

# Katalitička oksidacija toluena na keramičkim monolitnim katalizatorima

---

Ivanjko, Lucija

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:149:854137>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-27**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Ivanjko

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 24. rujna 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Ivanjko

KATALITIČKA OKSIDACIJA TOLUENA NA  
KERAMIČKIM MONOLITNIM KATALIZATORIMA

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.

*Zahvaljujem se svojoj mentorici, prof. dr. sc. Vesni Tomašić, na stručnim savjetima i pomoći pri izradi ovog rada. Također se zahvaljujem dipl. ing. Marini Duplančić i mag. ing. Nikolini Kovačev na korisnim savjetima i ugodnoj atmosferi prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada. Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na velikoj moralnoj podršci tijekom studiranja.*

### **Katalitička oksidacija toluena na keramičkim monolitnim katalizatorima**

Katalitička oksidacija hlapljivih organskih spojeva (VOC), poput benzena, toluena i ksilena, je u posljednjih dvadeset godina predmet brojnih istraživanja, ponajviše zbog njihove toksične i kancerogene prirode. Također, VOC indirektno djeluju kao prekursori nastajanja prizemnog ozona i smoga. Katalitička oksidacija pokazala se kao jedna od najučinkovitijih i ekološki prihvatljivih metoda koja uspješno zadovoljava stroge zakonske regulative vezane uz dopuštene emisije VOC-a u okoliš.

Eksperimentalni dio ovog rada usmjeren je na razvoj keramičkih monolitnih katalizatora za potpunu oksidaciju toluena pri niskim temperaturama. Tanki sloj miješanih oksida mangana i bakra nanesen je na kordijeritni monolitni supstrat metodom impregnacije. Korišteni su monolitni supstrati različitih dužina (2, 4, 6, 8 cm). Katalitička oksidacija toluena provedena je u monolitnom reaktoru uz stacionarne uvjete te pri različitim reakcijskim temperaturama i prostornim vremenima. Pripremljeni monolitni katalizatori pokazali su veliku katalitičku aktivnost i stabilnost. Katalitička aktivnost pripremljenih katalizatora potom je uspoređena s aktivnošću keramičkih i metalnih monolitnih katalizatora testiranih u prethodnim istraživanjima. Utjecaj reakcijskih varijabli na brzinu oksidacije toluena analiziran je pomoću jednostavnog kinetičkog modela prvog reda i jednodimenzijskog (1D) heterogenog modela reaktora. Validacijom modela utvrđeno je da se predloženi model reaktora može uspješno primijeniti za opisivanje eksperimentalnih monolitnih reaktora korištenih u ovom radu.

**Ključne riječi:** katalitička oksidacija, hlapljivi organski spojevi, toluen, keramički monolitni katalizator (Mn-CuO<sub>x</sub>/kordijerit)

## Summary

### **Catalytic oxidation of toluene on ceramic monolithic catalysts**

Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs), such as benzene, toluene and xylene, has been the subject of many studies over the past 20 years, due to their toxic, mutagenic and carcinogenic nature. In addition, VOCs act indirectly as ozone and smog precursors. Catalytic oxidation has been recognized as one of the most efficient and environmentally friendly techniques that can satisfy the criteria of permissible emissions of VOCs into the environment.

Experimental part of this work is focused on development of the ceramic monolithic catalysts for total oxidation of toluene at low temperature. A thin layer of mixed manganese and copper oxides was deposited on a cordierite substrate by impregnation method. Four cordierite substrates of different length (2, 4, 6, 8 cm) were used. Catalytic oxidation of toluene was performed under steady-state conditions in a monolithic reactor operating over a wide range of reaction temperatures and at various space times. Prepared monolithic catalysts showed excellent activity and stability. Catalytic activity of prepared catalysts was compared with the activity of ceramic and metal monolithic catalysts which were tested in previous research. The influence of reaction variables on the rate of toluene oxidation was examined using the simple first-order kinetic model and the one-dimensional (1D) heterogeneous model to describe the reaction system. Validation of the applied models showed that suggested models can be used for describing experimental monolithic reactors which were tested in this work.

**Keywords:** catalytic oxidation, volatile organic compounds, toluene, ceramic monolithic catalyst (Mn-CuO<sub>x</sub>/cordierite)

# Sadržaj

Sažetak

Summary

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	<b>3</b>
2.1. Hlapljivi organski spojevi (VOC) .....	3
2.1.1. Definicije i podjela VOC .....	3
2.1.2. Uloga VOC-a pri nastajanju fotokemijskog smoga .....	5
2.1.3. Utjecaj emisija VOC-a na ljudsko zdravlje .....	7
2.1.4. Toluen .....	8
2.1.5. Zakonske mjere za regulaciju emisija VOC-a u atmosferu .....	10
2.2. Dostupne tehnologije za smanjenje emisija VOC-a u atmosferu .....	11
2.3. Katalitička oksidacija hlapljivih organskih spojeva .....	16
2.3.1. Mehanizam i kinetika katalitičke oksidacije VOC-a .....	16
2.3.2. Izvedba sustava za katalitičku oksidaciju .....	18
2.3.3. Izvedba katalitičkog reaktora .....	21
2.3.3.1. Izbor materijala monolitne strukture .....	22
2.3.3.2. Izbor nosača i katalitički aktivne komponente .....	23
2.4. Keramički monolitni katalizatori .....	25
2.4.1. Podjela keramičkih monolita prema sastavu .....	26
2.4.2. Priprema katalizatora .....	27
2.4.3. Uporaba keramičkih monolitnih struktura .....	29
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>32</b>
3.1. Popis korištenih kemikalija i ostalih materijala .....	32
3.2. Priprema katalizatora .....	33

3.2.1. Priprema i karakterizacija miješanih metalnih oksida u praškastom obliku.....	33
3.2.2. Priprema monolitnog katalizatora .....	35
3.3. Opis aparature i provedba mjerenja.....	37
3.4. Analiza produkata reakcije .....	41
<b>4. REZULTATI .....</b>	<b>42</b>
4.1. Rezultati karakterizacija .....	42
4.2. Rezultati ispitivanja aktivnosti pripremljenih katalizatora .....	45
<b>5. RASPRAVA.....</b>	<b>51</b>
5.1. Priprema i karakterizacija praškastog katalizatora .....	53
5.2. Priprema i ispitivanje aktivnosti monolitnih katalizatora.....	54
5.2.1. Priprema keramičkih monolitnih katalizatora metodom impregnacije.....	54
5.2.2. Testiranje aktivnosti pripremljenih katalizatora pri različitim uvjetima rada.....	55
5.3. Eksperimentalno utvrđivanje utjecaja međufazne difuzije na konverziju u monolitnom reaktoru .....	61
5.4. Predlaganje matematičkog modela .....	62
5.5. Valjanost matematičkog modela i numeričko rješenje.....	64
<b>6. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>74</b>
<b>7. LITERATURA .....</b>	<b>76</b>
<b>8. SIMBOLI I SKRAĆENICE .....</b>	<b>81</b>

Životopis



# 1. UVOD

Onečišćenje zraka podrazumijeva svaku promjenu u sastavu zraka koja nepovoljno utječe na okoliš i ljudsko zdravlje. Prekomjerne emisije hlapljivih organskih spojeva (engl. *Volatile organic compounds*, VOC) porijeklom iz industrijskih postrojenja i motornih vozila mogu u velikoj mjeri narušiti kvalitetu zraka. Zbog navedenog, donesene su brojne zakonske regulative koje propisuju dopuštene koncentracije VOC-a prisutnih u izlaznim strujama industrijskih procesa i ispušnim plinovima iz automobila.

Danas je dostupan velik broj tehnologija čijom se primjenom koncentracije VOC-a u zraku uspješno drže ispod dopuštenih granica. Primjena alternativnih sirovina te modifikacija samog procesa i radnih uvjeta u većini slučajeva mogu rezultirati manjim emisijama VOC-a u okoliš. Ipak, ponekad ovakav pristup nije primjenjiv te je izlazne plinske struje potrebno tretirati odgovarajućim metodama naknadne obrade (tzv. "*end of pipe*" tehnologije). Metode uporabe, poput adsorpcije i membranske separacije, koriste se kada sastojak koji se uklanja iz plinske smjese ima veliku uporabnu vrijednost. Metode razgradnje podrazmijevaju procese biološke oksidacije gdje se VOC razgrađuju uz prisutnost odgovarajućih mikroorganizama, te procese toplinske oksidacije gdje se razgradnja štetnih spojeva događa pod utjecajem povišene temperature. Toplinska oksidacija može se provesti uz prisutnost odgovarajućeg katalizatora što u konačnici osigurava manju potrošnju energije, budući da se u tom slučaju oksidacija VOC odvija pri znatno nižim temperaturama.

Katalitička oksidacija VOC-a primjenjuje se već dugi niz godina, a danas je intenzifikacija ovog procesa uglavnom usmjerena prema razvoju strukturiranih izvedbi katalizatora, ponajviše onih koje uključuju tzv. monolitnu strukturu. Monolitne strukture sastoje se od velikog broja ravnih, međusobno paralelnih kanala, koji osiguravaju veliku površinu dostupnu za adheziju katalitički aktivne komponente. Ovakva izvedba nosača katalitički aktivne tvari osigurava mali pad tlaka po dužini katalizatora što u konačnici značajno povećava učinkovitost procesa. Prema sastavu, monolitne strukture mogu biti keramičke ili metalne. Keramičke monolitne strukture obično su toplinski stabilnije te ih karakterizira veća poroznost i adhezivnost. Ipak, karakteristike poput lomljivosti i slabe toplinske vodljivosti čine ih nepovoljnim u odnosu na metalne strukture. Metalni monoliti uglavnom posjeduju tanje stjenke u odnosu na keramičke, što osigurava manji pad tlaka i veću specifičnu površinu za adheziju

aktivne tvari. S ciljem dodatnog povećanja specifične površine, moguće je na površinu primarnog monolitnog nosača nanijeti sekundarni nosač, primjerice  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Na tako pripremljen supstrat odgovarajućim postupcima (impregnacija, sol-gel metoda...) nanosi se katalitički aktivna komponenta. Plemeniti metali pokazali su se prikladnima za katalitičku oksidaciju VOC zbog svoje visoke aktivnosti i stabilnosti. Ipak, zbog osjetljivosti na trovanje klorom i izrazito visoke cijene plemenitih metala, znanstvenici su sve više usmjereni prema primjeni oksida prijelaznih metala, poput Mn, Co, Cu, Fe i Ni. Također, pokazalo se da pojedine kombinacije oksida prijelaznih metala, poput MnO-CuO, pokazuju veću aktivnost u odnosu na pojedinačne metalne okside što se tumači tzv. sinergijskim djelovanjem.

U eksperimentalnom dijelu ovog rada, pripremljeni su keramički monolitni katalizatori različitih dužina (2, 4, 6, 8 cm) za katalitičku oksidaciju toluena koji je izabran kao modelna komponenta. Toluen je hlapljivi organski spoj čija prekomjerna prisutnost u zraku može izazvati čitav niz negativnih posljedica na ljudsko zdravlje. Priprema monolitnog katalizatora uključivala je nanošenje tankog sloja katalitički aktivne komponente (miješanih oksida mangana i bakra u molarnom omjeru 1:1) metodom impregnacije na kordijeritni monolitni supstrat. Kordijerit je keramički materijal koji sadrži magnezij, silicij i aluminij u omjeru 2:5:2, a široko se primjenjuje u automobilske industriji, u tzv. katalitičkim pretvornicima. Svojstva poput visoke toplinske i kemijske stabilnosti te malog koeficijenta linearnog toplinskog rastezanja čine ga široko primjenjivim funkcionalnim i konstrukcijskim keramičkim materijalom. Potom je provedena reakcija katalitičke oksidacije toluena pri čemu je testirana aktivnost i stabilnost pripremljenih katalizatora pri različitim temperaturama i protocima reakcijske smjese, odnosno vremenima zadržavanja (prostornim vremenima). Nadalje, analiziran je utjecaj međufazne difuzije na ukupnu brzinu reakcije te je predložen odgovarajući model za opis monolitnog reaktora. Eksperimentalni rezultati uspoređeni su s rezultatima dobivenim prema modelu te je provedena validacija (ocjena prihvatljivosti) predloženih modela. Dobiveni rezultati uspoređeni su s rezultatima iz prethodnih istraživanja, koja su uključivala keramičke monolitne katalizatore s većim brojem kanala te metalne monolitne katalizatore čija je izvedba uključivala anodiziranu aluminijsku pločicu.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Hlapljivi organski spojevi (VOC)

#### 2.1.1. Definicije i podjela VOC

Hlapljivi organski spojevi (engl. *Volatile organic compounds*, VOC) čine široku grupu organskih spojeva čijim smo emisijama svakodnevno izloženi budući da zbog svoje male molekularne mase mogu hlapiti već pri sobnoj temperaturi [1]. U literaturi trenutno postoji više definicija hlapljivih organskih spojeva, ali najčešće se definiraju kao *svi ugljikovi spojevi izuzev ugljikovog dioksida, ugljikovog monoksida, karboksilnih kiselina, metalnih karbida i karbonata te amonijevog karbonata, koji sudjeluju u atmosferskim fotokemijskim reakcijama* [2]. Direktiva Europske unije o proizvodu (2004/42/EC) hlapljive organske spojeve definira kao *organske spojeve s temperaturom vrelišta manjom od 250 °C pri standardnom atmosferskom tlaku od 101.3 kPa* [3]. Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) pod hlapljivim organskim spojevima podrazumijeva *svaki organski spoj čija se temperatura vrelišta nalazi u intervalu od (50 °C – 80 °C) do (240 °C – 260 °C) uz zasićeni tlak para veći od 100 kPa pri sobnoj temperaturi od 25°C* [4].

Do 1981. godine identificirano je oko 250 različitih hlapljivih organskih spojeva, a do 1989. američka Agencija za zaštitu okoliša (EPA) registrirala ih je više od 900. Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) podijelila je hlapljive organske spojeve prema temperaturi vrelišta ( $T_v$ ), odnosno prema lakoći kojom hlape na:

- a) vrlo hlapljive organske spojeve ( $T_v = < 0 - 50$  °C)
- b) hlapljive organske spojeve ( $T_v = (50-100) - (240-260)$  °C)
- c) slabo hlapljive organske spojeve ( $T_v = (240-260) - (380-400)$  °C).

Što je niža temperatura vrelišta, odnosno veća hlapljivost određenog spoja, to je veća vjerojatnost da taj spoj bude emitiran s neke površine [1].

Hlapljivi organski spojevi mogu se podijeliti ovisno o mjestu ispusta na unutarnje i vanjske. Emisijama VOC-a izloženi smo svakodnevno, budući da su prisutni u gotovo svakom dijelu našeg kućanstva. Takve izvore nazivamo unutarnjim izvorima hlapljivih organskih spojeva jer pridonose koncentraciji VOC-a u zatvorenim prostorima. Gotovo svaki materijal prisutan u zgradi može emitirati hlapljive organske spojeve sa svoje površine, a među najčešće spadaju: boje i lakovi, pesticidi, kozmetički proizvodi, namještaj, odjeća, građevni materijal, grijanje,

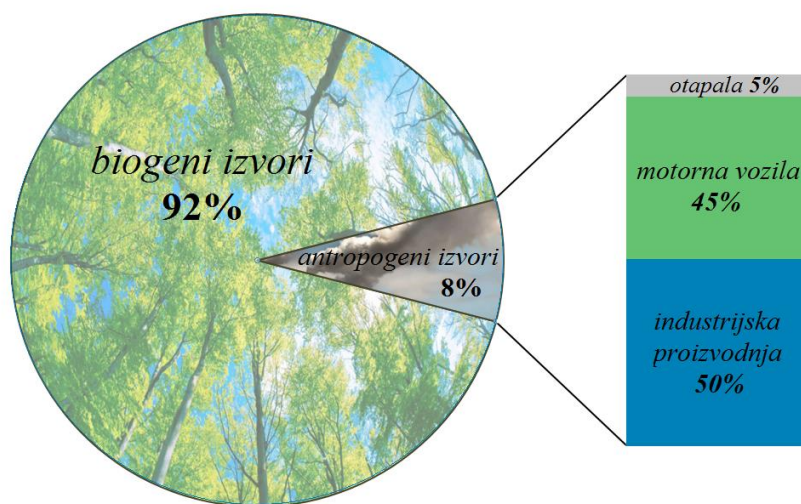
ventilacija te sustavi za klimatizaciju [2]. Najčešći VOC detektirani u zatvorenim prostorima su aceton, alkoholi, benzen, kloroform, p-diklorbenzen, etilenglikol, formaldehid, fenol, stiren, tetrakloretilen, toluen i ksileni. U primarne vanjske izvore VOC-a spadaju motorna vozila i industrijska proizvodnja [1]. Zbog svojih fizičkih i kemijskih obilježja aromatski ugljikovodici (benzen, toluen, ksilen – BTX) imaju široku uporabu i rasprostranjeni su u okolišu, kući i na radnom mjestu. U prirodi se pojavljuju kao sastojci nafte i njezinih derivata, a glavni izvor izloženosti u okolišu su ispušni plinovi automobila, duhanski dim te proizvodnja boja i otapala [5]. Vanjski izvori VOC-a mogu doprinijeti njihovoj povećanoj koncentraciji u zatvorenim prostorima infiltriranjem u zgrade [1].

Hlapljivi organski spojevi (VOC) mogu biti emitirani u atmosferu iz antropogenih i biogenih izvora. Također, mogu nastati u atmosferi kao produkti atmosferskih transformacija drugih hlapljivih organskih spojeva. Antropogeni VOC dopijevaju u okoliš ponajprije zbog industrijske proizvodnje, sagorijevanja goriva i emisija raznih otapala, proizvoda za čišćenje te kozmetičkih preparata [6]. Biogeni hlapljivi organski spojevi su aromatske i mirisne tvari koje potječu iz prirodnih izvora na moru i kopnu, a zbog visoke reaktivnosti i emisivnosti imaju značajnu ulogu u troposferskoj kemiji i globalnom ciklusu ugljika. Najznačajniji predstavnici biogenih VOC-a su izopreni i monoterpeni [7]. Shema podjele hlapljivih organskih spojeva dana je na slici 2.1.



Slika 2.1. Podjela hlapljivih organskih spojeva [1,6,7]

Na globalnoj razini, emisije VOC-a iz biogenih izvora (uglavnom vegetacija) dominiraju, s procijenjenim emisijama od 1150 TgC po godini. Emisije iz antropogenih izvora procijenjene su na 100 TgC po godini. Iako emisije VOC-a iz biogenih izvora dominiraju na globalnoj razini, u urbanim sredinama često prevladavaju emisije hlapljivih organskih spojeva iz antropogenih izvora (slika 2.2.) [6].

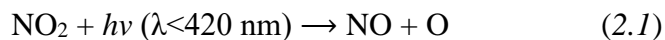


**Slika 2.2.** Izvori hlapljivih organskih spojeva na globalnoj razini [6]

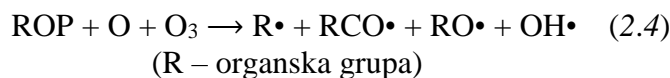
### 2.1.2. Uloga VOC-a pri nastajanju fotokemijskog smoga

Prisutnost ozona u nižim slojevima atmosfere (troposferi) izrazito je nepovoljna pojava jer dovodi do nastanka fotokemijskog smoga i učinka staklenika. Fotokemijski smog smanjuje vidljivost, nepovoljno utječe na biljni i životinjski svijet te narušava zdravlje ljudi uzrokujući simptome poput iritacije očiju i problema s disanjem [8]. Nastajanje ozona može se opisati složenim kemijskim reakcijama oksidacije u kojima sudjeluju hlapljivi organski spojevi, ugljikovodici (HC) i dušikovi oksidi ( $\text{NO}_x$ ) koji nastaju sagorijevanjem fosilnih goriva. Na globalnoj razini, 60%  $\text{NO}_x$  dopijeva u atmosferu iz antropogenih izvora dok je preostali dio uglavnom rezultat mikrobioloških procesa u tlu. Spomenute reakcije provode se pod djelovanjem ultraljubičastog (UV) Sunčevog zračenja. Fotolizom dušikova dioksida nastaje atomni kisik i dušikov monoksid, a atomni kisik potom u reakciji s molekulom kisika stvara ozon. U prisutnosti

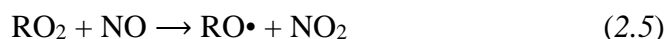
dušikovog monoksida, ozon se ubrzo raspada te ponovno nastaje dušikov dioksid (reakcije od (2.1) do (2.3)):



Opisani fotolitički ciklus dušikovog dioksida ne dovodi do nastajanja čistog ozona što ukazuje da je za akumulaciju ozona potreban dodatni put kojim se  $\text{O}_3$  neće razgraditi prilikom konverzije NO u  $\text{NO}_2$ , odnosno put kojim će se spriječiti oksidativno djelovanje ozona i njegova razgradnja. Alternativni put konverzije NO u  $\text{NO}_2$  moguć je zbog atmosferske fotokemijske oksidacije hlapljivih organskih spojeva, odnosno tzv. reaktivnih organskih plinova (ROP). Reakcije ovih spojeva s atomnim kisikom i ozonom dovode do nastajanja velikog broja reaktivnih radikala:



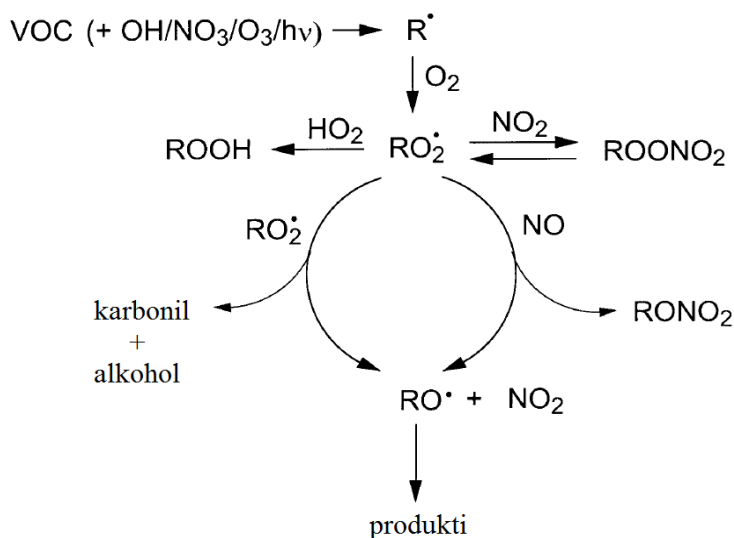
Reakcijom reaktivnih organskih spojeva (ROP) i hidroksilnih radikala nastaju peroksidni radikali. Nastali radikali brzo reagiraju s NO pri čemu nastaje  $\text{NO}_2$ :



Opisani alternativni put konverzije NO u  $\text{NO}_2$  omogućuje akumulaciju ozona. Nastajanje hidroksilnog radikala (reakcija (4)) predstavlja vrlo važan korak u cjelokupnom procesu jer ovaj intermedijer reagira s ugljikovodicima u lančanoj reakciji, kojom oksidira dvije molekule NO i uklanja molekulu ugljikovodika, kao što je prikazano sljedećim reakcijama:



Prema tome, da bi došlo do akumulacije ozona mora postojati simultana emisija hlapljivih organskih spojeva i dušikovih oksida pri odgovarajućoj temperaturi zraka i UV zračenju. U ovom procesu ugljikovodici djeluju kao gorivo potrebno za formaciju fotokemijskog ozona, dok radikali ( $\text{OH}\cdot$  i  $\text{HO}_2\cdot$ ) i dušikovi oksidi ( $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$ ) imaju ulogu katalizatora bez kojih formiranje ozona nije moguće [8,9]. Na slici 2.3. dan je shematski prikaz opisanih kemijskih reakcija u troposferi.



*Slika 2.3.* Shematski prikaz kemijskih reakcija u troposferi [6]

### 2.1.3. Utjecaj emisija VOC-a na ljudsko zdravlje

Emisije hlapljivih organskih spojeva iz unutarnjih i vanjskih antropogenih izvora predstavljaju rizik za zdravlje kako u otvorenim, tako i u zatvorenim prostorima. Budući da je u našoj okolini prisutan velik broj različitih vrsta VOC-a, točan utjecaj njihovih emisija na zdravlje ljudi još nije u potpunosti razjašnjen. Ipak, dosad prikupljeni dokazi upućuju na to da emisije VOC-a mogu uzrokovati različite zdravstvene probleme poput iritacije kože i očiju, respiratornih problema, a u krajnjim slučajevima mogu dovesti i do pojave raka [1].

Zrak u zatvorenim prostorima je promjenjiva i složena smjesa raznih kemijskih spojeva i lebdećih čestica. Njegov sastav uglavnom ovisi o vanjskom okolišu (urbano ili ruralno područje), svojstvima zgrade (starost, konstrukcijski materijali, električna oprema, grijanje, hlađenje i sustav za ventilaciju), aktivnostima stanara (pušenje, kuhanje na plin, ulje ili struju) te prisutnosti biljaka

i životinja u prostoru. Zrak u zatvorenim prostorima je siguran za ljude u slučaju kada je udahnuta i potom apsorbirana količina određene štetne komponente niža od minimalne količine koja se smatra toksičnom. Ipak, toksičnost ovakvih kompleksnih smjesa nije određena samo prisutnošću individualnih spojeva već i raznim međusobnim interakcijama prisutnih spojeva koje mogu smanjiti ili povećati toksičnost ukupne smjese [10]. Intenzitet simptoma ovisi o vremenu izlaganja emisijama VOC-a. Kratkotrajno izlaganje visokim koncentracijama VOC-a smatra se štetnijim za zdravlje nego dugoročno izlaganje niskim koncentracijama. U tablici 2.1. prikazani su simptomi vezani uz kratkotrajno i dugoročno izlaganje emisijama hlapljivih organskih spojeva [2].

**Tablica 2.1.** Simptomi vezani uz kratkotrajno i dugotrajno izlaganje emisijama VOC-a [2]

<i>Vrijeme izlaganja</i>	<i>Simptomi</i>
<i>kratkotrajno</i>	alergijske reakcije na koži, vrtoglavica, glavobolja, iritacija očiju i dišnog sustava, kašalj, zbunjenost, anemija, nesvjestica
<i>dugotrajno</i>	oštećenje bubrega i mozga, srčane aritmije, oštećenja živčanog, reproduktivnog i imunološkog sustava

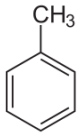
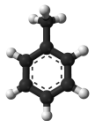
#### **2.1.4. Toluena**

Toluena je aromatski ugljikovodik koji se najčešće koristi kao industrijsko otapalo u proizvodnji boja, raznih kemikalija, farmaceutika i gume. Prisutan je u benzinu, akrilnim bojama, lakovima, razrjeđivačima, adhezivima te ljepilima. Pri sobnoj temperaturi, toluena je bezbojna hlapljiva tekućina slatkastog mirisa [11]. U tablici 2.2 prikazana su neka fizikalna i kemijska svojstva toluena [12]. Do trovanja toluenom može doći namjernim ili nenamjernim udisanjem njegovih para, gutanjem ili apsorpcijom kroz kožu. Američka agencija za sigurnost i zdravlje na radu (Occupational Safety and Health Administration, OSHA) odredila je prihvatljivu granicu izloženosti emisijama toluena na radnom mjestu. Dopuštena granica izloženosti od 200 ppm-a smatra se prihvatljivom razinom izlaganja za prosječno radno vrijeme od 8 h. Razine toluena od 500 ppm-a i više predstavljaju ozbiljnu prijetnju za zdravlje i život. Zbog genetskog



polimorfizma, neki ljudi osjetljiviji su na posljedice udisanja para otapala od drugih. Kod nekih radnika koji su na radnom mjestu izloženi emisijama toluena primijećena je pojava astme i pri koncentracijama nižim od onih koje se na radnom mjestu smatraju sigurnima. U takvim slučajevima neophodna je upotreba zaštitne opreme pri svakom kontaktu s toluenom. Radnici koji imaju povijest zdravstvenih problema vezanih uz astmu moraju biti educirani i zaštićeni od kratkotrajnih izlaganja višim koncentracijama toluena. Trajanje izlaganja također može doprinijeti pogoršanju simptoma vezanih uz astmu te treba biti kontrolirano [11].

**Tablica 2.2.** Fizikalna i kemijska svojstva toluena [12]

<i>Svojstvo</i>	<i>Opis</i>
<i>kemijski naziv</i>	toluen
<i>sinonimi</i>	metilbenzen, fenilmetan, toluol, metilbenzol
<i>kemijska formula</i>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
<i>kemijska i molekularna struktura</i>	 
<i>molekulska masa/g mol<sup>-1</sup></i>	92,13
<i>boja</i>	bezbojan
<i>agregatno stanje (sobna temperatura)</i>	tekućina
<i>temperatura vrelišta/ °C</i>	110,625
<i>temperatura tališta/ °C</i>	-94,991
<i>gustoća (20 °C)/g cm<sup>-3</sup></i>	0,8631
<i>miris</i>	slatkast, oštar
<i>topljivost u vodi (25 °C)/mg L<sup>-1</sup></i>	526
<i>topljivost u organskim otapalima</i>	mješljiv s alkoholom, kloroformom, eterom, acetonom
<i>tlak para/mm Hg</i>	28,4

Niske do umjerene razine toluena mogu izazvati umor, zbunjenost, slabost, gubitak pamćenja, mučninu, gubitak apetita, sluha i vida. Ovi simptomi obično prestaju kratko nakon prestanka izloženosti utjecaju toluena. Izloženost kože tekućem toluenu izaziva sušenje, crvenilo i nakon opetovanog djelovanja dermatitis. Udisanje visokih razina toluena u kratkom vremenu mogu uzrokovati ošamućenost, mučninu, pospanost ili dovesti do nesvjestice, pa čak i smrti (1 %). Glavno djelovanje kod udisanja para toluena je na središnji živčani sustav, a simptomi ovise o koncentraciji para. Osim toga, kod trudnica može oštetiti fetus. Kod toluena izostaje kancerogeno djelovanje [5].

### **2.1.5. Zakonske mjere za regulaciju emisija VOC-a u atmosferu**

Zbog navedenih činjenica koje jasno ukazuju da su prekomjerne emisije hlapljivih organskih spojeva u atmosferu rizične za okoliš i ljudsko zdravlje, javnost i zakonodavstvo sve više su zaokupljeni ovim problemom. Zbog sve nižih dopuštenih graničnih vrijednosti za pojedine hlapljive organske spojeve, znanstvenici su primorani razviti nove tehnologije koje će zadovoljiti stroge zakonske regulative, ali koje će ujedno biti ekonomski isplative.

Danas u Europi postoje dvije direktive koje reguliraju emisije VOC-a u atmosferu:

1) **Direktiva Europske Unije o emisiji otapala** (Direktiva Vijeća 1999/13/EC o ograničavanju emisija hlapljivih organskih spojeva koji nastaju upotrebom organskih otapala u određenim aktivnostima i postrojenjima) utvrđuje graničnu vrijednost emisija za dvadeset različitih kategorija industrijskih postrojenja. Određivanje graničnih vrijednosti ovisi o proizvodnim procesima koji se koriste te instaliranim kapacitetima. Postrojenja kod kojih su emisije VOC-a i upotreba otapala koja sadrže VOC uvijek ispod propisanih graničnih vrijednosti dužni su samo registrirati svoju aktivnost kod nadležnih državnih organa. Ostali su dužni smanjiti upotrebu VOC-a ili smanjiti emisiju VOC-a na način da prosječan godišnji sadržaj otapala drže ispod utvrđene granične vrijednosti. Također, potrebno je redovito pratiti postojeće emisije i podnositi godišnje izvještaje.

2) **Direktiva o proizvodu** (PD) ograničava sadržaj VOC-a za razne proizvode koji su njihov izvor. Oni uključuju pojedine boje i lakove koji se nanose na zgrade, opremu i pripadajuće konstrukcije koje imaju dekorativnu, funkcionalnu i zaštitnu svrhu. Ova direktiva primjenjuje se kod dekorativnih boja u arhitekturi i zaštitnih boja koje se nanose na zgrade [3,13].

Ulaskom u Europsku uniju, Republika Hrvatska je *Uredbom o graničnim vrijednostima sadržaja hlapivih organskih spojeva u određenim bojama i lakovima koji se koriste u graditeljstvu i proizvodima za završnu obradu vozila* prenijela dio odredbi direktiva Europske unije vezanih za granične vrijednosti hlapljivih organskih spojeva emitiranih iz određenih proizvoda [14].

## 2.2. Dostupne tehnologije za smanjenje emisija VOC-a u atmosferu

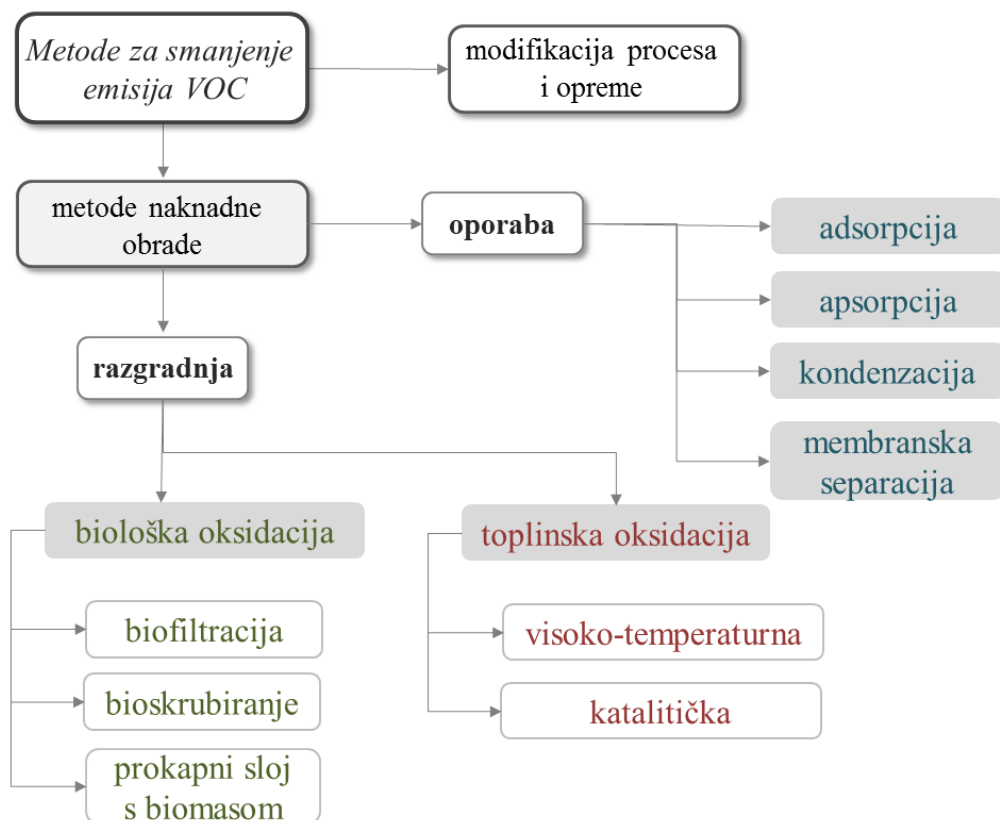
Metode za smanjenje emisija VOC-a u atmosferu uobičajeno se dijele na:

- a) **primarne metode** (modifikacija procesa i opreme te uporaba alternativnih sirovina)
- b) **sekundarne metode** (naknadna obrada ispušnih ili otpadnih plinova nastalih u procesu)

Primarne metode predstavljaju najučinkovitiji i najprihvatljiviji pristup smanjenju emisija VOC-a u okoliš. Onečišćenje zraka uzrokovano emisijama VOC-a može se znatno smanjiti primjenom alternativnih sirovina koji ne sadrže hlapljive organske spojeve ili ih sadrže u vrlo malim koncentracijama. Također, moguće je provesti odgovarajuće modifikacije procesnih uvjeta i opreme s ciljem smanjenja ukupnih emisija. Takav pristup je vrlo učinkovit jer rješava problem na samom mjestu nastanka. Nažalost, procedure vezane uz odobravanje novih procesa i materijala često su dugotrajne i skupe, što u većini slučajeva čini primarne, odnosno preventivne metode teško primijenljivima. Zbog navedenog, u industriji se najčešće primjenjuju metode naknadne obrade, tzv. "*end of pipe*" ili "*add on*" tehnologije. Danas je dostupan velik broj "*end of pipe*" tehnologija koje vrlo učinkovito smanjuju prekomjerne emisije VOC-a u okoliš. Ipak, uvođenje ovih tehnologija često dovodi do značajnog povećanja osnovnih troškova i troškova održavanja, a mogu se produljiti i prekidi rada postrojenja. Nakon implementacije jedne od tehnologija u dosad postojeći proces, također je potrebno uložiti mnogo vremena i novca u upravljanje sustava koji sam po sebi ne donosi dobit. Osnovni cilj znanstvenika i tehnologa je razviti i primijeniti odgovarajuću metodu koja će zadovoljiti stroge zakonske regulative uz minimalne troškove. S ciljem zadovoljavanja ekoloških kriterija ponekad se koriste odgovarajuće kombinacije primarnih i sekundarnih metoda [15].

Metode naknadne obrade mogu se podijeliti na metode uporabe i metode razgradnje. Metode uporabe koriste se u situacijama kada sastojak koji se uklanja iz plinske smjese ima veliku uporabnu vrijednost, a danas se najviše primjenjuju: apsorpcija, adsorpcija, kondenzacija

i membranska separacija. Metode razgradnje podrazumijevaju oksidaciju VOC-a pri čemu nastaju voda i ugljikov dioksid (kod ugljikovodika koji sadrže sumpor ili klor, izlazna struja će također sadržavati HCl i SO<sub>2</sub>). Metode razgradnje mogu se podijeliti na metode biološke oksidacije (biofiltracija, bioskrubiranje, prokapni sloj s biomasom) te metode toplinske oksidacije (visoko-temperaturna i katalitička oksidacija). Na slici 2.5. dan je shematski prikaz podjele metoda za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu [16].



Slika 2.5. Podjela metoda za smanjenje emisija VOC-a u atmosferu [15]

## Metode uporabe

**Adsorpcija** hlapljivih organskih spojeva je separacijski proces koji podrazumijeva prolazak onečišćene struje zraka (adsorbat) kroz čvrsti porozni sloj (adsorbent) s ciljem selektivnog zadržavanja onečišćivala iz zraka na adsorbentu. U trenutku zasićenja, struja onečišćenog zraka prelazi na drugi adsorber, a zasićeni adsorbent se potom desorbira (regenerira) prolaskom vrućeg inertnog plina ili snižavanjem tlaka čime se stvara vakuum. Adsorpcija je jedna od najpogodnijih metoda za tretiranje struja s niskom koncentracijom VOC-a. Dizajn sustava za adsorpciju ovisi o kemijskim karakteristikama VOC-a koji se oporabljuje, fizikalnim svojstvima ulazne struje (temperatura, tlak, volumni protok) te o fizikalnim svojstvima adsorbenta. Kao adsorbenti, u industriji se obično primjenjuju aktivni ugljen, zeoliti i mezoporozni silikati. Aktivni ugljen široko se primjenjuje kao adsorbent zahvaljujući visokom adsorpcijskom kapacitetu i dobrim afinitetom za polarne i nepolarne komponente. Ipak, uporaba aktivnog ugljena u procesu adsorpcije posjeduje i određene nedostatke. Aktivni ugljen je zapaljiv i higroskopan materijal zbog čega je u procesu potrebna kontrola vlage. Zbog svoje toplinske stabilnosti i hidrofobnosti, zeoliti predstavljaju pogodnu alternativu aktivnom ugljenu usprkos tome što posjeduju nešto niži adsorpcijski kapacitet [15,16].

**Apsorpcija** (ispiranje) je proces koji se temelji na kontaktu onečišćene struje zraka i odgovarajućeg otapala. Ukoliko je hlapljiv organski spoj topljiv u odabranom otapalu dolazi do njegovog prijelaza u tekuću fazu, a kao rezultat se dobiva pročišćena struja zraka. Ova metoda često se koristi za razdvajanje plinovitih struja koje sadrže visoke koncentracije VOC-a koji su pritom topljivi u vodi, poput formaldehida, butanola, etanola i acetona.

**Kondenzacija** je proces u kojem se povišenjem tlaka (pri konstantnoj temperaturi) ili snižavanjem temperature (pri konstantnom tlaku) postiže izdvajanje VOC-a iz struje zraka. Ova metoda pogodna je za obradu pri malim protocima uz visoke koncentracije VOC-a u onečišćenoj struji zraka (> 5000 ppm).

Metode **membranske separacije** uključuju permeaciju plina i reverznu osmozu, a uglavnom se primjenjuju pri nižim protocima plinskih smjesa koje sadrže male koncentracije VOC-a. Svaki je membranski separacijski postupak karakteriziran primjenom membrane za postizanje određenog stupnja separacije. Organske pare imaju veću brzinu permeacije od kisika, vodika, dušika i ugljikovog dioksida. Rezultat separacije je koncentriranje VOC pri čemu

koncentracija VOC-a na izlazu iz membranskog sustava može biti i do 50 puta veća nego na ulazu. Složenost i veliki troškovi predstavljaju glavne nedostatke ovih metoda [17].

### Metode razgradnje

**Biofiltracija** je vrlo učinkovita i jeftina metoda za uklanjanje hlapljivih organskih spojeva iz struje zraka. Ova metoda temelji se na djelovanju mikroorganizama koji u aerobnim uvjetima razgrađuju VOC na ugljikov dioksid, vodu, anorganske produkte i biomasu. Ključni faktor u procesu biofiltracije je biofiltrar koji sadrži odgovarajuću vrstu mikroorganizama za oksidaciju određenih hlapljivih organskih spojeva. Visoka učinkovitost postiže se u slučaju oksidacije spojeva niskih molekularnih masa. S druge strane, ukoliko otpadni tokovi sadrže halogenirane VOC i poliaromatske spojeve, učinkovitost ovog procesa je vrlo niska.

**Bioispiranje** je metoda koja se temelji na kombinaciji postupka ispiranja plina (apsorpcija) i biorazgradnje pri čemu voda za ispiranje sadrži populaciju mikroorganizama potrebnih za oksidaciju štetnih hlapljivih organskih spojeva. U procesu bioispiranja voda i ulazni plin prolaze protustrujno kroz apsorber pri čemu s emirisne tvari iz otpadnog plina apsorbiraju u vodi. Potom pročišćeni plin izlazi na vrhu apsorbera, a onečišćena voda napušta apsorber na dnu i odvodi se u bioreaktor na regeneraciju.

U procesu koji uključuje **prokapni sloj s biomasom** uvjeti rada slični su kao kod procesa bioispiranja, a glavna razlika je u tome što su prisutni mikroorganizmi vezani na odgovarajući nosač. Elementi nosača mogu biti različito izvedeni. U ovom sustavu za pročišćavanje vodena faza kontinuirano prolazi kroz sloj inertnog materijala [18].

**Visoko-temperaturna oksidacija** je proces u kojem hlapljivi organski spojevi, uz povišenje temperature iznad točke samozapaljenja te uz prisutnost kisika, prelaze u vodu i ugljikov dioksid. Vrijeme, temperatura, turbulencija i količina kisika su faktori koji utječu na brzinu i učinkovitost procesa izgaranja. Radne temperature uobičajeno se nalaze u rasponu od 600 do 1100 °C, ovisno o prirodi VOC-a u struji plina. Pri ovim temperaturama, dolazi do nastajanja radikala zbog čega se reakcija oksidacije odvija vrlo brzo. Postoje tri vrste sustava za visoko-temperaturnu oksidaciju: sustav s direktnim plamenom te regenerativni i rekuperativni sustav. Sustav za visoko-temperaturnu oksidaciju s direktnim plamenom sastoji se od komore za izgaranje te ne uključuju dodatni sustav za oporabu topline. Rekuperativni i regenerativni sustav koriste toplinu izgaranja za predgrijavanje ulazne struje plina prije ulaska u zonu izgaranja. U

rekuperativnom sustavu, ulazna struja plina predgrijava se pomoću vrućeg i čistog plina koji izlazi iz komore izgaranja. Regenerativni toplinski oksidatori imaju dvije ili više komora sa slojem keramike u kojima se toplina nastala izgaranjem u jednom ciklusu spaljivanja u prvoj komori upotrebljava za predgrijavanje punjenog sloja u drugoj komori. Ovakvi sustavi uobičajeno zahtjevaju manju potrošnju goriva [16].

Sustavi za **katalitičku oksidaciju** hlapljivih organskih spojeva rade na sličan način kao sustavi za visoko-temperaturnu oksidaciju. Glavnu razliku predstavlja prisutnost katalizatora u sustavu koji povećava brzinu reakcije oksidacije što omogućuje provođenje reakcije pri znatno nižim temperaturama, uobičajeno u rasponu od 200 do 500 °C. Provođenje reakcije na nižoj temperaturi osigurava znatnu uštedu energije i pomoćnog goriva što predstavlja glavnu prednost ovog procesa [19]. U idućem poglavlju dan je detaljan uvid u rad sustava za katalitičku oksidaciju, kao i pregled dostupnih izvedbi katalizatora.

U tablici 2.3. dana je usporedba svih opisanih metoda s obzirom na ulaznu koncentraciju VOC-a, protok plinske struje, učinkovitost procesa te nastali otpad.

**Tablica 2.3.** Usporedba metoda za smanjenje emisija VOC u atmosferu [16]

<i>Proces</i>	<i>Koncentracija VOC-a (ppmv)</i>	<i>Protok (m<sup>3</sup>/s)</i>	<i>Učinkovitost procesa (%)</i>	<i>Otpad</i>
adsorpcija	20 – 10000	0,05 - 3	90 - 99	čvrsti otpad
kondenzacija	5000 - 10000	0,05 - 10	70 - 85	čvrsti otpad, voda
apsorpcija	500 - 5000	1 - 50	90 - 98	čvrsti otpad, voda
membranska separacija	< 20000	0,1 - 1	90 - 99	čvrsti otpad
bio-filtracija	10 - 5000	< 7	60 - 95	CO <sub>2</sub> , čvrsti otpad
visoko-temperaturna oksidacija	20 - 20000	0,5 - 250	95 - 99	CO <sub>2</sub> , SO <sub>x</sub> , NO <sub>x</sub>
katalitička oksidacija	100 - 2000	0,5 - 25	90 - 99	CO <sub>2</sub> , SO <sub>x</sub> , NO <sub>x</sub> , čvrsti otpad

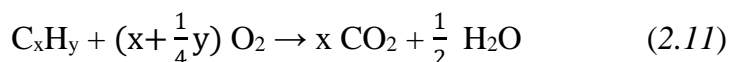
## 2.3. Katalitička oksidacija hlapljivih organskih spojeva

### 2.3.1. Mehanizam i kinetika katalitičke oksidacije VOC-a

Utvrđeno je da sposobnost oksidacije pojedinih hlapljivih organskih spojeva ovisi o njihovoj molekulskoj masi. VOC teže oksidira ukoliko ima veću molekulsku masu što se podudara s redom vezanim uz lakoću oksidacije organskih spojeva:



Pri dovoljno visokim reakcijskim temperaturama, glavni produkti katalitičke oksidacije VOC-a su  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , prema sljedećoj reakciji:



Modeli predloženi za opisivanje kinetike oksidacije VOC-a uobičajeno se dijele u tri skupine:

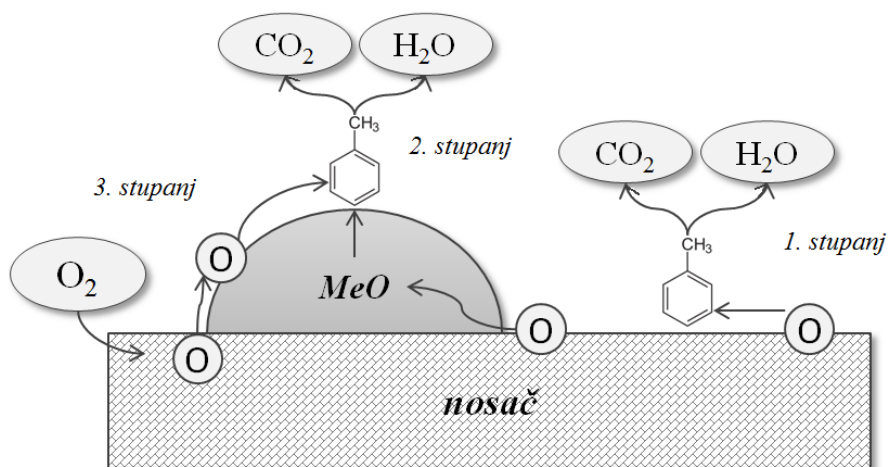
- Mars-van Krevelenovi (MVK) modeli ili tzv. *redoks modeli*,
- Langmuir-Hinshelwoodovi (L-H) modeli,
- Eley-Ridealovi (E-R) modeli.

**Mars-van Krevelenov model** pretpostavlja da se oksidacija VOC-a odvija u dva stupnja kao što je prikazano na slici 2.6. U prvom stupnju, ugljikovodik iz plinske faze reagira s oksidiranom površinom katalizatora, što rezultira redukcijom metalnog oksida. U drugom koraku, reducirani metalni oksid se reoksidira pod utjecajem kisika iz plinske faze. Budući da se katalizator prvo reducira pa potom oksidira, ovaj mehanizam je poznat i pod nazivom *redoks model*. U stacionarnom stanju, brzine redukcije i oksidacije moraju biti jednake. Ovaj model se široko primijenuje za opis kinetike katalitičke oksidacije ugljikovodika uz metalne okside kao katalizatore. Prema *redoks modelu*, brzina reakcije može se opisati sljedećim izrazom:

$$-r_{\text{VOC}} = \frac{k_{\text{O}_2} k_{\text{VOC}} p_{\text{VOC}} p_{\text{O}_2}}{y p_{\text{VOC}} + k_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}} \quad (2.12)$$

gdje je  $-r_{\text{VOC}}$ : brzina reakcije ( $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ),  $p_{\text{VOC}}$ : parcijalni tlak VOC-a,  $p_{\text{O}_2}$ : parcijalni tlak kisika,  $k_{\text{VOC}}$ : konstanta brzine oksidacije VOC-a,  $k_{\text{O}_2}$ : konstanta brzine reoksidacije katalizatora,  $y$ : stehiometrijski koeficijent  $\text{O}_2$  pri oksidaciji.





**Slika 2.6.** Shematski prikaz oksidacije VOC-a (toluen) prema MVK modelu [20]

**Langmuir-Hinshelwoodov model** pretpostavlja da se reakcija odvija između adsorbiranog VOC-a i adsorbiranog kisika. Prema tome, neophodno je da su VOC i molekula kisika adsorbirani na površini katalizatora. Kod jednostavnog LH modela, uz pretpostavku površinske reakcije između adsorbiranih molekula ugljikovodika i kisika kao limitirajućeg stupnja, brzina reakcije može se opisati sljedećim izrazom:

$$-r_{VOC} = \frac{kK_{VOC}K_{O_2}p_{VOC}p_{O_2}}{(1+K_{VOC}p_{VOC}+K_{O_2}p_{O_2})^2} \quad (2.13)$$

gdje je  $K_{O_2}$  ravnotežna konstanta adsorpcije kisika, a  $K_{VOC}$  ravnotežna konstanta adsorpcije VOC-a. Prednost ovog modela je što osim brzine reakcije, uzima u obzir adsorpciju VOC-a i kisika.

Prema **Eley-Ridealovom modelu**, VOC reagira izravno iz plinske faze s adsorbiranim kisikom na površini katalizatora što se može opisati sljedećim izrazom:

$$-r_{VOC} = \frac{kK_{VOC}p_{VOC}p_{O_2}}{(1+K_{VOC}p_{VOC})} \quad (2.14)$$

Valjanost svakog predloženog modela uvelike ovisi o karakteristikama katalizatora (katalitički aktivne komponente i nosača) te o prirodi VOC-a. Općenito, prethodno opisani modeli su uglavnom dobar odabir za opis katalitičke oksidacije hlapljivih organskih spojeva uz metalne okside i plemenite metale kao katalizatore [20].

### 2.3.2. Izvedba sustava za katalitičku oksidaciju

Sustavi za katalitičku oksidaciju razvijaju se već dugi niz godina, a prvi primjeri takvih sustava javljaju se još četrdesetih godina prošlog stoljeća. Ključna prednost katalitičkih sustava u odnosu na sustave za visoko-temperaturnu oksidaciju je manja potrošnja energije uvjetovana odvijanjem reakcije oksidacije na nižim temperaturama. Također, nastajanje štetnih dušikovih oksida ovim se pristupom svodi na minimum, budući da se radne temperature ne približavaju vrijednosti od 1300 °C.

Sustav za katalitičku oksidaciju VOC-a uobičajeno se sastoji od nekoliko djelova: katalizatora, reaktora, sustava za predgrijavanje ulazne struje plina, analitičke opreme, izmjenjivača topline, cijevi i ventila. U pojedinim slučajevima potrebna je dodatna oprema za zbrinjavanje nastalih nusprodukata. Prilikom dizajniranja sustava u obzir se moraju uzeti određene procesne varijable: koncentracija i sastav ulazne smjese, prisutnost katalitičkih otrova i sredstva za maskiranje, ukupni protok i vrijeme zadržavanja, turbulencija, vrsta katalizatora, kisik, potreba za predgrijavanjem, temperatura oksidacije, granice izgaranja te mogućnost potrebe za daljnjom obradom oksidacijskih nusprodukata [19].

Ukoliko onečišćena struja zraka prilikom ulaska u sustav za katalitičku oksidaciju nije vruća, potrebno ju je prethodno zagrijati u odgovarajućem sustavu za predgrijavanje. Postupak predgrijavanja može se provesti korištenjem keramičkog predgrijača ili izmjenjivača topline pomoću kojeg se toplina nastala oksidacijom VOC-a prenosi na ulaznu struju zraka. Predgrijavanje ulazne smjese može povećati ukupnu konverziju nakon provedbe oksidacije. Neki VOC su prilično reaktivni te mogu reagirati i bez prisutnosti katalizatora. Ova činjenica mora biti uzeta u obzir prilikom interpretacije aktivnosti ispitivanih katalizatora. Reaktivnost VOC-a ovisi o jačini veza u molekuli i aktivnosti samog katalizatora. Što je veća jačina najslabije veze u molekuli, potrebna je veća temperatura za početak reakcije [19,21].

U sustavima za katalitičku oksidaciju najčešće se koriste reaktori s nepokretnih slojem katalizatora (engl. *fixed-bed reactor*) te monolitni katalizatori. U nekim slučajevima pogodan je reaktor s vrtložnim slojem katalizatora (engl. *fluidized-bed reactor*) budući da ga karakterizira zanemariv otpor prijenosu tvari. Isto tako, u reaktoru s vrtložnim slojem postiže se jednolika temperatura i dobar prijenos topline. Monolitne reaktore karakterizira mali pad tlaka po dužini reaktora. Potrebna masa katalizatora znatno utječe na iznos kapitalnih troškova. Kod manjih

sustava za katalitičku oksidaciju troškovi katalizatora iznose oko 3% od ukupnih troškova, a u slučaju većih kapaciteta trošak katalizatora može biti i do 20% od ukupnih troškova.

Zbog vrlo strogih zakonskih regulativa vezanih uz dopuštene emisije VOC-a u okoliš, za dostizanje velikih konverzija VOC-a često su potrebne visoke temperature što sa sobom donosi veće troškove, ali i određen sigurnosni rizik. Mješavine VOC-a većih koncentracija mogu biti eksplozivne zbog čega je temperatura oksidacije uvijek 25% niža od donje granice eksplozivnosti za određenu smjesu. Također, visoka temperatura može uzrokovati deaktivaciju katalizatora [19].

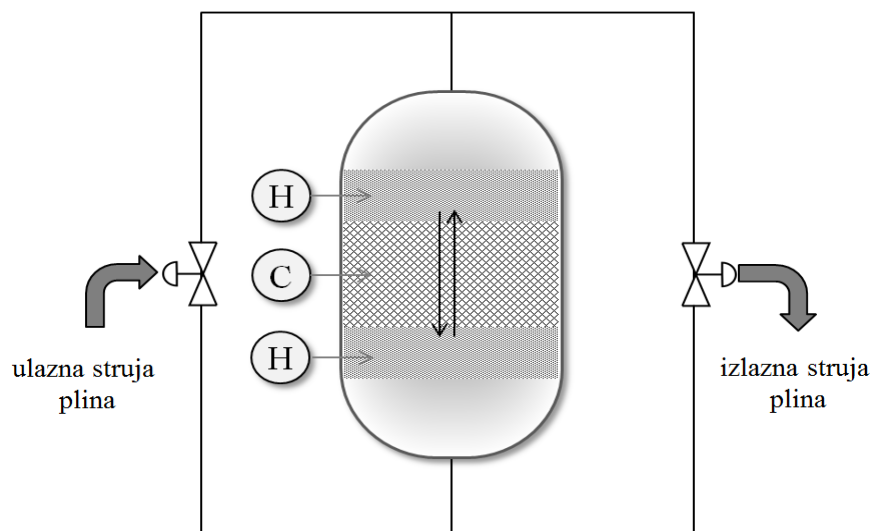
Kao što je navedeno ranije, energetska učinkovitost procesa može biti poboljšana ukoliko se koristi odgovarajući sustav za predgrijavanje reakcijske smjese. U tu svrhu najčešće se primjenjuju: regenerativni sustav izmjene topline koji uključuje reaktor s promjenom toka strujanja (engl. *reverse flow reactor*, RFR) te rekuperativni sustav izmjene topline. Procijenjeno je da je učinkovitost sustava s regenerativnom izmjenom topline oko 95%, a u slučaju rekuperativnog sustava učinkovitost iznosi oko 75% [19,22].

U slučaju regenerativne izmjene topline, sustav se najčešće sastoji od dva inertna keramička bloka između kojih se nalazi katalizator. Prilikom hlađenja jednog keramičkog bloka, toplina se prenosi na ulaznu struju plina prije nego ona dođe u kontakt sa slojem katalizatora. Drugi keramički blok potom pohranjuje toplinu oslobođenu egzotermnom reakcijom oksidacije VOC-a. Nakon određenog vremena ili pri određenoj temperaturi dolazi do promjene toka strujanja u reaktoru pri čemu se ponavlja ciklus *hlađenje-zagrijavanje*. Pojednostavljena shema reaktora s obrnutim tokom strujanja dana je na slici 2.7.

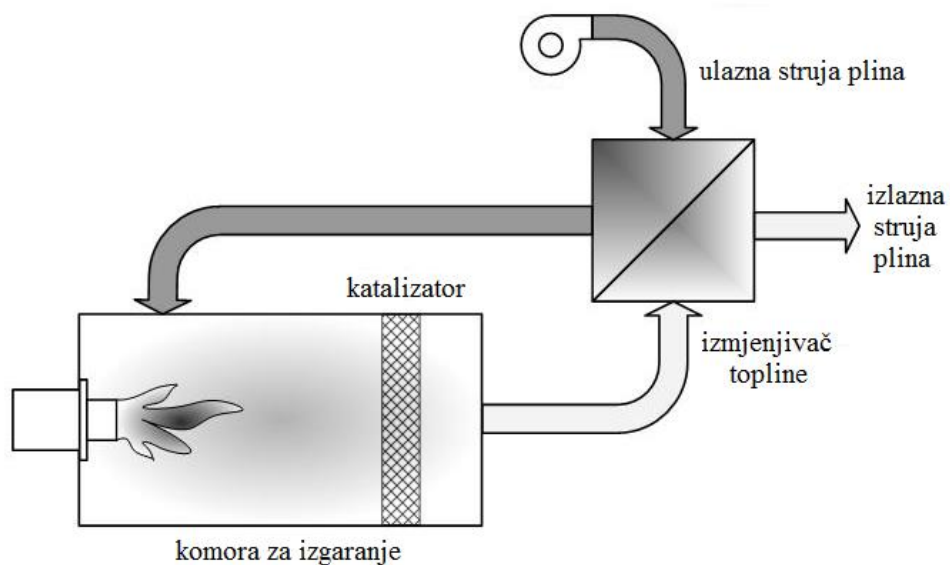
Regenerativni sustav za katalitičku oksidaciju VOC-a osigurava veliki povrat topline (90-95%). Također, pogodan je za obradu struja s niskom koncentracijom VOC-a bez potrebe za pomoćnim gorivom. S druge strane, manja frakcija ispušnih plinova često ostaje neizreagirana što predstavlja ključni nedostatak takvih sustava. Korištenjem optimizirane kontrole i složenijih sustava ventila ova se pojava može svesti na minimum. Regenerativni sustavi sastoje se od pneumatskih ili električnih ventila i kontrolnog sustava koji zahtijevaju nešto veći početni kapital i veća sredstva za održavanje u usporedbi s rekuperativnim sustavima za izmjenu topline [22].

U slučaju rekuperativnog sustava za izmjenu topline, toplina nastala izgaranjem služi za predgrijavanje ulazne struje plina u izmjenjivaču topline. Na slici 2.8. dana je pojednostavljena shema rekuperativnog sustava za katalitičku oksidaciju VOC-a. U usporedbi s regenerativnim sustavom, rekuperativni sustavi jednostavniji su za upravljanje u slučaju kada su protok i

koncentracija VOC-a promjenjivi. Također, rekuperativni sustavi za izmjenu topline obično su manji i lakši od regenerativnih te zahtijevaju manje troškove instaliranja [23].



**Slika 2.7.** Pojednostavljena shema sustava koji uključuje reaktor s promjenom toka strujanja (C – sloj katalizatora; H – inertni keramički sloj) [22]



**Slika 2.8.** Shema rekuperativnog sustava za katalitičku oksidaciju VOC-a [24]

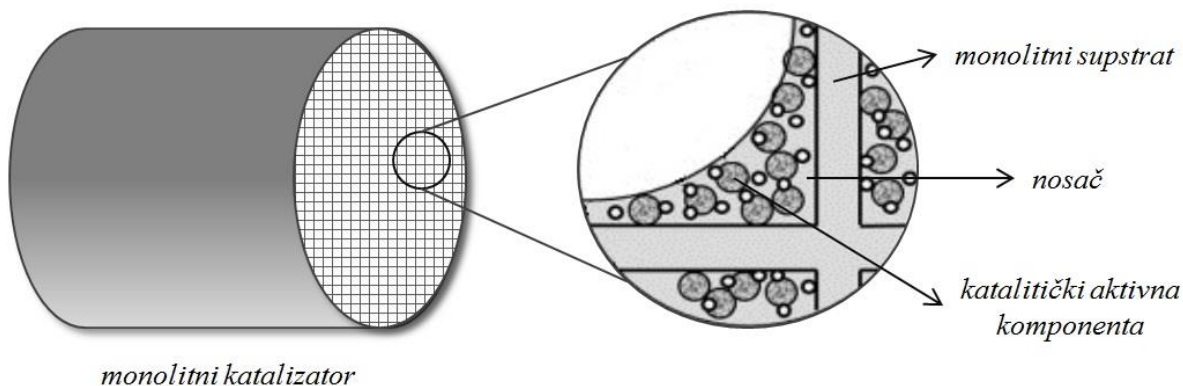
### 2.3.3. Izvedba katalitičkog reaktora

Reaktori s nepokretnim slojem katalizatora (engl. *fixed-bed reactors*) intenzivno se primjenjuju prilikom sinteze raznih kemikalija i poluproizvoda. U ovom tipu reaktora, reaktanti prisutni u plinskoj fazi reagiraju na površini krutog katalizatora čije su čestice nepokretne jedna u odnosu na drugu. Osim vrijednih kemikalija, reaktori s nepokretnim slojem katalizatora zadnjih se godina sve više primjenjuju prilikom obrade štetnih ispušnih plinova iz industrije i motornih vozila [25].

Ovaj tip reaktora može se izvesti na više načina: a) s jednim slojem katalizatora (engl. *single-bed*) ili s više slojeva katalizatora (engl. *multi-bed*) te b) s jednom ili više reaktorskih cijevi ispunjenih česticama katalizatora pri čemu čestice mogu biti raspoređene unutar ili izvan cijevi. Katalizator je nasumično nasut u reaktor, a može biti u obliku granula, kuglica, Rashingovih prstenova i drugih oblika različitih dimenzija. Budući da se u unutrašnjosti zrna katalizatora nalazi najveći broj katalitički aktivnih centara, teži se upotrebi manjih zrna katalizatora s ciljem smanjenja otpora prijenosu tvari i topline. Međutim, tada se povećava pad tlaka kroz katalitički sloj što dovodi do smanjenja učinkovitosti reaktora [26,27].

Monolitne strukture predstavljaju atraktivnu alternativu konvencionalnim nasutim katalizatorima u obliku granula ili praška. Monolite karakterizira bolji prijenos tvari, mali pad tlaka po dužini reaktora te bolja toplinska i mehanička stabilnost u odnosu na konvencionalne izvedbe katalizatora [28]. Monoliti koji se koriste za pripremu katalizatora sastoje se od velikog broja ravnih i najčešće paralelnih kanala integriranih u tijelo sačastog oblika. Kanali saća imaju pravilan poprečni presjek, a oblik kanala može biti okrugao, heksagonalan, kvadratan ili trokutast, ovisno o nacrtu ili načinu konstrukcije. Kanali su orijentirani u smjeru protjecanja (ispušnog) plina, da ne uzrokuju odviše velik pad tlaka. Takve strukture uglavnom se dobivaju postupcima ekstruzije u ekstruderima [29]. Monolitne strukture obično dolaze u metalnom ili keramičkom obliku, ali također mogu biti ekstrudirane iz drugih materijala poput zeolita ili ugljika.

Monolitni katalizator uglavnom se dobiva tako da se na stjenke inertne monolitne strukture (keramičke ili metalne) nanese sekundarni nosač čija je uloga povećanje specifične površine i dobra adhezija katalitički aktivnog sloja. Potom se na tako pripremljeni supstrat odgovarajućom metodom nanosi katalitički aktivna komponenta (slika 2.9.) [30].



**Slika 2.9.** Katalizator dobiven nanošenjem sekundarnog nosača i katalitički aktivne komponente na površinu monolitnog supstrata (engl. *wash-coating*)

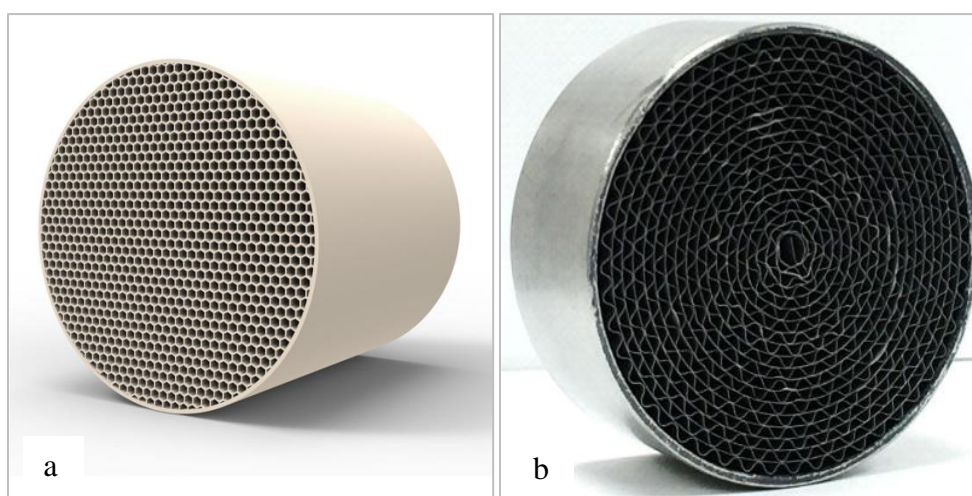
### 2.3.3.1. Izbor materijala monolitne strukture

Prema sastavu, monolitne strukture mogu se podijeliti na keramičke i metalne (slika 2.10.). Keramički i metalni monolitni supstrati posjeduju različite kemijsko-fizikalne značajke koje sa sobom donose određene prednosti i nedostatke. U tablici 2.4. dana je usporedba parametara keramičkih i metalnih monolita s istom gustoćom kanala. Vidljivo je da metalne monolitne strukture posjeduju znatno tanje stjenke u odnosu na keramičke što osigurava manji pad tlaka te veću geometrijsku površinu koja je jedan od ključnih čimbenika za provedbu učinkovitog procesa. Keramičke supstrate općenito karakterizira bolja poroznost, adhezivnost i toplinska stabilnost. Karakteristike poput lomljivosti i slabe toplinske vodljivosti čine ih nepovoljnim u odnosu na metalne supstrate [31].

**Tablica 2.4.** Usporedba parametara keramičkih i metalnih monolitnih supstrata [32]

<i>Materijal</i>	<b>metal</b>	<b>keramika</b>
<i>debljina stjenke monolita (mm)</i>	0,04	0,16
<i>gustoća kanala (cpsi)</i>	400	400
<i>geometrijska površina (m<sup>2</sup>/l)</i>	3,7	2,8
<i>specifični toplinski kapacitet (kJ/kgK<sup>-1</sup>)</i>	0,5	1,1
<i>toplinska vodljivost (W/mK<sup>-1</sup>)</i>	14	1

Za izradu keramičkih monolita najčešće se upotrebljava kordijerit (keramički materijal koji sadrži magnezij, silicij i aluminij u omjeru 2:5:2) budući da je vrlo pogodan za primjenu u automobilskoj industriji. Ključne prednosti kordijerita su visoka mehanička čvrstoća, toplinska stabilnost i niski koeficijent toplinske ekspanzije. Osim kordijerita, često se upotrebljavaju silicijev karbid i neki metali [33]. Za pripremu metalnih monolitnih struktura najčešće se primjenjuju nikal, FeCr legura koja sadrži aluminij te aluminijske pjene. Željezo i aluminij dodaju se s ciljem povećanja toplinske stabilnosti monolita dok se drugi metali dodaju kako bi se poboljšala adhezija katalitički aktive tvari [34].



*Slika 2.10.* Keramička (a) i metalna (b) monolitna struktura [35,36]

### 2.3.3.2. Izbor nosača i katalitički aktivne komponente

Kako bi bio prikladan za industrijsku primjenu, katalizator mora posjedovati određene karakteristike od kojih su najvažnije: aktivnost, selektivnost, otpornost na trovanje i onečišćenje, mehanička i toplinska stabilnost, mogućnost regeneracije i niska cijena. Budući da ekonomičnost procesa često ovisi o cijeni katalizatora čija se aktivnost definira po jedinici volumena, slijedi da katalizator treba imati veliku specifičnu površinu i takvu strukturu pora koja će omogućiti brzi pristup reaktanata u unutrašnjosti katalizatora [37].

Katalitički aktivne tvari koje se koriste za oksidaciju VOC-a mogu se podijeliti u tri osnovne skupine: a) plemeniti metali, b) oksidi prijelaznih metala te c) miješani oksidi prijelaznih metala [20]. Katalitički aktivna komponenta obično se nanosi na odgovarajući sekundarni nosač

čija je glavna funkcija povećanje površine aktivne komponente i stabilizacija strukture te površine [37]. Nosači koji se komercijalno najčešće primjenjuju su:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , zeoliti, alumosilikati i aktivni ugljen [20].

**Plemeniti metali** često se koriste za uklanjanje hlapljivih organskih spojeva, CO i raznih ugljikovodika zbog svoje visoke aktivnosti pri relativno niskim temperaturama. Najčešće korišteni plemeniti metali u procesu katalitičke oksidacije VOC-a su Pt i Pd, a često se legiraju s metalima poput Ru, Rh, Os i Ir. Unatoč visokoj katalitičkoj aktivnosti, značajke poput visoke cijene i osjetljivosti na trovanje klorom čine ih nepovoljnim u odnosu na okside prijelaznih metala. Zbog njihove visoke cijene i ograničene dostupnosti poželjno ih je prilikom pripreme katalizatora primjenjivati u što manjoj količini [20]. U tablici 2.4. navedene su izvedbe katalizatora s plemenitim metalima kao aktivnom komponentom koji su pokazali visoku aktivnost pri oksidaciji toluena.

**Tablica 2.4.** Izvedbe katalizatora s plemenitim metalima za katalitičku oksidaciju toluena

<i>Katalitički aktivna komponenta</i>	<i>Nosač</i>	<i>T/°C</i>	<i>Konverzija/%</i>	<i>Izvor</i>
<b>Pd</b>	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	440	90	[38]
<b>Pt</b>	$\text{Al}_2\text{O}_3$	200	95	[39]
<b>Au</b>	$\text{CuO}$	315	100	[40]
<b>Au</b>	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	345	100	[40]
<b>Pt</b>	aktivni ugljen	109	100	[41]

**Oksidi prijelaznih metala**, poput Ag, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni i Cu, najčešće se upotrebljavaju kao alternativa plemenitim metalima budući da su jeftiniji i, općenito gledano, otporniji na trovanje. Često posjeduju veliki udio metala te istovremeno mogu osigurati veliku aktivnu površinu. Ostale prednosti oksida prijelaznih metala uključuju: dugi životni vijek, sposobnost regeneracije te neograničena mogućnost modificiranja što omogućava pripremu različitih vrsta katalizatora za oksidaciju. Zbog niže aktivnosti u odnosu na plemenite metale, oksidi prijelaznih metala primjenjuju se pri višim temperaturama i nižim prostornim brzinama kako bi se postigle zadovoljavajuće katalitičke značajke [2,20].



Jednostavni **oksidi mangana** ( $MnO_x$ ) pokazali su se kao vrlo aktivni katalizatori za oksidaciju velikog broja VOC, među kojima su n-heksan, aceton, benzen, etanol, propan i toluen. Također, manganovi oksidi vrlo su atraktivni zbog svoje niske cijene, stabilnosti i minimalne toksičnosti. Katalitička svojstva manganovih oksida primarno ovise o strukturi katalizatora, metodi pripreme, specifičnoj površini, svojstvima nosača i oksidacijskom stanju. 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:  $MnO_2 < Mn_2O_3 < Mn_3O_4$  [2].

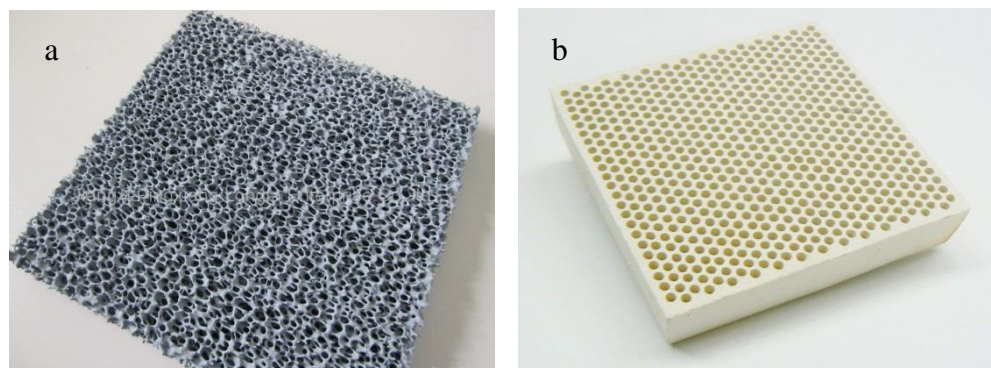
**Oksidi bakra** koriste se kao katalizatori u velikom broju industrijski važnih reakcija. Komercijalno se primjenjuju prilikom dehidrogenacije alkohola u aldehide i ketone, sinteze metanola, direktne razgradnje  $N_2O$  u  $N_2$ , selektivne katalitičke redukcije dušikovih oksida u atmosferi bogatoj kisikom te oksidaciji CO i VOC. Katalitička aktivnost bakrovog oksida ovisi o svojstvima nosača i disperziji katalitički aktivne tvari. Dodatkom drugih metala poput cerija ili mangana može se značajno poboljšati katalitička aktivnost bakrovih oksida za oksidaciju VOC [42].

**Miješani oksidi prijelaznih metala** poput Cu-Mn, Cu-Cr, Cu-V, Mn-Ni, Ag-Mn i Cu-Al pokazale su veću aktivnost u odnosu na okside pojedinačnih metala što se tumači tzv. sinergijskim djelovanjem dviju aktivnih faza. Primjer takvog djelovanja je oksidacija toluena provedena na miješanom katalizatoru 10CuO-60MnO (navedeni brojevi odnose se na masene udjele pojedinih oksida) i oksidima pojedinačnih metala Cu i Mn, pri čemu je utvrđeno da je aktivnost miješanog CuO-MnO katalizatora 3 do 4 puta veća od aktivnosti pojedinačnih oksida (CuO i MnO) [2].

## 2.4. Keramički monolitni katalizatori

Keramički monolitni katalizatori uobičajeno su izvedeni u obliku saćastih struktura ili keramičkih pjena (slika 2.11.). Kao polazni materijal za oblikovanje keramičkih monolitnih struktura najčešće se koristi kordijerit, no u novije vrijeme sve se više primjenjuje silicijev karbid. Područje primjene keramičkih monolita uglavnom je vezano uz pročišćavanje ispušnih plinova iz motornih vozila te smanjenje emisija dušikovih oksida iz elektroenergetskih postrojenja. Keramičke pjene komercijalno se primjenjuju pri filtraciji rastaljenih metala.

Također, zbog svoje visoke toplinske stabilnosti i poroznosti sve se više primjenjuju kao nosači katalizatora [43].



Slika 2.11. Keramička pjena (a) i keramička saćasta struktura (b) [44,45]

#### 2.4.1. Podjela keramičkih monolita prema sastavu

Jedan od najvažnijih materijala za ekstruziju monolitnih supstrata za pročišćavanje ispušnih plinova iz motornih vozila je sintetski **kordijerit** ( $2 \text{ MgO} \cdot 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ SiO}_2$ ). Materijali bazirani na kordijeritu posjeduju jedinstvenu kombinaciju nekoliko ključnih karakteristika:

- a) visoka toplinska stabilnost zbog malog koeficijenta linearnog toplinskog rastezanja
- b) poroznost i raspodjela veličine pora koja osigurava dobru adheziju sekundarnog nosača i katalitički aktivne komponente
- c) relativno visoka temperatura tališta
- d) visoka mehanička čvrstoća potrebna za opstanak u atmosferi ispušnih plinova
- e) kompatibilnost sa sekundarnim nosačima i katalitički aktivnim tvarima

Ekstrudirani kordijeritni supstrati osiguravaju mali pad tlaka u automobilskim ispušnim sustavima budući da posjeduju kombinaciju velike gustoće kanala ( $31 - 62 \text{ kanal/cm}^2$ ) i tankih stjenki ( $0,16 - 0,27 \text{ mm}$ ). U procesu ekstruzije koristi se sintetizirani kordijerit budući da prirodni mineral ne posjeduje dovoljno visoku čistoću. Također, ovim putem mogu se kontrolirati fizikalne i kemijske značajke dobivenog materijala [46].

Neka istraživanja pokazala su da porozni keramički materijali na bazi **silicijevog karbida** imaju nekoliko prednosti u odnosu na kordijerit. Bolja toplinska stabilnost i veća toplinska vodljivost silicijevog karbida dovodi do manjih toplinskih gradijenata. U tablici 2.5. dana je

usporedba nekih fizikalnih i kemijskih svojstava kordijerita i silicijevog karbida [1]. Silicijev karbid prisutan je u raznim industrijama gdje se uglavnom koristi kao filter za vodu, vruće plinove i rastaljene metale [43].

**Tablica 2.5.** Usporedba kemijskih i fizikalnih svojstava silicijevog karbida i kordijerita [43]

<b>Svojstvo</b>	<b>Silicijev karbid</b>	<b>Kordijerit</b>
<i>gustoća (g/cm<sup>3</sup>)</i>	1,6	1,0
<i>poroznost/(%)</i>	50	46
<i>modul elastičnosti (GPa)</i>	85	5
<i>Poissonov omjer</i>	0,16	0,26
<i>toplinska vodljivost pri 25 °C (W/m °C)</i>	11	<0,5
<i>toplinska vodljivost pri 630 °C (W/m °C)</i>	7	<0,5
<i>koeficijent toplinske ekspanzije (10<sup>-6</sup> /°C)</i>	4,6	1
<i>temperatura tališta (°C)</i>	1460	2730

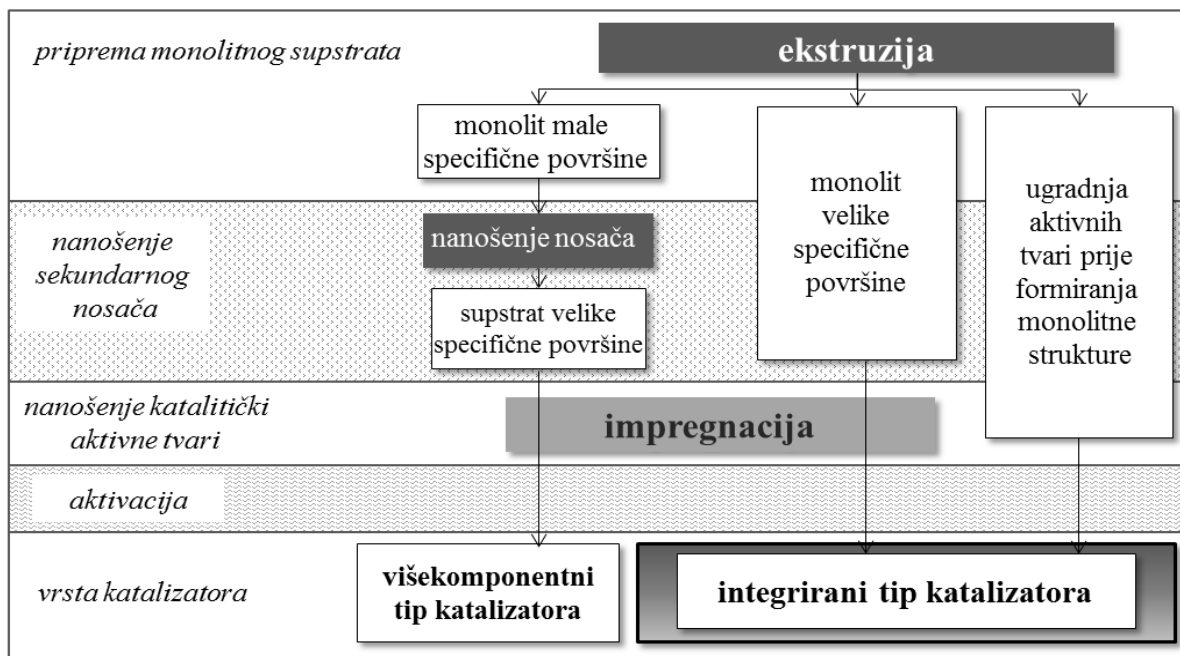
#### 2.4.2. Priprema katalizatora

Keramičke monolitne strukture sačastog oblika dobivaju se postupkom ekstruzije koji se uobičajeno sastoji od pet osnovnih koraka. Prvi korak uključuje pripremu odgovarajućih materijala, odnosno pasta, kojima se potom dodaju određeni plastifikatori ili drugi anorganski/organski aditivi, poput celuloze ili metilceluloze, koji omogućavaju prolazak paste kroz ekstruder. Prolaskom kroz ekstruder, pasta se formira u željeni oblik monolitne strukture. Potom slijedi sušenje kako bi se zadržala jednolika struktura i smanjila mogućnost njenog pucanja. Na kraju procesa, dobivena struktura se toplinski obrađuje ili kalcinira pri temperaturi od 1300 - 1400 °C [46,47]. Ključni čimbenici za dobivanje visoko kvalitetnih monolitnih struktura su odabir odgovarajućeg ekstruzijskog kalupa i kontrola plastičnosti smjese prije ulaska u sam ekstruder [46]. Kako bi se olakšao prolaz paste kroz ekstruder, kordijeritu se može dodati amonijev molibdat. Također, kako bi se izbjeglo pucanje strukture, monolit može biti obrađen

odgovarajućim surfaktantom prije kalciniranja. Nadalje, obrada gotovih monolitnih struktura nitratnom kiselinom može rezultirati većom specifičnom površinom i smanjenjem linearnog koeficijenta toplinskog rastezanja [47].

U slučaju pripreme monolitnih struktura procesom ekstruzije moguće je odabrati željenu veličinu kanala i dužinu monolita, a rezultat ove metode uvijek je monolitna struktura s ravnim kanalima. Prema tome, stupanj slobode takvog dizajna ograničen je na samo dvije dimenzije. U novije doba razvijaju se metode 3D printanja monolitnih struktura čije složene geometrije omogućavaju značajno povećanje učinkovitosti katalizatora uz pad tlaka unutar dopuštenih granica [48].

Na slici 2.12. dan je shematski prikaz daljnjih koraka pripreme katalizatora nakon postupka ekstruzije.



Slika 2.12. Shema pripreme monolitnog katalizatora [47]

Ukoliko monolit dobiven procesom ekstruzije posjeduje malu specifičnu površinu, na njega je potrebno nanijeti odgovarajući sekundarni nosač (npr.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) koji će pospješiti adheziju katalitički aktivne tvari. Također, moguće je dodati katalitički aktivnu tvar u početnu mješavinu prije formiranja monolitne strukture ekstruzijom. U slučaju monolita velike specifične površine, moguće je odmah nanijeti katalitički aktivnu tvar na površinu supstrata jednom od dostupnih metoda među kojima su: impregnacija, ionska izmjena, adsorpcija, precipitacija, koprecipitacija i

sol-gel metoda. Odabir odgovarajuće metode ovisi o prirodi i koncentraciji aktivne tvari te o radnim uvjetima procesa u kojemu će se koristiti pripremljeni katalizator [47].

Impregnacija je metoda koja se široko primjenjuje u industriji i eksperimentalnim istraživanjima zbog svoje jednostavnosti i učinkovitosti. Najčešće se nosač impregnira uranjanjem u otopinu aktivne komponente. Za impregnaciju se upotrebljava otopina aktivne komponente s toplinski nestabilnim anionima poput nitrata, acetata, karbonata i hidroksida. Impregnacija se provodi pri strogo definiranim uvjetima (koncentracija, miješanje, temperatura, vrijeme), a ovisno o njima može doći do selektivne adsorpcije aktivne komponente na površini ili u unutrašnjosti nosača, što rezultira nejednolikom raspodjelom. Za homogenu raspodjelu katalitički aktivne tvari potrebno je ukloniti zrak iz pora nosača, primjerice grijanjem za vrijeme procesa, ispunjavanjem pora nosača plinovima topljivim u vodi (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, amonijak) ili duljim stajanjem nosača u otopini. Da bi se pore potpuno ispunile, impregnacijskoj otopini dodaju se površinski aktivne tvari. Nakon impregnacije, katalizator se suši i kalcinira pri čemu se metalne soli razgrade u odgovarajuće okside [37].

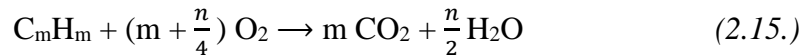
### 2.4.3. Uporaba keramičkih monolitnih struktura

U tablici 2.6. dan je popis mogućih primjena poroznih kordijeritnih struktura.

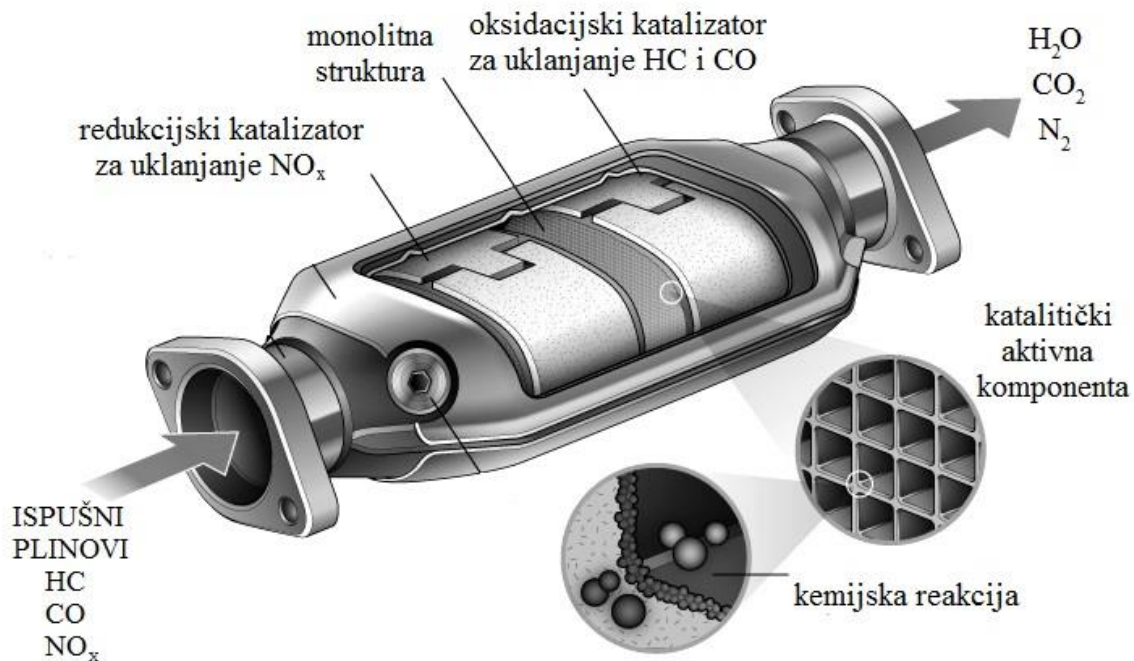
**Tablica 2.6.** Primjeri uporabe kordijeritnih monolitnih struktura [49]

<b>Uporaba kordijeritnih monolitnih struktura</b>
katalitički konverteri u automobilima
filtri za prikupljanje čestica u dizel motorima
kontrola emisija iz nepokretnih izvora
filtracija rastaljenih metala
pročišćavanje unutrašnjeg zraka
katalitička oksidacija
oporaba topline u industriji
ultrafiltracija
nosači katalizatora u brojnim kemijskim procesima
filtracija vode

**Katalitički konverteri ili pretvornici** (engl. Three way catalyst) široko se primjenjuju u motorima s unutarnjim izgaranjem gdje, pomoću odgovarajućeg katalizatora (Pt, Pd, Rh), prevode ugljikov monoksid (CO), ugljikovodike (HC) i dušikove okside (NO<sub>x</sub>) u ugljikov dioksid (CO<sub>2</sub>), vodu (H<sub>2</sub>O) i dušik (N<sub>2</sub>), prema sljedećim reakcijama:



Katalitički pretvornici u automobilima danas predstavljaju najšire područje primjene kordijeritnih monolitnih katalizatora. Za ovu primjenu, monoliti najčešće posjeduju gustoću kanala od 400 do 600 cpsi uz debljinu stjenki od 1,1 mm. Na slici 2.13. dana je pojednostavljena shema katalitičkog pretvornika [50].



**Slika 2.13.** Pojednostavljena shema katalitičkog pretvornika [51]

Za pročišćavanje ispušnih plinova nastalih izgaranjem goriva u dizel motorima često se primjenjuju keramički filtri. Toksični spojevi prisutni u ispušnim plinovima dizel motora pojavljuju se u sva tri agregatna stanja: a) čvrsto: suhi ugljik i čađa, b) tekuće: nesagorjelo gorivo, mazivo ulje (SOF, engl. *soluble organic fraction*) i tekući sulfati (sulfatna kiselina) te c)

plinovito: ugljikov monoksid (CO), ugljikovodici (HC), dušikovi i sumporni oksidi. Uloga katalizatora je smanjiti emisije SOF, CO i HC uz izbjegavanje oksidacije SO<sub>2</sub> u SO<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). U izvedbi koja uključuje keramički filter, polovica od ukupnog broja kanala prisutnih u strukturi zatvorena je s jedne strane, a druga polovica kanala zatvorena je na drugoj strani monolitne strukture čime je omogućeno nakupljanje čvrstih čestica unutar kanala. Zaostali plinovi prenose se difuzijom kroz stijenku kanala u susjedne kanale [52]. Prikupljene čestice povećavaju pad tlaka u filteru zbog čega se provodi postupak regeneracije. Regeneracija se može postići oksidacijom nastale čađe pri temperaturi od oko 600 °C ili uz katalizator (Fe, Cu, Ce) pri temperaturi od 300-400 °C. Za postizanje željenih temperatura u ispušnom sustavu ponekad je potrebno koristiti električni grijač [53].

Keramički monolitni katalizatori također se uspješno primjenjuju u brojnim **kemijskim procesima**. Sinteza vinil acetata provodi se u plinskoj fazi, reakcijom etilena, kisika i octene kiseline uz prisutnost monolitnog katalizatora (Pd ili Pt na kordijeritnom ili mulitnom monolitu). Keramičke strukture primjenjuju se i prilikom dehidrogenacije etilbenzena u stiren. Također, koriste se za komercijalnu proizvodnju H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> katalitičkim hidriranjem antrakinona do odgovarajućeg hidrokinona [49].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu ovog rada opisan je postupak pripreve monolitnih katalizatora (Mn-CuO<sub>x</sub>/kordijerit) različitih dužina te je naveden popis kemikalija i materijala koji su pritom korišteni. Potom je opisana izvedba katalitičkih mjerenja uz detaljan opis aparature i analize produkata reakcije.

#### 3.1. Popis korištenih kemikalija i ostalih materijala

Popis kemikalija korištenih u eksperimentalnom radu nalazi se u tablici 3.1.

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

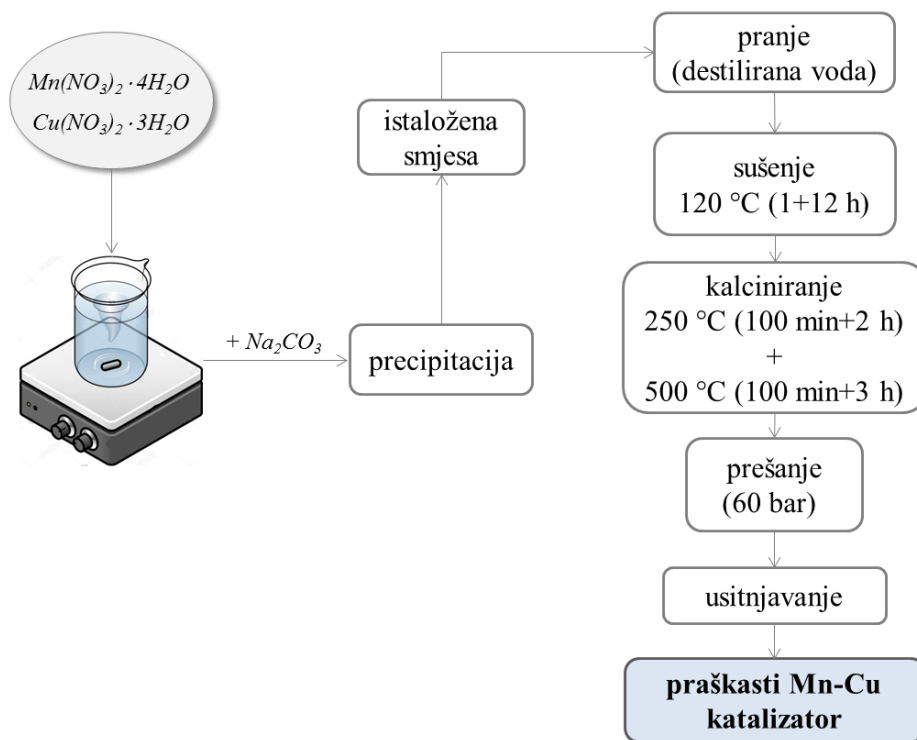
<i>Kemikalije/materijali</i>	<i>Proizvođač</i>
<b>mangan(II)-nitrat-tetrahidrat,</b> Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	<i>Alfa Aesar</i>
<b>bakar(II)-nitrat-trihidrat,</b> Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	<i>Honeywell</i>
<b>limunska kiselina,</b> C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> · H <sub>2</sub> O	<i>Gram-Mol</i>
<b>etanol,</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	<i>Carlo-Erba</i>
<b>mješavina toluen/dušik,</b> (ca. 242 ppm toluena)	<i>SOL Group, Monza (Italia)</i>
<b>sintetski zrak</b> (20,5 vol.% O <sub>2</sub> u N <sub>2</sub> )	<i>Messer</i>
<b>dušik (N<sub>2</sub>), čistoće 5.0</b>	<i>Messer</i>
<b>vodik (H<sub>2</sub>), čistoće 5.0</b>	<i>Messer</i>
<b>kordijeritna monolitna struktura</b>	<i>Engelhard</i>
<b>deionizirana voda</b>	



## 3.2. Priprema katalizatora

### 3.2.1. Priprema i karakterizacija miješanih metalnih oksida u praškastom obliku

Metoda karakterizacije katalizatora izvedene su na praškastom Mn-Cu katalizatoru zbog određenih poteškoća prilikom analize fizičko-kemijskih značajki monolitne izvedbe katalizatora. Zbog navedenog, opisan je postupak pripreme praškastih katalizatora metodom koprecipitacije. Na slici 3.1 dan je shematski prikaz postupka pripreme praškastog miješanog Mn-Cu katalizatora metodom koprecipitacije.



**Slika 3.1.** Shematski prikaz pripreme praškastog Mn-Cu katalizatora

Metoda koprecipitacije uključuje taloženje željenih komponenti iz koncentrirane otopine odgovarajuće soli. Priprema katalizatora započinje pripremom otopina soli prikazanih u tablici 3.2. Zatim su pomiješani isti volumeni pripremljenih otopina manganovog (II) nitrata tetrahidrata i bakrovog (II) nitrata trihidrata. Uz intenzivno miješanje, postupno je dodavana otopina natrijeva karbonata, najprije koncentracije  $1\text{ mol dm}^{-3}$ , a potom koncentracije  $0,25\text{ mol dm}^{-3}$ , sve do postizanja vrijednosti pH od 8,4. Pripremljena suspenzija ostavljena je da stoji 48 h, nakon čega

je profiltrirana i isprana destiliranom vodom. Potom je uslijedilo sušenje na 120 °C (1 h+12 h) te kalciniranje na 250 °C (100 min+2 h) i 500 °C (100 min+3 h). Pripremljeni praškasti katalizator prešan je pri tlaku od 60 bara, a zatim je usitnjen te je izdvojena odgovarajuća frakcija.

**Tablica 3.2.** Pripremljene otopine

Otopina	Koncentracija/mol dm <sup>-3</sup>	Volumen otopine/mL
manganov (II) nitrat tetrahidrat (Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O)	0,25	250
bakrov (II) nitrat trihidrat (Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O)	0,25	250
natrijev karbonat (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	1 0,25	500

#### Metode karakterizacije katalizatora

Karakterizacija katalizatora provedena je primjenom metoda navedenih u tablici 3.3.

**Tablica 3.3.** Pregled metoda karakterizacije i korištenih uređaja

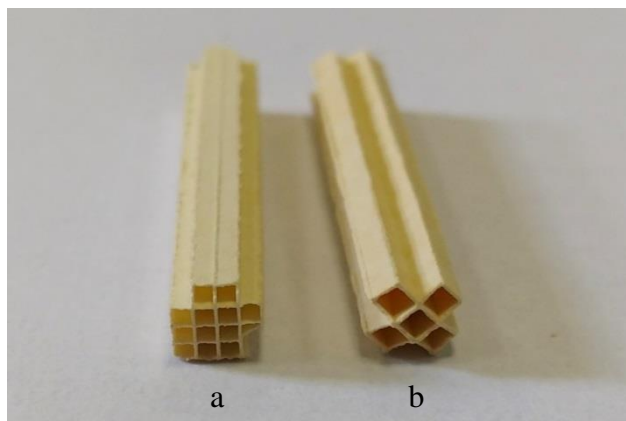
Metoda	Uređaj	Rezultati metode
<b>Adsorpcijsko-desorpcijska analiza</b>	<i>Micromeritics ASAP 2000</i>	ukupni volumen pora prosječni promjer pora specifična površina katalizatora
<b>FTIR</b> (infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala)	<i>Perkin Elmer Spectrum One</i>	kemijski sastav, konformacije i struktura tvari
<b>EDX/SEM</b> (spektroskopska metoda energetske disperzije rentgenskih zraka/ pretražna elektronska mikroskopija)	<i>Vega 3 Tescan</i>	morfologija površine
<b>TPD CO<sub>2</sub>*</b> (temperaturno programirana desorpcija CO <sub>2</sub> )	<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.

### 3.2.2. Priprema monolitnog katalizatora

Iz kordijeritnog monolita dobivenog metodom ekstruzije izrezani su keramički supstrati različitih dužina (2, 4, 6 i 8 cm). Radi usporedbe, također je korišten keramički supstrat s manjim brojem kanala dužine 4 cm testiran u prethodnim istraživanjima (slika 3.2.).



**Slika 3.2.** Kordijeritni monolitni supstrati dužine 4 cm s većim (a) i manjim (b) brojem kanala

Tako pripremljeni monolitni supstrati isprani su u etanolu. Potom je uslijedilo sušenje na 120 °C (1 h) i kalciniranje na 500 °C (200 min + 2 h). Zatim su pripremljene odgovarajuće otopine prikazane u tablici 3.4.

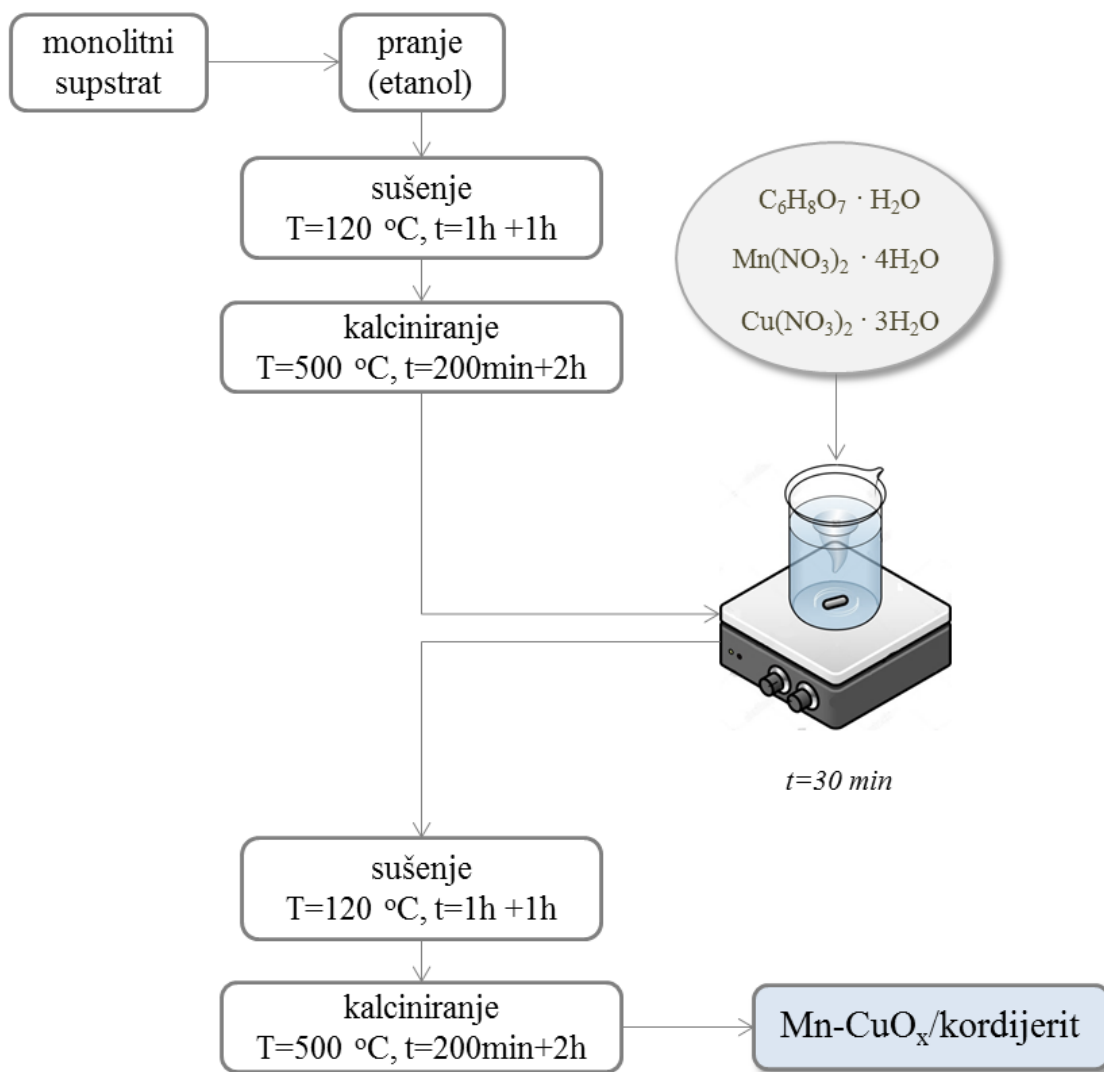
**Tablica 3.4.** Pripremljene otopine

Otopina	Koncentracija/mol dm <sup>-3</sup>	Volumen otopine/mL
manganov (II) nitrat tetrahidrat (Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O)	1	15
bakrov (II) nitrat trihidrat (Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O)	1	15
limunska kiselina (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> · H <sub>2</sub> O)	0,5	20

Navedeni volumeni pripremljenih otopina međusobno su pomiješani uz intenzivno miješanje primjenom magnetskog mješala. U tako pripremljenu otopinu uronjeni su prethodno pripremljeni keramički monolitni supstrati te su tamo zadržani trideset minuta. Zatim je ponovno uslijedilo sušenje na 120 °C (1 + 1 h) i kalciniranje na 500 °C (3 h 20 min + 2 h). Na slici 3.3. prikazan je keramički monolitni supstrat nakon kalciniranja, a na slici 3.4. dan je shematski prikaz postupka pripreme keramičkih monolitnih katalizatora metodom impregnacije.



**Slika 3.3.** Kordijeritni monolitni supstrat nakon nanošenja katalitički aktivne komponente (Mn-CuO<sub>x</sub>) i kalciniranja



**Slika 3.4.** Shematski prikaz postupka pripreme keramičkog monolitnog katalizatora

### 3.3. Opis aparature i provedba mjerenja

U tablici 3.5. dan je pregled radnih uvjeta pri kojima je provedena reakcija. Katalitička oksidacija toluena provedena je u keramičkoj monolitnoj izvedbi reaktora s tankim slojem Mn-Cu katalizatora. S ciljem utvrđivanja utjecaja međufazne difuzije provedena su mjerenja na katalizatorima različitih dužina. Također, rezultati su uspoređeni s rezultatima iz prijašnjih istraživanja koja su koristila keramički monolitni supstrat s manjim brojem kanala.

**Tablica 3.5.** Pregled radnih uvjeta pri kojima je provedena reakcija

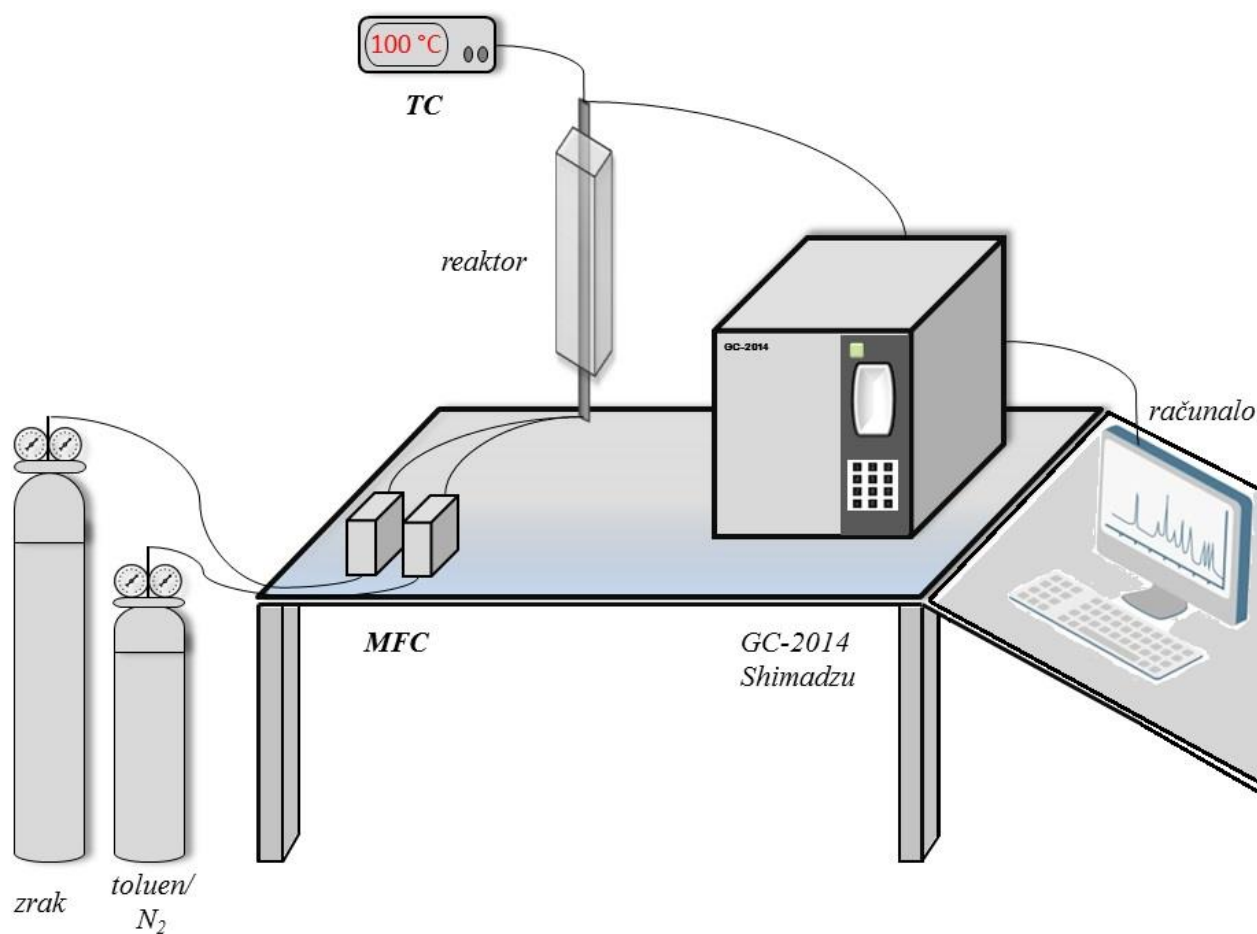
<i>Radni uvjeti</i>	<b>monolitni katalizator (Mn-CuO<sub>x</sub>/kordijerit)</b>				
<i>dužina supstrata, l/cm</i>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>4*</b>	<b>6</b>	<b>8</b>
<i>temperatura, T/°C</i>	100 - 250	100 - 215	100 - 200	100 - 200	100 - 230
<i>tlak, p/Pa</i>	101325	101325	101325	101325	101325
<i>koncentracija toluena, φ/ppm</i>	210,43	210,43	210,43	210,43	210,43
<i>ukupni protok reakcijske smjese, v<sub>o</sub>/cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup></i>	23 - 115	23 - 138	23 - 138	34,5 - 207	34,5 - 230
<i>masa katalizatora, m/g</i>	0,0029	0,0076	0,0065	0,0109	0,0130

*\*monolitni katalizator s manjim brojem kanala*

Reakcija katalitičke oksidacije toluena provedena je u keramičkoj monolitnoj izvedbi reaktora s tankim slojem Mn-Cu katalizatora, a pritom su korišteni monolitni reaktori, različitih dužina (2 cm, 4 cm, 6 cm i 8 cm). Reakcija je provedena pri atmosferskom tlaku i izotermnim uvjetima rada, pri različitim prostornim vremenima i temperaturama, uz konstantnu masu katalizatora 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). Na slikama 3.5., 3.6. i 3.7. prikazani su: shema cjelokupnog eksperimentalnog sustava s pripadajućim dijelovima, shema reaktora s monolitnim katalizatorom te fotografija eksperimentalnog sustava.

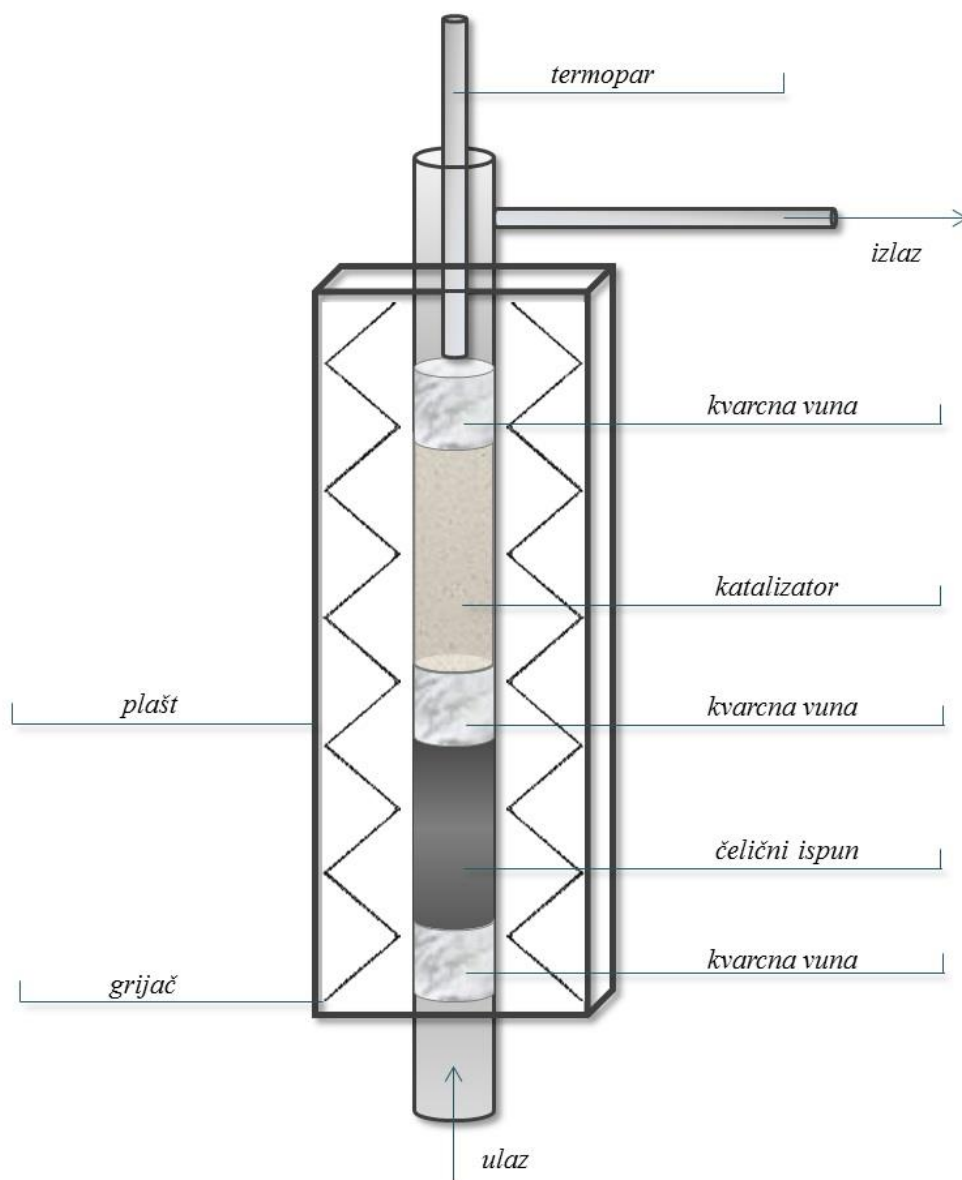
Aparatura na kojoj su provedeni eksperimenti sastojala se od:

- laboratorijskog 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).



**Slika 3.5.** Shema eksperimentalne aparature

Reakcijska smjesa (smjesa  $N_2$ /toluen i zraka) prolazila je od dna prema vrhu reaktora. Katalitički sloj smješten je između dva sloja kvarcne vune. Temperatura u reaktoru prati se pomoću termopara (K-tip) smještenog u centralnom dijelu reaktora iznad katalitičkog sloja, povezanog sa sustavom za mjerenje i regulaciju temperature.



**Slika 3.6.** Shema reaktora s monolitnim katalizatorom





**Slika 3.7.** Fotografija eksperimentalne aparature

### 3.4. Analiza produkata reakcije

Analiza neizreagiranog reaktanta (toluen) na izlazu iz reaktora provodi se primjenom plinskog kromatografa s plameno ionizacijskim detektorom (*Shimadzu model GC-2014*). U okviru programske podrške *Shimadzu GC Solution*® nalazi se program za mjerenje i obradu kromatografskih podataka pomoću kojeg je analizirana plinska smjesa. Reakcija je praćena mjerenjem ukupne konverzije toluena na temelju promjene veličine karakterističnih pikova na kromatogramima. U tablici 3.6. navedeni su uvjeti kromatografske analize.

**Tablica 3.6.** Uvjeti plinsko-kromatografske analize

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

## 4. REZULTATI

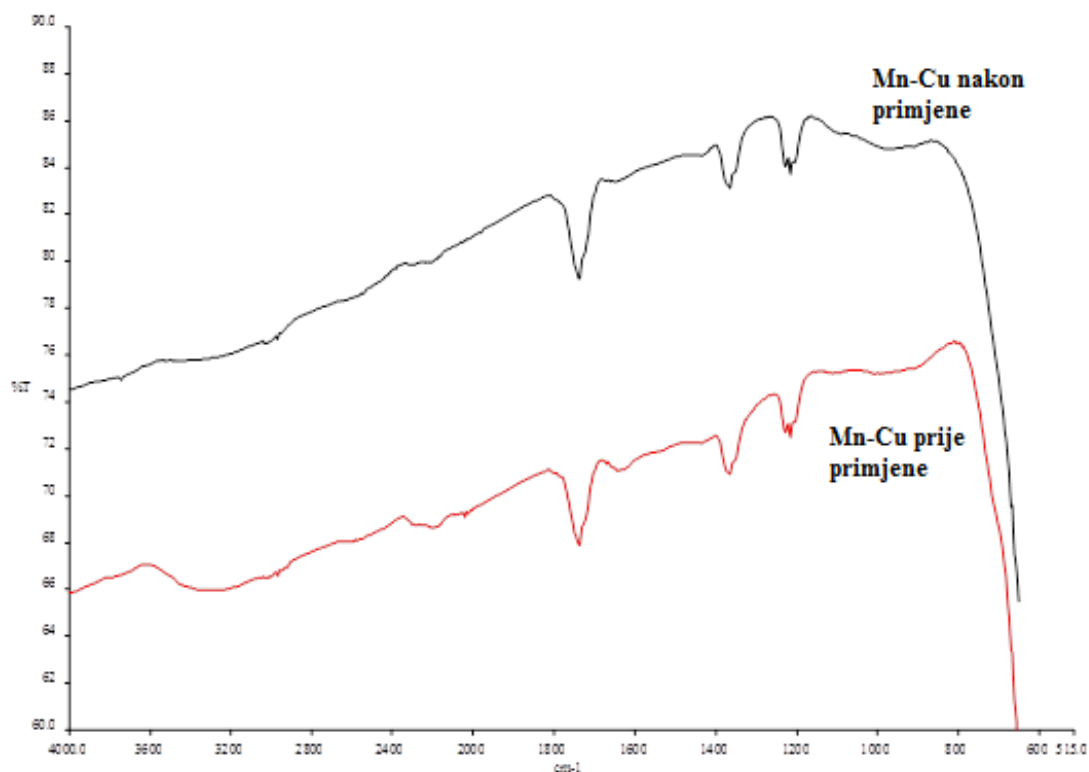
### 4.1. Rezultati karakterizacija

#### Adsorpcijsko – desorpcijska analiza

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

$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{PORA}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$d, \text{nm}$
23,65	0,0973	16,46

#### Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala

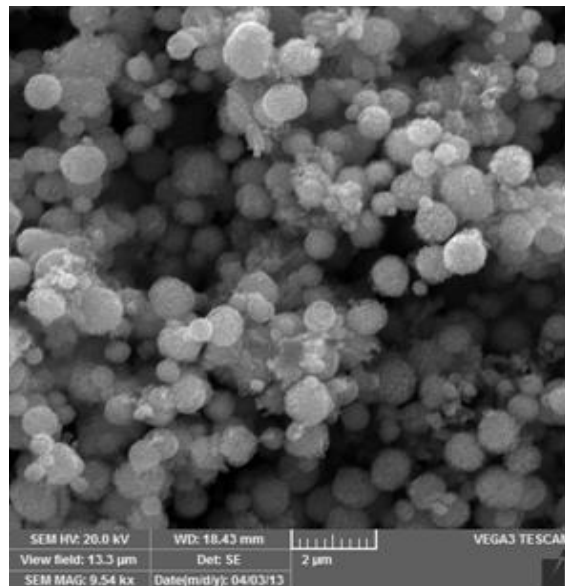
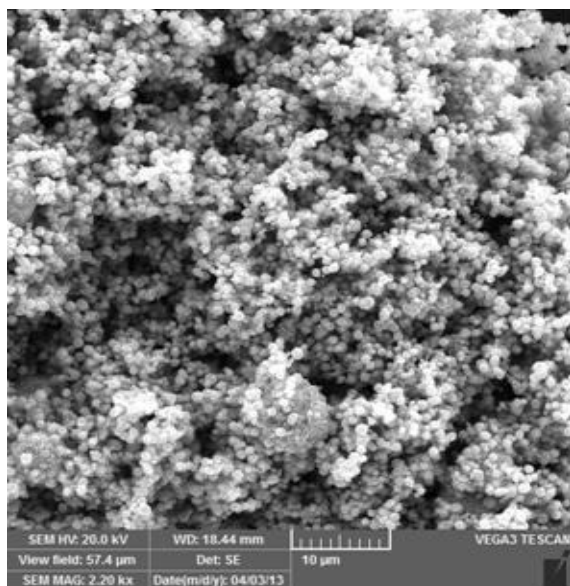


**Slika 4.1.** Rezultati FTIR analize uzorka katalizatora Mn-Cu prije i nakon provedenih eksperimenata

Metoda energetske disperzije rentgenskih zraka/ pretražna elektronska mikroskopija (EDX/SEM)



**Slika 4.2.** Rezultati EDX analize Mn-Cu katalizatora

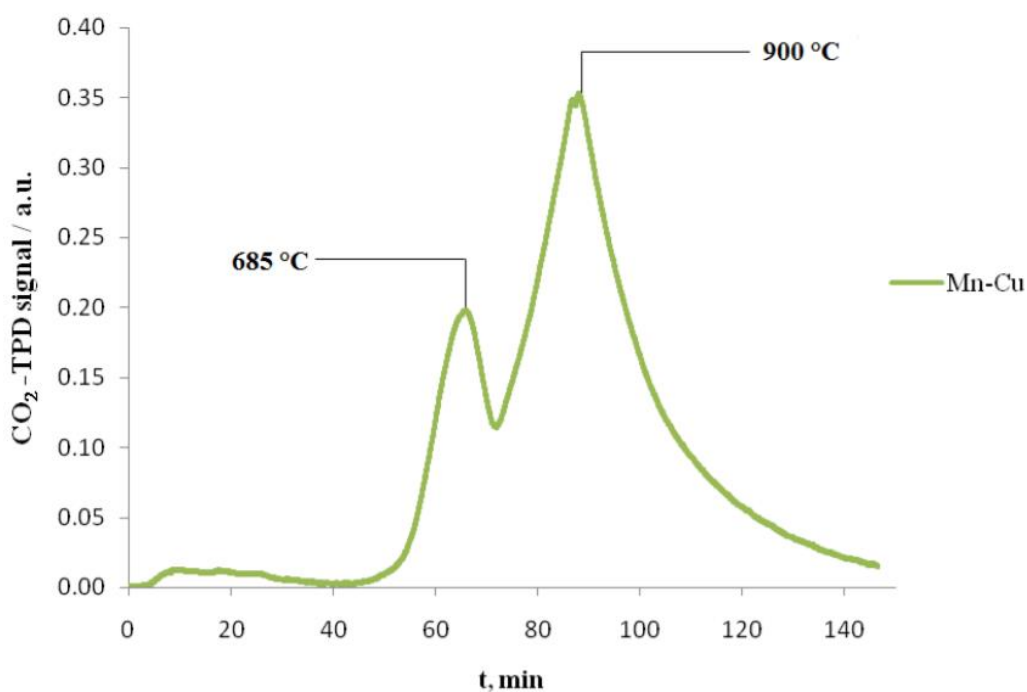


**Slika 4.3.** Rezultati analize katalizatora dobiveni primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM) pri različitim uvećanjima

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

<i>Element, wt/%</i>		
<b>Mn</b>	<b>Cu</b>	<b>O</b>
46,93	31,43	21,64

Temperaturno programirana desorpcija CO<sub>2</sub>



**Slika 4.4.** Intenzitet TPD CO<sub>2</sub> signala u odnosu na vrijeme desorpcije, t, za miješani oksid Mn-Cu

**Tablica 4.3.** Proračun podataka prikazanih na slici 4.4.

<i>Iz prikaza TCD CO<sub>2</sub> (ml) vs t</i>					
Katalizator	Površina pika	47 - 227 °C	227 - 477 °C	477 - 900 °C	Ukupno
<i>Mn/Cu</i>	ml CO <sub>2</sub> /g	0,76	0,90	66,94	68,6
	mol CO <sub>2</sub> /g	3,3900·10 <sup>-5</sup>	4,0179·10 <sup>-5</sup>	2,9884·10 <sup>-3</sup>	3,0630·10 <sup>-3</sup>

## 4.2. Rezultati ispitivanja katalitičke aktivnosti pripremljenih katalizatora

**Tablica 4.4.** Utjecaj temperature i vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru s kordijeritnim monolitnim katalizatorom Mn-Cu (duljina pločice: **2 cm**) 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)

$V_{\text{(toluen)}}$ / $\text{mL min}^{-1}$	$V_{\text{(zrak)}}$ / $\text{mL min}^{-1}$	$V_{\text{(ukupni)}}$ / $\text{mL min}^{-1}$	$\tau/\tau_{\text{max}}$	$w_{\text{(toluen)}}$ /ppm	$T_{\text{(reaktor)}}$ /°C	Konverzija/%
100	15	115	0,10	210,43	100	0,00
					150	2,60
					175	5,84
					185	19,84
					200	61,10
					215	85,42
					230	93,69
					250	97,38
80	12	92	0,13	210,43	100	0,00
					150	1,80
					175	8,05
					185	24,40
					200	69,76
					215	90,25
					230	96,27
					250	98,72
60	9	69	0,17	210,43	100	0,00
					150	1,30
					175	12,23
					185	33,64
					200	80,78
					215	95,50
					230	98,61
					50	7,5
150	1,60					
175	15,92					
185	42,05					
200	87,83					
215	97,69					
230	99,33					

40	6	46	0,25	210,43	100	0,00
					150	2,10
					175	23,19
					185	52,53
					200	94,13
					215	99,09
30	4,5	34,5	0,33	210,43	100	0,00
					150	2,53
					175	32,33
					185	72,46
					200	98,28
					215	99,09
20	3	23	0,50	210,43	100	0,00
					150	5,92
					175	49,71
					185	95,63
					200	99,48
					215	99,48

**Tablica 4.5.** Utjecaj temperature i vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru s kordijeritnim monolitnim katalizatorom Mn-Cu (duljina pločice: **4 cm**) 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)

$V_{(\text{toluen})}/\text{mL min}^{-1}$	$V_{(\text{zrak})}/\text{mL min}^{-1}$	$V_{(\text{ukupni})}/\text{mL min}^{-1}$	$\tau/\tau_{\text{max}}$	$w(\text{toluen})/\text{ppm}$	$T_{(\text{reaktor})}/^{\circ}\text{C}$	Konverzija/%
120	18	138	0,17	210,43	100	0,00
					140	0,00
					150	3,30
					155	4,70
					160	24,70
					175	54,20
					185	83,60
					200	95,00
					215	98,40
					100	15
140	0,40					
150	6,10					
155	10,70					

					160	26,20
					175	65,40
					185	89,00
					200	97,00
					215	99,10
80	12	92	0,25	210,43	100	0,00
					140	0,00
					150	7,40
					155	15,50
					160	32,50
					175	78,10
					185	94,10
					200	98,70
60	9	69	0,33	210,43	100	0,00
					140	0,90
					150	11,30
					155	22,80
					160	42,20
					175	91,70
					185	98,10
40	6	46	0,50	210,43	100	0,00
					140	2,40
					150	17,30
					155	36,40
					160	65,00
					175	98,60
30	4,5	34,5	0,67	210,43	100	0,00
					140	5,50
					150	23,50
					155	49,50
					160	81,70
					175	99,50
20	3	23	1,00	210,43	100	0,00
					140	11,00
					150	36,70
					155	73,90
					160	97,70
					175	99,60

**Tablica 4.6.** Utjecaj temperature i vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru s kordijeritnim monolitnim katalizatorom Mn-Cu (duljina pločice: **6 cm**) 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)

$V_{\text{(toluen)}}$ / $\text{mL min}^{-1}$	$V_{\text{(zrak)}}$ / $\text{mL min}^{-1}$	$V_{\text{(ukupni)}}$ / $\text{mL min}^{-1}$	$\tau/\tau_{\text{max}}$	$w_{\text{(toluen)}}$ /ppm	$T_{\text{(reaktor)}}$ /°C	Konverzija/%
180	27	207	0,17	210,43	100	0,00
					150	6,30
					155	7,10
					160	13,50
					170	28,20
					175	50,50
					185	78,20
					200	95,40
150	22,5	172,5	0,20	210,43	100	0,00
					150	7,00
					155	10,40
					160	14,50
					170	40,30
					175	59,70
					185	85,60
					200	97,70
90	13,5	92	0,33	210,43	100	0,00
					150	14,50
					155	24,10
					160	34,70
					170	73,10
					175	90,80
					185	98,70
60	9	69	0,50	210,43	100	0,00
					150	22,30
					155	27,90
					160	56,90
					170	93,60
					175	98,80
30	4,5	34,5	1,00	210,43	100	0,00
					150	43,40
					155	51,00



	160	97,80
	170	99,50
	175	99,80

**Tablica 4.7.** Utjecaj temperature i vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru s kordijeritnim monolitnim katalizatorom Mn-Cu (duljina pločice: **8 cm**) 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)

$V_{\text{(toluen)}}$ / $\text{mL min}^{-1}$	$V_{\text{(zrak)}}$ / $\text{mL min}^{-1}$	$V_{\text{(ukupni)}}$ / $\text{mL min}^{-1}$	$\tau/\tau_{\text{max}}$	$w_{\text{(toluen)}}$ /ppm	$T_{\text{(reaktor)}}$ /°C	Konverzija/%
200	30	230	0,20	210,43	100	0,0
					140	0,0
					150	3,7
					160	11,0
					175	34,6
					185	70,3
					200	85,6
					230	96,9
160	24	184	0,25	210,43	100	0,0
					140	0,0
					150	6,3
					160	16,6
					175	56,6
					185	76,9
					200	91,8
					230	98,9
120	18	138	0,33	210,43	100	0,0
					140	0,0
					150	9,0
					160	26,4
					175	71,0
					185	88,5
					200	97,2
					80	12
140	12,4					
150	17,3					

					160	45,5
					175	87,8
					185	96,8
					200	99,7
60	9	69	0,67	210,43	100	0,0
					140	14,7
					150	27,3
					160	57,9
					175	94,7
					185	99,4
40	6	46	1,00	210,43	100	0,0
					140	17,1
					150	40,2
					160	81,0
					175	99,4
30	4,5	34,5	1,33	210,43	100	0,0
					140	19,6
					150	56,7
					160	94,5
					175	99,7

## 5. RASPRAVA

Prekomjerno onečišćenje zraka prisutno u današnje doba uzrok je brojnih zdravstvenih problema. Zdravstveno stanje i kvaliteta življenja značajno ovise o izloženosti ljudi onečišćenjima iz okoliša, bilo da se radi o kratkotrajnoj izloženosti visokim koncentracijama ili o dugotrajnoj izloženosti niskim koncentracijama štetnih tvari. U skupinu ljudi najviše sklonih takvoj vrsti oboljenja spadaju starije osobe, djeca te osobe s kroničnim kardiovaskularnim i respiratornim bolestima. Unatoč brojnim nastojanjima za smanjenjem emisija štetnih tvari u zrak, danas u svijetu od posljedica onečišćenja zraka umire oko 3 milijuna ljudi što predstavlja 5 % od ukupne godišnje smrtnosti [54]. Postoje brojni izvori onečišćenja zraka, kako antropogenog tako i prirodnog podrijetla: izgaranje fosilnih goriva za proizvodnju električne energije, promet, razni industrijski procesi, uporaba otapala, poljoprivreda, obrada otpada, erupcije vulkana te mnogi drugi. Navedeni procesi često rezultiraju prekomjernim emisijama štetnih sumporovih oksida ( $\text{SO}_x$ ), dušikovih oksida ( $\text{NO}_x$ ), ugljikovog monoksida (CO) i hlapljivih organskih spojeva (VOC). Hlapljivi organski spojevi u kombinaciji s dušikovim oksidima sudjeluju u formiranju prizemnog ozona, prisutnog u fotokemijskom smogu. Fotokemijski smog smanjuje vidljivost, nepovoljno utječe na biljni i životinjski svijet te narušava zdravlje ljudi uzrokujući simptome poput iritacije očiju i problema s disanjem [8].

Osnovni cilj znanstvenika i tehnologa je razviti i primijeniti odgovarajuću metodu za smanjenje prekomjernih emisija VOC u okoliš, koja će istovremeno zadovoljiti stroge zakonske regulative i zahtjevati minimalne troškove vezane uz implementaciju metode i troškove održavanja sustava. Danas je dostupan velik broj tehnologija za smanjenje emisija VOC-a u okoliš, a mogu se podijeliti u dvije skupine: a) primarne ili preventivne metode koje se zasnivaju na modifikaciji postojeće procesne opreme, tehnoloških procesa ili primjeni alternativnih sirovina te b) sekundarne metode koje se zasnivaju na naknadnoj obradi otpadnih i/ili ispušnih plinova (engl. *end of pipe tehnologije*). Prva skupina metoda obično predstavlja najdjelotvorniji pristup smanjenju emisija jer se njime rješava problem na samom mjestu nastanka. Ipak, ponekad takav pristup nije dovoljan te je potrebno primijeniti odgovarajuće metode naknadne obrade otpadnih plinskih struja, koje uključuju: a) metode oporabe i b) metode razgradnje. Metode oporabe koriste se u situacijama kada sastojak koji se uklanja iz plinske smjese ima veliku uporabnu vrijednost, a najčešće se primjenjuju apsorpcija, adsorpcija, kondenzacija i membranska separacija. Metode razgradnje mogu se podijeliti na metode biološke oksidacije (biofiltracija, bioskrubiranje,

prokapni sloj s biomasom) koje se odvijaju uz prisutnost određenih mikroorganizama te metode toplinske oksidacije (visoko-temperaturna i katalitička oksidacija) [15,16]. U odnosu na katalitičku oksidaciju, visoko-temperaturna oksidacija je energetski vrlo nepovoljan proces jer zahtjeva rad pri znatno višim temperaturama kako bi se provela oksidacija VOC-a. Također, rad pri visokim temperaturama (1400 °C) može dovesti do nastanka neželjenih produkata spaljivanja, tzv. termičkih dušikovih oksida [19].

Već dugi niz godina katalitička oksidacija ističe se kao jedna od najučinkovitija metoda za uklanjanje VOC-a prisutnih u malim koncentracijama te u velikim volumenima otpadnih plinskih struja. Veliko područje potencijalne primjene te visoka učinkovitost prilikom zadovoljavanja strogih ekoloških kriterija ključne su prednosti katalitičkih procesa. Visoke cijene katalizatora, posebice onih koji uključuju plemenite metale, te mogućnost njihove deaktivacije uslijed trovanja halogenim i sumpornim spojevima primarni su nedostaci ove metode. Zbog navedenog, sve se više primjenjuju oksidi prijelaznih metala koji su također pokazali zadovoljavajuću aktivnost [55]. Nadalje, metodologija intenzifikacije procesa usmjerena je prema primjeni strukturiranih izvedbi katalizatora koje uključuju tzv. monolitne strukture. Monoliti koji se koriste za pripremu katalizatora sastoje se od velikog broja ravnih i najčešće paralelnih kanala integriranih u tijelo saćastog oblika. Kanali su orijentirani u smjeru protjecanja (ispušnog) plina, da ne uzrokuju odviše velik pad tlaka. Osim manjeg pada tlaka, svojstva poput velike specifične površine, boljeg prijenosa tvari te dobre mehaničke i toplinske stabilnosti čine ih učinkovitijim u odnosu na konvencionalne izvedbe katalizatora u obliku granula ili praška [29].

Kao primjer primjene strukturiranih monolitnih katalizatora u zaštiti okoliša može se navesti obrada ispušnih plinova iz motornih vozila u tzv. katalitičkim konverterima ili pretvornicima. Takvi sustavi prisutni su u svim modernijim automobilima, a kao materijal monolitne strukture najčešće se primjenjuje kordijerit. Kordijerit posjeduje cijeli niz odličnih fizikalno-kemijskih svojstava (visoku termičku i kemijsku stabilnost, mali koeficijent linearnog termičkog rastezanja i malu dielektričnu konstantu) koja ga čine vrlo zanimljivim i široko primjenjivim funkcionalnim i konstrukcijskim keramičkim materijalom [32].

Svrha ovog rada bila je razvoj keramičkog monolitnog reaktora s potencijalnom primjenom za katalitičku oksidaciju toluena. Kao polazni materijal za izradu keramičke monolitne strukture korišten je kordijerit, dok je kao katalitički aktivna komponenta korišten miješani manganov i bakrov oksid. Kao modelna komponenta izabran je toluen, kao uobičajeni

predstavnik aromatskih hlapljivih organskih spojeva koji predstavljaju najveći problem pri razvoju katalitičkih procesa. Na monolitni kordijeritni nosač nanosen je tanki sloj Mn-Cu oksida metodom impregnacije. Na taj način pripremljeni su monolitni katalizatori različitih dužina čija je katalitička aktivnost potom testirana pri različitim temperaturama i vremenima zadržavanja. Na temelju dobivenih rezultata analiziran je utjecaj međufazne difuzije na ukupnu brzinu reakcije te je predložen odgovarajući model za opis reaktora. Potom je provedena ocjena prihvatljivosti predloženih modela na temelju usporedbe eksperimentalnih rezultata s onima dobivenim prema modelu. Također, dobiveni rezultati uspoređeni su s rezultatima iz prethodnih istraživanja koja su uključivala metalne izvedbe monolitnih reaktora s Mn-Cu oksidima kao katalitički aktivnom komponentom.

### 5.1. Priprema i karakterizacija praškastog katalizatora

U prethodnim istraživanjima provedena je detaljna fizičko-kemijska karakterizacija pripremljenog praškastog katalizatora koji je uključivao miješane okside mangana i bakra. Katalizator je pripremljen metodom koprecipitacije. Karakterizacija je provedena na praškastom obliku katalizatora zbog otežane analize monolitne izvedbe katalizatora.

Rezultati dobiveni adsorpcijsko-desorpcijskom analizom prikazani su u tablici 4.1. Primjenom Brunauer-Emmet-Tellerovog modela (BET) određen je ukupni volumen pora ( $0,0973 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), prosječni promjer pora (16,46 nm) i specifična površina katalizatora ( $23,65 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Katalizatori s porama čije su dimenzije između 2 nm i 50 nm ubrajaju se u mezoporozne materijale. Prosječni promjer pora korištenog katalizatora iznosio je 16,46 nm, zbog čega je zaključeno da se radi o katalizatoru mezoporozne strukture.

Na slici 4.1. 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.

Kemijski sastav Mn-Cu miješanog oksidnog katalizatora određen je EDX analizom (tablica 4.2.). Nađeno je da maseni udio mangana u katalizatoru iznosi 46,93 %, bakra 31,43 %, a

kisika 21,64 %. SEM analizom određena je morfologija katalizatora. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se katalizator sastoji od kuglastih nakupina veličine od oko 1  $\mu\text{m}$  (slika 4.3.).

Temperaturno programirana desorpcija  $\text{CO}_2$  provedena je prema postupku opisanom u eksperimentalnom dijelu. Prema temperaturno programiranoj desorpciji  $\text{CO}_2$  centri na površini katalizatora uobičajeno se dijele na: slabo bazične (320-500 K), srednje (500-750 K) i jako bazične centre (iznad 750 K). Utvrđeno je da u katalizatoru dominiraju jako bazični centri (tablica 4.3.). Rezultati TPD- $\text{CO}_2$  analize ukazuju na bimodalnu krivulju s temperaturnim maksimumima pri 958 i 1173 K pri kojima je postignuta najintenzivnija desorpcija  $\text{CO}_2$ . 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  $\text{CO}_2$ , nego i eventualnim strukturnim promjenama, primjerice otpuštanju kisika. Zbog navedenog, poželjno je rezultate TPD- $\text{CO}_2$  analize kombinirati s rezultatima termičke analize (TGA ili TG-DSC) [56].

## **5.2. Priprema i ispitivanje aktivnosti monolitnih katalizatora**

### **5.2.1. Priprema keramičkih monolitnih katalizatora metodom impregnacije**

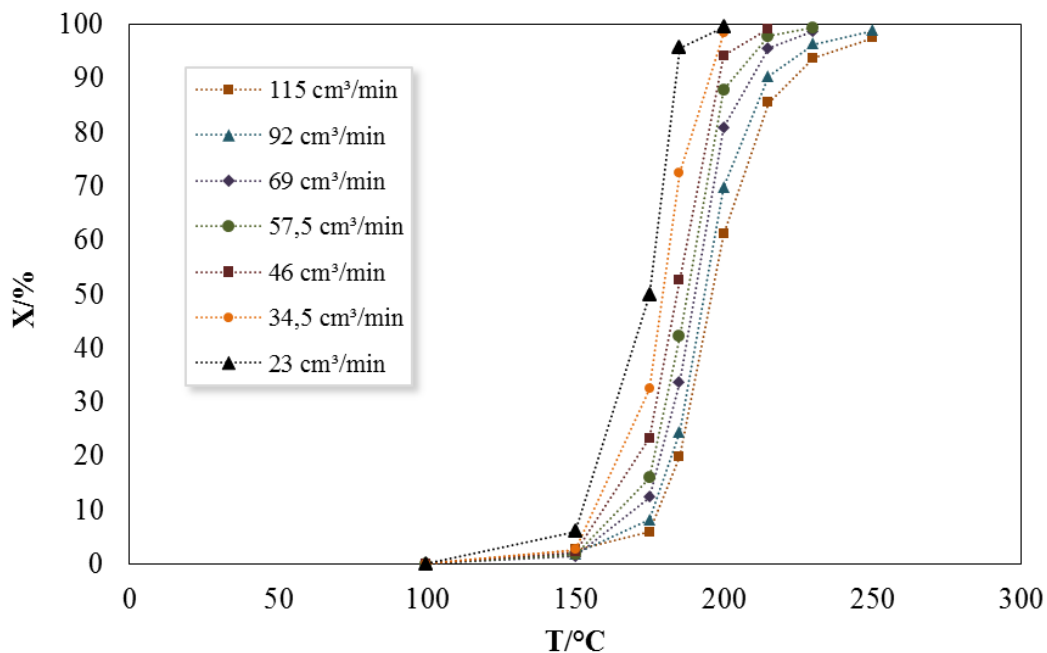
Jedan od zadataka eksperimentalnog istraživanja bila je priprema i testiranje aktivnosti katalizatora koji je uključivao tanki sloj miješanog Mn-Cu oksida nanesenog na keramičku monolitnu strukturu. Keramička monolitna struktura dobivena je metodom ekstruzije, a kao polazni materijal korišten je kordijerit. Kordijerit je odabran zbog svoje dobre kompatibilnosti s katalitički aktivnom komponentom te dobre mehaničke i toplinske stabilnosti. Iz ekstrudirane kordijeritne strukture izrezani su monolitni supstrati različitih dužina (2, 4, 6, 8 cm). Kao katalitički aktivna komponenta korišten je miješani oksid Mn-Cu. Dobra katalitička aktivnost manganovih oksida pripisuje se sposobnosti mangana da tvori okside različitih oksidacijskih stanja (+ II, + III, + IV), pri čemu je utvrđen sljedeći red aktivnosti takvih oksida:  $\text{MnO}_2 < \text{Mn}_2\text{O}_3 < \text{Mn}_3\text{O}_4$ . Također, atraktivni su zbog svoje niske cijene i stabilnosti. Pokazalo se da miješani oksidi prijelaznih metala pokazuju veću aktivnost u odnosu na okside pojedinačnih metala što se tumači tzv. sinergijskim djelovanjem [2]. Zbog navedenog, manganovi oksidi korišteni su u kombinaciji s bakrovim oksidima. Monolitni katalizator dobiven je uranjanjem keramičkih monolitnih supstrata u odgovarajuću suspenziju koja je sadržavala polazne komponente potrebne

za pripremu miješanog oksida mangana i bakra. Tako pripremljeni monolitni katalizatori pokazali su vrlo dobru mehaničku stabilnost.

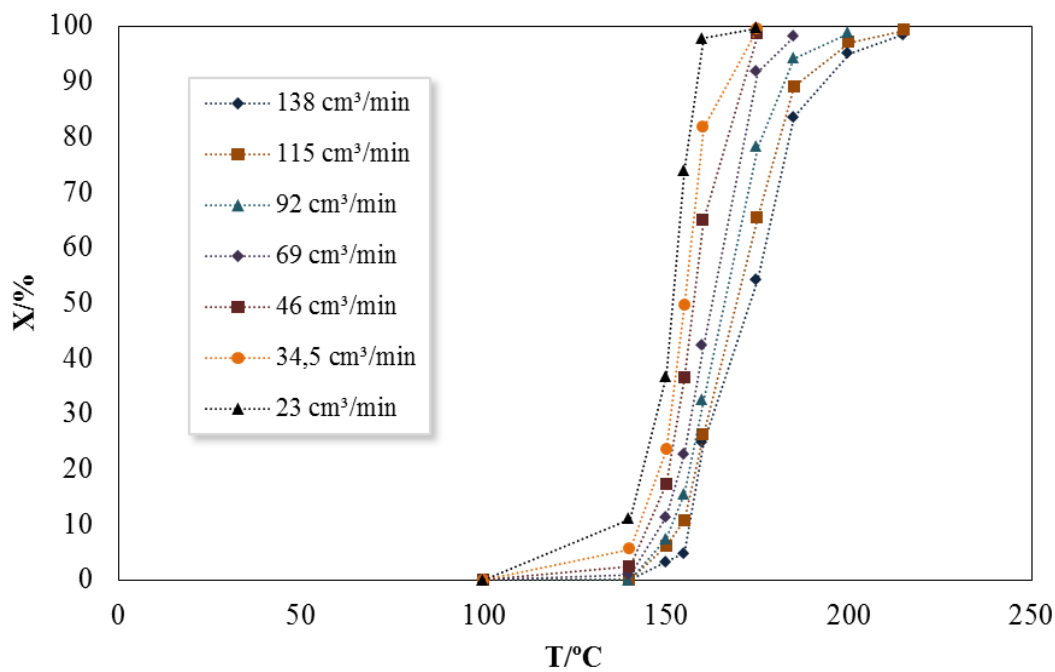
### **5.2.2. Testiranje aktivnosti pripremljenih katalizatora pri različitim uvjetima rada**

U nastavku istraživanja, provedena je reakcija katalitičke oksidacije toluena pri čemu su ispitane katalitičke značajke pripremljenih monolitnih katalizatora pri različitim radnim uvjetima. Detaljan uvid u radne uvjete pri kojima je vođena reakcija dan je u tablici 3.5. Svaki pripremljen katalizator testiran je uz konstantnu početnu koncentraciju toluena na ulazu u reaktor (242 ppm) te uz konstantnu masu pripremljenog katalizatora. Oksidacija toluena u monolitnom reaktoru provedena je pri različitim prostornim vremenima mijenjanjem ukupnog protoka smjese dušika i toluena, te sintetskog zraka korištenog kao oksidansa, uz održavanje konstantnog volumnog omjera. Također, ispitan je utjecaj temperature na ukupnu konverziju toluena. Preliminarnim ispitivanjima utvrđena je dobra ponovljivost eksperimentalnih rezultata, a sva mjerenja provedena su u stacionarnom stanju. Također, ustanovljeno je da tijekom rada ne dolazi do pada aktivnosti katalizatora.

Na slikama 5.1., 5.2., 5.3. i 5.4. prikazan je utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena u monolitnim reaktorima različitih dužina. Može se uočiti da ukupna konverzija toluena raste s porastom temperature i sa smanjenjem ukupnog protoka reakcijske smjese, odnosno s povećanjem vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru. Krivulje koje se odnose na najmanje protoke reakcijske smjese kroz reaktor pomaknute su u područje nižih temperatura. Karakterističan S - oblik (sigmoidalan simetrični oblik) dobivenih krivulja zavisnosti konverzije (X) o temperaturi (T) često se pronalazi u literaturi, posebice kod brzih katalitičkih reakcija, kao što su reakcije oksidacije ugljikovog monoksida (CO) i različitih ugljikovodika [57].

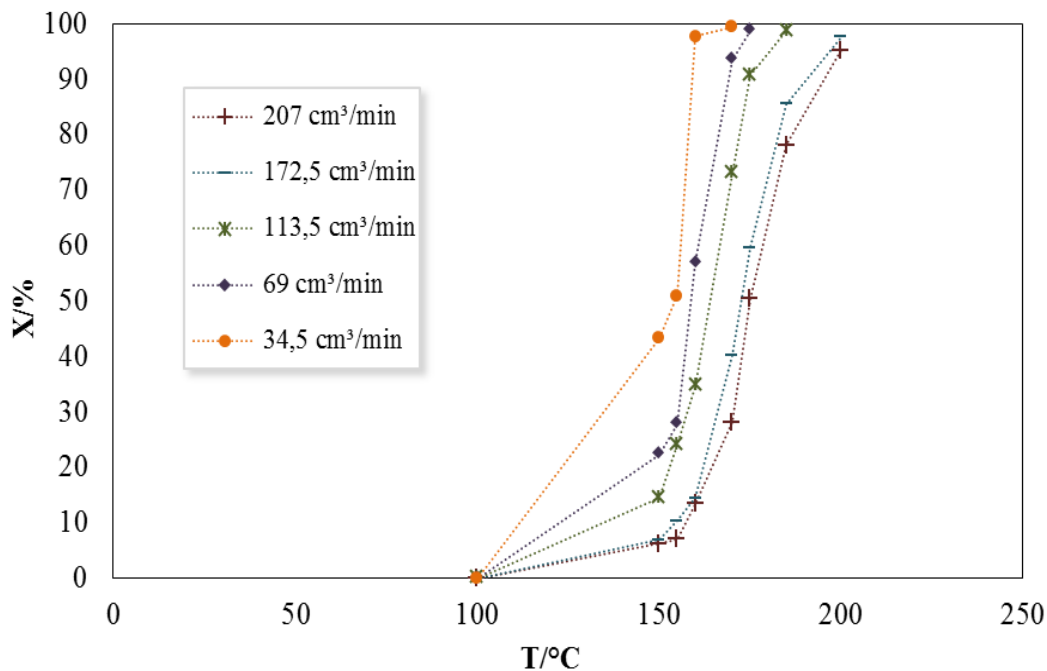


*Slika 5.1.* Utjecaj temperature na konverziju toluena na monolitnom Mn-Cu katalizatoru duljine 2 cm (korišteni podaci iz tablice 4.4.)

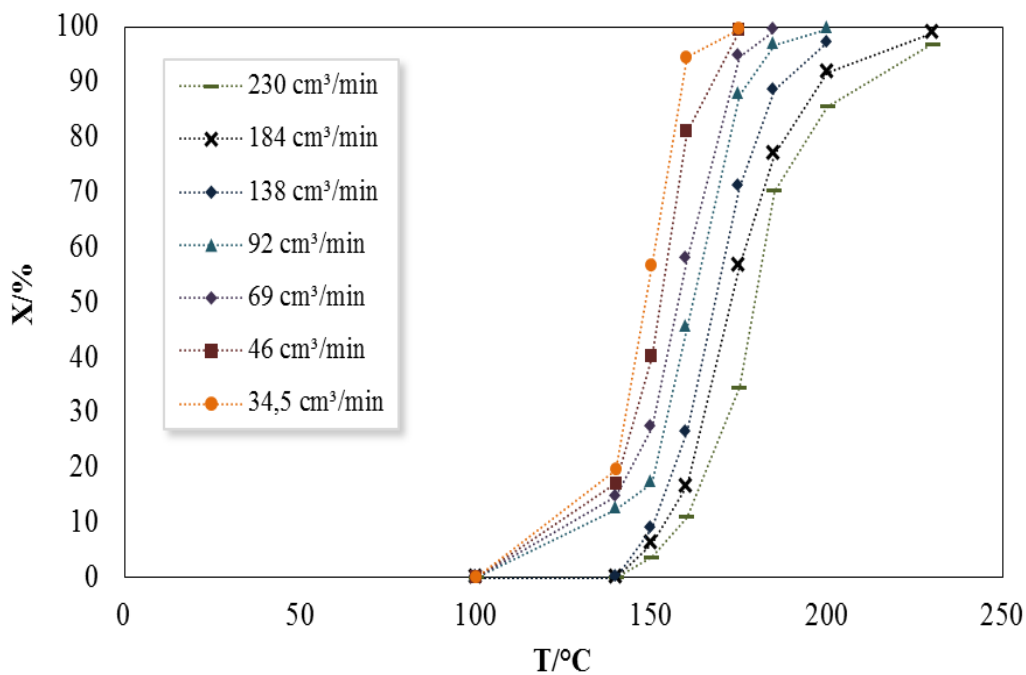


*Slika 5.2.* Utjecaj temperature na konverziju toluena na monolitnom Mn-Cu katalizatoru duljine 4 cm (korišteni podaci iz tablice 4.5.)





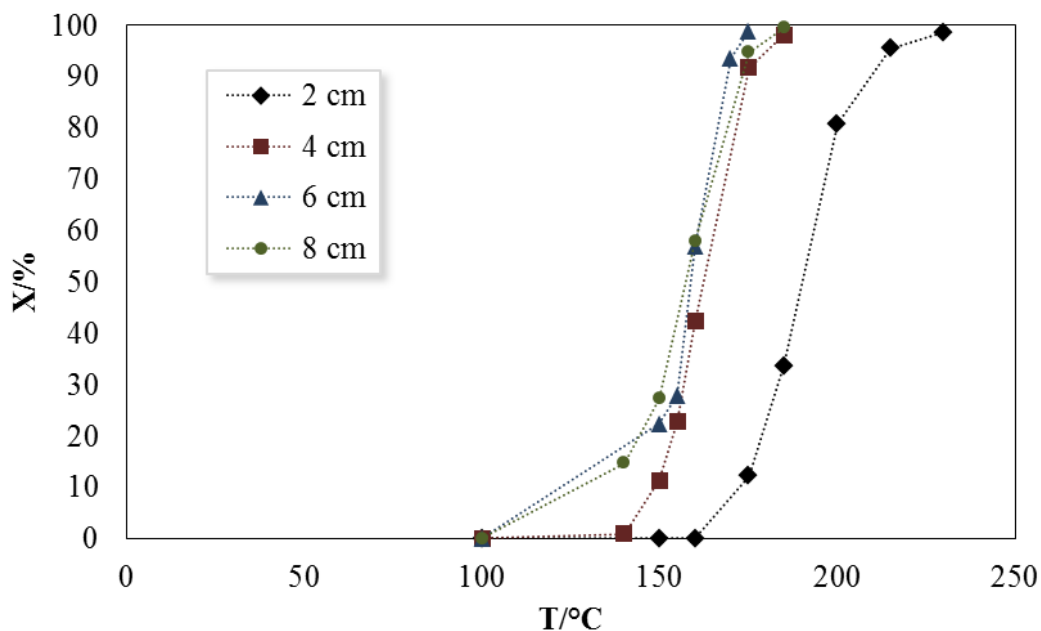
Slika 5.3. Utjecaj temperature na konverziju toluena na monolitnom Mn-Cu katalizatoru duljine 6 cm (korišteni podaci iz tablice 4.6.)



Slika 5.4. Utjecaj temperature na konverziju toluena na monolitnom Mn-Cu katalizatoru duljine 8 cm (korišteni podaci iz tablice 4.7.)

### Usporedba katalitičkih aktivnosti keramičkih monolitnih katalizatora različite dužine

Budući da s porastom dužine monolitnog katalizatora raste i broj dostupnih katalitički aktivnih centara na površini supstrata, očekivano je da s porastom dužine supstrata raste i konverzija toluena. Ovaj trend može se uočiti na slici 5.5. gdje je prikazana ovisnost konverzije toluena o temperaturi pri konstantnom protoku ( $69 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) za sve dužine monolitnih reaktora. Temperatura potrebna za postizanje potpune konverzije uz monolitni katalizator najmanje dužine (2 cm) iznosi  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ , dok je za katalizator dužine 8 cm temperatura potrebna za postizanje 100%-tne konverzije toluena pomaknuta za  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  u područje nižih temperatura. Prema tome, s porastom prostornog vremena (tj. s porastom dužine monolita) smanjuje se temperatura potrebna za postizanje odgovarajuće konverzije.

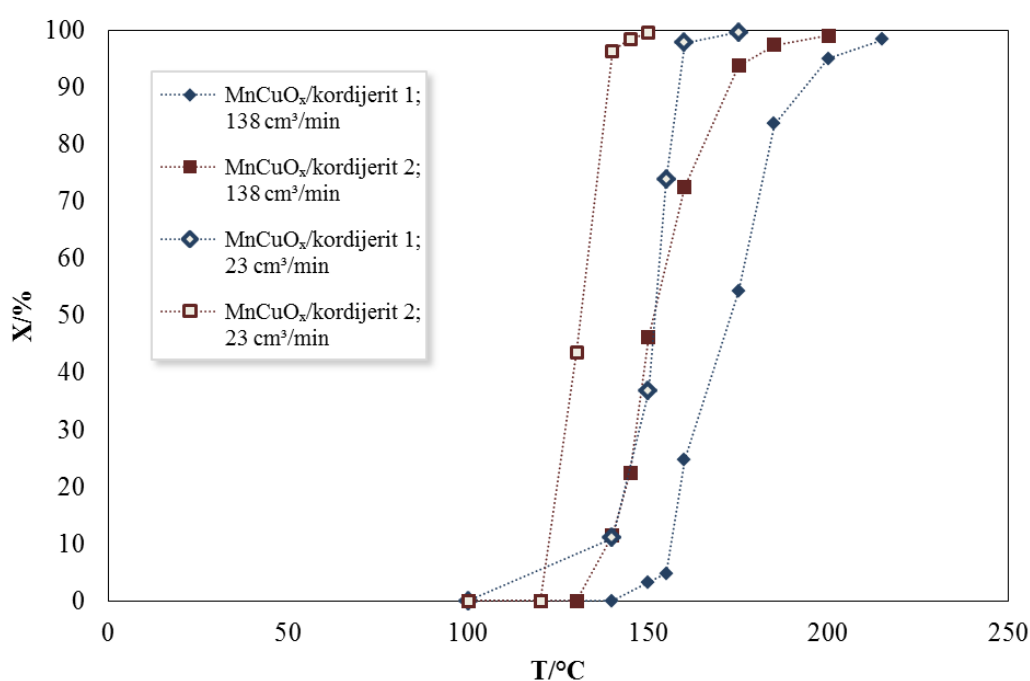


**Slika 5.5.** Utjecaj temperature na konverziju toluena pri konstantnom protoku ( $69 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) na monolitnim katalizatorima različitih dužina (korišteni podaci iz tablica 4.4., 4.5., 4.6., 4.7.)

### Usporedba aktivnosti keramičkih monolitnih katalizatora (Mn-CuO<sub>x</sub>/kordijerit) s različitim brojem kanala

U nastavku istraživanja, uspoređena je katalitička aktivnost istovrsnih keramičkih monolitnih katalizatora s različitim brojem kanala prikazanih na slici 3.2. Ovisnost konverzije

toluena o temperaturi za oba ispitivana katalizatora pri najvećem i najmanjem protoku dana je na slici 5.6. S porastom vremena zadržavanja, odnosno smanjenjem protoka, smanjuju se temperature potrebne za potpunu konverziju kod oba primjenjena katalizatora. U tablici 5.1. prikazane su temperature potrebne za postizanje 50%-tne konverzije pri najvećem i najmanjem protoku za oba katalizatora. Vidljivo je da su temperature potrebne za postizanje 50%-tne konverzije u slučaju katalizatora s manjim brojem kanala ( $\text{MnCuO}_x/\text{kordijerit 2}$ ) pomaknute za otprilike  $20\text{ }^\circ\text{C}$  u područje nižih temperatura u odnosu na katalizator s većim brojem kanala ( $\text{MnCuO}_x/\text{kordijerit 1}$ ).



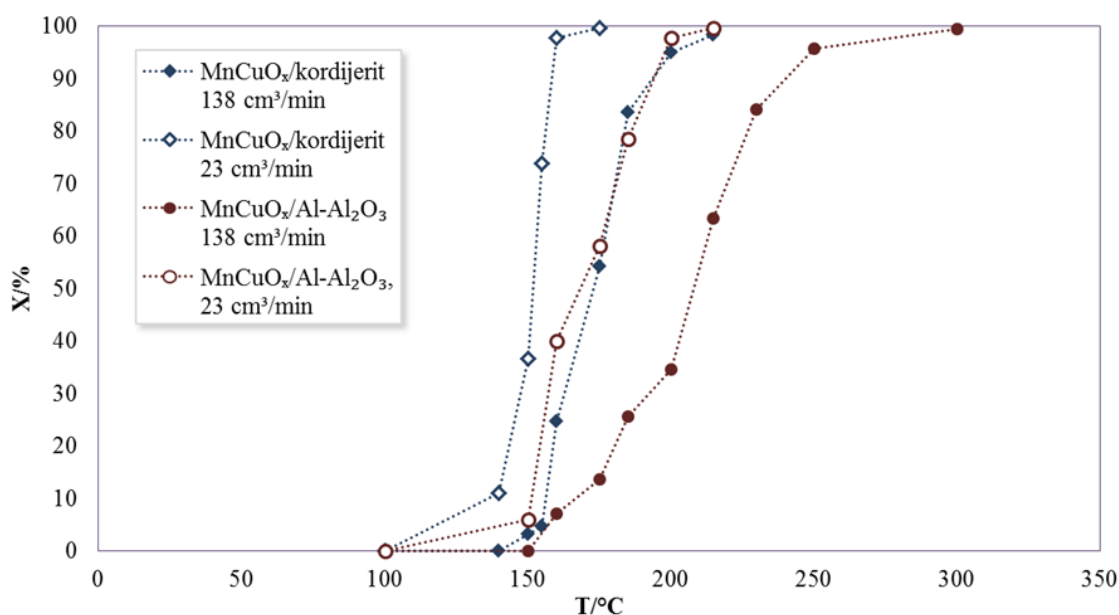
**Slika 5.6.** Utjecaj temperature na konverziju toluena pri najvećem ( $138\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ) i najmanjem protoku ( $23\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ) na monolitnom katalizatoru s većim brojem kanala (1) i katalizatoru s manjim brojem kanala (2) (korišteni podaci iz tablice 4.5. i prethodnih istraživanja[58])

**Tablica 5.1.** Temperature potrebne za postizanje 50%-tne konverzije pri najmanjem i najvećem protoku reakcijske smjese kroz reaktor

	<i>MnCuO<sub>x</sub>/kordijerit 1</i>		<i>MnCuO<sub>x</sub>/kordijerit 2</i>	
<b>v/cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup></b>	23	138	23	138
<b>T<sub>50</sub>/°C</b>	150	171	130	150

Usporedba aktivnosti keramičkih (Mn-CuO<sub>x</sub>/kordijerit) i metalnih (Mn-CuO<sub>x</sub>/Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) monolitnih katalizatora

Pripremljeni keramički monolitni katalizator (Mn-CuO<sub>x</sub>/kordijerit) uspoređen je s metalnim monolitnim katalizatorom (Mn-CuO<sub>x</sub>/Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) iste dužine (4 cm) testiranog u prethodnim istraživanjima [56]. Kao metalni monolitni supstrat korištena je aluminijska metalna pločica obostrano anodizirana u oksalnoj kiselini pri 20 °C. Anodizacija aluminijske pločice omogućila je povećanje hrapavosti površine i nastajanje tankog sloja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na površini pločice. Na taj način povećana je površina dostupna za impregnaciju katalitički aktivne tvari (oksidi Mn i Cu) te je postignuta zadovoljavajuća adhezija katalitičkog sloja. Na slici 5.7. prikazane su dobivene krivulje ovisnosti konverzije toluena o temperaturi koje su također poprimile karakterističan S-oblik. U tablici 5.2. dan je pregled temperatura potrebnih za postizanje 50%-tne konverzije toluena pri najmanjem i najvećem protoku za oba ispitivana katalizatora. Nađeno je su, uz primjenu metalnog monolitnog katalizatora, potrebne veće temperature za postizanje 50%-tne konverzije u odnosu na keramički monolitni katalizator. U slučaju manjeg protoka reakcijske smjese kroz reaktor, T<sub>50</sub> je pomaknuta za 20 °C u područje viših temperatura, dok je pri manjem protoku T<sub>50</sub> viša za čak 50 °C u odnosu na keramički monolitni katalizator.



**Slika 5.7.** Utjecaj temperature na konverziju toluena pri najvećem (138 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) i najmanjem protoku (23 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) na metalnom monolitnom katalizatoru (Mn-CuO<sub>x</sub>/Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) i keramičkom monolitnom katalizatoru (Mn-CuO<sub>x</sub>/kordijerit) (korišteni podaci iz tablice 4.5. i prethodnih istraživanja[56])

**Tablica 5.2.** Temperature potrebne za postizanje 50% - tne konverzije pri najmanjem i najvećem protoku reakcijske smjese kroz reaktor

	<i>MnCuO<sub>x</sub>/kordijerit</i>		<i>MnCuO<sub>x</sub>/Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	
<b>v/cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup></b>	23	138	23	138
<b>T<sub>50</sub>/°C</b>	150	171	172	210

Prema tome, može se zaključiti da je katalizator s kordijeritnim nosačem pokazao veću katalitičku aktivnost u odnosu na katalizator s aluminijskom pločicom kao nosačem. Veća aktivnost keramičkog katalizatora može se pripisati izvedbi samog kordijeritnog nosača koja je uključivala veći broj kanala, a samim time i veću specifičnu površinu dostupnu za adheziju katalitički aktivne tvari.

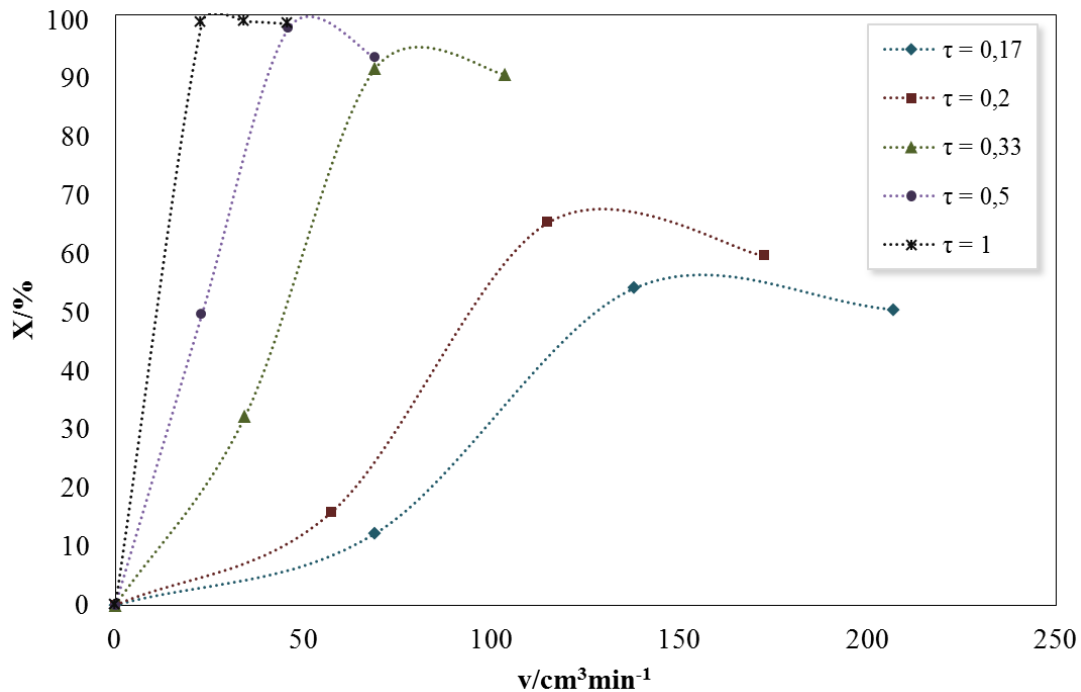
### 5.3. Eksperimentalno utvrđivanje utjecaja međufazne difuzije na konverziju u monolitnom reaktoru

Međufazna difuzija, odnosno prijenos tvari iz mase fluida do površine monolitne stijenke procesom molekularne difuzije, određuje tijek reakcije u određenim uvjetima rada te uz određene izvedbe reaktora. Brzina međufaznog prijenosa tvari mijenja se s promjenom dužine difuzijskog puta, odnosno s promjenom hidrodinamike u graničnom sloju. U heterogenim katalitičkim sustavima, utjecaj međufazne difuzije eksperimentalno se ispituje promjenom relativne brzine strujanja fluida oko čestice katalizatora, odnosno s porastom protoka reakcijske smjese. Općenito, brzina reakcije može se predočiti izrazom:

$$r = C \frac{dX}{d\left(\frac{V}{v}\right)}$$

Ukoliko je omjer  $\frac{dX}{d\left(\frac{V}{v}\right)}$  stalan, i brzina reakcije će biti stalna. U slučaju da međufazna difuzija ne utječe na ukupnu brzinu procesa, dobivat će se iste konverzije. Ispod kritičnog protoka, konverzija će početi opadati što ukazuje da međufazna difuzija počinje utjecati na ukupnu brzinu [59]. Na slici 5.8. dan je prikaz ovisnosti konverzije (X) o protoku reakcijske smjese (v) uz konstantno prostorno vrijeme ( $\tau$ ). Vidljivo je da konverzija raste proporcionalno s porastom

protoka reakcijske smjese uz konstantan  $\tau$  što ukazuje da je ukupna brzina određena brzinom međufazne difuzije. Nakon određenog protoka (tzv. kritičnog protoka) dobivaju se približno iste vrijednosti konverzije što ukazuje da međufazna difuzija ne utječe na ukupnu brzinu reakcije.



*Slika 5.8.* Ispitivanje utjecaja međufazne difuzije na ukupnu brzinu reakcije uz konstantno prostorno vrijeme,  $\tau$

#### 5.4. Predlaganje matematičkog modela

Matematički modeli danas predstavljaju neizostavni dio dimenzioniranja, projektiranja i optimizacije velikog broja industrijskih procesa [60]. Velik interes za primjenom monolitnih reaktora doveo je do razvoja odgovarajućih matematičkih modela, pomoću kojih se može opisati njihov rad u različitim radnim uvjetima. Modeli mogu biti različitog stupnja složenosti, ovisno o njihovoj primarnoj namjeni te ovisno o pretpostavkama koje se uzimaju u obzir pri njihovom izvođenju [61].

U nastavku teksta dane su temeljne značajke matematičkog modeliranja i njegova primjena na monolitne izvedbe reaktora koje su korištene u ovom istraživanju, pri čemu su istaknuta osnovna načela razvoja matematičkih modela.

### Jednodimenzijски (1-D) heterogeni model monolitnog reaktora

Razvijen je jednodimenzijски (1-D) heterogeni model za opis eksperimentalnog reaktora i predložen je odgovarajući algoritam za rješavanje jednadžbi modela i procjenu parametara modela. Jednodimenzijски modeli matematički su jednostavniji u odnosu na dvodimenzijске i trodimenzijске modele te sadržavaju manji broj parametara. U stacionarnom radu reaktora, zavisne varijable, poput temperature i koncentracije, funkcije su isključivo dužine reaktora. Pretpostavke uzete u obzir prilikom razvoja modela prikazane su u tablici 5.3.

**Tablica 5.3.** Pretpostavke uzete u obzir prilikom razvoja modela monolitnog reaktora

Pretpostavke modela	izotermni uvjeti
	stacionarno stanje
	zanemariv pad tlaka po dužini monolita
	idealno strujanje fluidne faze
	odsutnost deaktivacije katalizatora
	zanemariv utjecaj unutarfazne difuzije

Iako su reakcije oksidacije egzotermne, pretpostavka o izotermnim uvjetima realna je zbog rada s malim masama katalizatora i vrlo malim ulaznim koncentracijama toluena. Preliminarnim mjerenjima utvrđena je dobra ponovljivost mjerenja što ukazuje na odsutnost deaktivacije katalizatora. Unutarfazna difuzija je zanemarena zbog vrlo tankog sloja Mn-Cu miješanog oksidnog katalizatora nanesenog na površinu keramičkog monolitnog supstrata.

Pretpostavka o heterogenosti modela podrazumijeva prisutnost dviju faza (fluidnu i čvrstu). Razlika između koncentracije toluena u fluidnoj fazi i na površini katalizatora ugrađena je u 1-D heterogeni model, u kojem su sadržane odvojene bilančne jednadžbe za fluidnu i čvrstu fazu. 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,  $D_f$  je preuzet iz literature.

### Kinetički model

Katalitičko izgaranje toluena promatra se analizirajući promjene koncentracije toluena na ulazu i izlazu iz reaktora. Pritom je korišten jednostavan kinetički model prvog reda za opisivanje brzine reakcije:

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

Navedeni kinetički model uvršten je u prethodno opisan model monolitnog reaktora (jednadžba 5.2.).

## **5.5. Valjanost modela i numeričko rješenje**

Validacija (ocjena prihvatljivosti) predloženog modela dana je usporedbom eksperimentalnih podataka s teorijskim predviđanjima dobivenih primjenom predloženog modela. U prvom koraku jednadžbe modela dane izrazima 5.1. do 5.5. prevedene su u bezdimenzijski oblik uvođenjem novih varijabli:



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

Pritom su dobiveni su sljedeći izrazi:

a) bilanca tvari za toluen u fluidnoj fazi

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

b) bilanca tvari za toluen na površini katalizatora:

$$r_s \rho_b = k_g a_V (y_A - y_A^s)
 \tag{5.8}$$

uključujući rubne uvjete na ulazu u reaktor:

$$\tau = 0, y_{A0} = 1, y_A^s = 1
 \tag{5.9}$$

te odgovarajući kinetički model:

$$r_s \rho_b = k y_A^s
 \tag{5.10}$$

Jedini procijenjeni parametar u modelu reaktora je konstanta brzine reakcije,  $k$ . 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.):

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

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 interpolirane su iz kalibracijske krivulje ( $k_g$  je izračunat za svaki eksperimentalni protok), jednadžba (5.12.):

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

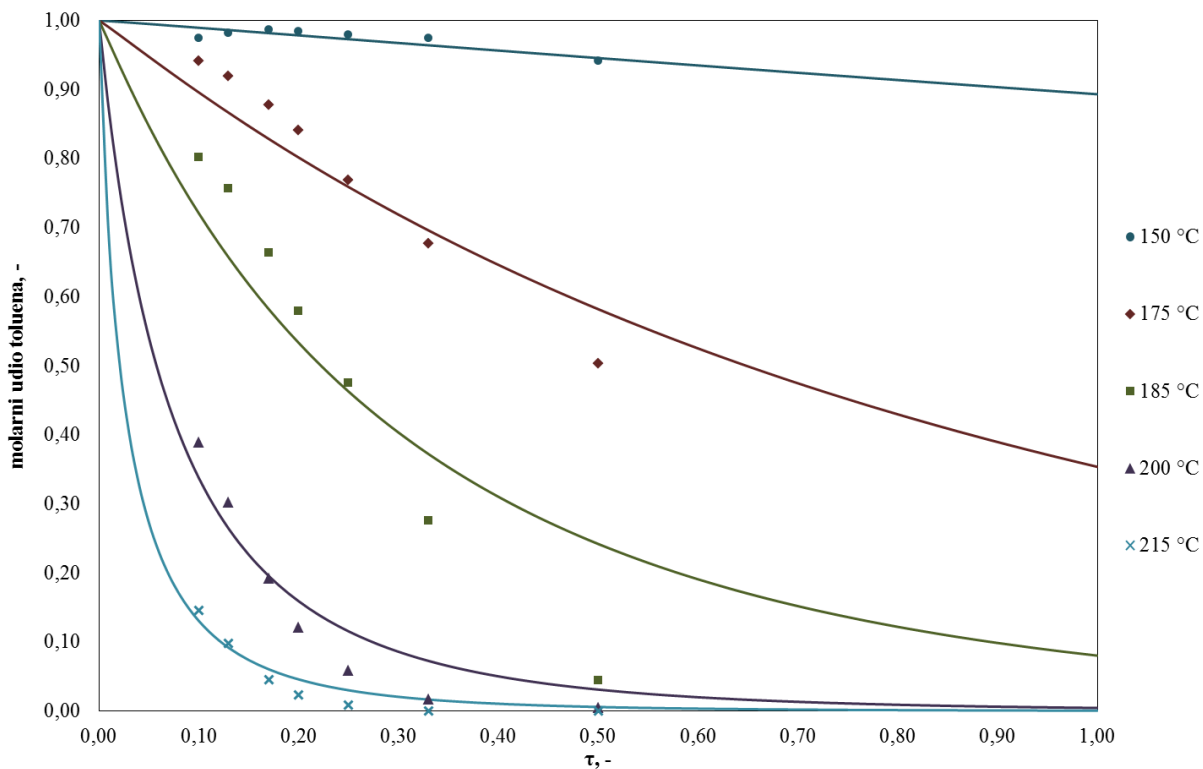
Za izračunavanje koeficijenta prijenosa tvari,  $k_g$ , kao što je već ranije spomenuto primijenjena je Hawthornova korelacija.

Na slikama (5.8.-5.11.) prikazana je usporedba eksperimentalnih vrijednosti, dobivenih u monolitnom reaktoru, s vrijednostima dobivenim prema modelu s međufaznom difuzijom pri različitim temperaturama. U tablicama (5.2.-5.5.) navedeni su procijenjeni kinetički parametri te vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja 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.

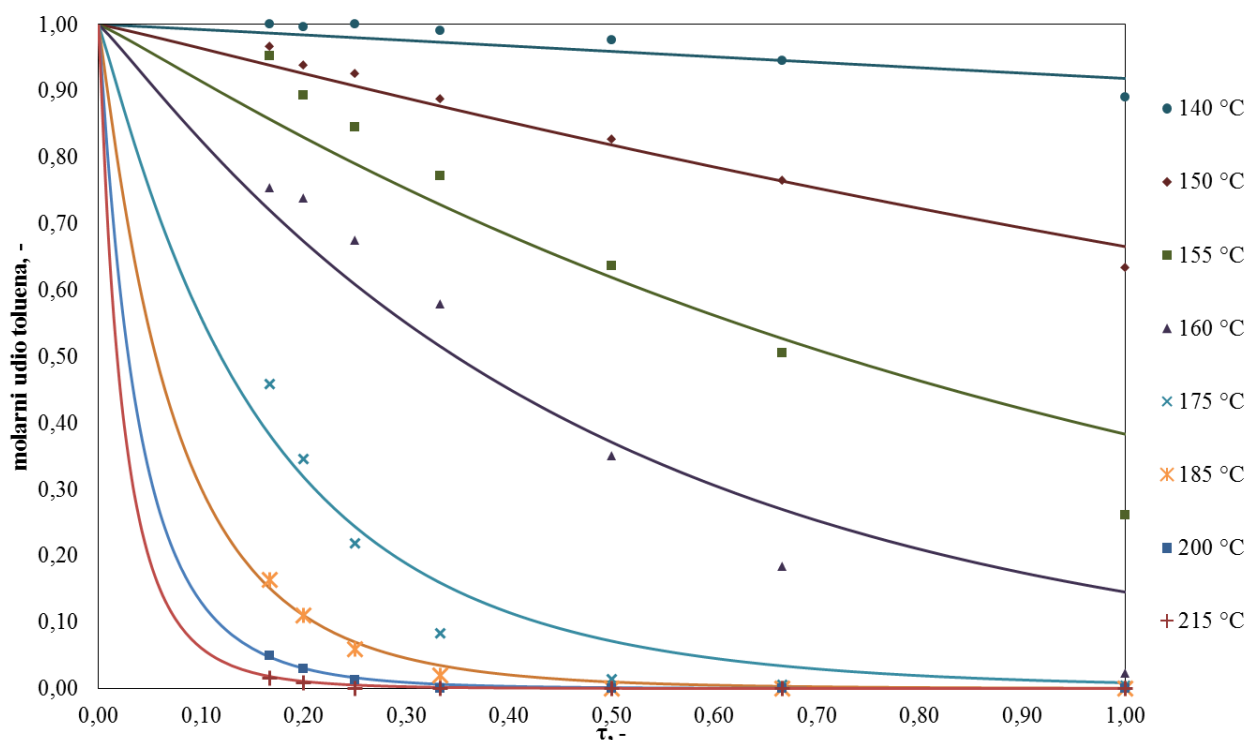
Iz tablica 5.4. – 5.7. vidljivo je da konstanta brzine reakcije ( $k$ ) raste s porastom temperature što ukazuje na uobičajenu eksperimentalnu ovisnost brzine reakcije o temperaturi. Na slikama 5.9. - 5.12. prikazane su usporedbe eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema modelu. Vidljivo 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 pri najvećim temperaturama. Na temelju rezultata prikazanih na slikama i vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja može se zaključiti da je najbolje slaganje eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema modelu dobiveno za monolitni reaktor veličine 4 cm ( $\overline{SD} = 10,44 \cdot 10^{-3}$ ).



**Slika 5.9.** Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke), dobivenih u monolitnom reaktoru veličine 2 cm, s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu s međufaznom difuzijom (linije) pri različitim temperaturama

**Tablica 5.4.** Procijenjeni parametar modela ( $k$ ) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja ( $SD$ ) za model s međufaznom difuzijom za monolit veličine 2 cm

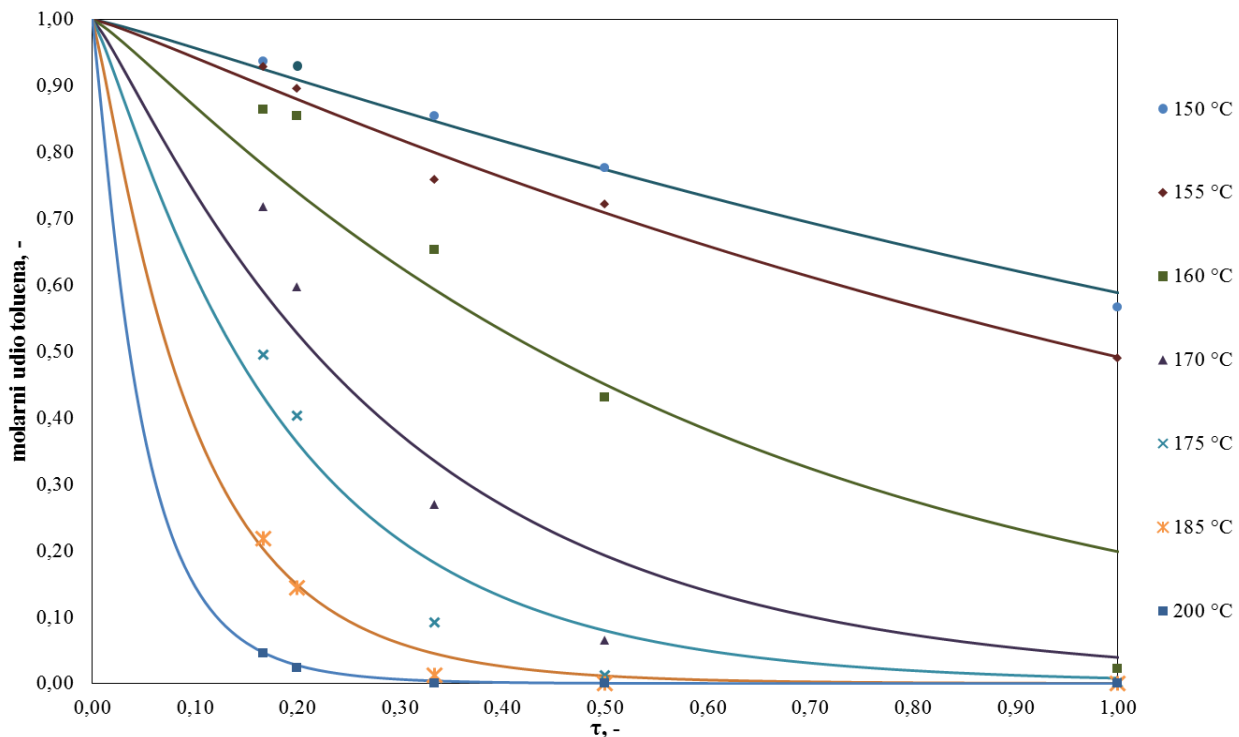
Temperatura, °C	$k$ , min	$SD \cdot 10^3$	$\overline{SD}$
150	3,72	3,07	
175	40,57	15,86	
185	136,38	34,16	$14,46 \cdot 10^{-3}$
200	780,92	13,66	
215	6596,86	5,53	



**Slika 5.10.** Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke), dobivenih u monolitnom reaktoru veličine 4 cm, s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu s međufaznom difuzijom (linije) pri različitim temperaturama

**Tablica 5.5.** Procijenjeni parametar modela ( $k$ ) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja ( $SD$ ) za model s međufaznom difuzijom za monolit veličine 4 cm

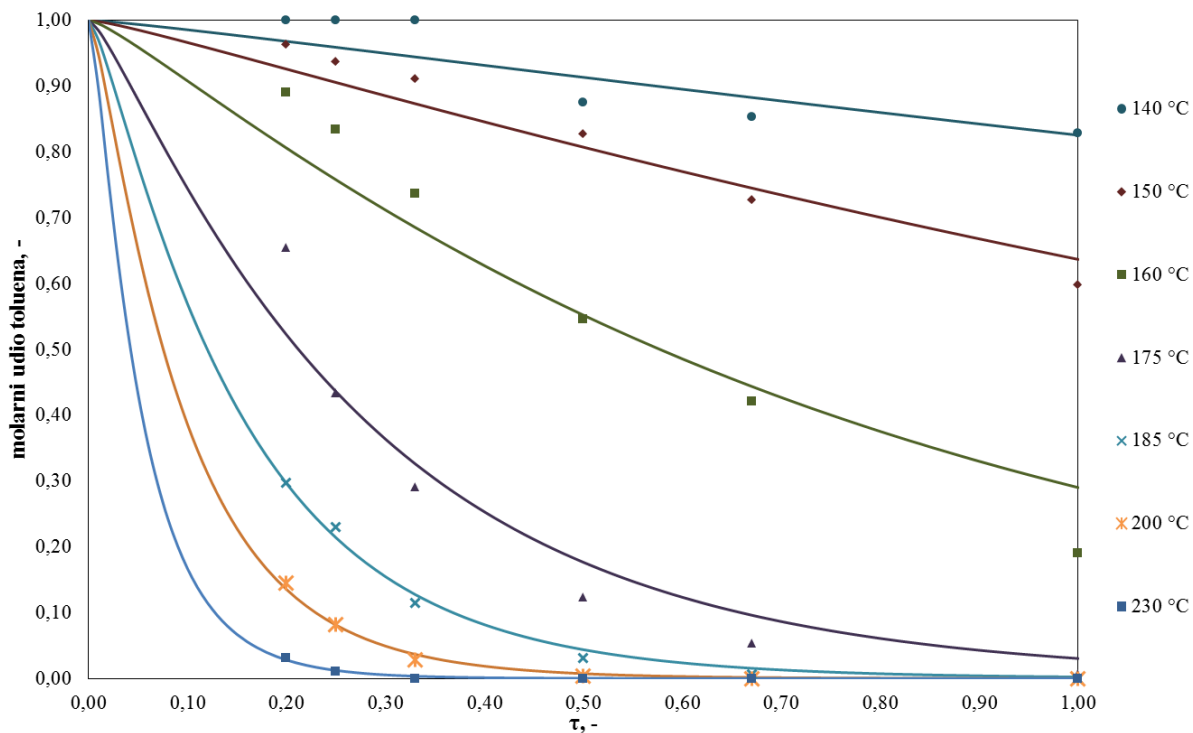
Temperatura, °C	$k$ , min	$SD \cdot 10^3$	$\overline{SD}$
140	1,49	6,03	$10,44 \cdot 10^{-3}$
150	7,41	7,21	
155	18,42	22,90	
160	40,85	24,49	
175	139,60	17,61	
185	354,42	3,15	
200	861,65	1,31	
215	1817,04	0,79	



**Slika 5.11.** Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke), dobivenih u monolitnom reaktoru veličine 6 cm, s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu s međufaznom difuzijom (linije) pri različitim temperaturama

**Tablica 5.6.** Procijenjeni parametar modela ( $k$ ) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja ( $SD$ ) za model s međufaznom difuzijom za monolit veličine 6 cm

Temperatura, °C	$k$ , min	$SD \cdot 10^3$	$\overline{SD}$
150	6,32	5,76	
155	8,56	9,55	
160	20,62	40,23	
170	45,91	36,25	$17,91 \cdot 10^{-3}$
175	76,66	24,23	
185	164,86	7,65	
200	416,71	1,73	

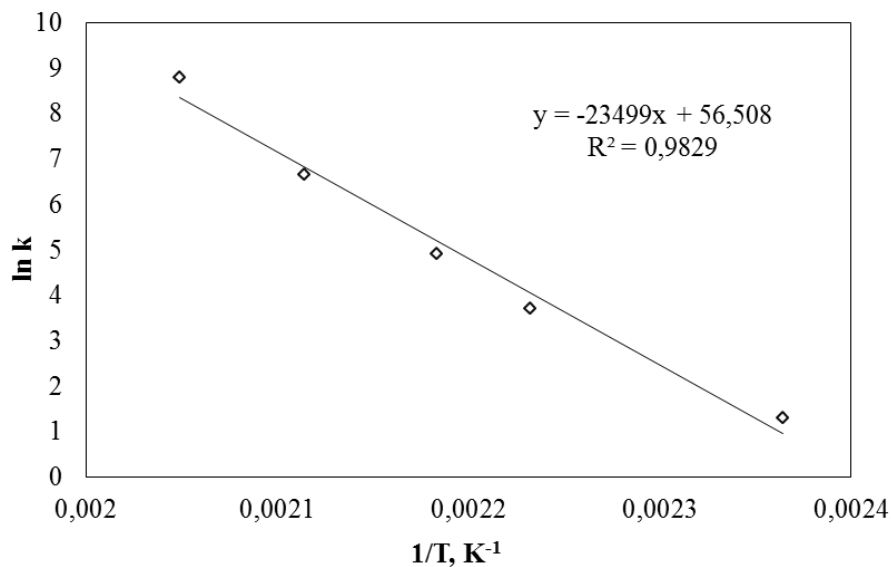


**Slika 5.12.** Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke), dobivenih u monolitnom reaktoru veličine 8 cm, s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu s međufaznom difuzijom (linije) pri različitim temperaturama

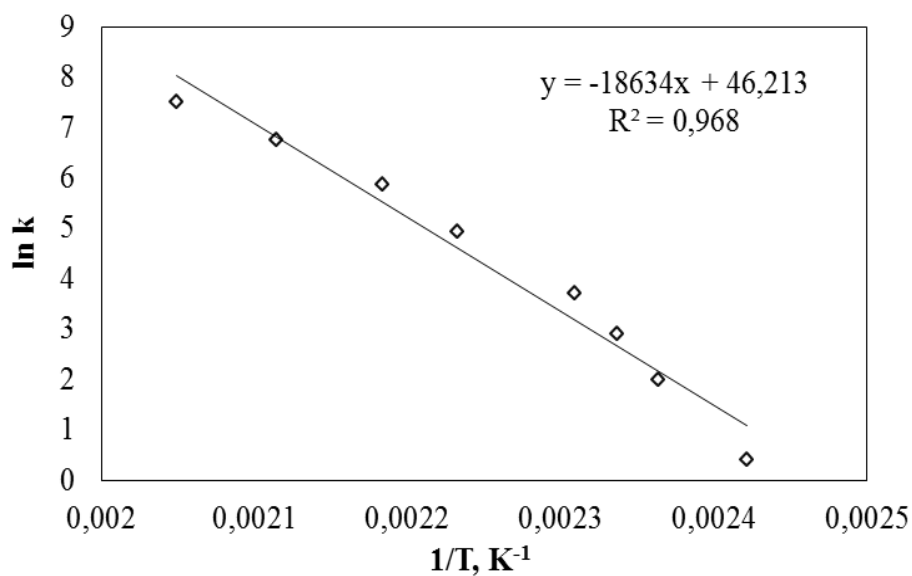
**Tablica 5.7.** Procijenjeni parametar modela ( $k$ ) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja ( $SD$ ) za model s međufaznom difuzijom za monolit veličine 8 cm

Temperatura, °C	$k$ , min	$SD \cdot 10^3$	$\overline{SD}$
140	1,74	12,78	
150	4,13	10,87	
160	11,76	22,98	
175	37,05	21,87	$10,69 \cdot 10^{-3}$
185	73,81	4,07	
200	132,85	1,61	
230	289,75	0,66	

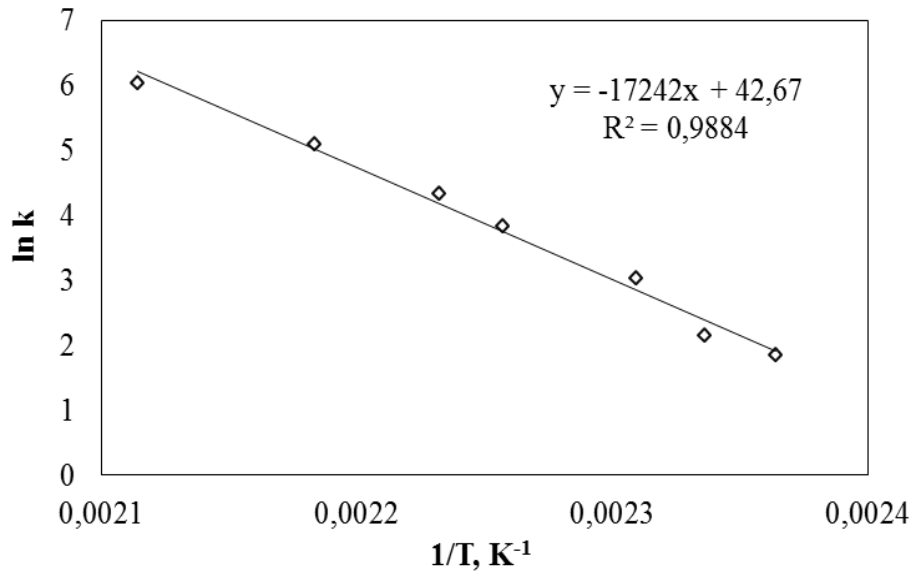
Energije aktivacije i Arrheniusove značajke određene su iz grafičkog prikaza ovisnosti  $\ln k$  o  $1/T$ , tj. iz grafičkog testa Arrheniusovog izraza, kao što je prikazano na slikama 5.13. - 5.16., a dobivene vrijednosti dane su u tablici 5.8.



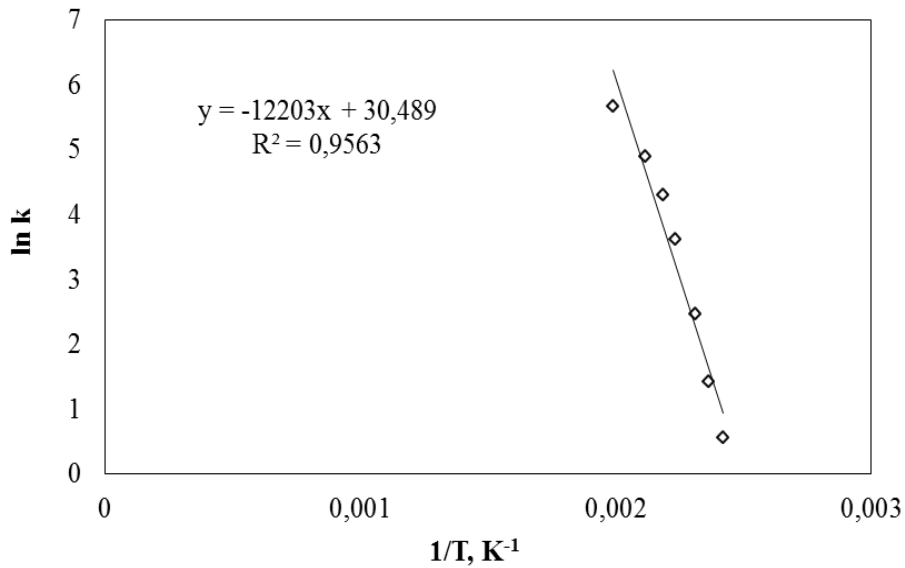
**Slika 5.13.** Grafički test Arrheniusovog izraza za model s međufaznom difuzijom za monolitni reaktor duljine 2 cm



**Slika 5.14.** Grafički test Arrheniusovog izraza za model s međufaznom difuzijom za monolitni reaktor duljine 4 cm



**Slika 5.15.** Grafički test Arrheniusovog izraza za model s međufaznom difuzijom za monolitni reaktor duljine 6 cm



**Slika 5.16.** Grafički test Arrheniusovog izraza za model s međufaznom difuzijom za monolitni reaktor duljine 8 cm



Energija aktivacije ( $E_a$ ) 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. Prema tome, vrlo je bitno odrediti energiju aktivacije za pojedinu reakciju budući da dovođenje premale ili prevelike količine energije može rezultirati nastankom neželjenih produkata reakcije [62]. U tablici 5.8. dana je usporedba dobivenih vrijednosti energija aktivacije i Arrheniusovih značajki za model s međufaznom difuzijom za keramičke i metalne monolitne katalizatore različitih dužina. Različite vrijednosti energije aktivacije dobivene u analiziranim monolitnim izvedbama reaktora mogu se pripisati malim razlikama u strukturi katalitičkog sloja nastalih kao rezultat metode nanošenja katalitičkog sloja na površinu inertne monolitne strukture. Također, razlike se mogu pripisati i karakterističnim odnosima brzine kemijske reakcije i brzine međufazne difuzije zavisno o ukupnom protoku reakcijske smjese kroz reaktor.

**Tablica 5.8.** Usporedba vrijednosti energija aktivacije,  $E_a$ , i Arrheniusovih značajki,  $A_r$ , za model s međufaznom difuzijom za keramičke (MnCuO<sub>x</sub>/kordijerit) i metalne (MnCuO<sub>x</sub>/Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) monolitne reaktore duljine 2 cm, 4 cm, 6 cm i 8 cm

<i>monolitni katalizator</i>	<i>dužina reaktora/cm</i>	$E_a/kJ mol^{-1}$	$A_r/min^{-1}$
<b>Mn-CuO<sub>x</sub>/kordijerit</b>	2	195,371	$3,47626 \cdot 10^{24}$
	4	154,923	$1,17504 \cdot 10^{20}$
	6	143,350	$3,39896 \cdot 10^{18}$
	8	101,456	$1,74263 \cdot 10^{13}$
<b>Mn-CuO<sub>x</sub>/Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2	157,492	$1,07238 \cdot 10^{19}$
	4	95,844	$3,03126 \cdot 10^{12}$
	6	88,261	$1,83045 \cdot 10^{11}$
	8	123,380	$1,10367 \cdot 10^{16}$

## 6. ZAKLJUČAK

Katalitička oksidacija toluena provedena je u pripremljenim keramičkim monolitnim reaktorima. Za pripremu keramičkih monolitnih katalizatora ( $\text{Mn-CuO}_x/\text{kordijerit}$ ) različitih dužina korištena je metoda impregnacije koja je uključivala nanošenje tankog sloja katalitički aktivne komponente na površinu inertnog monolitnog nosača. Kao katalitički aktivna komponenta korišteni su miješani oksidi mangana i bakra, dok je kao polazni materijal za ekstruziju inertnog keramičkog monolitnog nosača korišten kordijerit. Cilj rada bio je ispitivanje katalitičke aktivnosti miješanog metalnog oksida mangana i bakra u ovisnosti o dužini keramičkog monolitnog reaktora, analiza rada monolitnog reaktora te predlaganje odgovarajućih modela za opis takvog reaktora. Također, aktivnost pripremljenih katalizatora uspoređena je s aktivnošću keramičkih i metalnih monolitnih katalizatora testiranih u prethodnim istraživanjima.

Na temelju teorijskog izučavanja literature, provedenog eksperimentalnog istraživanja i rasprave može se zaključiti sljedeće:

- Keramički monolitni katalizatori ( $\text{Mn-CuO}_x/\text{kordijerit}$ ) uspješno su pripremljeni metodom impregnacije te su pokazali veliku aktivnost i stabilnost prilikom provođenja katalitičke oksidacije toluena uz različite uvjete rada.
- Utvrđeno je da s porastom temperature i smanjenjem protoka reakcijske smjese, odnosno povećanjem vremena zadržavanja, dolazi do porasta konverzije toluena.
- Konverzija toluena raste s porastom dužine monolitnog reaktora, budući da raste i koncentracija katalitički aktivnih centara.
- S povećanjem dužine monolitnog reaktora (npr. 8 cm) smanjuje se temperatura potrebna za postizanje potpune konverzije toluena (300 °C), ovisno o vremenu zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru.
- Utvrđeno je da su temperature potrebne za postizanje 50%-tne konverzije u slučaju keramičkog monolitnog katalizatora s manjim brojem kanala ( $\text{MnCuO}_x/\text{kordijerit}$  2) pomaknute za otprilike 20 °C u područje nižih temperatura u odnosu na katalizator s većim brojem kanala ( $\text{MnCuO}_x/\text{kordijerit}$  1).
- Nađeno je su, uz primjenu metalnog monolitnog katalizatora ( $\text{Mn-CuO}_x/\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ ), potrebne veće temperature za postizanje 50%-tne konverzije u odnosu na keramički monolitni katalizator. U slučaju manjeg protoka reakcijske smjese kroz reaktor,  $T_{50}$  je

pomaknuta za 20 °C u područje viših temperatura dok je pri manjem protoku  $T_{50}$  viša za čak 50 °C u odnosu na keramički monolitni katalizator.

- Veća aktivnost keramičkog katalizatora u odnosu na metalni može se pripisati izvedbi samog kordijeritnog nosača koja je uključivala veći broj kanala, a samim time i veću specifičnu površinu dostupnu za adheziju katalitički aktivne tvari.
- Utvrđeno je da konverzija raste proporcionalno s porastom protoka reakcijske smjese uz konstantan  $\tau$  što ukazuje da je ukupna brzina određena brzinom međufazne difuzije. Nakon određenog protoka (tzv. kritičnog protoka) za pojedini  $\tau$  dobivaju se približno iste vrijednosti konverzije što ukazuje da međufazna difuzija u tom slučaju ne utječe na ukupnu brzinu reakcije.
- 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.
- Procijenjene su vrijednosti parametara modela, tj. vrijednosti konstanti brzine reakcije ( $k$ ), energija aktivacije,  $E_a$  i značajki frekvencije (Arrheniusovih značajki),  $A_r$  za različite izvedbe monolita.
- Različite vrijednosti energije aktivacije dobivene u izučavanim keramičkim monolitnim izvedbama reaktora mogu se pripisati malim razlikama u strukturi katalitičkog sloja (koje mogu biti rezultat metode nanošenja katalitičkog sloja na površinu inertnog monolitnog nosača).
- Validacijom modela utvrđeno je da je postignuto 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. LITERATURA

1. K. Rumchev, H. Brown, J. Spickett, Volatile organic compounds: Do they present a risk to our health?, *Reviews on environmental health* **22**(1) (2007) 39-55.
2. A.O. Rusu, E. Dumitriu, Destruction of volatile organic compounds by catalytic oxidation, *Environmental Engineering and Management Journal* **2**(4) (2003) 273-302.
3. Direktiva Vijeća 1999/13/EZ o ograničenju emisija hlapivih organskih spojeva koji nastaju pri upotrebi organskih otapala u određenim aktivnostima i postrojenjima (1999).
4. WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants (2010).
5. D. Poplašen, Aromatski ugljikovodici – izloženost i utjecaj na zdravlje, *Sigurnost* **57**(1) (2015) 65-67.
6. R. Atkinson, J. Arey, Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds, *Chem. Rev.* **103** (2003), 4605-4638.
7. J. Kesselmeier, M. Staudt, Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology, *Journal of Atmospheric Chemistry* **33** (1999) 23–88.
8. D. Möller, The tropospheric ozone problem, *Arh. Hig. Rada. Toksikol.* **55** (2004) 11-23.
9. S. Ihm Ki, Design of environmental Catalysts for VOC Removal, *Environmental Engineering Research* **5** (2000) 213-222.
10. V.J. Ferron, Toxicology of Volatile Organic Compounds in Indoor Air and Strategy for Further Research, *Indoor Environ.* **1** (1992) 69-81.
11. <https://emedicine.medscape.com/article/818939-overview> (pristup 24.3.2018.)
12. U.S. Department of Health and Human Services, Toxicological profile for toluene (2017).
13. [file:///C:/Users/korisnik/Downloads/hempel-voc-gb%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/korisnik/Downloads/hempel-voc-gb%20(1).pdf) (pristup 25.3.2018.)
14. Uredba o graničnim vrijednostima sadržaja hlapivih organskih spojeva u određenim bojama i lakovima koji se koriste u graditeljstvu i proizvodima za završnu obradu vozila (Narodne novine, br. 69/2013)

15. D. S. Borwankar, W. A. Anderson and M. Fowler, A Technology Assessment Tool for Evaluation of VOC Abatement Technologies from Solvent Based Industrial Coating Operations; u G.L. Badilla, B. Valdez, M. Schorr, Air quality – New Perspective, *Intech* (2012).
16. V.P. Oliveira Santos, Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds, doktorski rad, Faculty of engineering, Porto University, Portugal (2010).
17. E. Moretti, Reduce VOC and HAP emissions, *Chemical engineering progress* **6** (2002) 30-40.
18. A. Berenjian, N. Chan, H.J. Malmiri, Volatile Organic Compounds Removal Methods: A Review, *American Journal of Biochemistry and Biotechnology* **8**(4) (2012) 220-229.
19. S. Ojala, S. Pitkaaho, T. Laitinen, Catalysis in VOC Abatement, *Top Catal* **54** (2011) 1224–1256.
20. M. S. Kamal, S. A. Razzak, M. M. Hossain, Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) — a review, *Atmospheric Environment* **10** (2016) 1-70.
21. J. J. Spivey, Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics, *Ind. Eng. Chem. Res.* **26** (1987) 2165-2180.
22. A. N. Zagoruiko, The reverse-flow operation of catalytic reactors: History and prospects, *Current Topics in Catalysis* **10** (2012) 113-129.
23. E. Noordally, J. R. Richmond, K. J. Drumm, Catalytic Oxidation Processes for Odour and VOC Control, *Studies in Environmental Science* **61** (1994) 459-467.
24. <https://emis.vito.be/en/techniekfiche/regenerative-catalytic-oxidation> (pristup 21.5.2018.)
25. M. Azeez, J. Idris, A. O. Adesina, I. Aliwada, Process Design and Safety of Catalytic Oxidation for Volatile Organic Compound (VOC), znanstveni rad, Department of Chemical Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology (2017).
26. S. B. Jørgensen, Fixed Bed Reactor Dynamics and Control - A Review, *IFAC Proceedings Volumes* **19**(15) (1986) 11-24.

27. D. P. Haughey G. S. G. Beveridge, Structural properties of packed beds — A review, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **47**(2) (1969) 130-140.
28. M. M. Manfe, K. S. Kulkarni, A. D. Kulkarni, Industrial Applications of monolith catalysts/reactors, *International Journal of Advanced Engineering Research and Studies* **1**(1) (2011) 1-3.
29. A. I. Stankiewicz, J. A. Moulijn, Process Intensification: Transforming Chemical Engineering, *Chemical Engineering Progress* **96** (2000) 22-34.
30. X. Xiaoding, H. Vonk, A. Cybulski, J.A. Moulijn, Alumina washcoating and metal deposition of ceramic monoliths, *Studies in Surface Science and Catalysis* **91** (1995) 1069-1078.
31. A. S. Pratt, J. A. Cairns, Noble Metal Catalysts on Metallic Substrates, *Platinum Metals Rev.* **21**(3) (1977) 74-84.
32. A. Reck, Metallic Substrates for Catalysts in Passenger Cars, Two and Three Wheelers, Seminar: "Catalytic Converters: Fresh Steps", Indija (1995).
33. T. A. Nijhuis, A. E. W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Preparation of monolithic catalysts, *Catalysis Reviews: Science and Engineering* **43**(4) (2001) 345–380.
34. S. Govender, H. B. Friedrich, Monoliths: A Review of the Basics, Preparation Methods and Their Relevance to Oxidation, *Catalysts* **7**(62) (2017) 1-29.
35. <https://www.indiamart.com/proddetail/ceramic-honeycomb-4159790573.html> (pristup 20.5.2018.)
36. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12718> (pristup 20.5.2018.)
37. S. Zrnčević, Kataliza i katalizatori, Hinus, Zagreb (2005).
38. J. C. Rooke, T. Barakat, S. Siffert, Total catalytic oxidation of toluene using Pd impregnated on hierarchically porous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supports, *Catalysis Today* **192**(1) (2012) 183–188.
39. Z. Rui, C. Chan, Y. Lu, H. Ji, Anodic Alumina Supported Pt Catalyst for Total Oxidation of Trace Toluene, *Chinese Journal of Chemical Engineering* **22**(8) (2014) 882-887.

40. S.A.C. Carabineiro, X. Chen, O. Martynyuk, N. Bogdanchikova, Gold supported on metal oxides for volatile organic compounds total oxidation, *Catalysis Today* **244** (2015) 103-114.
41. H. J. Joung, J. H. Kim, J. S. Oh, D. W. You, Catalytic oxidation of VOCs over CNT-supported platinum nanoparticles, *Applied Surface Science* **290** (2014) 267-273.
42. K. V. R. Chary, G. V. Sagar, D. Naresh, Characterization and Reactivity of Copper Oxide Catalysts Supported on TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem.* **109** (2005) 9437-9444.
43. W. M. Carty, P. W. Lednor, Monolithic ceramics and heterogeneous catalysts: honeycombs and foams, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **1** (1996) 88-95.
44. <https://www.indiamart.com/proddetail/ceramic-foam-filter-10731639188.html> (pristup 1.6.2018.)
45. <https://www.indiamart.com/proddetail/ceramic-honeycomb-4159790573.html> (pristup 1.6.2018.)
46. I. M. Lachman, J. L. Williams, Extruded Monolithic Catalyst Supports, *Catalysis Today* **14** (1992) 317-329.
47. P. Avila, M. Montes, E. E. Miro, Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies, *Chemical Engineering Journal* **109** (2005) 11–36.
48. R. J. Koopmans, S. Schuh, T. Bartok, Performance Comparison between Extruded and Printed Ceramic Monoliths for Catalysts, 7th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (2015).
49. J. L. Williams, Monolith structures, materials, properties and uses, *Catalysis Today* **69** (2001) 3–9.
50. A. Cybulski, J. A. Moulijn, Monoliths in heterogeneous catalysis, *Catal. Rev.* **36** (1994) 179–270.
51. <https://repairpal.com/estimator/nissan/quest/catalytic-converter-replacement-cost> (pristup 1.6.2018.)

52. R. M. Heck, R. J. Farruto, Automobile exhaust catalysts, *Applied Catalysis A: General* **221** (2001) 443-457.
53. J. Adler, Ceramic Diesel Particulate Filters, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2**(6) (2005) 429–439.
54. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/index.html> (pristup 15.6.1018.)
55. H. Huang, Y. Xu, Q. Fenga, D. Y. C. Leung, Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review , *Catal. Sci. Technol.* **5** (2015) 2649-2669.
56. A. Dergez, L. Ivanjko, P. Kašner, Razvoj i primjena metalnih monolitnih struktura za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu, znanstveni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2017)
57. F. Duprat, Light-off curve of catalytic reaction and kinetics, *Chemical Engineering Science* **57** (2002) 901 – 911.
58. L. Kuzmanovski, K. Mrkalj, Razvoj naprednih keramičkih monolitnih katalizatora za katalitičku oksidaciju toluena, znanstveni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2018)
59. Z. Gomzi, Kemijski reaktori, Hinus, Zagreb (2005).
60. N. Nair, A Computationally Efficient Model for the Simulation of Catalytic Monolith Reactors with Detailed Chemistry, M.S Thesis, The Ohio State University (2013)
61. V. Tomašić, Monolitni katalizatori i reaktori, *Kemija u industriji* **53**(12) (2004) 567-578.
62. M. S. Abdu, A. S. Aska, U. Z. Faruq, S. M. Dangoggo, Determination Of Activation Energy For The Catalytic Oxidation Of Toluene To Benzaldehyde Using Chromium (Vi) Oxide/Hydrogen Peroxide Oxidant System, *Journal of Applied Chemistry* **10**(9) (2017) 28-31.



## 8. SIMBOLI I SKRAĆENICE

### *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,  $m s^{-1}$

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

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

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

$V_r$  – volumen reaktora,  $m^3$   
 $w$  – maseni udio, ppm  
 $X$  – 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,  $kg\ m^{-3}$   
 $\rho_b$  – nasipna gustoća katalizatora,  $kg\ m^{-3}$   
 $\tau$  – 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 – Energetska disperzija rentgenskih zraka  
EPA – Agencija za zaštitu okoliša (engl. *Environmental Protection Agency*)  
FID – Plameno ionizacijski detektor  
FTIR – Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala  
GC – Plinski kromatograf (engl. *Gas chromatography*)  
HC – Ugljikovodici (engl. *Hydrocarbons*)  
MFC – Uređaj za mjerenje masenog protoka (engl. *Mass flow controller*)  
SEM – Pretražna elektronska mikroskopija (engl. *Scanning electron microscope*)  
SOF – Topljiva organska frakcija (engl. *Soluble organic fraction*)  
TC – Sustav za mjerenje i vođenje temperature (engl. *Temperature controller*)  
VOC – Hlapljivi organski spojevi (engl. *Volatile organic compounds*)  
WHO – Svjetska zdravstvena organizacija (engl. *World health organization*)

## Životopis

### Osobni podaci:

Ime i prezime:

Lucija Ivanjko

██████████

██████████

██████████

██████

██████

████████████████████

### Obrazovanje:

2016. - upisala 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. - Gornjogradska gimnazija, Zagreb

2001. – 2009. - Osnovna škola Gornje Vrapče, Zagreb