljive organske spojeve. Razlikujemo dvije skupine ovih postupaka:

- *postupci oporabe* koji se zasnivaju na uklanjanju pojedinih sastojaka iz otpadnih plinova i njihovom recikliranju u izvorni proces ili na njihovoj ponovnoj uporabi u drugim procesima u obliku polaznih sirovina ili kao izvora energije,
- *postupci razgradnje* koji se primjenjuju za potpunu razgradnju hlapljivih organskih spojeva iz otpadnih tokova bez pronalaženja njihove ponovne uporabne vrijednosti. Ovi postupci se koriste kada otpadni spojevi nemaju veću vrijednost ili su njihove koncentracije premalene da bi njihovo uklanjanje bilo ekonomski opravdano [4].

#### 2.1.7.2.1. Postupci oporabe

U postupke oporabe ubrajaju se: apsorpcija, adsorpcija, kondenzacija i membranska separacija [6].

**Apsorpcija** (ispiranje) je proces koji se koristi za uklanjanje hlapljivih organskih spojeva iz plinovite otpadne struje kontaktiranjem onečišćenoga zraka s odgovarajućim otapalom. Svaki hlapljivi organski spoj koji je topljiv u odgovarajućem otapalu prijeći će u tekuću fazu, a kao rezultat će se dobiti pročišćena struja zraka. Ovaj proces provodi se u apsorpcijskoj koloni koja osigurava veliku površinu izmjene između plinovite i tekuće faze potrebnu za proces prijenosa tvari. Primjenom punila, plitica i mlaznica može se pospješiti kontakt između plinovite i tekuće faze, a samim time i djelotvornost procesa [6]. Apsorpcija se često primjenjuje za razdvajanje plinovitih tokova koji sadrže visoke koncentracije organskih spojeva, posebice onih koji su topljivi u vodi, primjerice etanol, izopropanol,

butanol, aceton i formaldehid, a vrlo je česta primjena i za uporabu sporednih produkata pri proizvodnji koksa [29]. Adsorpcijski sustav može biti dizajniran za obradu hlapljivih organskih spojeva u rasponu koncentracija od 500 do 5000 ppm, a pritom se može postići djelotvornost uklanjanja VOC-a od 95 do 98 % [6]. Neki od ograničavajućih čimbenika procesa adsorpcije su: pronalaženje pogodnog otapala u kojem će hlapljivi organski spojevi biti topljivi, dostupnost podataka o ravnoteži para/kapljevina koji su potrebni prilikom dizajniranja adsorbera te složenost separacije i zbrinjavanja otapala i otopljenih hlapljivih organskih spojeva [29].

**Adsorpcija** je separacijski proces koji se temelji na sposobnost neke čvrste tvari (adsorbensa) da na svojoj graničnoj površini veže (adsorbira) molekule plina ili otopljene tvari iz otopina (adsorbant), formirajući tako molekularni ili atomski film kojeg nazivamo adsorbat [30]. Proces adsorpcije koristi se za obradu ispušnih tokova s malom koncentracijom hlapljivih organskih spojeva te je druga najčešća metoda obrade, odmah nakon oksidacijskih postupaka. S obzirom na interakcije između adsorbata i adsorbensa proces adsorpcije može se podijeliti na fizičku (fizisorpcija) i kemijsku adsorpciju (kemisorpcija). Fizička adsorpcija odvija se kada se čestice drže na površini i u porama čvrste tvari slabim privlačnim Van der Waalsovima silama i obično se odigrava pri nižim temperaturama. Kod kemisorpcije, koja se zbiva na višim temperaturama, čestice su vezane uz površinu kemijskim silama koje su specifične za određene materijale i plinove [6]. Kao adsorbensi se uglavnom koriste materijali u obliku praha, cjevčica ili monolita koji imaju veliku otpornost na abraziju, visoku toplinsku stabilnost te mali promjer mikropora. Postoje različite vrste industrijskih adsorbensa:

- adsorbensi koji sadrže ugljik - obično su hidrofobni i nepolarni poput aktivnog ugljena,
- adsorbensi koji sadrže kisik - uglavnom su hidrofilni i polarni poput silikagela i zeolita,
- adsorbensi koji sadrže polimere - sadrže polarne ili ne polarne funkcionalne grupe u poroznoj polimernoj matrici [30].

Aktivni ugljen je jedan od najčešće primjenjivanih adsorbensa zbog velike fleksibilnosti u radu, niske cijene te visokog adsorpcijskog kapaciteta, tj. aktivne površine koja se javlja zbog njegove vrlo porozne strukture. Međutim, veliki nedostatak mu je mogućnost zapaljenja, loša separacija visoko hlapljivih spojeva, teško ga je regenerirati ukoliko se žele ukloniti otapala s vrlo visokim vrelištem, može dovesti do polimerizacije ili oksidacije nekih otapala u toksične ili netopljive spojeve te zbog higroskopnosti zahtijeva kontrolu vlažnosti

u sustavu. Iz tog razloga, tijekom adsorpcije često se kao adsorbens koriste i zeoliti koje karakterizira stabilnost, mogućnost regeneracije na niskim temperaturama, nezapaljivost i hidrofobnost [6]. Dimenzioniranje adsorpcijskog sustava ovisi o kemijskim značajkama spojeva koji se uklanjaju, fizičkim svojstvima ulaznog toka onečišćenog plina (tj. temperaturi, tlaku i brzini protoka) te o fizičkim značajkama adsorbensa. Adsorpcijski sustavi mogu se primjenjivati za širok raspon početnih koncentracija hlapljivih organskih spojeva, od 10 ppm do 10000 ppm, a učinkovitost ovih sustava obično prelazi 95 % [29].

Separacija **kondenzacijom** može se postići povećanjem tlaka sustava na zadanoj temperaturi (kondenzacija kompresijom) ili snižavanjem temperature pri konstantnom tlaku (kondenzacija hlađenjem) [29]. Kondenzacija je vrlo učinkovita pri uklanjanju hlapljivih organskih spojeva čija je temperatura vrelišta viša od 38 °C te pri relativno visokim koncentracijama, višim od 5000 ppm. Ova metoda ne preporučuje se pri radu s hlapljivim organskim spojevima niskog vrelišta iz razloga što bi proces tada zahtijevao dodatno hlađenje ili povećanje tlaka, što bi značajno povisilo operativne troškove [6].

Proces **membranske separacije** zasniva se na primjeni selektivnih membrana, pri čemu organske pare imaju znatno veću brzinu permeacije od kisika, dušika, vodika ili CO<sub>2</sub> (10-100 puta). Rezultat navedenog procesa je koncentriranje hlapljivih organskih spojeva, čija koncentracija na izlazu može biti 5 do 50 puta veća od one na ulazu. Uklonjeni spojevi iz membranskog separacijskog procesa obično se recikliraju i uglavnom ne dolazi do nastajanja ostatka nakon primjene procesa. Membrane se sastoje od sloja mikroporoznog nosača koji osigurava zadovoljavajuće mehaničke značajke te od ultra-tankog selektivnog sloja odgovornog za separaciju. Većina membrana izrađena je od sintetičkih polimera, ali često se primjenjuju i metali, razni mikroporozni materijali ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, borosilikatno staklo i dr.), zeoliti te gusta keramika (perovskiti) [31]. Ovaj proces najčešće se koristi kada je potrebno raditi pri malim protocima i visokim koncentracijama otpadnih plinovitih struja, jer su pri tim uvjetima kondenzacija ili adsorpcija neekonomične ili se njima ne može postići željena razina učinkovitosti [29]. Nedostatci membranske separacije su složenost procesa, vrlo visoka cijena kvalitetnih membrana, potreba za njihovim kontinuiranim održavanjem kako ne bi došlo do taloženja nečistoća i rasta bakterija te kratak životni vijek membrana i problemi s njihovim odlaganjem [6].

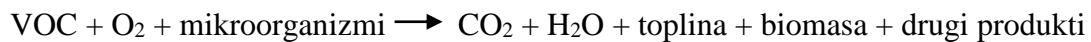
Treba napomenuti kako su postupci oporabe, za razliku od postupaka razgradnje, ne-destruktivne metode i kako kod njih dolazi samo do odvajanja hlapljivih organskih spojeva iz otpadnih tokova, ali ne i do njihovog uništavanja. Obnovljeni hlapljivi organski spojevi mogu

se ponovno koristiti unutar procesa, kao otapala za pranje opreme, mogu se spaliti i koristiti kao izvor energije ili prodati i koristiti u neke druge svrhe [6].

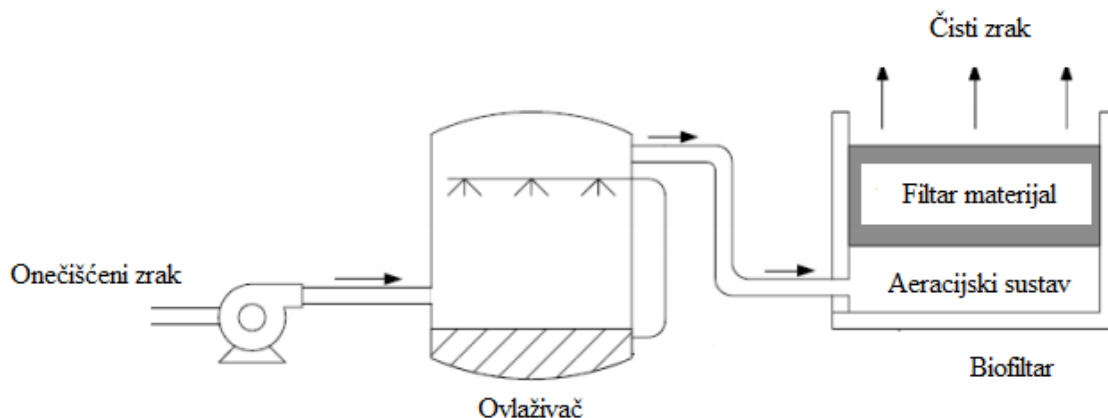
### 2.1.7.2.2. Postupci razgradnje

Postupci razgradnje hlapljivih organskih spojeva uključuju oksidacijske procese (toplinske, katalitičke ili RFR) te biološke postupke razgradnje.

**Biološke tehnologije** jeftine su i učinkovite metode obrade hlapljivih organskih spojeva, a temelje se na sposobnosti mikroorganizama (najčešće bakterija) da u aerobnim uvjetima pretvaraju organska onečišćenja u vodu, ugljikov dioksid i biomasu. Ukupni proces razgradnje prikazan je sljedećom jednačbom [28]:



Najčešće primjenjivana metoda biološke obrade hlapljivih organskih spojeva je biofiltracija. U navedenom procesu onečišćeni zrak prolazi kroz porozna punila na kojima se nalazi rastuća populacija mikroorganizama. Onečišćivača iz zraka najprije se adsorbiraju na vodenu fazu medija, a stupanj adsorpcije ovisit će o kemijskim značajkama onečišćivača (topljivost u vodi, molekularna masa i sl.). Nakon adsorpcije, mikroorganizmi prevode onečišćivača u ugljikov dioksid, vodu, anorganske produkte i biomasu [6]. Na slici 2.9. prikazana je shema procesa biofiltracije.

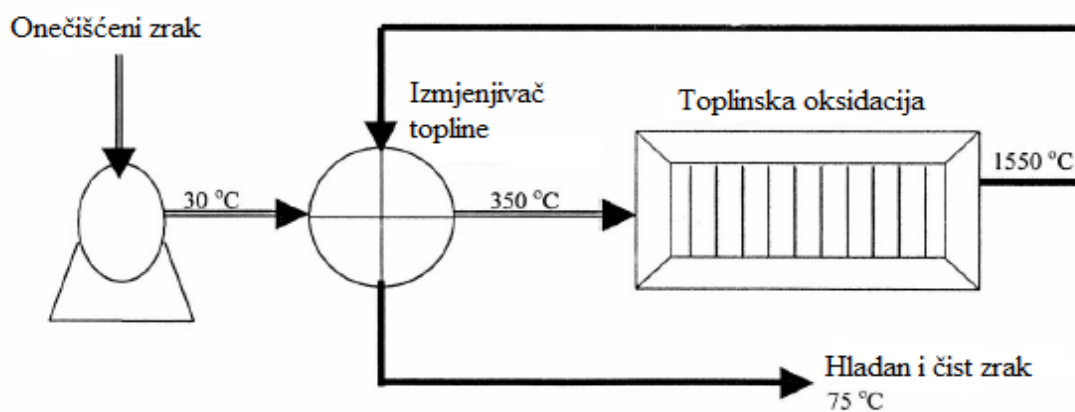


*Slika 2.9.* Pojednostavljena shema izvedbe biofiltracijskog postrojenja [29]

Za uspješno provođenje procesa biofiltracije potrebno je osigurati dobar kontakt između onečišćenog plina i biofilma koji sadrži mikroorganizme te pogodne uvjete za rad

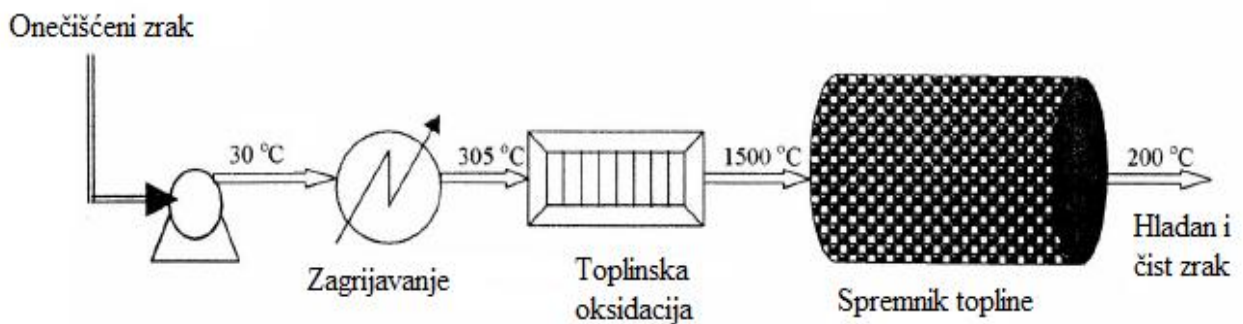
mikroorganizma (temperatura, pH, dostupnost kisika). Ovaj postupak uglavnom se koristi za uklanjanje lako biorazgradljivih spojeva male molekulske mase, kao što su amini, ugljikovodici, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, toluen, stiren, benzen, mirisne onečišćujuće tvari i dr. Prednosti procesa biofiltracije u odnosu na ostale metode su: velika učinkovitost za obradu razrijeđenih plinskih smjesa (gdje ostale tehnologije nisu ekonomične), mali troškovi rada i održavanja, dugotrajan, jednostavan i siguran rad, minimalno nastajanje sporednih produkata (uključujući CO i NO<sub>x</sub>) te činjenica da ne dolazi do prijenosa onečišćujuće tvari u drugu fazu. S druge strane, nedostaci procesa su: neprikladnost za uklanjanje visokih koncentracija onečišćenja, zauzimaju puno prostora, potrebna je kontrola sadržaja vlage i temperature te može doći do začepjenja krutim česticama i/ili začepjenja zbog rasta biomase. Učinkovitost uklanjanja hlapljivih organskih spojeva procesom biofiltracije iznosi 65-99 %, dok učinkovitost uklanjanja mirisa iznosi 98-99 % [32].

**Visoko-temperaturna ili toplinska oksidacija** je proces oksidacije gorivih materijala koji povećava njihovu temperaturu iznad točke samozapaljenja u prisutnosti kisika i održava ih na visokoj temperaturi dovoljno dugo vremena za potpuno izgaranje do ugljikovog dioksida i vode. Na učinkovitost procesa izgaranja utječu: vrijeme, temperatura, turbulencija (dobar kontakt faza, dobro miješanje goriva i zraka) i koncentracija kisika [29]. Reakcija oksidacije je egzotermna, što znači da tijekom procesa dolazi do oslobađanja toplinske energije. Nastala toplina može se koristiti za zagrijavanje nadolazećeg plinskog toka prije ulaza u zonu spaljivanja, čime se značajno mogu smanjiti operativni troškovi procesa budući da je potrebno manje energije na ulazu. Povrat topline nastale reakcijom je 50-75 %. Na slici 2.10. prikazana je shema sustava za toplinsku oksidaciju koji koristi metodu rekuperacije topline [6].



*Slika 2.10.* Shema procesa rekuperativne toplinske oksidacije

Također, za iskorištavanje topline nastale izgaranjem otpadnih plinova često se koristi i postupak regenerativne toplinske oksidacije. Regenerativni sustav sastoji se od komore za izgaranje, te od jednog ili više keramičkih blokova koji služe kao predgrijači i smanjuju potrebu za dodatnim gorivom. Plinovi nakon izgaranja predaju toplinu keramičkom bloku koji je apsorbira i koristi za predgrijavanje ulaznog procesnog plina na temperaturu blisku onoj u komori za izgaranje. Povrat topline nastale reakcijom u ovom slučaju iznosi 90-95 % [33]. Na slici 2.11. prikazana je shema regenerativnog sustava za toplinsku oksidaciju [6].



**Slika 2.11.** Shema procesa regenerativne toplinske oksidacije

Suvremena postrojenja za termičku oksidaciju dizajnirana su za obradu koncentracija VOC-a u rasponu od 100 do 2000 ppm, uz učinkovitost razgradnje od 95-99 %. Hlapljivi organski spojevi uglavnom oksidiraju pri temperaturama između 704 °C i 982 °C, ovisno o njihovoj prirodi, a vrijeme zadržavanja u sustavu uglavnom iznosi između 0,5 do 1,0 s [6]. Najveći nedostatak procesa toplinske oksidacije, uz veliku potrošnju energije, predstavlja i mogućnost nepotpunog izgaranja i nastajanja spojeva koji su opasniji od polaznih spojeva (NO<sub>x</sub>, aldehidi, dioksini, furani i dr.) te potreba za njihovom dodatnom obradom [33]. Zbog toga se javlja potreba za istraživanjem tehnologija koje su ekonomski isplativije (niža potrošnja energije) i dovode do učinkovitije razgradnje onečišćujućih tvari.

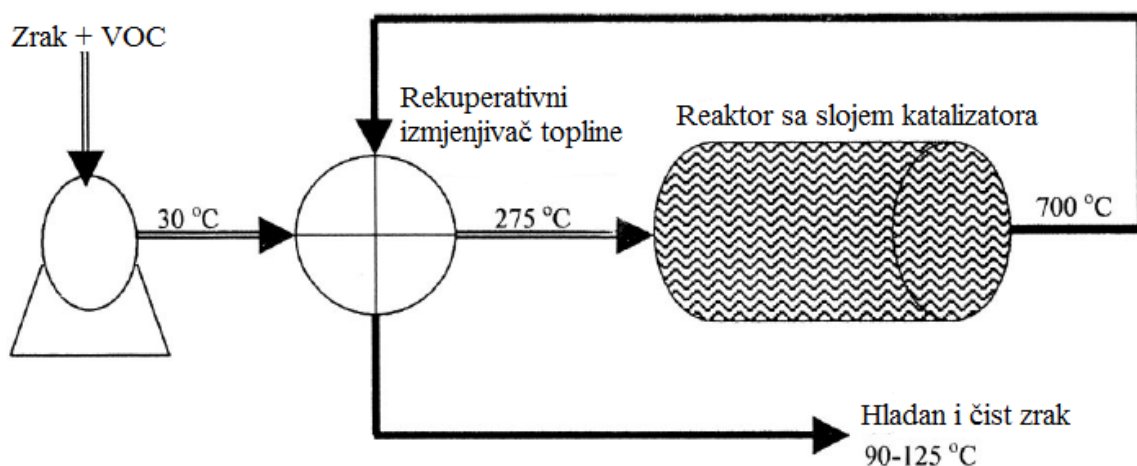
Proces oksidacije se može provoditi i u **reaktorima s promjenom toka strujanja** (RFR, engl. *Reverse flow reactor*). Proces se obično provodi u adijabatskom reaktoru s punilima u kojem se smjer protoka periodički mijenja zbog egzotermnosti reakcije, stoga reaktor radi u nestacionarnim uvjetima rada. Ova metoda još uvijek je u fazi razvoja te nije često zastupljena u praksi [6].

Proces **katalitičke oksidacije** detaljnije će biti opisan u nastavku teksta.

## 2.2. Katalitička oksidacija hlapljivih organskih spojeva

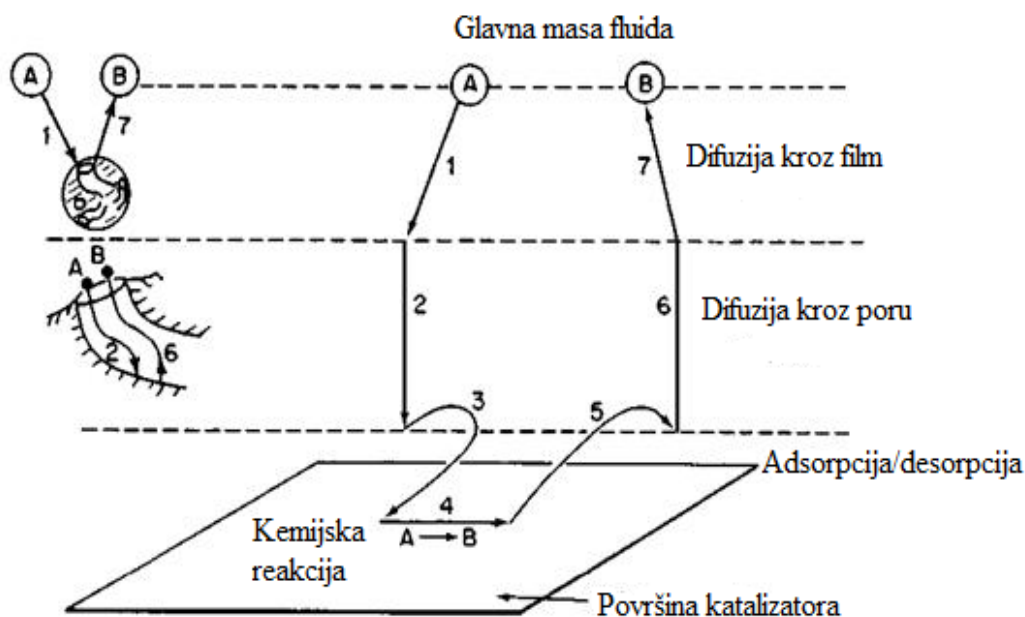
Katalitička oksidacija smatra se najperspektivnijom metodom za razgradnju VOC-a, jer omogućava potpunu razgradnju spojeva pri znatno nižim radnim temperaturama i uz manju potrošnju energije u odnosu na ostale metode. Katalitički sustavi za oksidaciju rade na sličnom principu kao i visoko-temperaturni oksidacijski sustavi, a primarna razlika je u tome da plin nakon prolaza kroz zonu izgaranja prolazi kroz sloj katalizatora. Primjena katalizatora dovodi do snižavanja energetske barijere, što rezultira snižavanjem reakcijske temperature za 320 do 540 °C u odnosu na temperaturu potrebnu za reakciju u konvencionalnom toplinskom reaktoru [29]. Zbog niže temperature u katalitičkom reaktoru, niže su emisije NO<sub>x</sub>, koji nastaju pri visokim temperaturama (1000 °C), a uslijed velikog intenziteta reakcije u poroznom katalizatoru, proces rezultira i nižim emisijama CO i ugljikovodika [34]. Također, prednosti procesa su sigurniji rad i manje dimenzije uređaja za oksidaciju u odnosu na druge metode razgradnje te mogućnosti primjene za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva iz pokretnih izvora [4].

Princip rada katalitičkog sustava (slika 2.12.) zasniva se na ulasku onečišćenog plina u komoru za izgaranje, gdje se zagrijava na zadanu temperaturu. Otpadni plin obično prolazi kroz rekuperativni izmjenjivač topline, gdje se predgrijava zahvaljujući toplini plinova nastalih oksidacijom/izgaranjem [29]. Zagrijani plin potom prolazi kroz sloj katalizatora, a mehanizam heterogeno-katalitičke reakcije oksidacije prikazan je na slici 2.13.



*Slika 2.12.* Shematski prikaz procesa katalitičke oksidacije [6]





**Slika 2.13.** Shematski prikaz odvijanja reakcije na čvrstom poroznom katalizatoru

Proces prelaska reaktanta u produkte kod heterogeno-katalitičkih reakcija odvija se u sedam uzastopnih koraka:

1. prijenos (difuzija) reaktanta (kisika i hlapljivih organskih spojeva) kroz granični sloj iz mase fluida do vanjske površine katalizatora (difuzija kroz film ili međufazna difuzija)
2. prijenos (difuzija) reaktanta kroz poru katalizatora do mjesta odvijanja reakcije (difuzija kroz poru ili unutarfazna difuzija)
3. adsorpcija reaktanta na katalitički aktivnom centru površine
4. površinska reakcija na aktivnom centru - proces oksidacije
5. desorpcija produkta s katalitički aktivnog centra
6. prijenos (difuzija) produkta kroz poru do vanjske površine katalizatora (difuzija kroz poru ili unutarnja difuzija)
7. prijenos (difuzija) produkta s vanjske površine katalizatora kroz granični sloj u masu fluida iznad zrna katalizatora (difuzija kroz film ili međufazna difuzija).

Svaki od gore navedenih stupnjeva u reakcijskom slijedu može biti spor u usporedbi s drugim, pa će ukupna brzina reakcije biti određena najsporijim stupnjem [35].

Katalitički sustavi mogu imati kapacitet od 0,47 do 47,19 m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>, a osobito su pogodni za pročišćavanje plinova koji sadrže male koncentracije hlapljivih organskih spojeva (od 100

do 2000 ppm-a) [6]. Na izvedbu katalitičkog reaktora utječu prostorna brzina, sastav i koncentracija hlapljivih organskih spojeva, svojstva katalizatora te prisutnost otrova/inhibitora u struji otpadnih plinova [34].

Kao i toplinska, katalitička oksidacija također ima određena ograničenja: potrebno je ukloniti prašinu iz otpadnog plina kako ne bi došlo do začepjenja katalitičkog sloja, može doći do stvaranja kiselih spojeva (HCl, Cl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>) ako se u reakcijskoj smjesi koja se spaljuje nalaze spojevi koji sadrže S ili Cl, te potrošeni katalizatori mogu zahtijevati posebnu vrstu zbrinjavanja [6]. No glavno ograničenje procesa katalitičke oksidacije uobičajeno je za sve katalitičke sustave, a odnosi se na ograničeno trajanje katalizatora i troškove nabavke katalizatora. U praksi dolazi i do deaktivacije katalizatora, a uzročnici deaktivacije mogu biti različiti: trovanje, prljanje, toplinska deaktivacija (sinteriranje), a moguća je i kombinacija različitih mehanizama deaktivacije [35].

### 2.2.1. Katalizatori - način djelovanja i značajke katalizatora

Proces katalize je skup pojava pokretanja kemijskih reakcija, mijenjanja njihovih brzina i usmjeravanja na određeni put djelovanjem malih količina tvari, katalizatora, koji ne ulaze u konačne produkte reakcije i koji se tijekom procesa ne mijenjaju u stehiometrijskim omjerima s reaktantima i produktima. Reakcije koje nastaju u prisutnosti katalizatora nazivaju se katalitičkim reakcijama [35].

Katalitičko djelovanje objašnjava se stvaranjem nestabilnih međuprodukata (aktivnih kompleksa) između katalizatora i reaktanata koji dalje reagiraju oslobađajući katalizator i dajući konačne produkte reakcije. U prisutnosti katalizatora neka reakcija:



može se odvijati na dva različita načina.

1. Katalizator K stvara aktivni kompleks samo s reaktantom A. Za navedenu reakciju potrebna je energija aktivacije  $E_{a1}$ .



Nastali kompleks  $AK^*$  reagira s drugim reaktantom B uz potrebnu energiju aktivacije  $E_{a2}$ . Pri tom nastaje produkt reakcije C i oslobađa se jedan katalitički centar.



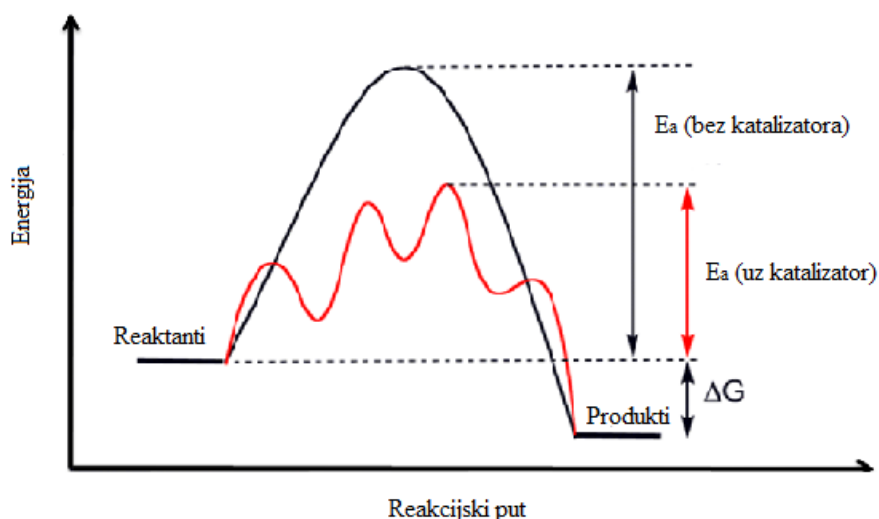
2. Katalizator K stvara aktivni kompleks i s reaktantom B uz energiju aktivacije  $E_{a3}$ .



Zatim reagiraju kompleksi  $AK^*$  i  $BK^*$  uz potrebnu energiju aktivacije  $E_{a4}$ . Uz nastajanje produkta reakcije C oslobađaju se dva katalitički aktivna centra.



Pri tome se energije aktivacije pojedinih stupnjeva reakcije ne zbrajaju. Ukupna brzina reakcije bit će veća od nekatalitičke, ako je energija aktivacije za svaki pojedini stupanj manja od energije aktivacije za nekataliziranu reakciju. Kako se vidi is shematskog prikaza na slici 2.14., svaki od parcijalnih procesa koji se odigravaju u prisutnosti katalizatora treba manju energiju aktivacije od energije aktivacije za nekatalitičku reakciju, a za brzinu katalitičke reakcije mjerodavan je onaj stupanj procesa koji ima najveću energiju aktivacije.



**Slika 2.14.** Promjena energije aktivacije za katalitičku i nekatalitičku reakciju [36]

Dakle, djelovanje katalizatora zasniva se na činjenici da oni smanjuju energiju aktivacije reaktanata, čime povećavaju brzinu reakcije, pri čemu ne utiču na termodinamičku ravnotežu reakcije. Također, katalizatori ne utiču na količinu produkata reakcije nego samo ubrzavaju postizanje ravnotežnog stanja [35].

Za uspješno provođenje procesa katalitičke oksidacije najvažniji je odabir katalizatora koji mora posjedovati zadovoljavajuće fizikalno-kemijske, mehaničke i katalitičke značajke (aktivnost, selektivnost, stabilnost). Dobar katalizator mora imati veliku aktivnost kako bi

mogao ukloniti različite hlapljive organske spojeve koji dolaze u različitim kombinacijama i koncentracijama, mora imati dobru selektivnost kako bi bio u mogućnosti ukloniti neželjene spojeve te mora biti stabilan kako bi osigurao odgovarajući vijek trajanja samog procesa. Stabilnost katalizatora ovisi o njegovoj otpornosti prema djelovanju čimbenika koji smanjuju njegov proizvodni učinak i o intenzitetu tih čimbenika u pojedinim procesima, a u tablici 2.6. navedeni su neki od uzroka smanjenja aktivnosti heterogenih katalizatora. Također, vrlo važna svojstva su i reproducibilnost ponašanja, mogućnost reaktivacije te niska cijena katalizatora [35].

**Tablica 2.6.** Uzroci opadanja aktivnosti heterogenih katalizatora [35]

Mehanizam	Uzrok	Kratki opis uzroka
Trovanje	Kemijski	Jaka kemisorpcija otrova na katalitičkim centrima čime je onemogućeno odvijanje reakcije
Onečišćenje	Mehanički	Fizičko blokiranje katalitičkih centara i pora nečistoćama
Toplinska degradacija	Toplinski	Sinteriranje katalitičkih centara što dovodi do smanjenja poroznosti katalizatora
Stvaranje hlapivih komponenata	Kemijski	Reakcija fluida s katalitičkim centrima i njihov gubitak hlapljenjem
Lomljenje/abrazija	Mehanički	Gubitak katalizatora zbog abrazije, te smanjenje specifične površine zbog mehaničkog oštećenja čestica katalizatora

Važnost katalize za kemijsku, ali i svjetsku industriju vrlo je velika. Prema nekim procjenama 60 % svih produkata dobiva se u nekom od katalitičkih procesa, a čak 90 % svih modernih kemijskih procesa su katalitički s time da se u 80 % slučajeva rabe čvrsti katalizatori. Na značaj katalize, katalizatora te katalitičkih procesa ukazuje i svjetsko tržište katalizatora koje je u 1990. iznosilo 5,9 milijardi, 1995. 8,5 milijardi, 2000. 10,3 milijarde, dok će u 2018. godini iznositi 20,6 milijardi US \$ uz predviđeni godišnji porast od 4,8 % [35] [37].

### 2.2.2. Pregled katalizatora za katalitičku oksidaciju

Pri katalitičkoj oksidaciji primjenjuju se dvije skupine katalizatora:

- a) plemeniti metali sa ili bez nosača, te
- b) oksidi prijelaznih metala i različite kombinacije oksida te ostalih komponenata i aditiva.

### 2.2.2.1. Plemeniti metali

Plemenite metale karakterizira vrlo velika aktivnost te se intenzivno koriste kao katalizatori za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva, CO i raznih ugljikovodika u okoliš. Osim velike aktivnosti pri relativno niskim temperaturama, njihova velika prednost očituje se i u tome što nisu podložni trovanju sumpornim spojevima, pokazuju veliku selektivnost za nastajanje CO<sub>2</sub> i vode, kao glavnih produkata oksidacije uz minimalno nastajanje djelomično oksidiranih produkata, vrlo su stabilni te se mogu regenerirati [38].

Plemeniti metali koji se najčešće koriste u procesu katalitičke oksidacije su paladij i platina, a često se mogu susresti i kao legure s Ru, Rh, Os i Ir. Uspoređujući Pt i Pd, utvrđeno je da je platina aktivnija za oksidaciju parafinskih ugljikovodika, dok je paladij aktivniji za oksidaciju nezasićenih ugljikovodika i CO. Također, paladij je otporniji na sinteriranje u oksidirajućem okruženju, može biti dispergirani u obliku oksida na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pri temperaturama višim nego Pt što daje značajnu aktivnost Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatoru u oksidirajućoj atmosferi te mu je cijena nešto niža u odnosu na platinu. S druge strane, Pt je manje osjetljiva na katalitičke otrove u odnosu na Pd [34].

Od ostalih plemenitih metala, iako rjeđe, mogu se susresti Rh, Au te Ag. Au ili Ag na nosaču su učinkoviti katalizatori za katalitičko sagorijevanje toluena, n-heksana, butil acetata i metil etil ketona. Učinkovitost zlata kao katalizatora za izgaranje VOC-a jako ovisi o veličini čestica zlata, kao i vrsti nosača. Također je nađeno da postoji velik utjecaj načina pripreme i uvjeta predobrade na katalitičku aktivnost zlata [39]. Nedostatak srebra i zlata kao katalizatora, uz visoku cijenu, također je i ograničena primjena pri visokim temperaturama i velikim prostornim brzinama.

Plemeniti metali uglavnom se nalaze na nosačima katalizatora. Nosač je komponenta katalizatora koja služi kao podloga ili vezivo za katalitički aktivnu komponentu, a glavna funkcija joj je povećanje površine aktivne komponente i stabilizacija strukture te površine. Kao nosači katalitičke aktivne komponente primjenjuju se materijali koji imaju veliku toplinsku stabilnost, otpornost na vlagu, veliku specifičnu površinu i sposobnost da stabiliziraju metalne čestice u poroznoj strukturi. U tablici 2.7. navedeni su uobičajeni nosači katalizatora koji se najviše primjenjuju u praksi [35].

**Tablica 2.7.** Najznačajniji nosači i njihova primjena [35]

Nosač	Specifična površina, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Primjena
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160 - 250	Reakcije krekiranja
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 - 10	Selektivno hidriranje acetilena, selektivna oksidacija
SiO <sub>2</sub>	200 - 800	Polimerizacija, hidriranja
Alumosilikati	180 - 1600	Reakcije krekiranja, dehidriranja, izomerizacije
Aktivni ugljen	600 - 1800	Selektivno hidriranje u proizvodnji finih kemikalija
TiO <sub>2</sub>	40 - 200	Selektivna oksidacija o-ksilena do ftalnog anhidrida
Monoliti	0,5 - 2	Pročišćavanje ispušnih plinova

TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i ZrO<sub>2</sub> neki su od nosača koji se najčešće primjenjuju za Pt ili Pd, dok se za zlato češće primjenjuju metalni oksidi poput Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4]. Značajke katalizatora značajno ovise o vrsti nosača, pa prema tome treba voditi računa o kiselim ili bazičnim značajkama nosača, hidrofobnosti, poroznosti, itd.

Usprkos dobrim katalitičkim značajkama, plemeniti metalni katalizatori nisu ekonomični za industrijsku primjenu zbog visoke cijene, ograničene dostupnosti, osjetljivosti na trovanje s različitim otrovima (npr. Cl<sub>2</sub> i HCl), te zbog mogućeg nastajanja toksičnih polikloriranih spojeva pri oksidaciji kloriranih hlapljivih organskih spojeva. Iz tog razloga sve je više istraživanja u području katalitičke oksidacije VOC-a usmjereno prema pronalasku zamjenskih katalizatora s jednako dobrim značajkama [38].

#### **2.2.2.2. Metalni oksidi**

Kao dobra alternativa plemenitim metalima pokazali su se prijelazni metali (Ni, Cu, Co, Cr, Mn, Mo, V, Zn, Zr, Ce, Ti, Fe) odnosno različite kombinacije njihovih oksida. Oksidi prijelaznih metala su, u usporedbi s plemenitim metalima, jeftiniji i općenito otporniji na trovanje. Obično posjeduju veliki udio metala te istovremeno mogu osigurati veliku aktivnu površinu. Također, dodatna prednost prijelaznih metala je u neograničenim mogućnostima

modificiranja i odgovarajućih izmjena, što omogućava pripremu različitih vrsta katalizatora za oksidaciju [38][40].

Metalni oksidi mogu biti jednostavni, složeni ili kombinirani. Neke kombinacije oksida mogu imati veću katalitičku učinkovitost i toplinsku stabilnost u odnosu na pojedinačne komponente, a to se tumači tzv. sinergijskim djelovanjem. Navedena pojava može se objasniti uzevši u obzir da su različita aktivna mjesta uključena u oksidaciju različitih VOC molekula, te da reakcija jako zavisi o elektronskim i geometrijskim učincima različitih komponenti katalizatora. Primjeri takvih katalizatora uključuju kombinacije kao što su Cu-Mn, Cu-Cr, Cu-V, Mn-Ni, Ag-Mn, Ag-Co, Cr-Co i Co-Zn [38]. U eksperimentalnom djelu ovog rada korišten je miješani katalizator koji se prema svom kemijskom sastavu sastoji od miješanog oksida mangana, bakra i željeza.

**Manganovi oksidi** ( $MnO_x$ ) ubrajaju se u najčešće istraživane okside prijelaznih metala.  $MnO_x$  se primjenjuju kao katalitički aktivne tvari u procesima oksidacije raznih onečišćivala, poput etanola, acetona, propana, propena, etil acetata i dr., pri čemu je uočeno da pokazuju veliku aktivnost za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva i drugih ugljikovodika. Manganove okside karakterizira velika aktivnost, stabilnost, relativno niska toksičnost, ekološka prihvatljivost, dobra redoks svojstva te manja tendencija reagiranja s  $Al_2O_3$ , što smanjuje mogućnost nastajanja odgovarajućih aluminata spinelnog tipa,  $MnAl_2O_4$ , koji uglavnom pokazuju vrlo malu aktivnost [41][42].

Manganovi oksidi dolaze u različitim kristalnim oblicima ( $\beta$ - $MnO_2$ ,  $\gamma$ - $MnO_2$ ,  $\alpha$ - $Mn_2O_3$ ,  $\gamma$ - $Mn_2O_3$ ,  $\alpha$ - $Mn_3O_4$  i  $Mn_5O_8$ ), a mogu se pojaviti u obliku jednodimenzijskih i dvodimenzijskih poroznih struktura, kao i u obliku trodimenzijskih spinela. Dobra katalitička aktivnost  $MnO_x$  katalizatora pripisuje se sposobnosti mangana da tvori okside različitih oksidacijskih stanja (+ II, + III, + IV), pri čemu je utvrđen sljedeći red aktivnosti takvih oksida:  $MnO_2 < Mn_2O_3 < Mn_3O_4$ , te njihovom kapacitetu za pohranu kisika u kristalnoj rešetki.. Zbog labilnog oksidacijskog stanja Mn može poprimiti ulogu redukcijskog ili oksidacijskog sredstva, a u oba slučaja djeluje kao aktivna komponenta redoks sustava [43] [44].

Manganovi oksidi često se nanose na različite nosače kako bi se poboljšala učinkovitost katalizatora. Vrsta nosača koji se koristi jako utječe na disperziju metala i kristalni oblik mangana na nosaču, a neki od nosača koji se najčešće primjenjuju su aluminijev oksid, titanov oksid i itrij-stabiliziranim sa cirkonijem, YSC. Također, uočeno je kako se redoks svojstva  $MnO_x$  spojeva mogu znatno poboljšati kombinacijom s drugim

elementima. Tako je na primjer dokazano kako je pokretljivost dispergiranog i površinskog kisika na mješovitim oksidima značajno viša u odnosu na pojedinačne okside, što dovodi do poboljšanja učinkovitosti katalizatora. Miješani oksidi mangana i bakra (Mn-Cu) predstavljaju najviše proučavane mješovite okside pri oksidaciji VOC-a, a razlog tome je nastajanje hopkalitne faze ( $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ ), koja je vrlo aktivna u amorfnom obliku. Kao primjer može se navesti proces oksidacije toluena provedene na miješanom katalizatoru 10CuO-60MnO (pri čemu se navedeni brojevi odnose na masene udjele pojedinih oksida) i oksidima pojedinačnih metala Cu i Mn, pri čemu je ustanovljeno da je aktivnost miješanog katalizatora 3-4 puta veća od aktivnosti pojedinačnih oksida (CuO i MnO). Također, tijekom proučavanja oksidacije etanola na Mn-Cu miješanim oksidima opaženo je da sadržaj bakra značajno utječe na učinkovitost katalizatora. Male količine bakra sprečavaju nastanak viših kristalnih oblika manganovih oksida, poboljšavajući učinkovitost katalizatora (zbog većeg broja slobodnih mjesta za kisik). S povećanjem sadržaja bakra favorizirana je reakcija u čvrstom stanju između Cu i Mn, a pritom djelomična oksidacija etanola postaje sve važnija. Glavni nedostatak ovog katalitičkog sustava je deaktivacija pri visokim temperaturama zbog kristalizacije spinelne faze. Neki od mogućih razloga za pojavu deaktivacije tijekom procesa kristalizacije su prisutnost površinskih inhibitora, složenost mehanizma reakcije zbog prisutnosti manganovog oksida koji djeluje kao donor kisika i bakrenog oksida kao akceptora kisika te rotacija u redoks parovima. Izvedba manganovih oksida može se poboljšati i dodatkom drugih metala i metalnih oksida, poput cirka, cerija, nikla ili željeza. Mn-Fe katalizatori pokazali su se kao vrlo uspješni pri oksidaciji organskih spojeva koji sadrže kisik. Istraživanja su pokazala da u čvrstim oblicima  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$  dolazi do promjene u kubičnoj strukturi  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , pri čemu se razmjerno veći  $\text{Mn}^{3+}$  zamjenjuje s manjim ionom  $\text{Fe}^{3+}$ , a defekti u strukturi omogućavaju vezanje kisika koji poboljšava katalitičku aktivnost metala pri izgaranju toluena [45]. MnOx-CeO<sub>2</sub> katalizatori, pripremljeni metodom izgaranja uree, jako aktivni pri oksidaciji toluena i etanola, dok su se Mn-Zr miješani oksidi pokazali kao učinkoviti katalizatori za oksidaciju kloriranih VOC-a [46].

Metalni oksidi koji su također pokazali veliku katalitičku aktivnost su: bakrov oksid (CuO), kobaltov oksid ( $\text{SnO}_2$ ), srebrov oksid u kombinaciji s manganovim oksidom (Ag-Mn(4:1)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ili kobaltovim oksidom (Ag-Co(4:1)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), uranijev oksid i niobijev oksid te oksidi perovskitne strukture [4].

Nedostaci koje pokazuju metalni oksidi su manja aktivnost što uvjetuje njihovu primjenu pri nižim prostornim brzinama i višim temperaturama u cilju postizanja

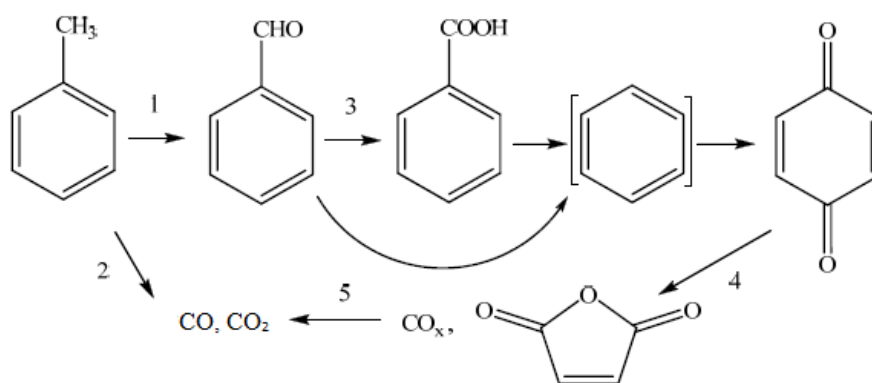


zadovoljavajućih katalitičkih značajki. Iz tog razloga postoji potreba za daljnjim poboljšanjem sustava za katalitičku oksidaciju što se, između ostalog, može postići poboljšanjem postojećih i pronalaženjem novih tipova katalizatora.

### 2.2.3. Mehanizam katalitičke oksidacije toluena

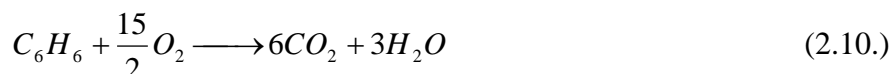
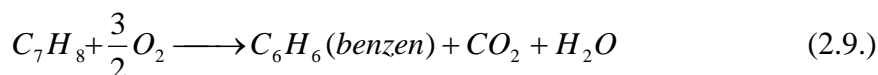
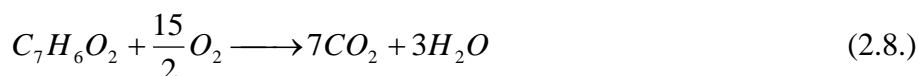
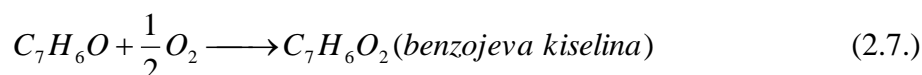
Toluen se često primjenjuje kao modelna komponenta za proučavanje procesa katalitičke oksidacije spojeva koji sadrže odgovarajuće supstituente na aromatskom prstenu. Oksidacijom toluena mogu nastati različiti produkti, ovisno o načinu provođenja oksidacije. Prilikom potpune oksidacije kao produkti će nastati CO i CO<sub>2</sub>, a ukoliko je oksidacija nepotpuna kao produkt reakcije nastat će benzaldehid (intermedijer) koji se kasnije oksidira do CO<sub>2</sub> kao produkta potpune oksidacije. Pored toga, može doći i do nastajanja nekih sporednih produkata, poput benzojeve kiseline i maleinskog anhidrida. Također, može doći i do reakcije dealkilacije, međutim pri oksidaciji toluena dealkilacija nema veliku ulogu. Kada oksidacijom dolazi do nastajanja točno određenog željenog produkta reakcije u mogućem reakcijskom nizu, tada se radi o selektivnoj katalitičkoj oksidaciji.

Prema navedenoj shemi toluen se oksidira prema nizu slijednih reakcija, preko benzaldehida (reakcija 2.6.) do benzojeve kiseline (reakcija 2.7.). Postoji također mogućnost nastajanja benzena iz benzaldehida bez nastajanja benzojeve kiseline. Dalje se dekarboksilacijom proizvodi benzen, koji se hidrolizira u benzokinon, pri čemu se dalje mogu dobiti anhidrid maleinske kiseline i ugljikovi oksidi (reakcije 2.9 i 2.10.).



Slika 2.15. Slijed reakcija prilikom oksidacije toluena

Glavne reakcije do kojih dolazi tijekom selektivne katalitičke oksidacije toluena u plinskoj fazi navedene su izrazima 2.6.-2.10.:



Reakcije (2.6.) i (2.7.) su katalitičke reakcije parcijalne (djelomične) oksidacije, a reakcija (2.8.) je katalitička oksidacija. Reakcije (2.9.) i (2.10.) su reakcije slobodnih radikala uzrokovane razgradnjom i oksidacijom u plinskoj fazi, a brzina reakcije je povezana s koncentracijom kisika.

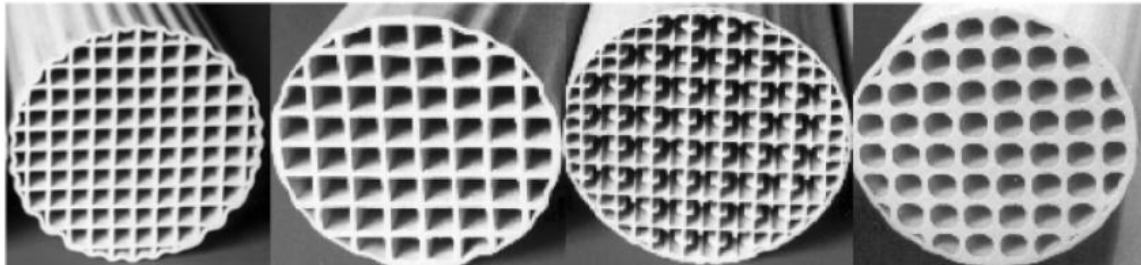
Poznato je da su na površini oksida prisutne različite vrste kisikovih spojeva. Osim strukturnih nukleofilnih kisikovih vrsta ( $O^{2-}$ ), otkriveni su elektrofilni anionski radikalni kisikovi spojevi ( $O^{\cdot}$ ,  $O_2^{\cdot-}$ ) velike reaktivnosti. Kisik u obliku ( $O^{2-}$ ) uglavnom je odgovoran za djelomičnu oksidaciju ugljikovodika, dok su oblici ( $O^{\cdot}$ ,  $O_2^{\cdot-}$ ) odgovorni za potpunu oksidaciju, koja dovodi do nastajanja  $CO_x$  kao konačnih produkata reakcije [47][48].

## 2.3. Monolitni reaktori

### 2.3.1. Osnovne značajke, princip rada, prednosti i nedostaci

U posljednjih 30 godina sve je intenzivniji razvoj i primjena monolitnih katalizatora/reaktora. Posebnost monolitnih reaktora u odnosu na ostale višefazne reaktore je u tome što kod monolite nema uobičajene razlike između reaktora i zrna katalizatora s obzirom na razinu djelovanja. Prema tome, pojmovi monolitni katalizator i monolitni reaktor mogu se jednoznačno primjenjivati [49]. Pojam monolit odnosi se na metalni ili nemetalni supstrat sastavljen od velikog broja međusobno spojenih ili odvojenih uskih kanala koji se mogu pružati ravno, valovito ili uvijeno. Kanalići monolita imaju pravilan poprečni presjek, a oblik kanala može biti okrugao, heksagonalan, kvadratan ili trokutast, ovisno o osnovnoj izvedbi (slika 2.16.). Geometrija kanala može utjecati na svojstva prijenosa mase i topline, a samim time i na djelotvornost katalizatora. U procesu katalitičkoga sagorijevanja, kružni i

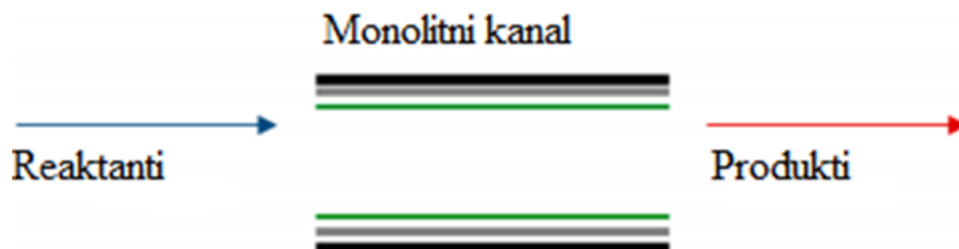
kvadratni kanali pokazuju bolje značajke s obzirom na prijenos mase i topline u odnosu na monolite trokutnog presjeka. Također, katalizatori sa šesterokutnom izvedbom kanala pokazuju bolja svojstva od onih s kvadratnim oblikom kanala, no općenito, ne postoji idealna geometrija katalizatora i ona ovisi o reakciji koja se provodi [50].



*Slika 2.16.* Primjer monolitnih struktura

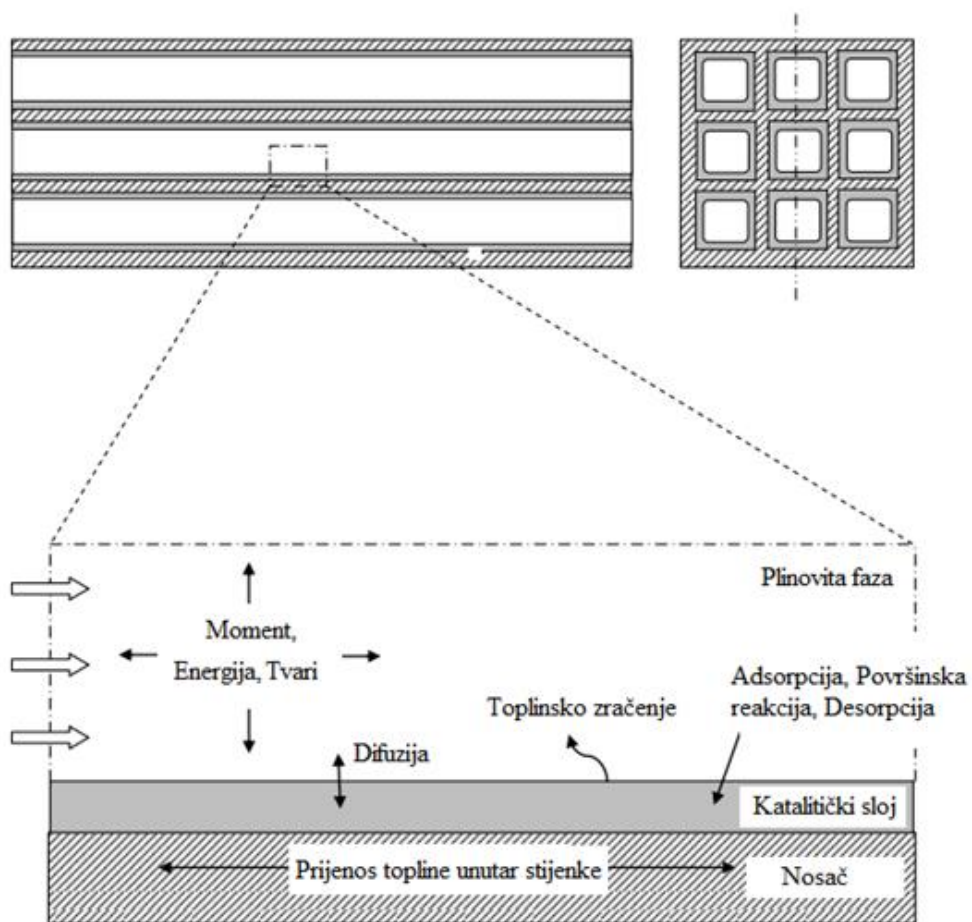
Monolitni reaktori/katalizatori mogu biti izgrađeni od porozne katalitičke tvari ili se na inertan monolitni nosač može nanijeti sloj katalitičke aktivne tvari. Prema potrebi, na inertnu monolitnu strukturu mogu se nanijeti i sekundarni nosači koji osiguravaju bolju disperziju i prijanjanje/adheziju katalitičkog sloja. U oba slučaja površina stijenke monolita odnosno „zidova“ kanala poprima ulogu katalizatora, a sami kanali omogućavaju protok plina ili kapljevine [51].

Princip rada monolitnih reaktora temelji se na prolasku reaktanata kroz paralelne kanale monolita te njihovoj difuziji u katalitički sloj. Reaktanti se zatim adsorbiraju 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 [52].



*Slika 2.17.* Reaktanti prolaze kroz jedan monolitni kanal i izlaze kao produkti. Monolitni zid: crno, sekundarni nosač: sivo, sloj katalizatora: zeleno [50].

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 stijenka kanal monolitnog katalizatora. Prema tome, u katalitičkom monolitnom reaktoru odigravaju se složeni fizički i kemijski procesi, kao što su aksijalni i radijalni prijenos tvari, energije i količine gibanja u kanalima monolita te kemijska reakcija. Slika 2.18. prikazuje fizičke i kemijske procese koji se istovremeno ili slijedno odigravaju u kanalu katalitičkog monolitnog reaktora [52].



**Slika 2.18.** Shema monolitnog kanala koji uključuje relevantne fizičke i kemijske pojave u plinskoj fazi, katalitičkom sloju i nosaču [52]

Primjena monolitnih struktura u katalitičkim reakcijama ima određene prednosti, ali i nedostatke, u odnosu na reaktore s nepokretnim slojem katalizatora koji se uobičajeno koriste u industriji. Neke od prednosti monolitnih katalizatora su:

- mali pad tlaka, posebno pri velikim protocima fluida,
- velika specifična vanjska površina katalizatora dostupna za prijenos tvari i reakciju,
- malen otpor međufaznom prijenosu tvari u višefaznim sustavima i odsutnost otpora prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom zbog tankih stijenki monolita,
- neznatna aksijalna disperzija i ponovno miješanje (engl. *back mixing*), a time velika selektivnost s obzirom na produkt,
- smanjena mogućnost prljanja (engl. *fouling*) i začepljenja što produljuje životni vijek katalizatora,
- lakoća regeneracije i uklanjanja nečistoća nakupljenih na stijenkama kanala,
- nije potrebno odvajanje katalizatora od produkata reakcije te
- lako prenošenje na veće mjerilo (engl. *scale up*).

Nedostaci koje pokazuju monolitni reaktori su:

- problemi vezani uz radijalni prijenos topline što otežava regulaciju temperature u katalizatoru,
- mogućnost pojave nejednolike raspodjele fluida što rezultira nižom djelotvornošću,
- veći troškovi instalacije u postrojenjima većeg mjerila te
- nedostatak iskustva s obzirom na njihovu primjenu u komercijalnim procesima, tj. u procesima velikih razmjera [51].

Monolitni katalizatori, kako bi bili učinkoviti, moraju ispuniti niz zahtjeva: moraju imati mali toplinski kapacitet, veliku toplinsku i mehaničku stabilnost te kemijsku inertnost, veliku otpornost na djelovanje u uvjetima visokih temperatura i vibracija kao i otpornost na različite nečistoće prisutne u ispušnim plinovima. Također je prijeko potrebno da imaju odgovarajuću toplinsku vodljivost da bi se omogućilo brzo zagrijavanje katalizatora na radnu temperaturu, pri kojoj se postiže zadovoljavajuća aktivnost. Nadalje, nužno je da koeficijent toplinskog širenja katalitičkog sloja bude jednak ili približno jednak koeficijentu toplinskog širenja inertne monolitne strukture, jer u protivnom može doći do pucanja katalitičkog sloja i do njegovog odnošenja sa strujom ispušnih plinova [49]. Za mnoge potencijalne primjene monolitnih struktura ključno je da specifična površina katalizatora iznosi okvirno 50-300 m<sup>2</sup>

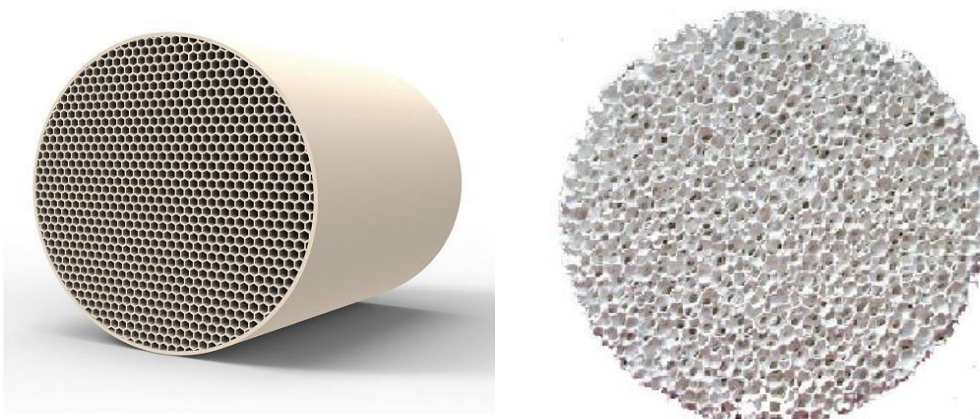
$\text{g}^{-1}$ . Viša specifična površina rezultira izradom kompaktnijeg reaktora što smanjuje ukupne troškove reaktorskog sustava [50].

### 2.3.2. Podjela monolita s obzirom na kemijski sastav

Monoliti se s obzirom na osnovni konstrukcijski materijal dijele na keramičke i metalne monolite. Prema tome, monoliti se izrađuju od keramičkih materijala, nehrđajućeg čelika ili od odgovarajućih slitina metala (Fe, Cr, Al i dr.) [49]. Keramički i metalni monoliti uvelike se razlikuju u fizikalnim i kemijskim svojstvima, a obje vrste sadrže određene prednosti i nedostatke [50].

#### 2.3.2.1. Keramički monoliti

Keramički monoliti anorganski su materijali visoke toplinske stabilnosti, a njihova prva veća primjena veže se uz sredinu 1970-ih, kada je katalitički pretvornik instaliran u nova vozila u SAD-u. Danas se keramički monolitni supstrati često primjenjuju u katalitičkim sustavima vezanim uz zaštitu zraka, jer osiguravaju neznatan pad tlaka, čak i pri velikim brzinama strujanja otpadnih plinova. Općenito, razlikujemo dvije vrste keramičkih monolita: monoliti sačaste strukture (engl. *honeycomb*) i keramičke pjene, a s obzirom na poroznost stjenke dijelimo ih na: porozne monolite i monolite ograničene poroznosti [50].



**Slika 2.18.** Primjer keramičkog monolitnog reaktora sačaste strukture i keramičke pjene

Najrašireniji postupak za proizvodnju keramičkih monolita je ekstruzija koji se provodi u posebno dizajniranim uređajima (ekstruderima). 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. Najčešće primjenjivani keramički materijal je kordijerit ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ) (14 % MgO, 35 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 51 %  $\text{SiO}_2$ ). Više od 90 % ukupnog broja monolitnih katalizatora koji se rabe za pročišćavanje ispušnih plinova iz automobila odnosi se na kordijeritnu keramiku. Znatno manje se primjenjuju materijali kao što su SiC,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN, AlN,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{ZrB}_2$ , mulit ( $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ), Al titanat ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{TiO}_2$ ), Li-Al silikat ( $\text{LiO}_2\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ ) i drugi, a razlog tome je što su navedeni materijali uglavnom znatno skuplji. Značajke keramičkog monolita dobivenog postupkom ekstruzije ovise o vrsti i značajkama polaznih komponenata, o dodanim aditivima, pH i sadržaju vode kao i o potisnoj sili koja se primjenjuje pri ekstruziji. Dodatak aditiva omogućava postizanje zadovoljavajuće otpornosti na nagle promjene temperature, postizanje bolje poroznosti i sposobnosti adsorpcije, poboljšanje mehaničkih značajki te postizanje malog koeficijenta toplinskog širenja [49].

Za proizvodnju kordijeritne keramike ponekad se primjenjuje i sol-gel metoda. Prednosti sol-gel metode u odnosu na ekstruziju su: dobivanje kordijeritne keramike velike čistoće (zbog veće čistoće polaznih komponenata), mogućnost pripreme keramike točno definirane mikrostrukture, mogućnost promjene homogenosti na atomskoj razini, mogućnost pripreme pri nižim temperaturama (oko 1273 K), mogućnost uvođenja različitih komponenata u samo jednom stupnju i dr. [49].

Kompoziti izrađeni od kordijerita posjeduju specifične značajke: zbog niskog koeficijenta toplinskog širenja otporni su na toplinski šok, što je važno za rad automobilskih pretvornika; pokazuju veliku mehaničku stabilnost neophodnu za rad u ispušnom sustavu automobila; kompatibilni su s katalizatorima; imaju visoku točku taljenja ( $1450\text{ }^\circ\text{C}$ ). Posebna je prednost jednostavno nanošenje katalitičkog sloja na takvu strukturu. Keramičke se pjene koriste u reakcijama kod kojih je potreban malen pad tlaka, turbulentni tok koji poboljšava prijenos mase i konvekcija topline kroz poroznu stijenku koja rezultira dobrim radijalnim miješanjem i poboljšanim prijenosom topline u radijalnom smjeru [53]. S druge strane, neki od nedostataka keramičkih monolitnih katalizatora su: ne mogućnost radijalnog prijenosa tvari između susjednih kanala kod monolita s neporoznim stjenkama, dok se radijalni prijenos topline odvija samo kondukcijom kroz čvrste stijenske, rizik od mehaničkog oštećenja

(pucanja) keramičke monolitne strukture u uvjetima naglih promjenama temperature te uglavnom nema mogućnosti izmjene topline s okolinom zbog male toplinske vodljivosti keramike pa su zbog toga reakcije koje se provode u keramičkim monolitima uglavnom adijabatske. Također, osnovna izvedba i priprema monolitnih katalizatora, u odnosu na konvencionalne katalizatore složenija je i skuplja (taj nedostatak podjednako se odnosi na keramičke i metalne monolitne katalizatore) [49].

### 2.3.2.2. Metalni monoliti

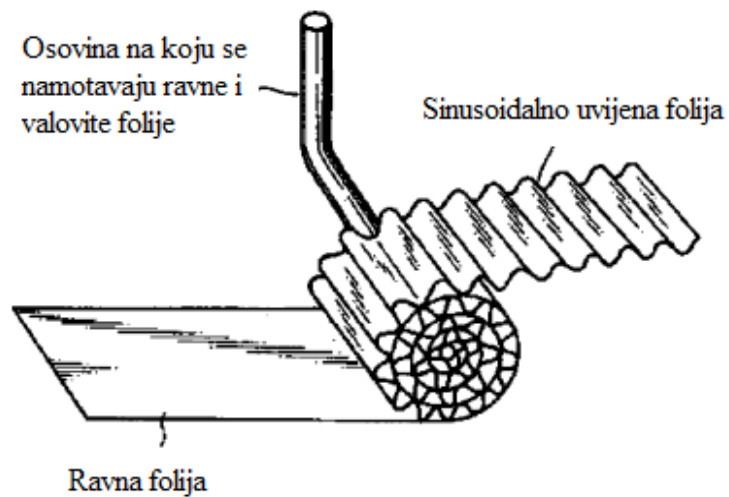
Razvoj metalnih monolita započeo je 1960-tih, uglavnom za potrebe kemijske industrije, dok se 1980-tih počela razmatrati mogućnost njihove uporabe u pročišćavanju ispušnih plinova iz automobila. U novije vrijeme sve više se primjenjuju, posebice za pročišćavanje ispušnih plinova iz automobila, jer je uočena njihova prednost pred keramičkim izvedbama prilikom tzv. hladnog starta motora [49][54].



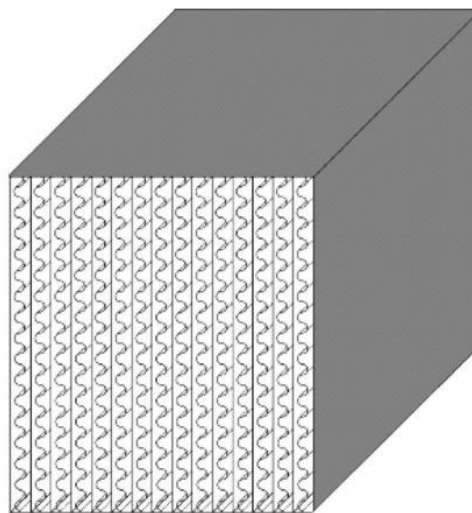
*Slika 2.19.* Primjer metalne monolitne strukture

Najčešća izvedba metalnih monolita dobiva se postupcima nabiranja (savijanja) (slika 2.20.) ili umnožavanja (slika 2.21.) naizmjeničnih valovitih i ravnih metalnih traka (ploča ili folija). Pritom nastaju višestruki paralelni kanali između valovitih traka. Valovita struktura dobiva se nabiranjem metalnih traka na valjku sa sinusnim ili trokutastim izbočinama. Različite konstrukcijske izvedbe (broj kanalića po jedinici površine) postižu se mijenjanjem visine i širine profila izbočina na valjcima [54].





*Slika 2.20.* Monolitna izvedba dobivena nabiranjem (savijanjem) naizmjeničnih ravnih i valovitih traka oko osovine valjka [54]



*Slika 2.21.* Monolitna izvedba dobivena umnožavanjem naizmjeničnih ravnih i valovitih traka [54]

Materijali za pripremu metalnih monolita najčešće su legure nikla i kroma, nehrđajuće željezo te materijal pod komercijalnim imenom Fecralloy® (73 % Fe, 15-20 % Cr, 5 % Al, tragovi metala rijetkih zemalja). Aluminij je posebno zanimljiv materijal za izradu metalnih monolita ukoliko radna temperatura nije visoka, kao što je slučaj u automobilske industriji, a pokazuje i odlična mehanička te toplinska svojstva. Oksidacijom aluminija dolazi do nastajanja sloja aluminijevog oksida na površini slitine. Važnost nastajanja sloja aluminijevog oksida jest u tome što omogućava dobru adheziju sekundarnog sloja oksida koji se nanosi u

kasnijim stupnjevima pripreme, a služi kao nosač katalitičke aktivne komponente ili poprima ulogu katalizatora [49][50].

Metalni monoliti posjeduju znatno veću geometrijsku površinu u odnosu na volumen, jer su njihove stijenke izuzetno tanke (0,04 mm - 0,05 mm). Tanke stijenke omogućuju i veću poroznost monolitne strukture, što u konačnici osigurava manji pad tlaka za jednaku debljinu katalitičkog sloja. Također, metalni monoliti imaju bolje mehaničke značajke, veću toplinsku vodljivost (što omogućava brže postizanje potrebne radne temperature), manji ukupni volumen i veću mogućnost izmjene osnovne strukture u odnosu na keramičke monolite što osigurava znatno bolju turbulenciju, kao i bolji prijenos tvari i topline. Glavni nedostaci metalnih monolita su ograničena toplinska stabilnost na temperaturama iznad 1300 °C (zbog taljenja, korozije, itd.), manja specifična površina i veća cijena u odnosu na keramičke monolite [49][55].

Metalni monoliti predstavljaju dobar izbor za katalitičke reakcije koje se provode pri blažim temperaturama i reakcijskim toplinama, no i dalje postoji problem vezan uz prijanjanje (adheziju) katalizatora na površinu metalnog supstrata te je potreban daljnji razvoj na tom području [56].

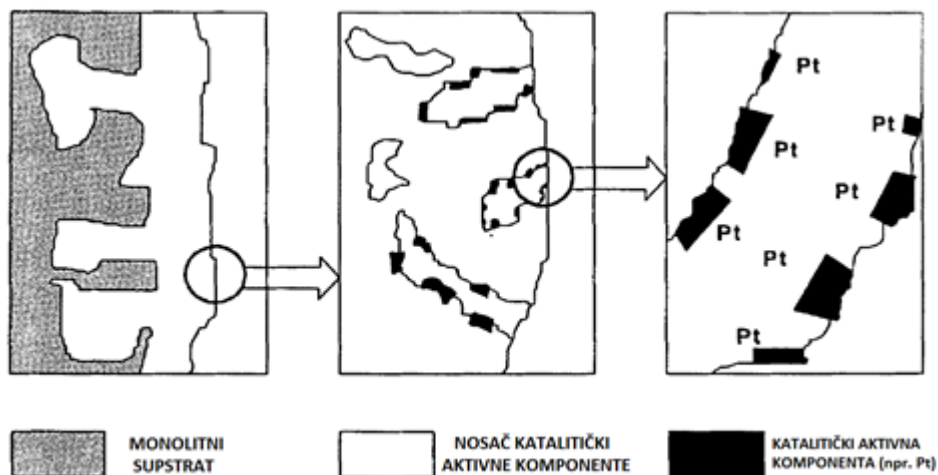
### **2.3.3. Priprema i nanošenje katalitičkog sloja na monolitnu strukturu**

Priprema monolitnog katalizatora započinje oblikovanjem keramičkog ili metalnog monolitnog supstrata postupcima ekstruzije ili nabiranja (savijanja). Proces ekstruzije sastoji se od pet koraka i uključuje: sušenje čvrstih oksida, dodatak plastifikatora ili drugih organskih/anorganskih aditiva, uporabu kalupa za dobivanje željenog oblika, sušenje za dobivanje jednolične strukture i postizanje prihvatljivih mehaničkih značajki uz smanjenu mogućnost pucanja takve strukture te se na kraju procesa dobivena struktura toplinski obrađuje ili kalcinira [50]. Priprema metalnih monolita metodom nabiranja uključuje dodatak anorganskih oksida ili soli početnoj mješavini materijala, nakon čega se dodaju određeni aditivi, plastifikatori i ojačavala. Struktura se potom valja i nabire, a zatim kalcinira na odgovarajućoj temperaturi [57].

Daljnja priprema uglavnom uključuje nanošenje sekundarnog nosača katalitički aktivne komponente na monolitni supstrat, čija je uloga povećanje specifične površine i dobra adhezija katalitički aktivnog sloja. 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. Obično se kao sekundarni nosač koriste slojevi poroznog metalnog oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , smjese oksida i dr.). Za nanošenje sekundarnog nosača na osnovnu monolitnu strukturu primjenjuju se različite metode, a najčešća je tzv. metoda uranjanja (eng. *dip-coating* ili *wash-coating*). Da bi se omogućilo nanošenje oksida na površinu monolita potrebno je pripremiti otopinu ili koloidnu suspenziju, koja sadrži perkursor(e) jednog ili više oksida (perkursor je prisutan u obliku suspendiranih čestica) [49]. Kanali monolita ispunjavaju se odgovarajućom suspenzijom sekundarnog nosača, pri čemu dolazi do adsorpcije prekursora iz suspenzije na stijenke kanala monolita. Ukupna masa čestica koja se nataloži na stijenkama monolitne strukture ovisi, između ostalog, o poroznosti stijenke monolita, a višak suspenzije se ispuhuje iz kanala monolita da bi se izbjeglo njihovo začepljenje. Taloženje na stijenke monolita također ovisi o elektrostatskom naboju suspendiranih čvrstih čestica te o tiksotropiji suspenzije [58].

Na sekundarni nosač može se nanijeti jedna ili više katalitički aktivnih komponenta primjenom uobičajenih metoda, kao što su: impregnacija, adsorpcija, ionska izmjena, (ko)precipitacija (ili sutaloženje), depozicija-precipitacija, sol-gel metoda, metoda uranjanja u odgovarajuću suspenziju te *in situ* kristalizacija. Nakon toga provodi se sušenje, kalciniranje i redukcija, tj. primjenjuju se postupci koji se ne razlikuju od uobičajenih postupaka pri pripravi katalizatora [49].



**Slika 2.22.** Katalizator dobiven nanošenjem nosača i katalitički aktivne komponente na površinu monolita (engl. *wash-coating*) [57]

Ukoliko se monolitna struktura sastoji od materijala velike specifične površine, aktivna tvar ugrađuje se u samu monolitnu strukturu [50].

#### **2.3.4. Primjena katalitičkih monolitnih reaktora**

Razvoj i primjenu monolitnih struktura uvjetovali su brojni problemi na koje nailazimo pri provođenju heterogenih katalitičkih procesa, primjerice u reaktorima s nepokretnim slojem katalizatora, suspenzijskim i ostalim višefaznim reaktorima.

Monolitni katalizatori najčešće se primjenjuju u procesima za smanjenje emisija onečišćenja iz pokretnih izvora, kao što su obrada ispušnih plinova iz automobila i drugih motornih vozila u katalitičkim pretvornicima, razgradnja ozona u zrakoplovima te u procesima za smanjenje emisija onečišćenja iz nepokretnih izvora [49].

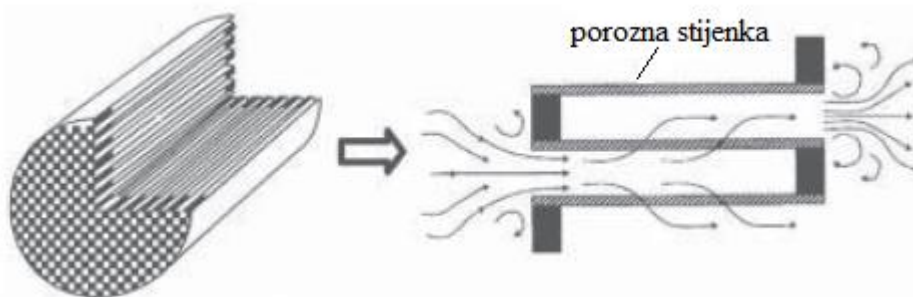
##### *Smanjenje emisija iz pokretnih izvora*

Prvi monolitni katalizatori koji su se počeli primjenjivati za obradu ispušnih plinova iz automobila sastojali su se od keramičke monolitne strukture (uglavnom kordijerita), 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, a zadovoljavajuća aktivnost postiže se tek nakon određenog vremena rada motora, pri temperaturama od cca. 523-623 K. Kako bi se riješio navedeni problem, razvijen je sustav za obradu ispušnih plinova nastalih izgaranjem bezolovnog benzina koji se sastoji od dva dijela: a) od metalnog monolitnog predgrijača, odnosno tzv. električnog grijanog katalitičkog pretvornika i b) od osnovnog keramičkog monolitnog katalizatora. Električki grijani predgrijač prikazan na slici 2.23. ugrađuje se u automobilskim katalitičkim pretvornicima (ponekad dolazi pod nazivom katalitički konverter) neposredno prije ulaza u osnovni keramički katalitički pretvornik. S obzirom da su metali bolji vodiči topline od keramike ovakva izvedba omogućava postizanje željene radne temperature primjenom električne energije, nakon čega struja plinova ulazi u drugi dio katalitičkog sustava (keramički monolit) u kojem dolazi do kemijske pretvorbe CO,  $\text{NO}_x$  i nesagorjelih ugljikovodika prisutnih u ispušnom plinu. Na taj način postiže se smanjenje neželjenih emisija pri hladnom startu, a samim time povećava se ukupna djelotvornost takvog katalitičkog sustava.



**Slika 2.23.** Električni grijani katalitički pretvornik

Keramički filtri omogućavaju uklanjanje čvrstih čestica (lebdeće čestice, čađa i sl.) iz otpadnih/ispušnih plinova. U stijenkama kanala keramičkog monolita može biti sadržana katalitička aktivna komponenta (npr.  $V_2O_5$ ,  $V_2O_5-TiO_2$  i sl.) koja omogućava istodobnu oksidaciju (CO, VOC) odnosno redukciju ostalih onečišćujućih sastojaka u ispušnom plinu ( $NO_x$  i dr.). Upotreba katalitički filtara omogućuje istodobno uklanjanje suspendiranih krutih čestica fizičkim procesima separacije neposredno na stijenkama keramičkog monolita i uklanjanje plinovitih onečišćujućih spojeva zahvaljujući odgovarajućoj katalitičkoj reakcije koja se provodi na odgovarajućim katalitički aktivnim centrima smještenim na površini i unutar stijenke monolitnog katalizatora (zavisno o poroznosti kanala monolita). Keramički filtri rabe se prilikom izgaranja dizelskog goriva iz motornih vozila za pročišćavanje ispušnih plinova koji u tom slučaju sadrže veći udio krutih (čađa), a manji udio plinovitih onečišćenja kao što su CO, VOC i  $NO_x$  (slika 2.24).

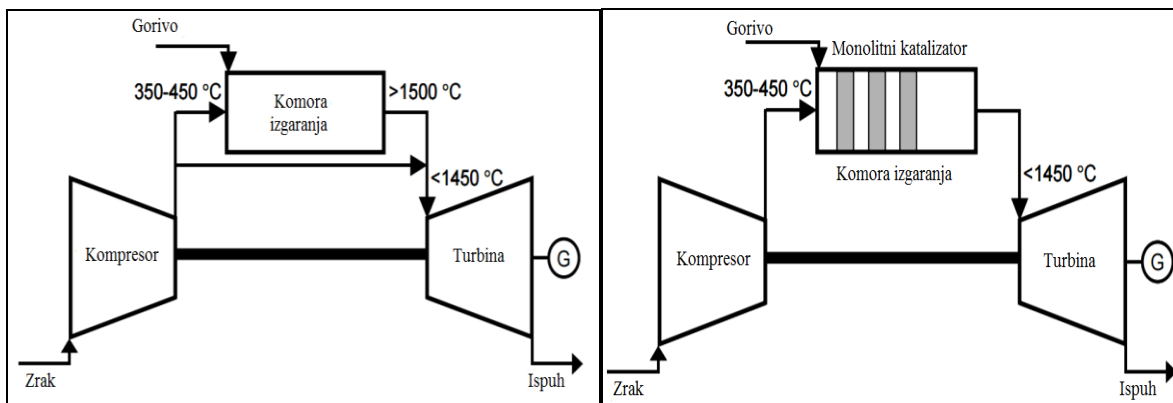


**Slika 2.24.** Keramički filtri za pročišćavanje dimnih plinova iz automobila

Krute čestice zadržavaju se na stijenci kanala, a plinovita onečišćenja difundiraju kroz stijenske kanale te ujedno reagiraju na aktivnim centrima i prevode se u ekološki prihvatljivije produkte, te kao takve izlaze iz sustava na kraju kanala. Polovica od ukupnog broja kanala prisutnih u strukturi zatvorena je s jedne strane, a druga polovica kanala zatvorena je na drugoj strani monolitne strukture. Na taj način omogućeno je nakupljanje čvrstih čestica unutar kanala, a zaostali plinovi prenose se difuzijom kroz stijenu kanala u susjedne kanale. Nakon postizanja određenog stupnja zasićenja filtra čvrstim česticama, provodi se postupak regeneracije. Regeneracija se najčešće postiže oksidacijom nastale čađe pri povišenoj temperaturi (cca 720 K). Kako bi se spriječilo prekomjerno oslobađanje topline, regeneracija se ponekad provodi i uz dodatak homogenog katalizatora neposredno u dizelsko gorivo (Cu, Ni, Fe, Mo i dr.) [49].

#### Katalitičko izgaranje goriva u plinskim turbinama

Monolitne strukture rabe se i u nekim preventivnim postupcima za smanjenje štetnih emisija u okoliš, primjerice prilikom katalitičkog izgaranja goriva u plinskim turbinama. Konvencionalni sustav bez katalizatora sastoji se od aksijalnog kompresora, komore izgaranja i ekspanzijske, tj. plinske turbine. U aksijalnom kompresoru zrak se komprimira do maksimalnog tlaka. Izgaranjem tekućeg ili plinovitog goriva u komori izgaranja nastaju plinovi izgaranja koji zagrijevaju komprimirani zrak. U plinskoj turbini odvija se ekspanzija smjese zraka i plinova izgaranja do okolnog tlaka. Zbog izgaranja smjese goriva i zraka, temperatura na izlazu iz komore izgaranja može iznositi čak 2273 K. Zbog toga je potrebno uvođenje hladnog zraka u smjesu nastalu izgaranjem prije njenog dovođenja na lopatice turbine (optimalna temperatura na ulazu u turbinu iznosi 1373-1573 K, zbog toplinske stabilnosti konstrukcijskih materijala). S druge strane, katalizator snižava energiju aktivacije za provođenje reakcije sagorijevanja, što donosi mnoge prednosti. Uporabom katalitičkog sustava izgaranja sprečava se nastajanje tzv. termičkih dušikovih oksida ( $\text{NO}_x$ ), koji uobičajeno nastaju pri temperaturama višim od 1673 K. Također, izbjegava se potreba za snižavanjem temperature plinske smjese na izlazu iz komore izgaranja te se smanjuju ograničenja vezana za toplinsku stabilnost konstrukcijskih materijala. Na slici 2.25. dana je shematski prikaz nekatalitičkog i katalitičkog sustava izgaranja goriva u plinskim turbinama [49].



**Slika 2.25.** Katalitički i nekatalitički sustav sagorijevanja goriva u plinskim turbinama

### Zamjena za višefazne reaktore

U posljednjih 25 godina proučava se mogućnost primjene monolitnih reaktora kao zamjene za tradicionalne izvedbe višefaznih reaktora, posebice u procesima hidriranja u tekućoj fazi, procesima oksidacije organskih i anorganskih spojeva u vodenim otopinama te u biokemijskim procesima. Katalizator je najčešće čvrsta faza koja je u većini slučajeva nepokretna, ali postoje i izvedbe monolitnih reaktora u kojima je čvrsta faza pokretna. Ostale reakcijske komponente mogu biti u plinovitom i/ili kapljevitom agregatnom stanju te su moguće različite kombinacije reagirajućih faza: plin-krutina, kapljevina-krutina, plin-kapljevina-krutina, kapljevina-kapljevina-krutina i plin-kapljevina-kapljevina-krutina. Općenito govoreći, monolitni reaktori predstavljaju višefunkcionalni reaktorski sustav, čije su bitne značajke: učinkovito dovođenje reaktanata u kontakt, najčešće, s čvrstim katalizatorom i izbjegavanje problema vezanih uz nepotpuno močenje katalizatora kapljevnom; mogućnost kombinacije reakcijskih i separacijskih procesa; mogućnost kontroliranog dovođenja reaktanata i uklanjanja produkta i dr. Iz navedenog proizlazi da se uporabom monolitnih reaktora kombiniraju prednosti uobičajenih višefaznih reaktora (npr. suspenzijskih i prokapnih kolonskih reaktora) uz istodobno uklanjanje njihovih nedostataka. Na taj način postiže se veća učinkovitost i ekonomičnost procesa. U tablici 2.8. dana je usporedba različitih izvedbi višefaznih reaktora [49].

**Tablica 2.8.** Usporedba višefaznih reaktora

Značajka	Monolitni reaktor	Suspenzijski reaktor	Prokapni kolonski reaktor
Ulazna energija	niska	srednja, miješanje	visoka, pad tlaka
Značajka djelotvornosti	velika, tanak katalitički sloj	velika, male dimenzije zrna	mala, veće dimenzije zrna
Pad tlaka	neznatan	malen	velik
Separacija katalizatora	nije potrebna	potrebno skupo filtriranje	jednostavna
Masa katalizatora	srednja ili mala	srednja ili mala	velika
Zamjena katalizatora	otežana	jednostavna mogućnost kontinuirane zamjene	otežana
Iskustvo	2 faze-veliko više faza-ograničeno	veliko	veliko

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 [51].

### 2.3.5. Modeliranje monolitnih reaktora

Matematičko modeliranje reaktora postao je sastavni dio dimenzioniranja, projektiranja i optimizacije većine industrijskih procesa. Modeliranje uključuje predlaganje odgovarajućih jednadžbi modela koje su rezultat bilanci tvari i energije, 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 [54].



Prilikom modeliranja katalitičkih monolitnih reaktora mogu se primijeniti različiti pristupi: metoda jednog kanala, metoda reprezentativnog kanala ili metoda modeliranja cjelokupnog monolitnog reaktora. Metoda jednog kanala zasniva se na istovrsnosti svih kanala prisutnih u monolitnom reaktoru, pa je dovoljno samo jedan kanal matematički opisati i provesti uvećanje, tj. opisati cjelokupni reaktor uz pretpostavku da ne postoje interakcije između susjednih kanala monolita s obzirom na prijenos tvari i/ili topline. Metoda reprezentativnog kanala uključuje odabir nekoliko reprezentativnih kanala koji se potom matematički modeliraju, a dobiveni rezultati se interpoliraju s ciljem predviđanja ponašanja cjelokupnog reaktora. Metoda modeliranja cjelokupnog monolitnog reaktora može se provesti na dva načina. Prvi pristup temelji se na klasičnom modeliranju reaktora s nepokretnim slojem katalizatora, primjenom tzv. homogeniziranog monolitnog modela, dok se drugi pristup temelji se na metodi kanala, a naziva se i metoda više kanala [52].

Ovisno o zahtjevima i ciljevima modeliranja i simuliranja moguće je primijeniti 1-D (jednodimenzijski), 2-D (dvodimenzijski) ili 3-D (trodimenzijski) model. 1-D i 2-D modeli su pojednostavljeni oblici 3-D modela, a mogu se zasnivati na različitim pretpostavkama. 1-D heterogeni model najjednostavniji je oblik modela koji pojednostavljuje složenost unutarfaznog prijenosa tvari u radijalnom smjeru te sadrži najmanji broj parametara. Koeficijenti prijenosa tvari i topline obično se izračunavaju primjenom Sherwoodove ( $Sh$ ) i Nusseltove ( $Nu$ ) značajke. Sherwoodova i Nusseltova značajka mogu se neposredno izračunati iz odgovarajućih koncentracijskih i temperaturnih profila primjenom 2-D ili 3-D simulacija. Pritom se obično podrazumijeva promjena koncentracije i temperature u aksijalnom smjeru strujanja, dok su procesi u radijalnom smjeru zanemarivi. 1-D heterogeni model primjenjuje se za vođenje procesa, preliminarne proračune, kinetička ispitivanja, kao i za kvalitativna parametarska ispitivanja. Dvodimenzijski modeli (2-D) uzimaju u obzir promjene veličina stanja u osnom (aksijalnom) i poprečnom (radijalnom) smjeru, a primjenjuje se za dimenzioniranje i optimiranje reaktora te predviđanje prostornih profila varijabli. Primjenom dvije dimenzije moguće je analizirati brzinu, koncentraciju i temperaturne radijalne profile, što omogućava veću razinu točnosti u odnosu na 1-D model. Međutim, proračun 2-D modela znatno je složeniji, što predstavlja svojevrsni nedostatak. Trodimenzijski modeli (3-D) osiguravaju veliku točnost s manje pretpostavki, ukoliko su utemeljeni na detaljnom razumijevanju fizičkih i kemijskih procesa, a podrazumijevaju detaljne proračune. 3-D modeli su najsloženiji, a primjenjuju se za dimenzioniranje i optimiranje reaktora i za predviđanje prostornih profila varijabli. Zahvaljujući brzom razvoju

računalne tehnologije i računalne tehnike, primjena 3-D modela postaje najbolji izbor prilikom dimenzioniranja reaktora [54][59]. U tablici 2.9. dana je usporedba osnovnih značajki prethodno opisanih modela i navedena su područja njihove primjene.

**Tablica 2.9.** Usporedba i ključne značajke višedimenzijskih modela monolita [54]

Dimenzija	Značajke	Svrha primjene
1D	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Najjednostavniji oblik modela</li> <li>• Zanemaruje neujednačenost po poprečnom presjeku kanala</li> <li>• Rezultati često specifični za sustav</li> <li>• Brz proračun i prihvatljiva točnost</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vođenje procesa</li> <li>• Preliminarni proračun</li> <li>• Kinetička ispitivanja</li> <li>• Kvalitativna parametarska ispitivanja</li> </ul>
2D	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zasnivaju se na aproksimacijama s obzirom na x-os te na raznim pretpostavkama</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dimenzioniranje i optimiranje reaktora</li> <li>• Prostorni profili varijabli</li> </ul>
3D	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Osigurava veliku točnost s manje pretpostavki, ukoliko se zasniva na detaljnom razumijevanju fizičkih i kemijskih procesa</li> <li>• Podrazumijevaju detaljne proračune</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dimenzioniranje i optimiranje reaktora</li> <li>• Prostorni profili varijabli</li> </ul>

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.

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 (tj. odsutnost interakcija između susjednih kanala) [54].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu proučavan je metalni monolitni Mn-Cu-Fe katalizator (molarnog omjera 2:1:1) tijekom katalitičke oksidacije toluena te je dana njegova usporedba s ranije testiranim Mn-Cu, Mn-Fe te MnOx katalizatorima [60][61][62]. U eksperimentalnom dijelu rada naveden je popis svih kemikalija i ostalih korištenih materijala te je opisan postupak pripreme i karakterizacije katalizatora. Također je opisana izvedba katalitičkih mjerenja, dan je opis aparature te je opisan postupak analize produkata reakcije.

#### 3.1. Korištene kemikalije i ostali materijali

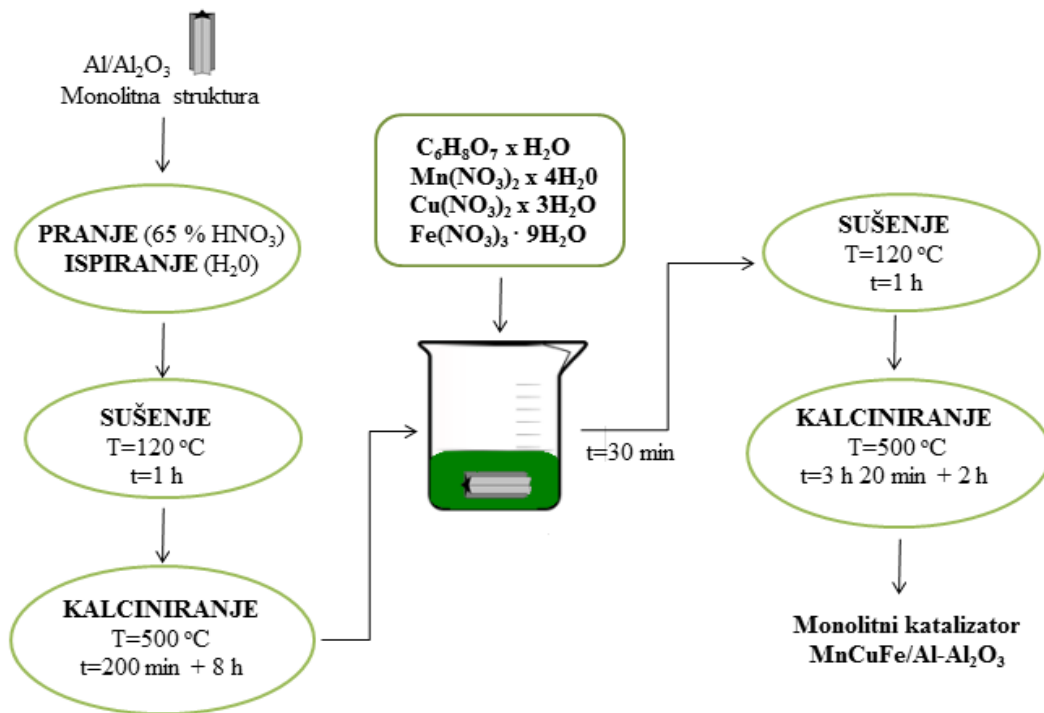
U tablici 3.1. dan je popis kemikalija i materijala korištenih tijekom rada.

**Tablica 3.1.** Popis kemikalija i materijala korištenih tijekom rada

<b>Kemikalije/materijali</b>
<i>Deionizirana voda</i>
<i>Mangan(II)-nitrat-tetrahidrat, <math>Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O</math> (Acros Organics)</i>
<i>Bakar(II)-nitrat-trihidrat, <math>Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O</math> (Acros Organics)</i>
<i>Željezo(III)-nitrat-nonahidrat, <math>Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O</math> (Acros Organics)</i>
<i>Limunska kiselina, <math>C_6H_8O_7 \cdot H_2O</math> (Gram-Mol)</i>
<i>Mješavina toluen/dušik, (ca. 242 ppm toluena) SOL Group, Monza (Italia)</i>
<i>Sintetski zrak (20,5 vol.% <math>O_2</math> u <math>N_2</math>) (Messer)</i>
<i>Dušik (<math>N_2</math>), čistoće 5.0 (Messer)</i>
<i>Vodik (<math>H_2</math>), čistoće 5.0 (Messer)</i>
<i>Nitratna kiselina, <math>HNO_3</math> (65 %) (Lach-Ner)</i>
<i>Al/<math>Al_2O_3</math> metalne pločice, obostrano anodizirane u oksalnoj kiselini pri 40 °C (CINKARNA Celje, Slovenija)</i>

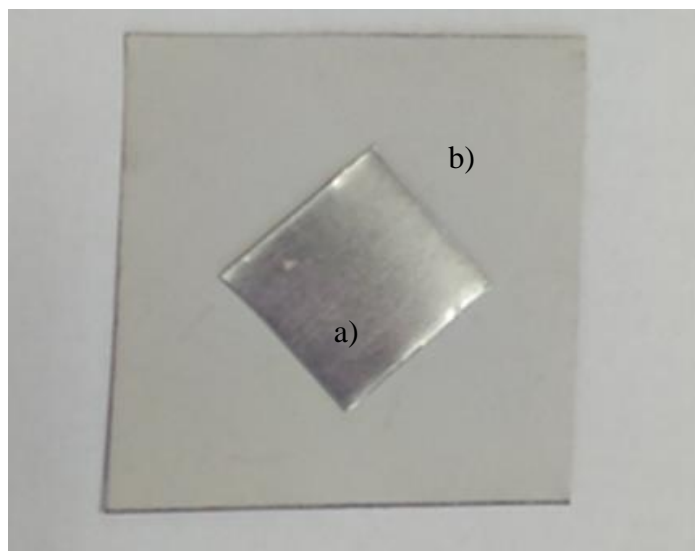
### 3.2. Priprema monolitne izvedbe katalizatora

Shematski prikaz pripreme metalnog monolitnog Mn-Cu-Fe katalizatora prikazan je na slici 3.1.

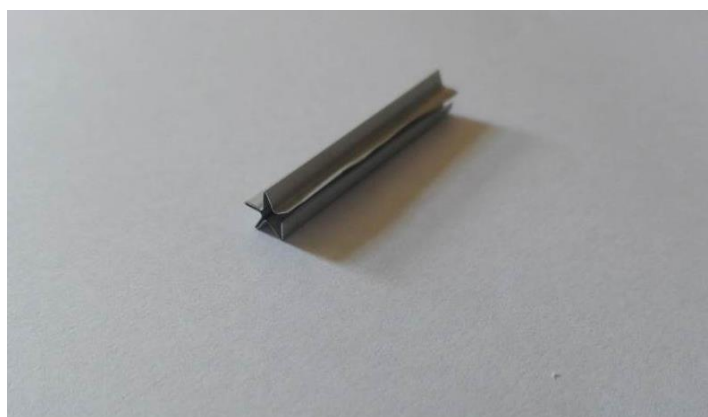


Slika 3.1. Shematski prikaz postupka pripreme metalnog monolitnog katalizatora

Prvi korak pripreve monolitnih katalizatora uključivao je rezanje (dužina 40 mm, širina 28 mm) i oblikovanje anodiziranih Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metalnih pločica u monolitnu strukturu (slike 3.2. i 3.3.).



**Slika 3.2.** a) Metalna pločica Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Anodizirana metalna pločica Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



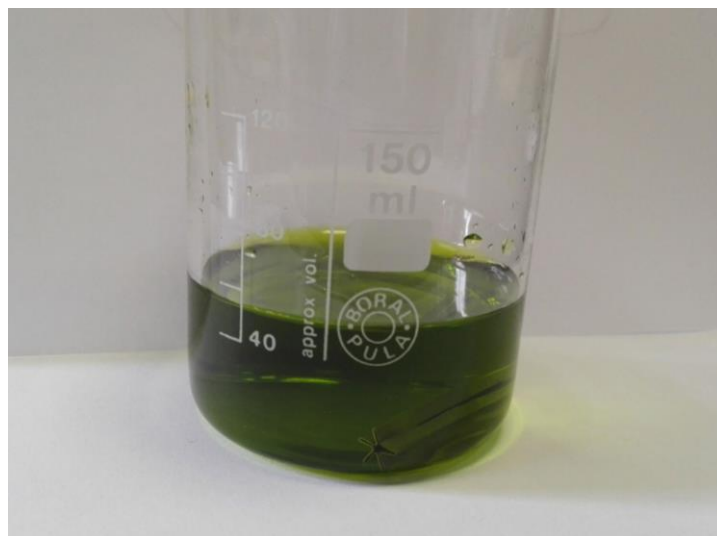
**Slika 3.3.** Metalni monolitni katalizator

Dobivena metalna pločica je zatim umočena u 65 %-tnu nitratnu kiselinu, nakon čega je isprana destiliranom vodom. Potom je uslijedilo sušenje na 120 °C (1 h) i kalciniranje na 500 °C (200 min+8 h). Zatim su pripravljene odgovarajuće otopine:

- 2 mol dm<sup>-3</sup> otopina manganova (II) nitrata tetrahidrata (Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O), 15 mL
- 1 mol dm<sup>-3</sup> otopina bakrova (II) nitrata trihidrata (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O), 7,5 mL
- 1 mol dm<sup>-3</sup> otopina željezova (III) nitrata nonahidrata (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O), 7,5 mL
- 0,5 mol dm<sup>-3</sup> otopina limunske kiseline (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O), 20 mL

Navedeni volumeni pripremljenih otopina međusobno su pomiješani uz intenzivno miješanje primjenom magnetskog mješala. U tako pripravljenu otopinu uronjen je prethodno

pripremljeni monolitni supstrat te je tamo zadržan trideset minuta (slika 3.4.). Zatim je ponovno uslijedilo sušenje na 120 °C (1+1 h) i kalciniranje na 500 °C (3 h 20 min + 2 h).



**Slika 3.4.** Prethodno oblikovana pločice Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u otopinama za pripremu monolitnih katalizatora.

### 3.3. Opis aparature i provedba mjerenja

U tablici 3.2. dan je pregled radnih uvjeta pri kojima je provedena reakcija. Katalitička oksidacija toluena provedena je u metalnoj monolitnoj izvedbi reaktora s tankim slojem Mn-Cu-Fe katalizatora.

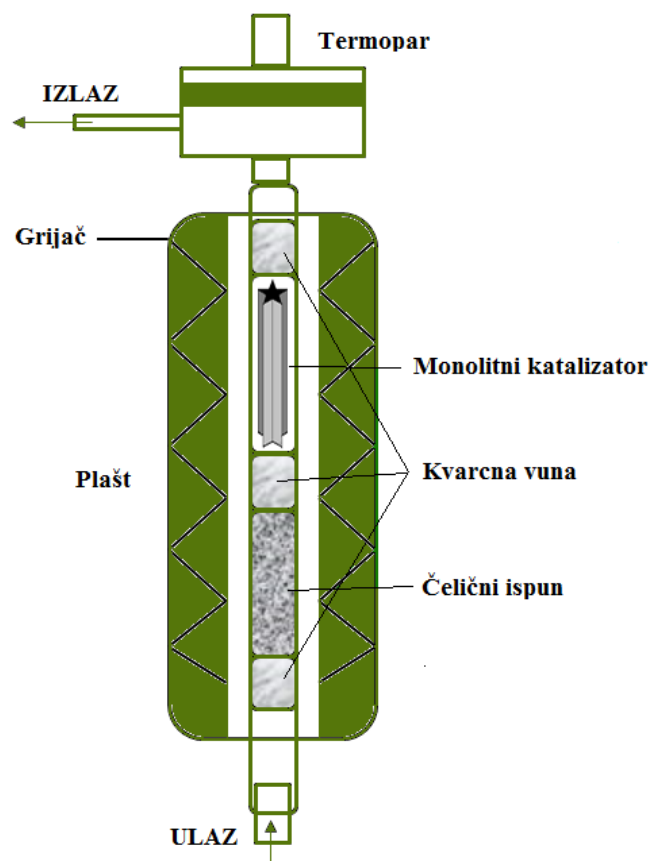
**Tablica 3.2.** Pregled radnih uvjeta pri kojima je provedena reakcija

Varijable	Monolitni reaktor
Temperatura, T/°C	100 - 300
Tlak, p/Pa	101 325
Koncentracija toluena, $\varphi$ /ppm	210,43
Ukupni protok reakcijske smjese, $v_0$ /mL min <sup>-1</sup>	23 - 138
Masa katalizatora Mn-Cu-Fe, m/g	0,0042

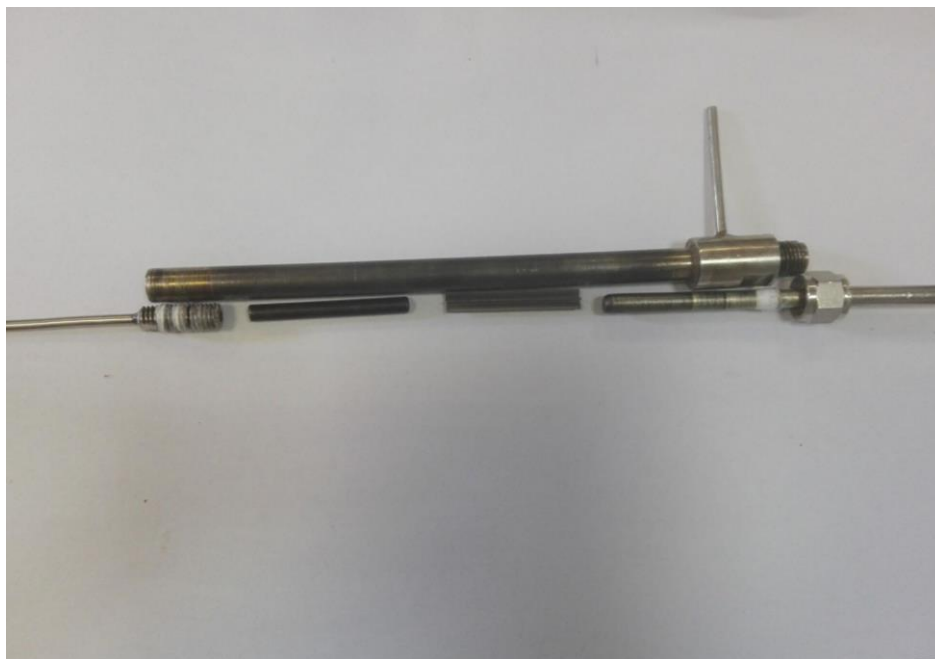
Aparatura na kojoj su provedeni eksperimenti sastojala se od:

- katalitičkog reaktora,
- dva masena mjerila protoka (MFC, 2x4800 Series i 1xSLA 5850),
- sustava za mjerenje i vođenje temperature (TC208 Series),
- plinskog kromatografa za analizu produkta reakcije (GC – 2014, Shimadzu),
- odgovarajuće programske podrške *Shimadzu GC Solution* (program za analizu i obradu kromatografskih podataka).

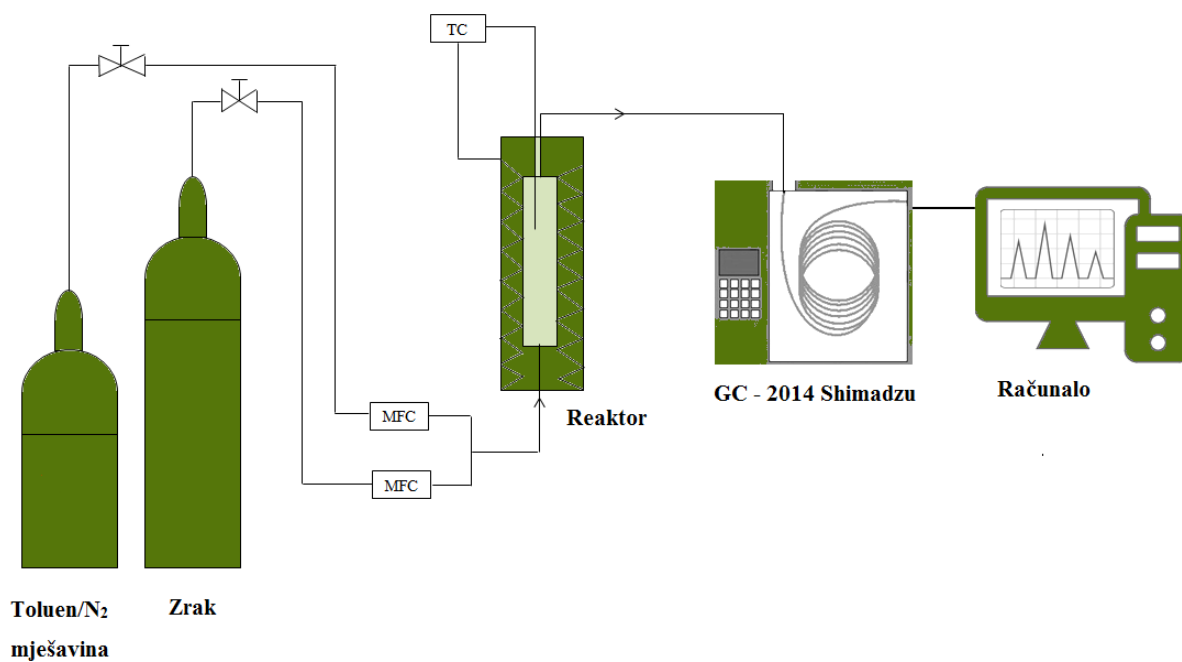
Na slikama 3.5., 3.6., 3.7. i 3.8. prikazani su: shema reaktora s monolitnim katalizatorom, fotografija punjenja cijevnog reaktora monolitnim katalizatorom, shema cjelokupnog eksperimentalnog sustava s pripadajućim dijelovima te fotografija eksperimentalnog sustava.



**Slika 3.5.** Shema reaktora s monolitnim katalizatorom



**Slika 3.6.** Punjenje cijevnog reaktora monolitnim katalizatorom



**Slika 3.7.** Shematski prikaz eksperimentalne aparature





*Slika 3.8.* Fotografija eksperimentalne aparature

Ispitana je reakcija katalitičke oksidacije toluena u metalnoj monolitnoj izvedbi reaktora s tankim slojem Mn-Cu-Fe katalizatora. Reakcija je provedena pri atmosferskom tlaku i izotermnim uvjetima rada, pri različitim prostornim vremenima i temperaturama, uz konstantnu masu katalizatora (0,0042 g) te uz konstantan volumni omjer mješavine toluena u dušiku (210,43 ppm toluena u N<sub>2</sub>) i sintetskog zraka (koji je korišten kao oksidans) (20:3).

Reakcijska smjesa (smjesa toluen/N<sub>2</sub> i zraka) prolazila je od dna prema vrhu reaktora. Katalitički sloj bio je smješten između dva sloja kvarcne vune. Donji sloj imao je ulogu nosača katalitičkog sloja, a gornji sloj kvarcne vune sprječavao je odnošenje katalizatora sa smjesom reaktanata. Temperatura u reaktoru mjerena je pomoću termopara (K-tip) smještenog u centralnom dijelu reaktora iznad katalitičkog sloja, povezanog sa sustavom za mjerenje i regulaciju temperature.

### **3.4. Analiza produkata reakcije**

Analiza reakcijske smjese na izlazu iz reaktora provedena je primjenom plinskog kromatografa s plameno ionizacijskim detektorom (Shimadzu model GC-2014). U okviru programske podrške Shimadzu GC Solution<sup>®</sup> nalazi se program za mjerenje i obradu kromatografskih podataka pomoću kojeg je analizirana plinska smjesa. Na temelju promjene

veličina karakterističnih pikova na kromatogramima praćena je reakcija te je mjerena ukupna konverzija toluena. Uvjeti kromatografske analize navedeni su u tablici 3.3.

**Tablica 3.4.** Uvjeti plinsko-kromatografske analize

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

### 3.5. Metode karakterizacije

U ranijim istraživanjima provedena je karakterizacija Mn-Cu i Mn-Fe katalizatora u praškastom obliku. Karakterizacija je provedena primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM), adsorpcijsko-desorpcijske analize, spektroskopske metode energetske disperzije rentgenskih zraka (EDX), infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) te temperaturno programirane desorpcije  $\text{CO}_2$  (TPD  $\text{CO}_2$ ). Pregled navedenih metoda dan je u tablici 3.5.

**Tablica 3.5.** Pregled metoda karakterizacije i korištenih uređaja

<b>METODA</b>	<b>UREĐAJ</b>	<b>REZULTATI METODE</b>
<b>Adsorpcijsko-desorpcijska analiza</b>	<i>Micromeritics ASAP 2000</i>	Ukupni volumen pora, prosječni promjer pora, specifična površina katalizatora
<b>FTIR</b>	<i>Perkin Elmer Spectrum One</i>	Kemijski sastav, konformacije i struktura tvari
<b>EDX/SEM</b>	<i>Vega 3 Tescan</i>	Morfologija površine
<b>TPD <math>\text{CO}_2</math>*</b>	<i>Micromeritics AutoChem 290</i>	Kiselinsko bazne značajke katalizatora

\*analiza je provedena u inozemnoj instituciji (University of Turku, Finska)

Ukupni volumen pora, prosječni promjer pora i specifična površina katalizatora određeni su na uređaju za plinsku adsorpcijsko-desorpcijsku analizu (*Micromeritics ASAP 2000*) pomoću Brunauer-Emmet-Tellerovog modela (BET). Svježi katalizator i katalizator nakon provedbe reakcije analizirani su spektroskopskom metodom (FTIR), kojom je moguće odrediti kemijski sastav, konformacije i strukturu tvari, na uređaju *Perkin Elmer Spectrum One*. Morfologija površine i EDX analiza provedena je na uređaju *Vega 3 Tescan* za pretražnu elektronsku mikroskopiju (SEM). U cilju dobivanja prihvatljivih i pouzdanih rezultata uzorak je neposredno prije analize prekriven tankim slojem zlata. Temperaturno programirana desorpcija CO<sub>2</sub> (TPD CO<sub>2</sub>) provedena je u cilju dobivanja informacija o kiselinsko baznim značajkama katalizatora te informacija o temperaturnim područjima u kojima je najintenzivnija desorpcija CO<sub>2</sub>. Analiza je provedena sušenjem uzoraka katalizatora u struji He na povišenoj temperaturi u trajanju od jednog sata. Nakon toga uvodio se CO<sub>2</sub> i provedena je njegova adsorpcija. Nakon provedene adsorpcije uzorak je ispran u struji He da bi se uklonio fizički adsorbiran CO<sub>2</sub>. Nakon postizanja konstantnog TCD signala na instrumentu uzorak je postepeno zagrijavan brzinom zagrijavanja od 10 °C/min do maksimalne temperature od ca. 927 °C (900 °C). Istovremeno je praćen TCD signal pri protoku He od 50 cm<sup>3</sup>/min.

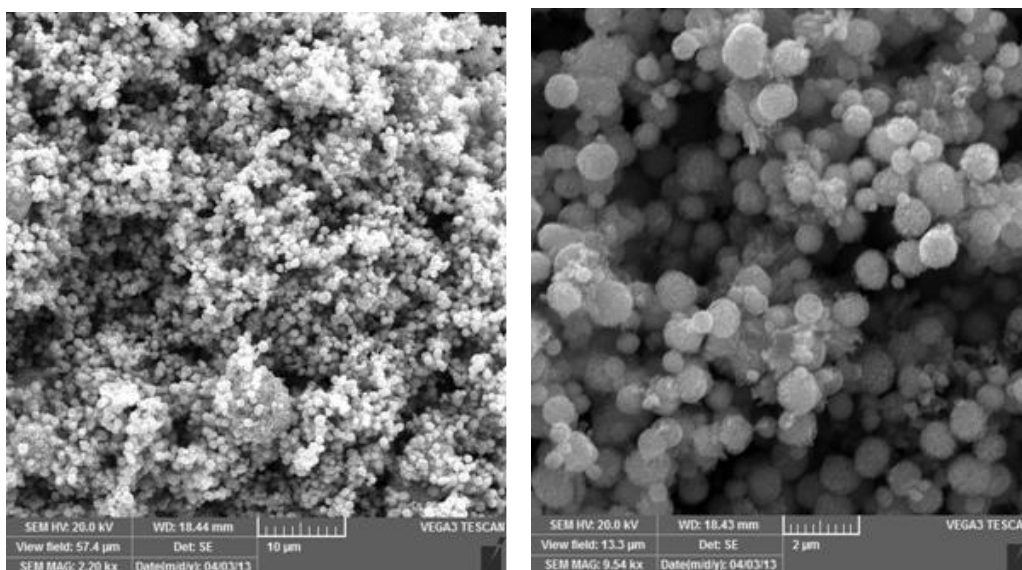
#### 4. REZULTATI

U ovom poglavlju prikazani su rezultati karakterizacije Mn-Cu i Mn-Fe katalizatora u praškastom obliku te je dan pregled rezultata ispitivanja katalitičke aktivnosti Mn-Cu-Fe katalizatora. Za Mn-Cu-Fe katalizator nije provedena detaljna karakterizacija s obzirom da nije postignuto očekivano sinergičko djelovanje i povećanje aktivnosti, kao što će biti prikazano u Raspravi. Rezultati karakterizacije prikazani su grafički i tablično.

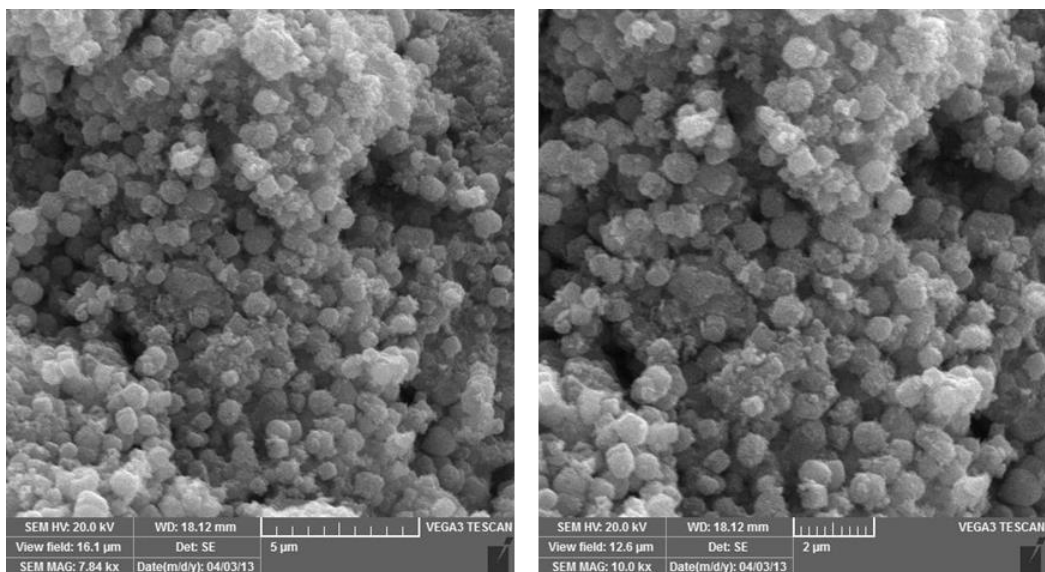
##### Rezultati karakterizacija

**Tablica 4.1.** Određivanje fizičko-kemijskih značajki katalizatora metodom adsorpcije/desorpcije dušika

Katalizator	$S_{BET}$ , $m^2 g^{-1}$	$V_{PORA}$ , $cm^3 g^{-1}$	$d$ , nm
Mn-Cu	23,65	0,0973	16,46
Mn-Fe	44,37	0,2115	19,06



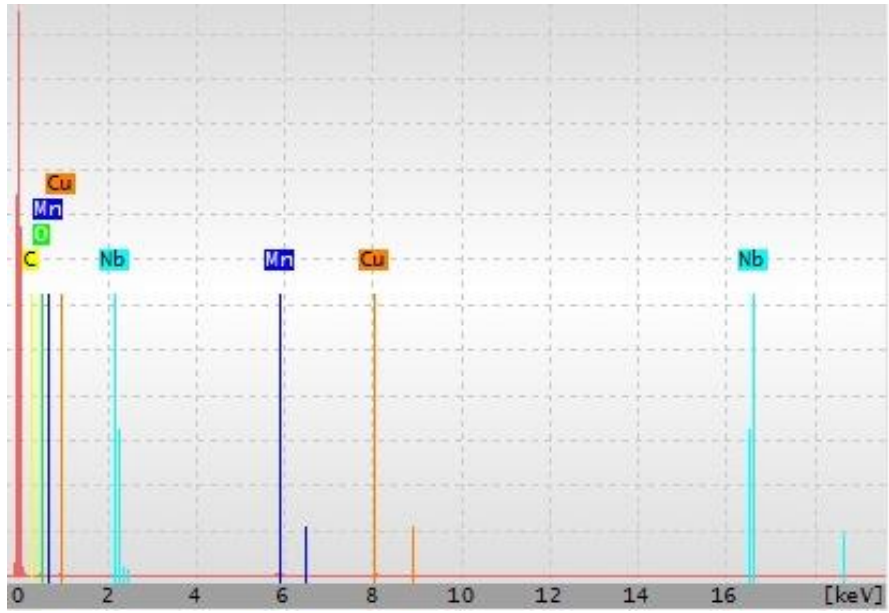
**Slika 4.1.** Rezultati analize Mn-Cu katalizatora dobiveni primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM) pri različitim uvećanjima



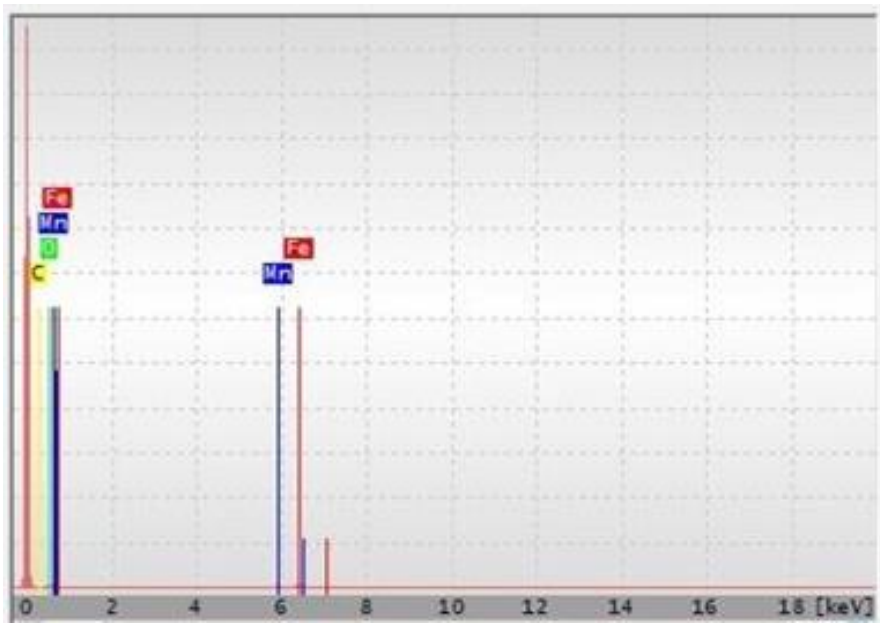
*Slika 4.2.* Rezultati analize Mn-Fe katalizatora dobiveni primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM) pri različitim uvećanjima

*Tablica 4.2.* Rezultati spektrometrijske analize (WD=15,00 mm, HV=20 kV)

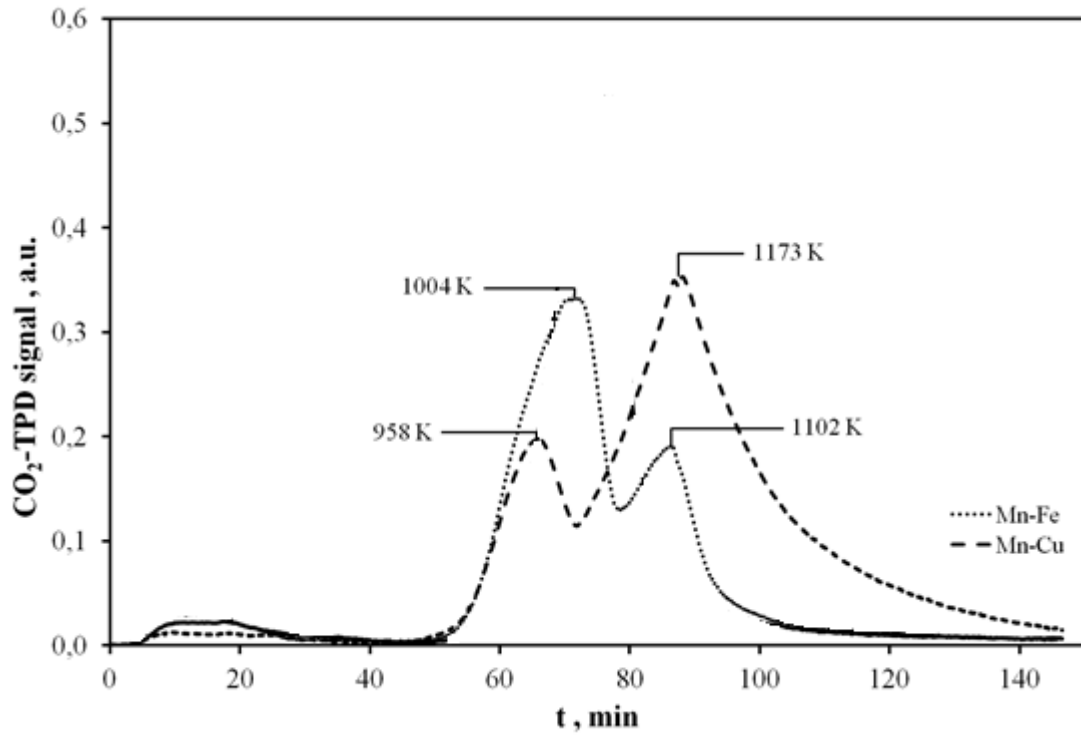
Element, wt/%			
<b>Mn-Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Cu</b>	<b>O</b>
	46,93	31,43	21,64
<b>Mn-Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>O</b>
	43,8	21,6	31,2



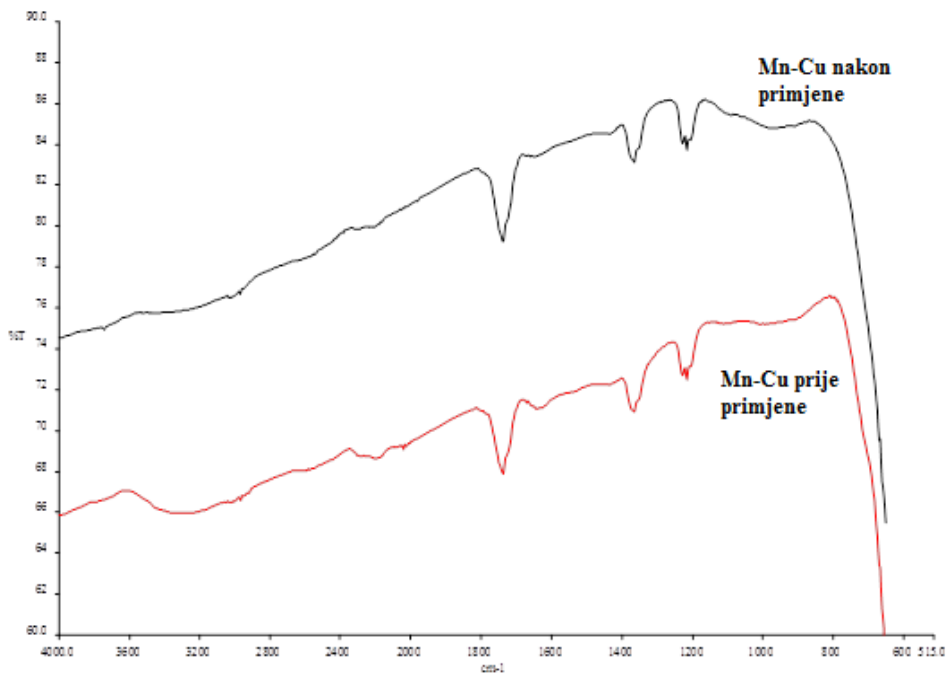
*Slika 4.3.* Rezultati EDX analize Mn-Cu katalizatora



*Slika 4.4.* Rezultati EDX analize Mn-Fe katalizatora



Slika 4.5. Intenzitet TPD CO<sub>2</sub> signala u odnosu na vrijeme desorpcije, t



Slika 4.6. Rezultati FTIR analize uzorka katalizatora Mn-Cu prije i nakon provedenih eksperimenata

**Tablica 4.3.** Utjecaj temperature i vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru s monolitnim katalizatorom Mn-Cu-Fe na konverziju toluena uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (210,43 ppm), te stalan omjer volumnog protoka smjese toluena i dušika te volumnog protoka zraka (20:3).

<b>Monolitni katalizator Mn-Cu-Fe, l=4 cm, m=0,0042 g</b>						
<b>v<sub>0</sub> (toluen)/ cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup></b>	<b>v<sub>0</sub> (zrak)/ cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup></b>	<b>v<sub>0</sub> (ukupni)/ cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup></b>	<b>τ/τ<sub>max</sub></b>	<b>φ (toluen) /ppm</b>	<b>T<sub>(reaktor)</sub>/ °C</b>	<b>X<sub>A</sub>/ %</b>
120	18	138	0,17	210,43	100	0,0
					150	0,0
					185	0,0
					200	6,6
					215	2,4
					230	12,0
					250	42,3
					300	94,2
100	15	115	0,20	210,43	100	0,0
					150	0,0
					185	0,0
					200	8,3
					215	5,0
					230	17,0
					250	49,2
					300	96,7
80	12	92	0,25	210,43	100	0,0
					150	0,0
					185	0,0
					200	10,3
					215	9,7
					230	23,7
					250	58,3
					300	98,7
60	9	69	0,33	210,43	100	0,0
					150	0,0
					185	0,0
					200	13,9
					230	32,9



					250 275 300	69,7 95,2 99,7
40	6	46	0,50	210,43	100 150 185 200 215 230 250 275 300	0,0 0,0 0,0 17,6 24,3 47,4 83,5 99,4 99,8
30	4,5	34,5	0,67	210,43	100 150 185 200 215 230 250 275 300	0,0 0,0 6,3 23,3 34,2 59,8 92,4 99,7 99,8
20	3	23	1,00	210,43	100 150 185 200 215 230 250	0,0 0,1 19,7 32,8 49,2 76,1 98,8

## 5. RASPRAVA

### 5.1. Uvodna razmatranja i motivacija za rad

Emisija hlapljivih organskih spojeva (VOC) u atmosferu predstavlja izuzetno velik problem, jer zbog velike toksičnosti značajno pridonose onečišćenju voda, tla i posebice zraka. Također, izloženost hlapljivim organskim spojevima iznad dopuštene granice može uzrokovati razne akutne i kronične zdravstvene probleme kod ljudi. Zdravstvene posljedice visokih koncentracija hlapljivih organskih spojeva mogu biti: glavobolja, mučnina, oštećenja na jetri, bubrezima, centralnom živčanom sustavu, oštećenja dišnog sustava i alergijske reakcije na koži, dok je za neke organske spojeve ustanovljeno da mogu izazvati pojavu tumora kod ljudi i životinja [63]. Emisija VOC u atmosferu najvećim je dijelom rezultat proizvodnje i uporabe organskih kemijskih proizvoda, uporabe otapala, boja, lakova i sličnih proizvoda, pridobivanja i distribucije fosilnih goriva te izgaranja goriva u motornim vozilima. Zbog njihove učestale primjene i štetnog učinka na organizme sve više se razvijaju metode za smanjenje emisije i uklanjanje štetnih hlapljivih organskih spojeva iz onečišćenih otpadnih tokova prije ispuštanja u okoliš. Od brojnih postupaka za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš poput biofiltracije, adsorpcije, apsorpcije, kondenzacije, itd. posebno se izdvaja katalitička oksidacija.

Katalitička oksidacija napredna je metoda uklanjanja hlapljivih organskih spojeva iz zraka, kojom se opasne hlapljive organske tvari iz zraka prevode u ugljikov dioksid i vodu. Za uspješnu provedbu katalitičke oksidacije presudan je izbor katalizatora koji ubrzava kemijsku reakciju i omogućava rad pri nižim radnim temperaturama u odnosu na postupke koji ne uključuju primjenu katalizatora. Plemeniti metali (Pt, Pd) često se koriste kao katalizatori zbog svoje stabilnosti i velike aktivnosti, posebice pri niskim temperaturama, no glavni nedostatak vezan uz uporabu takvih katalizatora je osjetljivost na trovanje raznim katalitičkim otrovima (poput klora i sumpora) te ograničena dostupnost koja uvjetuje i izuzetno visoku cijenu koštanja. Zbog toga se sve veća pažnja pridaje prijelazni metali i njihovi oksidima, koji dolaze zasebno ili u različitim kombinacijama. Glavne prednosti oksida prijelaznih metala su niža cijena koštanja, velika aktivna površina te veća otpornost na trovanje. Dodatna prednost prijelaznih metala je u neograničenim mogućnostima modificiranja i odgovarajućih izmjena, što omogućava pripravu različitih vrsta katalizatora za oksidaciju [38].

Monolitni katalizatori i/ili reaktori predstavnici su sustava u kojima nestaju uobičajene razlike između katalizatora i reaktora s obzirom na razinu djelovanja, a obično se primjenjuju

u heterogenim katalitičkim procesima koji uključuju prisutnost plinovite faze. Karakteristični primjeri takvih procesa su pročišćavanje ispušnih plinova automobila, katalitičko izgaranje goriva u plinskim turbinama, selektivna katalitička redukcija  $\text{NO}_x$ , oksidacija VOC-a i slični procesi vezani uz zaštitu okoliša. U ovome radu korištena je tzv. višekomponentna izvedba katalizatora, tj. na inertnu monolitnu strukturu nanosena je katalitički aktivna komponenta, a prema potrebi može se dodati i odgovarajući sekundarni nosač koji osigurava bolju adheziju katalitičkog sloja na monolitnu strukturu. Izbor metalne monolitne strukture rezultat je njezinih specifičnih značajki, kao što su: mali pad tlaka, velika vanjska specifična površina, ravnomjerna raspodjela toka fluida unutar monolitne matrice, dobra mehanička svojstva te mala masa i volumen što olakšava oblikovanje metalnih struktura u cilju postizanja što bolje turbulencije i zadovoljavajućeg prijenosa tvari i topline [64].

Cilj ovog rada bio je razvoj novog tipa katalizatora, koji po svom sastavu predstavlja smjesu metalnih oksida, s potencijalnom primjenom za katalitičku oksidaciju toluena. Toluen je izabran kao uobičajeni predstavnik aromatskih organskih hlapljivih spojeva, koji uglavnom predstavljaju najveći problem pri razvoju katalitičkih procesa u cilju zaštite okoliša. Kao katalitički aktivna komponenta korišten je miješani metalni oksid mangana, bakra i željeza (Mn-Cu-Fe oksid), a kao nosač primijenjena je obostrano anodizirana i prethodno oblikovana inertna monolitna struktura izrađena od aluminijske pločice ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ). Postupkom anodizacije u oksalnoj kiselini dobiven je tanak sloj aluminijevog oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) koji je omogućavao dobro prijanjanje/adheziju katalitički aktivne komponente na površinu inertne monolitne strukture. U katalitičkim eksperimentima ispitivane su katalitičke značajke miješanog metalnog oksida mangana, bakra i željeza (u molarnom omjeru 2:1:1) u monolitnom obliku te je analiziran rad reaktora i predložen je odgovarajući model za njegov opis. Također, provedena je usporedba Mn-Cu-Fe katalizatora s ranije testiranim Mn-Cu, Mn-Fe te MnOx katalizatorima. U završnom dijelu rada provedena je ocjena prihvatljivosti predloženog modela na temelju usporedbe rezultata dobivenih primjenom modela s eksperimentalnim rezultatima.

## 5.2. Karakterizacija katalizatora

Zbog otežane analize fizičko-kemijskih značajki kod monolitne izvedbe reaktora, metode karakterizacije provedene su na praškastom obliku miješanog Mn-Cu i Mn-Fe

katalizatora. Kao metode karakterizacije katalizatora korištene su: pretražna elektronska mikroskopija (SEM), adsorpcijsko-desorpcijska analiza, spektroskopska metoda energetske disperzije rendgenskih zraka (EDX), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) te temperaturno programirana desorpcija CO<sub>2</sub> (TPD CO<sub>2</sub>) (slike 4.1.-4.6.).

Adsorpcijsko-desorpcijskom analizom te primjenom Brunauer-Emmet-Tellerovog modela (BET) određen je ukupni volumen pora Mn-Cu katalizatora koji je iznosio 0,0973 cm<sup>3</sup>/g, prosječni promjer pora od 16,46 nm te je određena specifična površina katalizatora koja je iznosila 23,65 m<sup>2</sup>/g (tablica 4.1.). Za Mn-Fe katalizator ukupni volumen pora iznosio je 0,2115 cm<sup>3</sup>/g, prosječni promjer pora 19,06 nm, dok je specifična površina katalizatora bila 44,37 m<sup>2</sup>/g. Katalizatori s porama čije su dimenzije između 2 nm i 50 nm ubrajaju se u mezoporozne materijale. Prosječni promjer pora korištenih katalizatora iznosio je 16,46 nm za Mn-Cu, te 19,06 nm za Mn-Fe, pa se može zaključiti da se radi o katalizatorima mezoporozne strukture.

EDX analizom određen je kemijski sastav katalizatora (tablica 4.2., slike 4.3. i 4.4.). Maseni udio mangana u Mn-Cu katalizatoru iznosi 46,93 %, bakra 31,43 %, a kisika 21,64 %. Za Mn-Fe katalizator utvrđeno je da maseni udio željeza iznosi 43,8 %, mangana 21,6 %, a kisika 31,2 %.

SEM analizom određena je morfologija katalizatora. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se Mn-Cu katalizator sastoji od kuglastih nakupina veličine od oko 1 μm (slika 4.1.), dok se Mn-Fe katalizator sastoji od kuglastih nakupina čija je veličina između 2 μm i 5 μm (slika 4.2.).

Rezultati TPD-CO<sub>2</sub> analize za Mn-Cu katalizator ukazuju na bimodalnu krivulju s temperaturnim maksimumima pri 958 i 1173 K pri kojima je postignuta najintenzivnija desorpcija CO<sub>2</sub> (slika 4.5.). Kod Mn-Fe katalizatora najintenzivnija desorpcija CO<sub>2</sub> postiže pri 1004 i 1102 K. Kod ove analize potrebno je uzeti u obzir mogućnost strukturnih promjena na katalizatoru pri višim temperaturama te se zbog toga pikovi ne mogu isključivo pripisati desorpciji CO<sub>2</sub>, nego i eventualnim strukturnim promjenama, primjerice otpuštanju kisika. Zbog navedenog, poželjno je rezultate TPD-CO<sub>2</sub> analize kombinirati s rezultatima termičke analize (TGA ili TG-DSC).

Na slici 4.6. prikazani su rezultati FTIR analize za miješani oksidni katalizator Mn-Cu prije i nakon provedene reakcije oksidacije toluena. Nađeno je da nakon provedene analize ne dolazi do pojave novih pikova koji bi ukazivali da se na katalizator adsorbirala neka organska

komponenta. Prema tome, može se zaključiti da tijekom reakcije ne dolazi do značajnih promjena u strukturi katalizatora.

### **5.3. Priprema i ispitivanje aktivnosti monolitne izvedbe katalizatora**

#### **5.3.1. Priprema metalnih monolitnih katalizatora s tankim slojem miješanog oksida Mn-Cu-Fe**

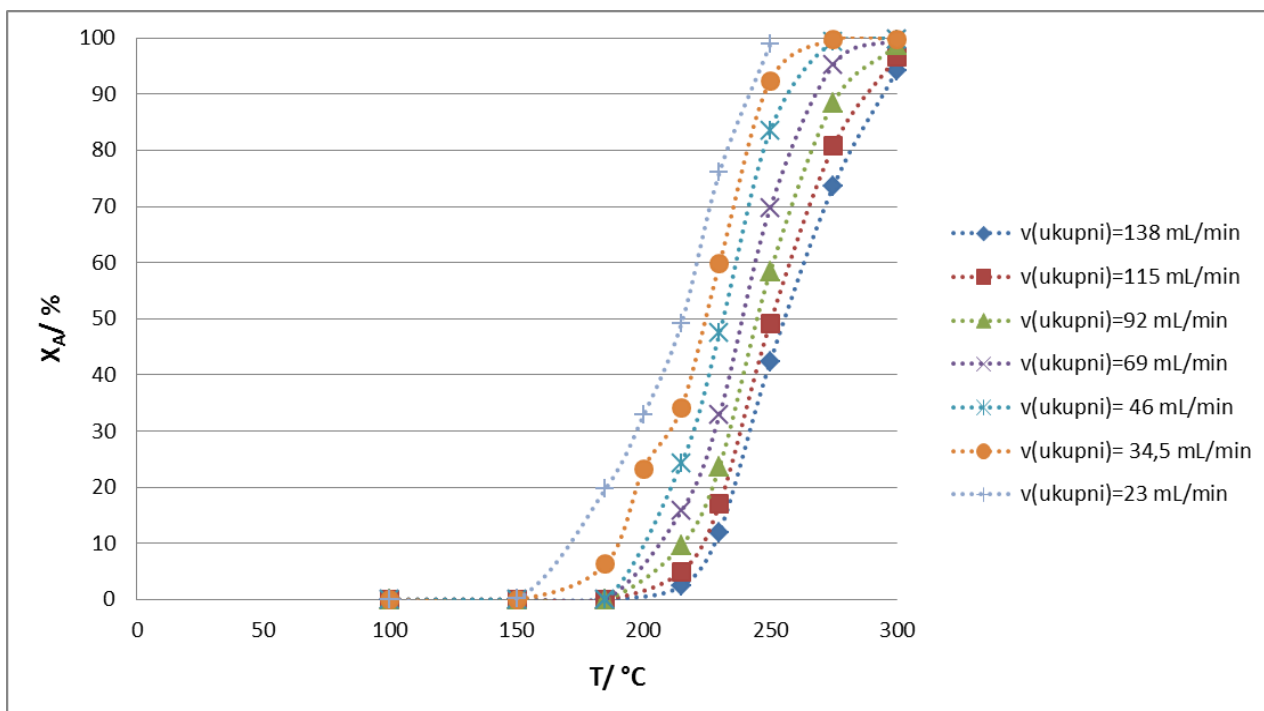
U nastavku ispitivanja pripremljen je metalni monolitni reaktor s tankim slojem miješanog oksida Mn-Cu-Fe kao katalitički aktivnom komponentom za provođenje katalitičke oksidacije toluena pri različitim uvjetima rada. Kao monolitni supstrat korištene su aluminijske metalne pločice obostrano anodizirane u oksalnoj kiselini pri 40 °C. Spomenuta prethodna obrada metalnog monolitnog nosača provedena je u cilju povećanja hrapavosti aluminijske pločice i nastajanja tankog sloja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na površini tako obrađene pločice. Na taj način povećana je površina dostupna za impregnaciju katalitički aktivne tvari te je postignuta zadovoljavajuća adhezija katalitičkog sloja. Monolitni katalizator dobiven je metodom uranjanja (eng. *washcoating*) monolitnog supstrata u odgovarajuću suspenziju koja je sadržavala polazne komponente potrebne za pripremu miješanog oksida mangana, bakra i željeza. Kod nanošenja aktivne faze najvažnije je postići homogeni i dobro prijanjajući sloj katalizatora na monolitnim stjenkama kako bi se osigurala dobra stabilnost katalizatora u različitim uvjetima rada.

#### **5.3.2. Ispitivanje aktivnosti metalnog monolitnog Mn-Cu-Fe/Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora**

Aktivnost metalnog monolitnog Mn-Cu-Fe katalizatora i kinetika reakcije ispitane su pri različitim radnim uvjetima. Ispitivanja su provedena uz konstantnu masu monolitnog katalizatora (0,0042 g) te uz konstantnu početnu koncentraciju toluena na ulazu u reaktor (242 ppm toluena u dušiku). Oksidacija toluena u monolitnom reaktoru provedena je pri različitim prostornim vremenima mijenjanjem ukupnog protoka smjese dušika i toluena (20-120 mL/min), te sintetskog zraka (3-18 mL/min) korištenog kao oksidansa, uz održavanje konstantnog volumnog omjera. Također, detaljno je ispitan utjecaj temperature na konverziju toluena, a posebna pozornost posvećena je određivanju područja radnih temperatura pri kojima se postiže maksimalna konverzija. Sva mjerenja su provedena u stacionarnom stanju, a

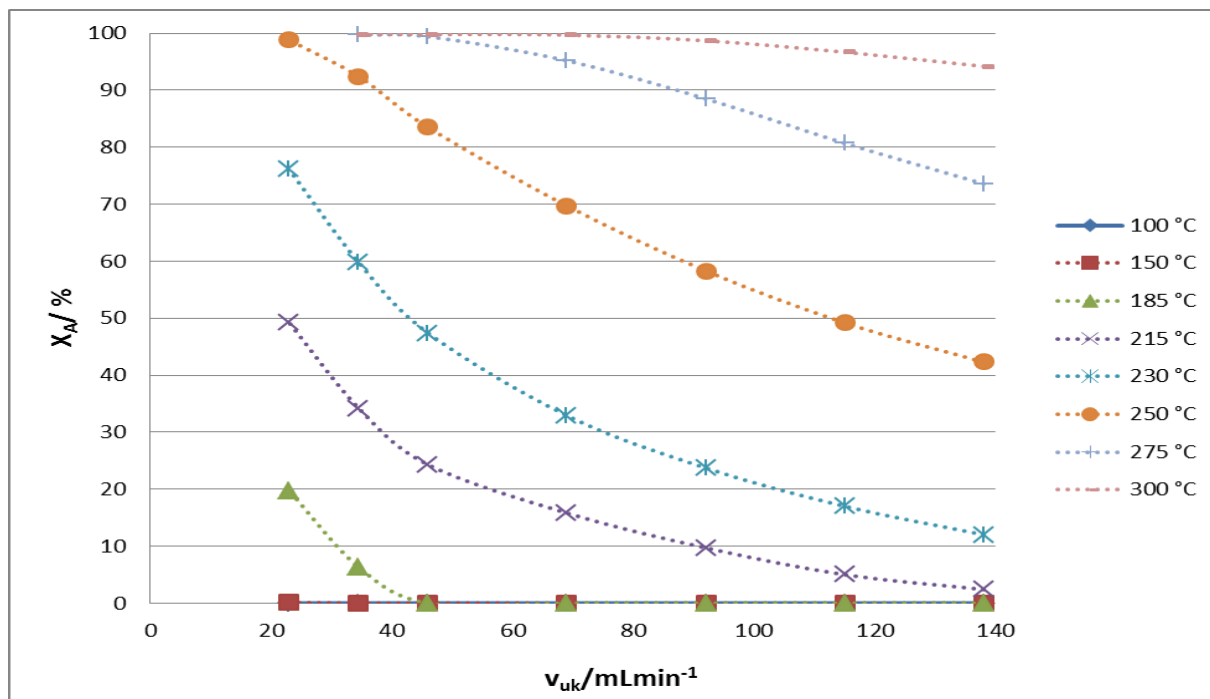
preliminarnim ispitivanjima je utvrđeno da se stacionarno stanje uspostavlja 15 minuta od početka reakcije. Preliminarnim ispitivanjima utvrđena je i ponovljivost rezultata, kao preduvjet za uspješno provođenje kinetičke analize te je nađeno da katalizator pokazuje veliku i stabilnu aktivnost tijekom istraživanja, tj. da tijekom rada ne dolazi do pada aktivnosti katalizatora.

Na temelju rezultata utvrđeno je da s porastom temperature raste konverzija toluena pri odgovarajućem volumnom protoku reakcijske smjese kroz reaktor, odnosno odgovarajućem prostornom vremenu. Pri manjim protocima plinske smjese kroz reaktor postignuto je duže vrijeme zadržavanja odnosno prostorno vrijeme, pa su postignute i nešto veće konverzije. Kod ukupnog protoka reakcijske smjese od 138 mL/min maksimalna konverzija postiže se pri temperaturi od 300 °C, dok se kod manjih protoka, npr. 23 mL/min, ona postiže pri nižim temperaturama (250 °C). Dakle, može se zaključiti da pripremljeni monolitni katalizator pokazuje vrlo dobru aktivnost za oksidaciju toluena ukoliko se reakcija provodi pri optimalnim uvjetima rada. Na slici 5.1. dan je grafički prikaz ovisnosti konverzije ( $X_A$ / %) o temperaturi ( $T$ / °C) pri različitim protocima reakcijske smjese. Kao što se može vidjeti, dobiven je karakterističan oblik S-oblik krivulje koja se ponekad naziva krivulja samozagrijavanja ili samozapaljenja (engl. *light off curve*). Takve krivulje karakteristične su za egzotermne reakcije pri kojima dolazi do brzog oslobađanja topline. Slični rezultati navedeni su i u literaturi za različite katalitičke sustave koji se odnose na katalitičku oksidaciju CO i različitih ugljikovodika, kao što su 2-propanol, toluen, metil etil keton (MEK), aceton i dr [65]. Također, može se uočiti da vrijeme zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru ne utječe značajno na sam oblik krivulje kao ni na točku infleksije, te nagib krivulje u okolini točke infleksije.



**Slika 5.1.** Utjecaj temperature na konverziju toluena na monolitnom Mn-Cu-Fe katalizatoru (0,0042 g) pri različitim vremenima zadržavanja reakcijske smjese uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (korišteni podaci iz tablice 4.3.)

Na slici 5.2. prikazan je utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena u metalnom monolitnom Mn-Cu-Fe katalizatoru uz konstantnu početnu koncentraciju toluena. Ponovno se mogu uočiti očekivani trendovi porasta konverzije s porastom temperature pri konstantnom prostornom vremenu, što dolazi do izražaja pri svim prostornim vremenima. S porastom protoka, koji je u izravnoj vezi s vremenom zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru, smanjuje se konverzija toluena.

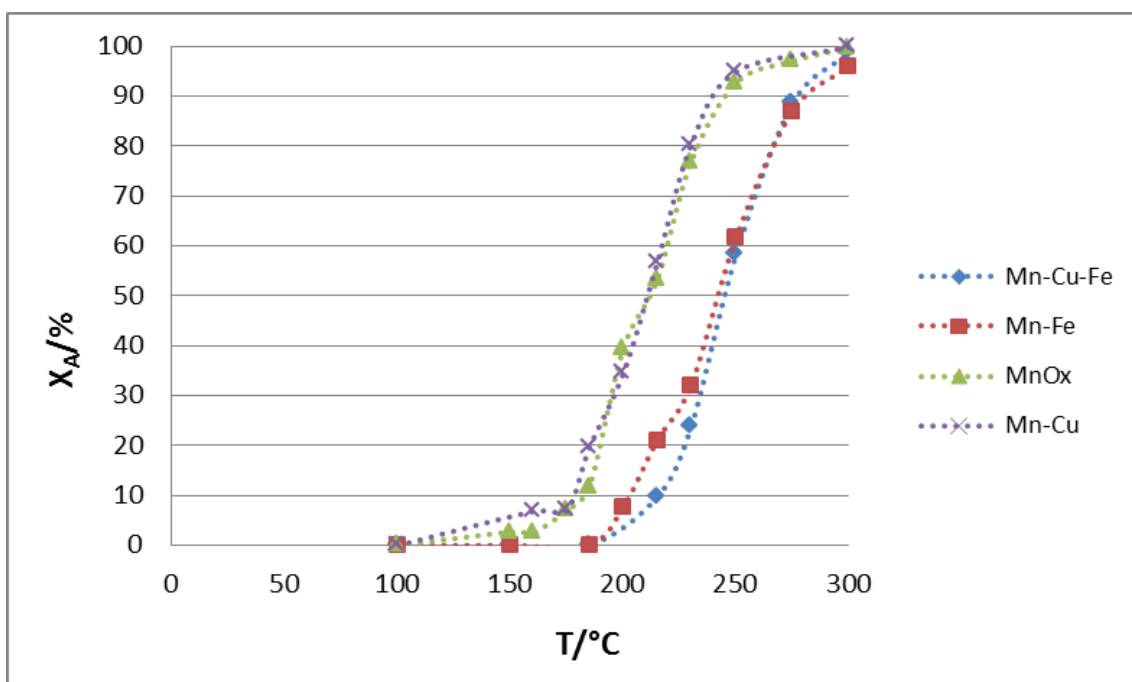


**Slika 5.2.** Utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena na monolitnom Mn-Cu-Fe katalizatoru (korišteni podaci iz tablice 4.3.)

### 5.3.3. Usporedba Mn-Cu-Fe katalizatora s Mn-Cu, Mn-Fe te MnO<sub>x</sub> katalizatorima

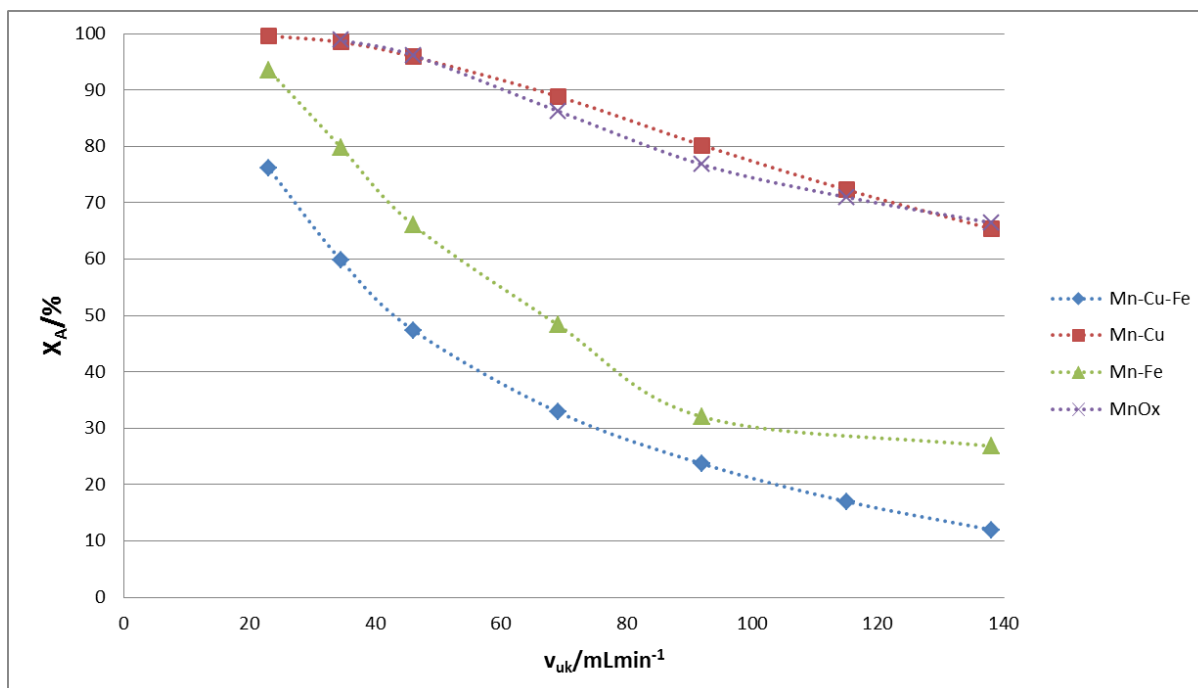
U daljnjem istraživanju provedena je usporedba aktivnosti pripremljenog Mn-Cu-Fe (0,0042 g) katalizatora s aktivnostima ranije testiranih Mn-Cu (0,0040 g), Mn-Fe (0,0037 g) te MnO<sub>x</sub> (0,0011 g) katalizatora. Na slici 5.3. uspoređene su konverzije toluena dobivene primjenom različitih monolitnih katalizatora uz konstantnu početnu koncentraciju toluena i pri ukupnom volumnom protoku reakcijske smjese od 92 mLmin<sup>-1</sup>. Kao što se može vidjeti iz dobivenog grafa, krivulje samozagrijavanja za Mn-Cu i MnO<sub>x</sub> pomaknute su više u lijevu stranu u odnosu na Mn-Cu-Fe i Mn-Fe krivulje. Iz toga se može zaključiti kako je upotrebom Mn-Cu i MnO<sub>x</sub> katalizatora moguće postići veću konverziju toluena pri manjoj radnoj temperaturi i višim protocima reakcijske smjese (manjem prostornom vremenu) u odnosu na druga dva katalizatora. Dobiveni rezultati mogu se kvantitativno potvrditi određivanjem temperature pri kojoj se ostvaruje 50 %-tna konverzija,  $X_{A,50}$ . Interpolacijom eksperimentalnih rezultata utvrđeno je kako  $X_{A,50}$  za Mn-Cu katalizator iznosi 210,52 °C, za MnO<sub>x</sub> 211,49 °C, za Mn-Fe 242,13 °C, dok za Mn-Cu-Fe  $X_{A,50}$  iznosi 245,20 °C. Dakle, ponovno se može uočiti kako Mn-Cu i MnO<sub>x</sub> katalizatori imaju veću aktivnost jer postižu istu, 50 %-tnu konverziju, pri nižim temperaturama.





**Slika 5.3.** Utjecaj temperature na konverziju toluena pri konstantnom protoku reakcijske smjese ( $92 \text{ mLmin}^{-1}$ ) za različite monolitne katalizatore

Na slici 5.4. prikazana je usporedba katalizatora na temelju ovisnosti konverzije toluena o ukupnom protoku reakcijske smjese pri konstantnoj temperaturi od  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na temelju ovoga prikaza još se izraženije može uočiti razlika u aktivnosti pojedinih katalizatora. Mn-Cu i  $\text{MnO}_x$  katalizatori ponovno se izdvajaju kao najbolji budući da pri svim protocima ostvaruju značajno veću konverziju toluena u odnosu na Mn-Fe i Mn-Cu-Fe katalizatore. Ova razlika u aktivnostima može značajno utjecati na ekonomičnost komercijalnih sustava, budući da će biti potrebno utrošiti manje energije kako bi se postigla zadovoljavajuća učinkovitost procesa.



**Slika 5.4.** Utjecaj ukupnog protoka na konverziju toluena pri konstantnoj temperaturi (230 °C) za različite monolitne katalizatore

## 5.4. Analiza rada i predlaganje matematičkog modela reaktora

U nastavku istraživanja provedena je usporedba eksperimentalnih rezultata dobivenih u metalnom monolitnom reaktoru s rezultatima dobivenim prema pretpostavljenom modelu. U tekstu koji slijedi dane su temeljne značajke matematičkog modeliranja i njegova primjena na izvedbe reaktora koje su korištene u ovom istraživanju, ističući pritom osnovna načela pri razvoju matematičkih modela.

### 5.4.1. Modeliranje metalnog monolitnog reaktora

U cilju matematičkoga opisivanja monolitnog reaktora izučavanog u ovome radu razvijen je jednodimenzijski (1-D) heterogeni model i izvedeno je odgovarajuće rješenje algoritma za rješavanje jednadžbi modela te procjenu parametara modela. U razvoju modela monolitnog reaktora uzete su u obzir sljedeće pretpostavke:

- stacionarno stanje,
- izotermni uvjeti,

- zanemariv pad tlaka po dužini monolita,
- idealno strujanje fluidne faze,
- zanemaren otpor prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom te
- zanemarena deaktivacija katalizatora.

Iako su reakcije oksidacije egzotermne, pretpostavka o izotermnim uvjetima realna je zbog rada s vrlo malim ulaznim koncentracijama toluena i malim masama katalizatora. Dobra ponovljivost rezultata pri izvođenju preliminarnih mjerenja ukazuje na odsutnost deaktivacije katalizatora, a unutarfazna difuzija je zanemarena zbog vrlo tankog sloja Mn-Cu-Fe katalizatora nanesenog na površinu metalnog monolitnog nosača.

Jednodimenzijski model podrazumijeva promjene koncentracije samo po jednoj dimenziji reaktora, odnosno dužini reaktora, a pretpostavka o heterogenosti modela podrazumijeva prisutnost dviju faza (fluidnu i čvrstu). Prema tome, odgovarajuće bilance tvari potrebno je napisati odvojeno za fluidnu (reakcijska smjesa) i čvrstu fazu (katalitički sloj) zbog razlike u koncentracijama toluena u fluidnoj fazi i na površini katalizatora. Na temelju navedenih pretpostavki matematički model predstavljen je sljedećim bilancama tvari:

a) bilanca tvari za toluen u plinovitoj fazi:

$$-u \frac{dc_A}{dz} = k_g a_v (c_A - c_A^s) \quad (5.1.)$$

b) bilanca tvari za krutu fazu (površina katalizatora):

$$r_s \rho_b = k_g a_v (c_A^s - c_A) \quad (5.2.)$$

Početni uvjeti neophodni za rješavanje navedenih bilančnih jednadžbi su:

$$z = 0, c_A = c_{A0}, c_A^s = c_{A0} \quad (5.3.)$$

Kao što se može vidjeti, bilanca za fluidnu fazu povezana je s bilancom za krutu fazu (katalitički sloj) preko člana kojim se opisuje međufazni prijenos tvari. Odgovarajući koeficijent prijenosa tvari,  $k_g$  izračunat je na temelju izraza koji ga povezuje sa Sherwoodovom značajkom:

$$k_g = \frac{Sh D_f}{d} \quad (5.4.)$$

Sherwoodova značajka izračunata je pomoću korelacije koju je predložio Hawthorn, a koeficijent molekularne difuzije,  $D_f$ , preuzet je iz literature.

### 5.4.2. Kinetički model

Reakcija katalitičke oksidacije toluena praćena je na temelju promjene koncentracije toluena na ulazu i izlazu iz reaktora. Jednostavan kinetički model za reakciju prvog reda koji se koristi za opisivanje brzine reakcije dan je sljedećim izrazom:

$$r_s \rho_b = f(c_A^s) = kc_A^s \quad (5.5.)$$

Navedeni kinetički model uvršten je u prethodno opisani model monolitnog reaktora, koji je definiran odgovarajućim bilancama tvari i pripadajućim početnim uvjetima (jednadžbe 5.1-5.3).

### 5.4.3. Numeričko rješavanje i valjanost modela

Ocjena prihvatljivosti (validacija) predloženog modela dana je usporedbom eksperimentalnih podataka s teorijskim predviđanjima dobivenih primjenom predloženog modela.

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

$$\begin{aligned} y_A &= c_A / c_{A0} \\ \tau &= \tau^* / \tau_{\max}^* \end{aligned} \quad (5.6.)$$

Na taj način jednadžbe modela monolitnog reaktora prevedene su u slijedeći oblik:

- bilanca tvari za toluen u fluidnoj fazi:

$$-\frac{dy_A}{d\tau} = k_g a_v \tau_{\max}^* (y_A - y_A^s) \quad (5.7.)$$

- bilanca tvari za toluen na površini katalizatora:

$$r_s \rho_b = k_g a_v (y_A - y_A^s) \quad (5.8.)$$

uključujući rubne uvjete na ulazu u reaktor:

$$\tau = 0, y_{A0} = 1, y_A^s = 1 \quad (5.9.)$$

te odgovarajući kinetički model:

$$r_s \rho_b = k y_A^s \quad (5.10.)$$

Jedini procijenjeni parametar u modelu reaktora je konstanta brzine reakcije,  $k$ , a procjena parametra modela provedena je primjenom modificirane diferencijalne metode analize rezultata te Nelder-Meadove metode nelinearnog optimiranja. Kao kriterij korelacije korišten je srednji kvadratni korijen odstupanja između eksperimentalno izmjerenih koncentracija toluena i vrijednosti predviđenih modelom.

U svakom optimizacijsko-interacijskom ciklusu jednadžbe (5.7.), (5.8.) i (5.10.) rješavaju se istovremeno primjenom trenutne vrijednosti konstante brzine reakcije,  $k$  za dobivanje teorijskih vrijednosti molarnog udjela toluena koji se uspoređuje s vrijednostima dobivenim eksperimentalno. Jednadžba (5.7.) riješena je primjenom Runge-Kutta IV metode, a nepoznati molarni udio toluena na površini katalizatora,  $y_A^s$  izračunat je za svaku iteraciju Runge-Kutta postupka pomoću analitičkog rješenja jednadžbe (5.8.):

$$y_{A(i)}^s = \frac{k_g a_V y_{A(i-1)}}{k + k_g a_V} \quad (5.11.)$$

U svakoj iteraciji izračunata je nova vrijednost  $k_g$ , s obzirom da se ona mijenja s prostornim vremenom u reaktoru (tj. s promjenom brzine protoka reakcijske smjese). Ove vrijednosti su interpolirane iz kalibracijske krivulje ( $k_g$  je izračunat za svaki eksperimentalni protok), jednadžba (5.12.):

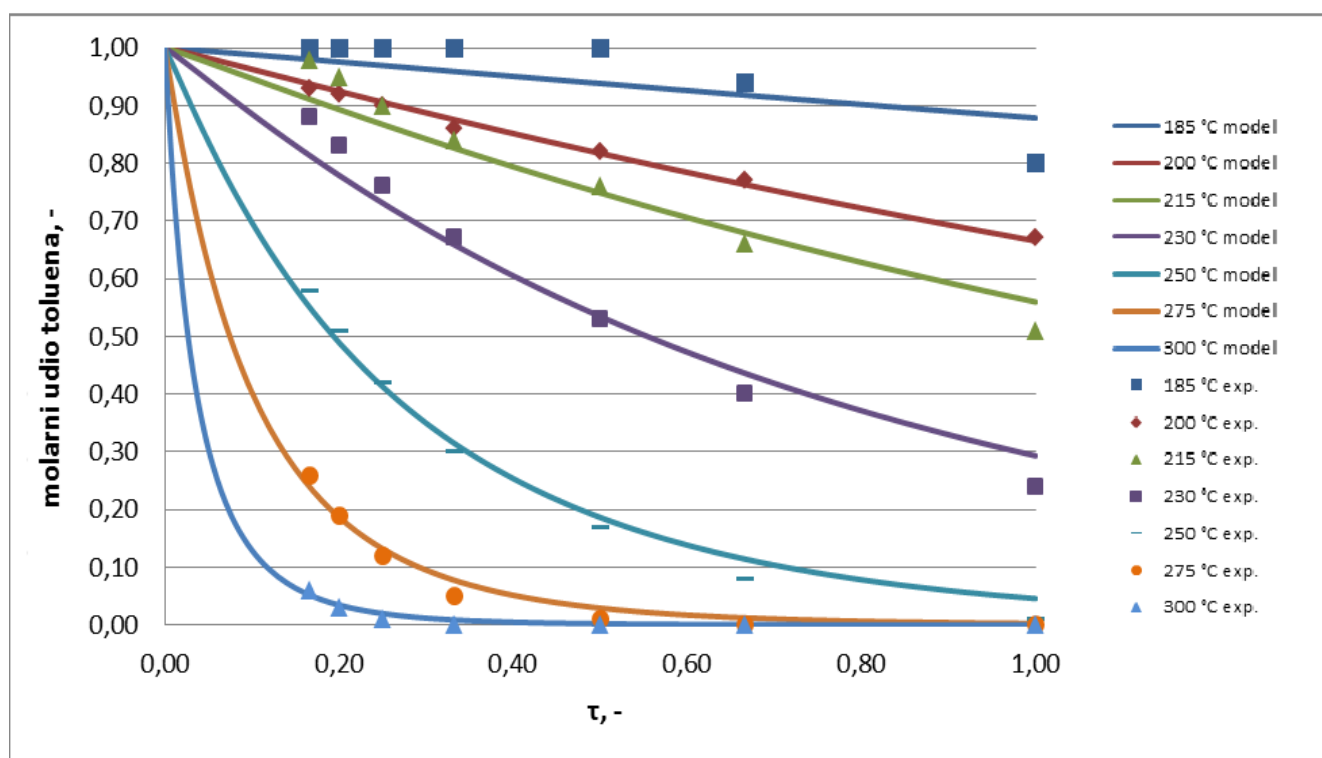
$$k_g = 8,2609(\tau + \Delta\tau)^{-0,559} \quad (5.12.)$$

Za izračunavanje koeficijenta prijenosa tvari,  $k_g$ , kao što je već ranije spomenuto primijenjena je Hawthornova korelacija. Kao kriterij slaganja eksperimentalnih vrijednosti i podataka dobivenih na temelju modela, korišten je korijen srednjeg kvadratnog odstupanja,  $SD$  definiran izrazom:

$$SD = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_1^N (y_e - y_t)^2} \quad (5.13.)$$

gdje su  $y_e$  i  $y_t$  eksperimentalne i teorijski izračunate vrijednosti određene zavisne varijable  $y$ , a  $N$  je broj eksperimentalnih točaka.

Iz tablice 5.1. vidljivo je da konstanta brzine reakcije ( $k$ ) raste s porastom temperature što ukazuje na uobičajenu ovisnost brzine reakcije o temperaturi. Na slici 5.5. prikazana je usporedba eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema modelu. Vidljivo je da molarni udio toluena na izlazu iz reaktora pada s povećanjem bezdimenzijskog (normaliziranog) prostornog vremena, odnosno vremena zadržavanja. Najveći pad molarnog udjela (ili najveća aktivnost) javlja se kod najveće temperature (300 °C). Na temelju rezultata prikazanih na slici i vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja može se zaključiti da je postignuto vrlo dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu, što ukazuje na prihvatljivost predloženog modela za opisivanje promatranog sustava.

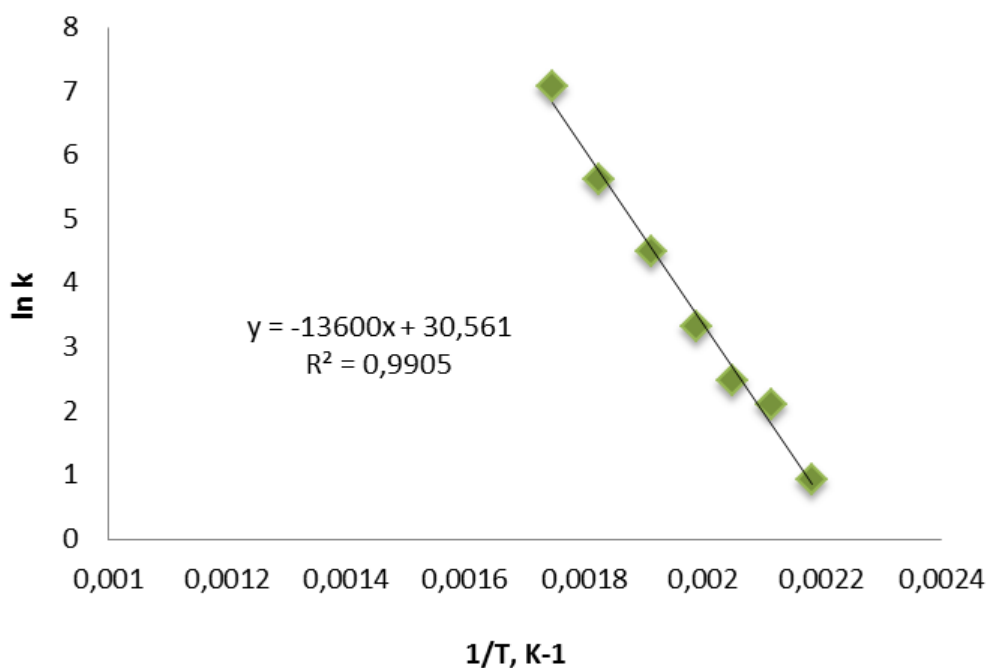


**Slika 5.5.** Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke) s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu s međufaznom difuzijom (linije) pri različitim temperaturama u monolitnom reaktoru s Mn-Cu-Fe kao katalitički aktivnom komponentom ( $m=0,0042$  g)

**Tablica 5.1.** Procijenjeni parametri modela ( $k$ ) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja ( $SD$ ) za model s međufaznom difuzijom u monolitnom reaktoru s Mn-Cu-Fe kao katalitički aktivnom komponentom ( $m=0,0042$  g)

Temperatura, °C	$k, \text{min}^{-1}$	$SD \cdot 10^3$
185	2,53	14,79
200	8,23	2,70
215	11,97	13,89
230	27,37	13,93
250	88,61	8,61
275	279,25	5,95
300	1183,49	2,23
		$\overline{SD} = 8,87 \cdot 10^{-3}$

Energija aktivacije ili energija aktiviranja reakcije ( $E_a$ ) je energija koju je potrebno dovesti molekulama da međusobno reagiraju. Da bi molekule kemijski reagirale, moraju se sudariti, ali međusobno mogu reagirati samo one molekule koje imaju veću energiju od energije aktiviranja. U kemijskoj kinetici energija aktivacije je visina potencijalne barijere koja odvaja produkte od reaktanata. Što je energija aktivacije veća, to manji broj molekula može prijeći vrh energetske barijere i reakcija je sporija [67]. Energija aktivacije i Arrheniusova značajka određene su iz grafičkog prikaza ovisnosti  $\ln k$  o  $1/T$ , tj. iz grafičkog testa Arrheniusovog izraza, kao što je prikazano na slici 5.6. Vrijednost energije aktivacije za proučavani sustav iznosi 113,07 kJ/mol, dok je vrijednost Arrheniusove značajke  $1,87 \cdot 10^{13} \text{ min}^{-1}$ .



**Slika 5.6.** Grafički test Arrheniusovog izraza za monolitni reaktor s Mn-Cu-Fe ( $m=0,0042$  g) kao katalitički aktivnom komponentom.

U tablici 5.2. dana je usporedba dobivenih vrijednosti energija aktivacije i Arrheniusovih značajki za monolitni reaktor s Mn-Cu-Fe katalizatorom s ranije testiranim Mn-Cu, Mn-Fe te MnO<sub>x</sub> katalizatorima. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti kako će za sustav s Mn-Cu-Fe katalizatorom biti potrebno najviše, a za sustav s Mn-Cu katalizatorom najmanje energije kako bi došlo do odvijanja reakcije, te će se reakcija odvijati najbrže.

**Tablica 5.2.** Usporedba vrijednosti energija aktivacije,  $E_a$  i Arrheniusovih značajki,  $A_r$  za različite monolitne reaktore

Monolitni reaktor	Mn-Cu-Fe $m=0,0042$ g	Mn-Cu $m=0,0040$ g	Mn-Fe $m=0,0037$ g	MnO <sub>x</sub> $m=0,0011$ g
$E_a$ , kJ mol <sup>-1</sup>	113,07	89,642	104,897	104,615
$A_r$ , min <sup>-1</sup>	$1,873 \cdot 10^{13}$	$2,767 \cdot 10^{11}$	$2,909 \cdot 10^{12}$	$1,119 \cdot 10^{13}$



## 5. ZAKLJUČCI

U ovom radu prikazani su rezultati teorijskog i eksperimentalnog izučavanja katalitičke oksidacije toluena u metalnom monolitnom reaktoru. Kao katalitički aktivna komponenta korišten je miješani metalni oksid mangana, bakra i željeza, a kao nosač primijenjena je obostrano anodizirana i prethodno oblikovana inertna monolitna struktura izrađena od aluminijske pločice ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ). Istraživanja su provedena pri različitim temperaturama i vremenima zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru te uz konstantnu masu katalizatora (0,0042 g), početnu koncentraciju toluena (210,43 ppm) i konstantan volumni omjer reakcijske smjese i oksidansa (20:3). Tijek reakcije praćen je određivanjem ukupne konverzije toluena u stacionarnom stanju. Cilj rada bio je razvoj metalnog monolitnog katalizatora za katalitičku oksidaciju hlapljivih organskih spojeva (uz primjenu toluena kao modelne komponente) koji bi mogao poslužiti kao zamjena za uobičajene katalizatore na bazi plemenitih metala. Također, analiziran je rad metalnog monolitnog reaktora te je predložen odgovarajući model za njegov opis.

Na temelju dobivenih rezultata i provedene rasprave može se zaključiti sljedeće:

- Monolitni Mn-Cu-Fe/Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizator pripremljen je metodom uranjanja aluminijevog monolitnog nosača, prethodno anodiziranog u oksalnoj kiselini pri 40 °C. Pripremljeni katalizator pokazao je prihvatljivu aktivnost tijekom katalitičke oksidacije toluena, a tijekom rada nije dolazilo do pada njegove aktivnosti.
- Utvrđeno je da s porastom temperature raste ukupna konverzija toluena, a zavisno o uvjetima provedbe reakcije maksimalna konverzija postiže se pri temperaturama između 250 i 300 °C.
- Utvrđeno je da konverzija toluena raste s porastom prostornog vremena (vremena zadržavanja), tj. sa smanjenjem ukupnog protoka reakcijske smjese.
- Monolitni Mn-Cu-Fe/Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizator pokazao je podjednaku aktivnost kao ranije testirani Mn-Fe/Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizator, te nešto manju aktivnost u odnosu na Mn-Cu/ i  $\text{MnO}_x/\text{Al-}\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizatore. Temperatura pri kojoj se ostvaruje 50 %-tna konverzija za monolitni Mn-Cu-Fe/Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizator pomaknuta je za 35 °C u područje viših temperatura, u odnosu na katalizator koji se pokazao najaktivnijim, što bi se u realnim sustavima moglo negativno odraziti na ukupnu ekonomičnost procesa. Možemo zaključiti da nije postignut očekivani sinergijski učinak, a mogući razlog tome je

složena struktura i morfologija katalitičkog sloja koji sadrži tri različite metalne komponente s različitim elektronskim značajkama i karakterističnim oksidacijskim stanjima.

- Provedeno je testiranje eksperimentalnih rezultata na pretpostavljeni 1D heterogeni model, uzimajući u obzir međufaznu difuziju u fluidu i oksidaciju toluena koja se odigrava na površini katalizatora i može se opisati kinetikom prvog reda. Također, procijenjene su vrijednosti parametara modela, tj. vrijednosti konstanti brzine reakcije ( $k$ ), energija aktivacije,  $E_a$  i značajki frekvencije (Arrheniusovih značajki),  $A_r$ .
- Postignuto je dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu, zbog čega se može zaključiti da se predloženi model reaktora može uspješno primijeniti za opisivanje rada eksperimentalnih monolitnih reaktora korištenih u ovom radu.

## 7. SIMBOLI I KRATICE

### Popis simbola:

$a_V$  - geometrijska površina,  $m^2 m^{-3}$

$c_{A0}$  - početna koncentracija tvari A,  $mol m^{-3}$

$c_A$  - koncentracija tvari A,  $mol dm^{-3}$

$c_{As}$  - koncentracija u čvrstoj fazi,  $mol m^{-3}$

$c_A^s$  - koncentracija tvari A na površini katalizatora,  $mol dm^{-3}$

$d$  - srednji promjer pore, m

$D_e$  - koeficijent prosječne difuzije,  $m^2 s^{-1}$

$D_f$  - koeficijent molekularne difuzije,  $m^2 s^{-1}$

$k$  - konstanta brzine reakcije, dimenzija ovisi o stehiometriji reakcije

$k_g$  - koeficijent prijenosa tvari,  $m s^{-1}$

$K_A, K_B$  - konstanta adsorpcije za tvar A, B, dimenzija ovisi o stehiometriji reakcije

$P_A, P_B$  - parcijalni tlak tvari A, B, Pa

$r$  - radijalna koordinata, m

$r_A$  - brzina reakcije s obzirom na tvar A,  $mol m^{-3} s^{-1}$

$r_s$  - brzina reakcije u čvrstoj fazi,  $mol m^{-2} s^{-1}$

$r_A^s$  - brzina reakcije na površini katalizatora,  $mol m^{-2} s^{-1}$

$R$  - polumjer reaktora ili čestice, m

$S_{BET}$  - specifična površina katalizatora,  $m^2 g^{-1}$

$\overline{SD}$  - normalizirano srednje kvadratno odstupanje, bezdimenzijska veličina

$Sh$  - Sherwoodov broj

$T$  - temperatura, °C

$u$  - linearna brzina u plinskoj fazi,  $m s^{-1}$

$v_0$  - protok reakcijske smjese,  $mL min^{-1}$

$v_{uk}$  - ukupni protok reakcijske smjese,  $mL min^{-1}$

$V_{PORA}$  - volumen pora,  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

$V_r$  - volumen reaktora,  $\text{m}^3$

$w$  - maseni udio, ppm

$X_A$  - konverzija, %

$y_{A0}$  - početna koncentracija tvari A, bezdimenzijska veličina

$y_A$  - koncentracija tvari A, bezdimenzijska veličina

$y_A^s$  - molarni udio toluena na površini katalizatora

$z$  - aksijalna koordinata, m

$\theta_A, \theta_B$  - udio površine katalizatora zauzet adsorbiranom tvari A, B

$\rho$  - gustoća,  $\text{kg m}^{-3}$

$\rho_b$  - nasipna gustoća katalizatora,  $\text{kg m}^{-3}$

$\tau$  - prostorno vrijeme,  $V/v_0$ , s

$\tau^*$  - prostorno vrijeme, bezdimenzijska veličina

$\tau_{\max}^*$  - maksimalno prostorno vrijeme, bezdimenzijska veličina

### **Popis kratica:**

BET - Brunauer-Emmet-Tellerov model

EDX - Energijska disperzija rentgenskih zraka (engl. *Energy-dispersive X-Ray spectroscopy*)

FID - Plameno ionizacijski detektor (engl. *Flame ionization detector*)

FTIR - Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala

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

GVE - Granična vrijednost emisija

MFC - Uređaj za mjerenje masenog protoka (engl. *Mass flow controller*)

NMVOC - Ne-metanski hlapljivi organski spojevi (engl. *Non-methane volatile organic compound*)

PD - Direktiva o proizvodu (engl. *The Paints Directive*)

RFR - Reaktor s obrnutim tokom strujanja (engl. *Reverse flow reactor*)

SED - Direktiva o emisiji otapala (engl. *Solvent Emissions Directive*)

SEM - Pretražna elektronska mikroskopija (engl. *Scanning electron microscopy*)

TC - Sustav za mjerenje i vođenje temperature (engl. *Temperature controller*)

TPD CO<sub>2</sub> - Temperaturno programirana desorpcija CO<sub>2</sub> (engl. *Temperature Programmed Desorption of CO<sub>2</sub>*)

VOC - Hlapljivi organski spojevi (engl. *Volatile organic compounds*)

WHO - Svjetska zdravstvena organizacija (engl. *World health organization*)

YSC - Itrij-stabiliziranim sa cirkonijem, (eng. *Yttrium-stabilized zirconia*)

## 8. LITERATURA

- [1] <http://www.ecoclimax.com/2017/04/global-air-pollution-levels-2013-2014.html> (pristup 7.3.2018.)
- [2] Berenjjan, A., Chan, N., Malmiri, H.J., Volatile organic compounds removal methods: a review, *Am. Journ. of Biochem. and Biotech.*,8 (2012) 220-229.
- [3] [http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013\\_06\\_69\\_1366.html](http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_69_1366.html) (pristup 11.3.2018.)
- [4] A. O. Rusu, E. Dumitriu, Destruction of Volatile Organic Compounds by Catalytic Oxidation, *Environmental Engineering and Managment Journal* 2(3) (2003)
- [5] <http://eurlex.europa.eu/legalcontent/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32001L0081&from=HR> (pristup 11.3.2018.)
- [6] 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.
- [7] <https://seetheair.wordpress.com/2015/09/08/vocs-inside-our-houses/> (pristup 11.3.2018.)
- [8] European commission, Joint Research Centre - Enviroment Institute, Indoor Air Quality & Its Imapct on Man, Report No 19., Total Volatile Organic Compounds (WOC) in Indoor Air Quality Investigations, 1997.
- [9]<https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds> (pristup 11.3.2018.)
- [10] 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.
- [11] <file:///C:/Users/Acer/Desktop/hempel-voc-hr-2010.pdf> (pristup 11.3.2018.)
- [12] T. Woolley, *Building Materials, Health and Indoor Air Quality*, Routledge (2017) 29-30
- [13] [http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009\\_12\\_152\\_3712.html](http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009_12_152_3712.html) (pristup 11.3.2018.)
- [14] W. C. Teng, Removal of volatile organic compound (VOC) from air usiong zeolite based adsorption - catalytic combustion system, M.S Thesis, Universiti Sains Malaysia (2007)

- [15] A. Guenther, C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor, P. Zimmerman, A Global Model of Natural Organic Compound Emissions, *Journal of Geophysical Research*, 100 (1995) 8873-8892.
- [16] Evuti A. M.: A Synopsis on Biogenic and Anthropogenic Volatile Organic Compounds emissions: Hazards and Control, *Int. J. Eng. Sci.* 2 (2013) 145-153.
- [17] <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality#Levels> (pristup 15.3.2018.)
- [18] [http://www.epd.gov.hk/epd/english/environmentinhk/air/prob\\_solutions/vocs\\_smog.html](http://www.epd.gov.hk/epd/english/environmentinhk/air/prob_solutions/vocs_smog.html) (pristup 16.3.2018.)
- [19] <http://web.zpr.fer.hr/ergonomija/2003/zagar/ozon.html> (pristup 18.3.2018.)
- [20] Marlowe, Bone, Byfield, Emmott, Frost, Gibson, Hagan, Harman, Hayman, Jenkin, Lindsell, Rose, Rudd, Stacey, The Categorisation of Volatile Organic Compounds, AEA Technology, DoE/HMIP/RR/95/009
- [21] <https://sourceable.net/whats-so-bad-about-vocs/> (pristup 19.3.2018.)
- [22] <https://www.maidbrigade.com/blog/are-you-being-exposed-to-toxic-volatile-organic-compounds/> (pristup 19.3.2018.)
- [23] J. M. Gostner, J. Zeisler, M. Tauqeer Alam, P. Gruber, D. Fuchs, K. Becker, K. Neubert, M. Kleinhapl, S. Martini, F. Überall, Cellular reactions to long-term volatile organic compound (VOC) exposures, *Scientific Reports*, 6 (2016)
- [24] <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jat.2550130612> (pristup 22.3.2018.)
- [25] <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/toluene.pdf> (pristup 22.3.2018.)
- [26] World Health Organization - Regional Office for Europe, Air Quality Guidelines Chapter 5.14, 2000.
- [27] R. Von Burg, Toxicology update: toluene, *Journal of applied toxicology* 13 (1993) 441-446.

- [28] J. Mukurarinda, Characterization of industrial volatile organic compounds emission in Rwanda and biofiltration of acetone, dimethyl sulfide and hexane, Universiteit Gent (2016)
- [29] E. Moretti, Reduce VOC and HAP emissions, *CEP magazine* 6 (2002) 30-40.
- [30] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Adsorpcija> (pristup 28.3.2018.)
- [31] <http://documents.tips/documents/uklanjanje-plinovitih-oneciscujucih-tvari-membranska-separacija.html> (pristup 30.3.2018.)
- [32] [https://www.fkit.unizg.hr/\\_download/repository/predavanje\\_8.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/predavanje_8.pdf) (pristup 31.3.2018.)
- [33] <http://www.inovativnaskola.eu/uploads/otpadni-plinovi.pdf> (pristup 2.4.2018.)
- [34] S. Ihm Ki, Design of environmental Catalysts for VOC Removal, in: Environmental Engineering Research, *Korean Society of Environmental Engineers* 5 (2000) 213-222.
- [35] S. Zrnčević, Kataliza i katalizatori, Hinus, Zagreb (2005)
- [36] <https://www.quora.com/How-does-a-catalyst-actually-lower-the-activation-energy-of-a-reaction> (pristup 1.6.2018.)
- [37] <https://www.freedoniagroup.com/industry-study/world-catalysts-3217.htm> (pristup 3.6.2018.)
- [38] M. Ferrandon, Mixed Metal oxide – Noble Metal Catalysts for Total Oxidation of Volatile Organic Compounds and Carbon Monoxide, PhD, Royal Institute of Technology, Stockholm (2001)
- [39] Li, W. B., Wang, J. X., Gong, H., Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts, *Catal. Today*, 148 (2009) 81–87.
- [40] 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) 774-799.
- [41] Da Costa Olivera Santos, V. P., PhD, Catalytic Oxidation Of Volatile Organic Compounds, Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal, 2010.



- [42] M. R. Morales, B. P. Barbero, L.E. Cadus, Combustion of volatile organic compounds on manganese iron or nickel mixed oxide catalysts, *Applied Catalysts B.: Environmental* 74 (2007) 1-10.
- [43] Huang, H., Xu, Y., Feng, Q., Leung, D. Y. C., Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review, *Catal. Sci. Technol.*, 5 (2015) 2649–2669.
- [44] Fierro, J. L. G., *Metal Oxides: Chemistry and Applications*, CRC Press, SAD, 2005., 235.
- [45] Garcia, T., Solsona, B., Taylor, S. H., *The Catalytic Oxidation of Hydrocarbon Volatile Organic Compounds*, u: Duprez, D., Cavani, F., *Handbook of advanced methods and processes in oxidation catalysis: From laboratory to industry*, London, Imperial College Press, World Scientific (2014) 51- 89.
- [46] Costa Oliveira Santos, V., P., *Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds*, PhD, Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal (2010).
- [47] T. Zhang, L. Mao, W. Liu, Gas Phase Selective Catalytic Oxidation of Toluene to Benzaldehyde on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O/□-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst, *Journal of Natural Gas Chemistry* 13 (2004) 238-243.
- [48] V. D. Sokolovskii, Principles of Oxidative Catalysis on Solid States, *Catalysis Review – Science and Engineering* 32(1&2) (1990) 1-49.
- [49] Tomašić, V., Monolitni katalizatori i reaktori, *Kemija u industriji*, 53 (2004) 567-578.
- [50] Govender, S. , Friedrich, H.B., *Monoliths: A Review of the Basics, Preparation Methods and Their Relevance to Oxidation*, *Catalysts*, 7(2017) 62
- [51] Mosleh, M., Kulkarni, K. S., Kulakarni, A. D., *Industrial Application of Monolith Catalysts/ Reactors*, *International Journal Of Advanced Engineering Research and Studies* 1 (2011) 1-3.
- [52] Nair, N., *A Computationally Efficient Model for the Simulation of Catalytic Monolith Reactors with Detailed Chemistry*, Graduate Program in Mechanical Engineering, The Ohio State University, 2013.

- [53] Carty, W. M., Lednor, P. W., Monolithic ceramics and heterogeneous catalysts: honeycombs and foams, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1(1996) 88- 95.
- [54] [https://www.fkit.unizg.hr/\\_download/repository/Skripta\\_za\\_vjezbeTehnoloski\\_procesi\\_u\\_zastiti\\_zraka.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Skripta_za_vjezbeTehnoloski_procesi_u_zastiti_zraka.pdf) (pristup 26.6.2018.)
- [55] Nijhuis, T. A., Beers, A. E. W., Vergunst, T., Hoek, I., Kapteijn, F., Moulijn, J. A., Preparation of monolithic catalysts, *Catal. Rev.*, 43(2001) 345-380.
- [56] Martínez Tejada, L. M., Domínguez, M. I., Sanz, O., Centeno, M. A., Odriozola, J. A., Au/CeO<sub>2</sub> metallic monolith catalysts: influence of the metallic substrate, *Gold Bull.*, 46(2013) 221-231.
- [57] A. Cybulski, J. A. Moulijn, Monoliths in heterogeneous catalysis, *Catal. Rev.* 36 (1994) 179–270.
- [58] Geus, J., W., Giezen J. C., Monoliths in catalytic oxidation, *Catal. Today*, 47 (1999) 169 - 180
- [59] Chen, J., Yang, H., Wang, N., Ring, Z., Dabros, T., Mathematical modeling of monolith catalysts and reactors for gas phase reactions, *Appl. Catal. A: General*, 345 (2008) 1-11.
- [60] Pavlić, A., Modeliranje metalnih monolitnih reaktora- ispitivanje otpora prijenosu tvari tijekom katalitičke oksidacije toluena, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- [61] Smolković J., Kinetika katalitičke oksidacije toluena u plinskoj fazi na miješanim oksidima mangana, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- [62] Kovačev N., Utjecaj sastava i debljine katalitičkog sloja na aktivnost monolitnog katalizatora/reaktora, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
- [63] Izvješće o praćenju emisija hlapljivih organskih spojeva u zrak u 2014. godini, Hrvatska agencija za okoliš i prirodu, 2015.

[64] B. P. Barbero, L. Costa-Almeida, O. Sanz, M. R. Morales, L. E. Cadus, M. Montes, Washcoating of metallic monoliths with a MnCu catalyst for catalytic combustion of volatile organic compounds, *Chemical Engineering Journal* 139 (2008) 430 – 435

[65] N. Burgos, M. Paulis, M.M. Antxustegi, M. Montes, Deep oxidation of VOC mixtures with platinum supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al monoliths, *Applied Catalysis B: Environmental* 38 (2002) 251-258.

[66] R. M. Heck, S. Gulati, R. J. Farrauto, The application of monoliths for gas phase catalytic reactions, *Chemical Engineering Journal* 82 (2001) 149–156.

[67] <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=energija+aktivacije> (pristup 26.8.2018.)

## 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podaci:

Ime i prezime:	Paula Kašner
████████████████████	████████████████
██████	██
██████████	██████████
██████	██

### Obrazovanje:

2016. – 2018.	Diplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb; smjer: Kemijske tehnologije i proizvodi
2013. – 2016.	Preddiplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb; smjer: Kemijsko inženjerstvo
2009. – 2013.	Gimnazija Tituša Brezovačkog, Zagreb
2001. – 2009.	Osnovna škola Otona Ivekovića, Zagreb