

Ispitivanje sustava Mn-Al-Zn-oksida kao sorbensa za primjenu u procesu visoko-temperaturne desulfurizacije plina

Čavar, Amanda

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:149:039135>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-02**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Amanda Čavar

ISPITIVANJE SUSTAVA Mn – Al – Zn – OKSIDA KAO SORBENSA ZA PRIMJENU U
PROCESU VISOKOTEMPERATURNE DESULFURIZACIJE PLINA

DIPLOMSKI RAD

Mentor: doc. dr. sc. Vilko Mandić

Članovi ispitnog povjerenstva: doc. dr. sc. Vilko Mandić

prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek

Zagreb, rujan, 2019.

Iskreno se zahvaljujem svom mentoru, docentu Vilku Mandiću, na povjerenju, strpljenju i stručnom vođenju. Unatoč brojnim obvezama, pri svakoj fazi izrade ovog rada, pomoć i savjeti nisu izostajali.

Zahvaljujem se svojim prijateljima i kolegama zbog kojih su ove godine studiranja prošle brzo i zabavno.

Najveće zahvale dugujem svojoj obitelji, koja me upućivala na pravi put, bezuvjetno vjerovala u mene i bez kojih moja postignuća ne bi bila potpuna.

Posebno hvala Davidu, koji je bio stalna podrška, koji me hrabrio i vjerovao u mene te svaki moj uspjeh doživljavao kao vlastiti.

SAŽETAK

Sumporovodik (H_2S) je bezbojni plin karakterističnog neugodnog mirisa po pokvarenim jajima te je vrlo otrovan, kiseo, korozivan i zapaljiv. S obzirom na ekološku neprihvatljivost i korozivnost, njegovo uklanjanje je od posebnog interesa u sustavima za proizvodnju energije, kao što je kombinirani proces s integriranim uplinjavanjem (IGCC). Naime, pri prevođenju ugljena u sintetski plin nastaju određene količine sumporovodika te potencijalno uzrokuju koroziju uređaja, utječu na njihov radni vijek i pouzdanost.

Uspješno uklanjanje sumpornih spojeva iz sintetskog plina (visokotemperaturna desulfurizacija plina) moguće je postići upotrebom sorbensa na bazi mješovitih metalnih oksida koji će reagirati sa sumporovodikom da bi se formirao odgovarajući metalni sulfid. U ovom radu istražena su svojstva Mn – Al – Zn – oksida koji su pripremljeni sol – gel metodom. Ispitana termička, strukturna i morfološka svojstva trebala bi omogućiti identifikaciju primjerenog sastava za optimalnu sorpciju sumporovodika kao i regeneraciju sorbensa i kvantificirati efikasnost sorbensa.

Ključne riječi: visokotemperaturna desulfurizacija, sorbensi, sumporovodik, Mn – Al – Zn – oksidi

ABSTRACT

Hydrogen sulfide is a colourless gas with characteristic odour of rotten eggs and it is highly toxic, acidic, corrosive and flammable. Having in mind it is ecologically unacceptable and corrosive, its removal from energy production systems, such as integrated gasification combined cycle (IGCC) is especially interesting. Namely, coal combustion generates syngas containing hydrogen sulfide which can cause corrosion of devices and, in turn, affect their reliability and life cycle.

Successful removal of sulfur compounds from syngas (High Temperature Gas Desulfurization) can be achieved by using mixed metal oxide sorbents that react with hydrogen sulfide, forming a corresponding metal sulfide. In this work, the properties of Mn – Al – Zn – oxide, prepared by sol – gel method, were investigated. The investigated thermal, structural and morphological properties should allow identification of the appropriate composition to adsorb hydrogen sulphide from the syngas and regenerate the sorbents as well as quantification of the process efficiency.

Keywords: high – temperature desulfurization, sorbents, hydrogen sulfide, Mn – Al – Zn – oxide

Sadržaj

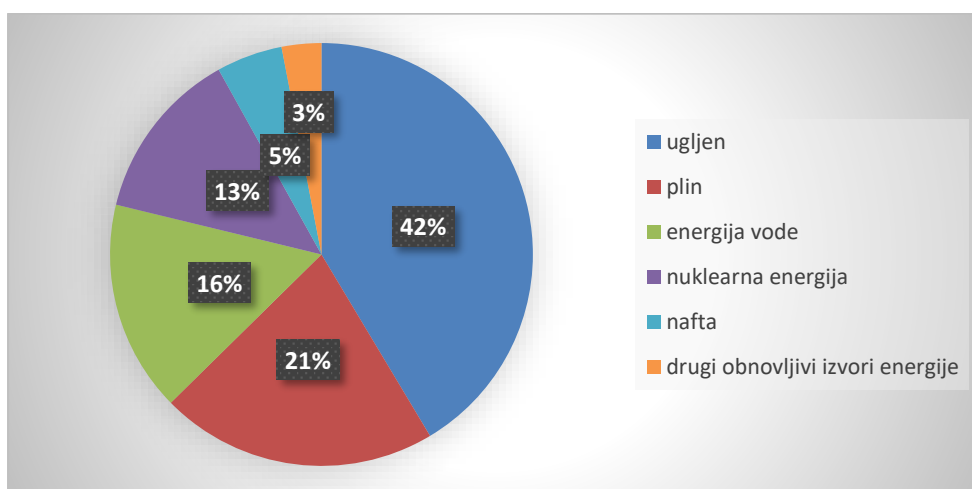
1	UVOD	1
2	TEORIJSKI DIO	3
2.1	KOMBINIRANI PROCES S INTEGRIRANIM UPLINJAVANJEM (IGCC).....	3
2.2	SUMPOROVODIK (H ₂ S).....	4
2.2.1	Kemijska svojstva	4
2.3	METODE UKLANJANJA PLINOVA	5
2.3.2	Sorbensi na bazi jednog metalnog oksida	7
2.3.2.1	Cinkit (ZnO)	7
2.3.2.2	Manganov oksid	7
2.3.3	Sorbensi na bazi mješovitih metalnih oksida	8
2.3.3.1	Spinel.....	9
2.4	METODE PRIPRAVE SORBENSA	10
2.4.1	Sol – gel sinteza	10
2.4	SULFURIZACIJA I REGENERACIJA.....	12
2.5	METODE KARAKTERIZACIJE	13
2.5.1	Rendgenska difrakcijska analiza	13
2.5.2	Toplinske analize	14
2.5.2.1	Termogravimetrijska analiza (TGA)	14
2.5.2.2	Diferencijska toplinska analiza (DTA).....	14
2.5.3	Mikrostrukturna mjerenja	15
2.5.3.1	Brunauer – Emmett – Teller (BET) analiza.....	15
2.5.4	Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FTIR)	15
3	EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1	PRIPRAVA UZORAKA	17
3.2	SULFURIZACIJA	18
3.2	METODE KARAKTERIZACIJE	20
4	REZULTATI	21
5	RASPRAVA	32
6	ZAKLJUČCI	37

7	POPIS SIMBOLA	38
8	LITERATURA.....	39
9	ŽIVOTOPIS	42

1 UVOD

U svijetu se troši preko 7 milijardi tona ugljena u različitim sektorima, uključujući proizvodnju električne energije, proizvodnju željeza i čelika, upotrebu kao čvrstog goriva i slično.¹ Ugljen predstavlja najstariji fosilni energent, a njegova široka primjena opravdana je dostupnošću te konkurentnom cijenom u odnosu na ostala fosilna goriva zbog raspoloživih velikih rezervi ugljena.

Suvremeni život je nezamisliv bez električne energije. Služi za osvjetljavanje domova, zgrada, ulica, osigurava toplinu u kućanstvu i industriji te pokreće većinu opreme koja se koristi u kućanstvima i najrazličitijim granama industrije. Od ukupne svjetske proizvodnje električne energije čak 42 % se proizvodi u termoelektranama na ugljen.



Slika 1. Energenti za proizvodnju električne energije ²

Primarni izvori električne energije su fosilna goriva, energija vode, nuklearna energija, energija vjetera, solarna energija i drugi oblici obnovljivih izvora energije. Fosilna goriva su organogeni sedimenti, podzemni fluidi i plinovi koji se mogu koristiti kao gorivo i uključuju ugljen, naftu i prirodni plin, a često se navode i neki drugi korišteni derivati kao što su kerozin i propan.³ Fosilna goriva imaju ključnu ulogu u svakodnevnim aktivnostima poput transporta, proizvodnje električne energije, različitih sustava grijanja i hlađenja te u raznim drugim namjenama. Upotreba fosilnih goriva kao sirovina za proizvodnju električne energije kontinuirano je predmet diskusije i razmatranja zbog težnje za pronalaskom sustava pretvorbe energije koji će biti učinkovit, čist i ekonomičan. Utjecaj proizvodnje energije iz konvencionalnih izvora na okoliš sve je izraženiji pa je nužno raditi na pronalasku tehnologija koje će zadovoljavati sve strože ekološke zahtjeve, uz neizbježan minimalni utjecaj na ekonomsku isplativost i efikasnost. Naime, izgaranje fosilnih goriva utječe na okolinu.

Njihovim izgaranjem oslobađa se energija, ali i otrovni i štetni plinovi kao što su oksidi ugljika (CO, CO₂), oksidi sumpora (SO₂, SO₃), oksidi dušika (NO₂) i različiti hlapivi organski spojevi (VOC). Neki od njih su opasni u svojim izvornim oblicima, a drugi su posebno štetni nakon što reagiraju s drugim tvarima u atmosferi. Ovi plinovi skupljaju se u atmosferi i imaju staklenički učinak, otapaju se u vodi čiji se pH smanjuje i nastaju tzv. kisele kiše. Neki od njih su vrlo korozivni, lako reagiraju s oksidima alkalijskih i prijelaznih metala, uzrokujući koroziju i abraziju npr. dijelova turbine, cjevovoda ili neke druge procesne opreme. Njihova pojava predstavlja ekološki, inženjerski i ekonomski problem što zahtijeva njihovo uklanjanje.⁴

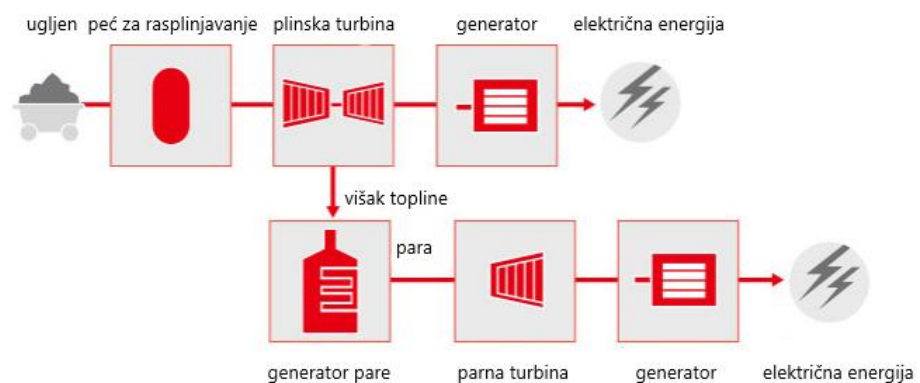
Zbog toga na važnosti dobivaju napredni sustavi za smanjenje emisije štetnih plinova, tj. unaprjeđenja ekološkog aspekta uz zadržavanje konvencionalnih izvora za proizvodnju električne energije i također unaprjeđenje ekonomskog i tehničkog iskorištenja. Jedan takav sustav bi bio kombinirani proces s integriranim uplinjavanjem (IGCC - Integrated Gasification Combined Cycle) u kojem se ugljen, biomasa ili otpad pretvara u sintetski plin pri čemu se prije izgaranja istog nečistoće uklanjaju.

Visokotemperaturna desulfurizacija plina (HTGD – High Temperature Gas Desulfurization) glavni je postupak za uklanjanje sumporovodika. Ključni dio HTGD procesa je materijal za adsorpciju štetnog sumporovodika iz sintetskog plina koji ima zadovoljavajuća mehanička, kemijska i toplinska svojstva te koji može podnijeti višestruke cikluse sulfurizacije i regeneracije zadržavajući ta svojstva. Cilj ovog istraživanja je razvoj materijala sorbensa na bazi manganom dopiranog spinela.

2 TEORIJSKI DIO

2.1 KOMBINIRANI PROCES S INTEGRIRANIM UPLINJAVANJEM (IGCC)

IGCC je proces kojim se iz konvencionalnih goriva dobiva sintetski plin, koji omogućuje proces proizvodnje električne energije na vrlo ekonomičan način. Naime, korištenje ugljena u kombiniranom procesu s integriranim uplinjavanjem za dobivanje električne energije je proces visoke učinkovitosti, a niske štetnosti za okoliš. U takvom sustavu nužno je ukloniti zagađivala poput čvrstih čestica, dušikovih i sumpornih spojeva, tragova metala i lužina. Zagađivala su štetna za okoliš stoga su dopuštene koncentracije u ispuštenim plinovima zakonski regulirane. Nadalje, spomenuta zagađivala mogu oštetiti procesnu opremu. Među zagađivalima posebno mjesto zauzima sumpor. Uklanjanje sumpornih spojeva (prvenstveno sumporovodika) smatra se ključnim za učinkovito i ekonomično korištenje ugljena u kombiniranom procesu s integriranim uplinjavanjem. Primjena procesa desulfurizacije temelji se na razvoju regenerativnog sorbensa. Protoklo desetljeće istražuju se različiti metalni oksidi i njihove smjese kao sorbensi za visokotemperaturno uklanjanje H_2S . Procjena prikladnosti određenog sorbensa u takvoj primjeni temelji se, ne samo na količini sumpora koja se može adsorbirati i sposobnosti regeneracije, nego i njegovoj trajnosti i otpornosti na trenje.



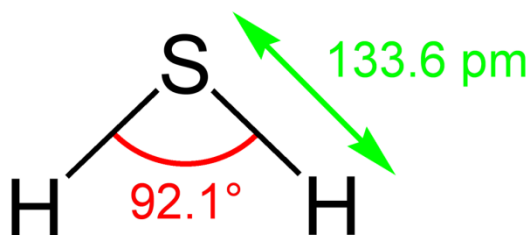
Slika 2. Shema kombiniranog procesa s integriranim uplinjavanjem

Na Slici 2. prikazana je shema kombiniranog procesa s integriranim uplinjavanjem. Kontroliranim uvođenjem zraka ugljen se uplinjuje. Produkt je sintetski plin (smjesa ugljikova monoksida i vodika u različitim omjerima, najčešće $CO/H_2 = 1/2$ ¹³) i pepeo, a nepoželjne primjese uklanjanju se pri visokim temperaturama. Čisti, vrući ugljeni plin je sagoren u plinskoj turbini i dalje se generira električna energija. Vrući ispušni plin nakon sagorijevanja prolazi

kroz generator pare. Dio vodene pare koristi se za uplinjavanje, a dio pokreće parnu turbinu koja pokreće drugi generator i proizvodi dodatnu količinu električne energije.⁵⁻⁷

2.2 SUMPOROVODIK (H₂S)

Sumporovodik, kemijski spoj formule H₂S, bezbojni je plin karakterističnog neugodnog mirisa po pokvarenim jajima te je vrlo otrovan, korozivan, kiseo i zapaljiv.

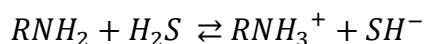


Slika 3. Strukturna formula sumporovodika

U sustavima za proizvodnju energije, kao što je IGCC, pri spaljivanju ugljena nastale količine sumporovodika u sintetskom plinu uzrokuju koroziju uređaja, utječu na njihov radni vijek i pouzdanost. Prije upotrebe sintetskog plina, potrebno ga je pročititi kako bi se uklonio štetni H₂S. Učinkovito uklanjanje sumpornih spojeva ključni je čimbenik uspješnog IGCC – a. Pročišćavanje plina može se provesti apsorpcijom pri atmosferskoj temperaturi ili korištenjem suhog procesa sorpcije preko metalnih oksida kao sorbensa, kao što je slučaj u visokotemperaturnoj desulfurizaciji plina (HTGD).

Sumporovodik se najčešće dobiva izdvajanjem iz kiselog plina (prirodni plin s velikom količinom H₂S), a može se dobiti i reakcijom vodika s rastaljenim sumporom pri temperaturi od oko 450 °C. Laboratorijsko dobivanje sumpora temelji se na reakciji željezovog sulfida (FeS) s jakom kiselinom u Kippovom aparatu.⁸

Sumporovodik se obično nalazi u prirodnom plinu i bioplenu, a može se naći i u sirovoj nafti. Uklanja se aminima pri čemu se sumporovodik prvo pretvara u amonijevu sol:

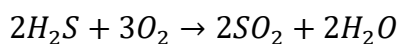


Daleko najveće količine sumporovodika ipak nastaju u rafinerijama nafte gdje se procesom hidrodosulfurizacije oslobađa sumpor iz nafte. Drugi izvori su koksne peći, tvornice papira, kanalizacije i drugo. Općenito, sumporovodik nastaje na svakom mjestu gdje sumpor dolazi u kontakt s organskom tvari, a posebno pri visokim temperaturama.

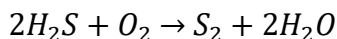
2. 2. 1 Kemijska svojstva

Sumporovodik je građen od dva atoma vodika i jednog atoma sumpora. Molarna masa iznosi 34,08 g mol⁻¹, a gustoća 1,189 g cm⁻³ (pri 15 °C i 101,33 kPa). Gušći je od zraka, a u

smjesi sa zrakom može biti eksplozivan. Djeluje kao reducirajuće sredstvo, osobito u prisutnosti baze koja tvori SH⁻ ion. Topljiv je u vodi i djeluje kao slaba kiselina.^{9,10} Kada je zrak zasićen, sumporovodik reagira s kisikom pri čemu nastaju voda i SO₂:



Ako je zrak nezasićen ili je temperatura niska, tada nastaju elementarni sumpor i voda:



Sumporovodik je vrlo otrovan plin i izuzetno korozivan za većinu metala. Mehanizam korozije metala i / ili legura uzrokovane sumporovodikom ne može se sa sigurnošću utvrditi, ali je vjerojatno elektrokemijske prirode. Korozija, primjerice željeza, u prisutnosti sumporovodika i vode ovisi o disocijaciji molekule sumporovodika. Željezo oksidira na anodi, a sumporovodik disocira na katodi stvarajući atome vodika koji prodiru u metal tvoreći mjehuriće vodika koji se kasnije raspadaju. Ta pojava poznata je kao vodikova krhkost i za posljedicu ima slabljenje mehaničkih svojstava materijala, npr. cijevi, pumpi, spremnika i slično.¹¹

2.3 METODE UKLANJANJA PLINOVA

Uklanjanje (separacija) određene komponente često predstavlja glavne proizvodne troškove u kemijskoj, farmaceutskoj ili petrokemijskoj industriji. Za većinu procesa separacije potrebno je sredstvo za razdvajanje, odnosno sorbens. Izvedba bilo kakvog postupka separacije ili pročišćavanja određena je kvalitetom sorbensa. Odabir odgovarajućeg sorbensa predstavlja kompleksan problem pri čijem se rješavanju trebaju uzeti u obzir različiti parametri. Prvenstveno se to odnosi na povoljan kemijski sastav koji inicijalno omogućuje aktivnost sorbensa. Osim kapaciteta sorbensa, to su energija površine, polarnost, veličina pora, geometrija i drugi.¹²

Uklanjanje plinova, primjerice CO₂ i H₂S, važan je postupak u procesu obrade prirodnog plina, obrade otpadnih rafinerijskih plinova te u procesima sinteze amonijaka i metanola. Industrijski plinovi koji sadrže kisele plinove moraju se pročistiti kako bi se izbjeglo trovanje katalizatora ili zbog zakonskih regulativa vezanih za ispušne plinove i njihove dozvoljene koncentracije u okolišu. Metode uklanjanja plinova mogu se podijeliti na

- fizikalne,
- kemijske,
- biokemijske.

Procesi koji se koriste za uklanjanje male količine sumpornih spojeva iz struje plina su šaržne operacije koje koriste krute ili tekuće sorbense s ograničenim kapacitetom. Kada se taj

kapacitet dosegne, nužno je zamijeniti istrošene sorbense svježim materijalima. Iskorišteni sorbensi tretiraju se kao otpad, a ekološki prihvatljiv otpad je postao važan čimbenik u izboru određene metode pročišćavanja.

Među različitim metodama uklanjanja sumporovodika iz plinskih smjesa (apsorpcija s kemijski aktivnim otapalima, oksidacija sumporovodika, adsorpcija, biofiltracija i dr.^{13,14}), adsorpcija sorbensima na bazi metalnih oksida pri visokim temperaturama izaziva mnogo pažnje jer omogućuje smanjenje koncentracije H₂S ispod 10 ppm (*parts per million*)¹⁵.

Sorbensi su tvari koje mogu privlačiti i zadržavati plinove i tekućine. Dijele se u četiri osnovne skupine:

1) adsorbensi

Adsorpcija je pojava nagomilavanja molekula na površini krute faze pri čemu se uspostavlja adsorpcijska ravnoteža. Posljedica je djelovanja privlačnih sila između čestica na krutoj površini i onih iz susjedne faze (kapljevite ili plinovite).¹⁶

2) apsorbensi

Apsorpcija nije površinski fenomen. Apsorbirani fluid prodire u tvar apsorbenta, ispunjavajući praznine unutar njega i tvori otopinu, čvrstu ili tekuću.⁸

3) katalizatori

Katalizatori imaju veliku adsorpcijsku aktivnost pa nakon adsorpcije slijedi i katalitička reakcija, najčešće u nekoliko koraka. Neki vrlo učinkoviti katalizatori su oksidi platine, paladija, bakra, mangana, željeza, aluminijski ili srebra.⁸

4) kemisorbensi.

Kemisorpcija je proces koji rezultira stvaranjem kemijskih veza između adsorbensa i adsorbata. Pojavljuje se samo između molekula koje mogu tvoriti kovalentne ili ionske veze, a budući da se stvorena veza vrlo teško raskida, općenito se može reći da je kemisorpcija ireverzibilan proces.¹⁶

Različite vrste sorbensa imaju različite sposobnosti ovisno o primjeni pa je svaka vrsta optimalna za točno određenu primjenu. Prvi korak u svakom procesu pročišćavanja sorbensima jest privlačenje i izdvajanje tražene tvari adsorpcijom.

Odabir odgovarajućeg sorbensa, osim o dostupnosti željenog materijala, cijeni i mogućnosti sigurnog i jednostavnog odlaganja, ovisi o samim svojstvima. Većina ih dolazi u granuliranom obliku pa površina zrna određuje specifičnu površinu na koju će se vezati sumporovodik. Moraju biti kemijski stabilni pri temperaturama i tlakovima predviđenima za određeni proces kako bi se prvotna struktura zadržala što duže, posebno nakon nekoliko ponovljenih ciklusa regeneracije. Njihova industrijska primjena često je ograničena zbog loše

mehaničke čvrstoće, kratkog trajanja ili pak isparavanja metala.⁸ Takvi problemi mogu se nadvladati upotrebom materijala velike specifične površine, velikim volumenom pora te izrazite toplinske stabilnosti kao nosača za sorbense. Jedan od najčešće korištenih je Al_2O_3 kojeg karakterizira kemijska inertnost, visoko talište ($2045\text{ }^\circ\text{C}$)¹⁷, velika poroznost i toplinska stabilnost, a posebno važna je njegova sposobnost regeneracije spaljivanjem pri temperaturama od 300 do $400\text{ }^\circ\text{C}$.¹⁸

2.3.2 Sorbensi na bazi jednog metalnog oksida

Westmoreland i Harrison su 1976. ispitivali potencijal 28 krutina, prvenstveno metalnih oksida, za primjenu u visokotemperaturnoj desulfurizaciji plina. Njih 11 (Fe, Cu, Co, W, Zn, Mo, Mn, V, Ca, Sr i Ba) pokazalo je prikladnost za proces. Međutim, mnogi od njih posjeduju određene nedostatke pri samostalnoj upotrebi, ali postaju vrlo korisni u kombinaciji s drugim oksidima. Npr. većina nema mogućnost sulfurizacije svojih oksidnih oblika u željenom temperaturnom rasponu ($340 - 550\text{ }^\circ\text{C}$), neki su korozivni pri visokim temperaturama (V), neki imaju tendenciju redukcije u metalni oblik (Cu, Co, Zn) ili imaju slaba mehanička svojstva (Zn).¹⁹

2.3.2.1 Cinkit (ZnO)

Od brojnih oksida, čija se svojstva ispituju za takvu primjenu, sorbensi koji se temelje na cinkovom oksidu pokazuju najbolji omjer troškova i dobiti te se koriste u visokotemperaturnom procesu desulfurizacije za uklanjanje sumporovodika. Ovakvi sorbensi omogućuju smanjenje sumporovodika na koncentraciju u ppm, ali imaju kratkoročnu stabilnost pri procesima desulfurizacije i regeneracije. Tijekom desulfurizacije cink se reducira iz Zn^{2+} u Zn, a nadalje zbog visokih temperatura cink isparava iz sorbensa. Osim toga, cink ima slaba mehanička svojstva.

Kako bi se nadišli ovakvi nedostaci, istražuju se kombinacije cinkovog oksida s drugim tvarima. Ukoliko se cinkov oksid koristi u kombinaciji s drugim metalnim oksidima, utoliko se učinkovitost takvih sorbensa povećava, tj. veća se količina sumpora uklanja i sprječava se stvaranje sulfata pri čemu se zadržava čvrstoća i struktura mikropora.^{20,21}

2.3.2.2 Manganov oksid

Sorbensi na bazi manganova oksida posjeduju veliki kapacitet za sumpor, dobre su mehaničke stabilnosti i početna reakcija uklanjanja sumporovodika u rasponu od 400 do $1000\text{ }^\circ\text{C}$ je vrlo brza. Kapacitet adsorbiranog sumpora proporcionalan je sadržaju mangana. Kada je, osim metalnog oksida prisutan i nosač, koji ima veliku specifičnu površinu i poroznu strukturu, disperzija aktivnih čestica je vrlo dobra jer je onemogućeno sinteriranje te to rezultira

boljim iskorištenjem i pouzdanom regeneracijom. Među korištenim nosačima, Al_2O_3 pokazuje bolju adsorpcijsku sposobnost od SiO_2 ili TiO_2 , stabilniji je i ima bolji katalitički utjecaj na visokotemperaturnu razgradnju sumporovodika.

Nakon nekoliko ciklusa desulfurizacije i regeneracije, kod ovakvih sorbensa uočava se znatno smanjenje kapaciteta vezanja sumpora. Razlog tome je što se procesi desulfurizacije i regeneracije odvijaju pri visokim temperaturama tijekom kojih se oslobađaju velike količine topline pri čemu se pore mogu zatvoriti i smanjuje se aktivna površina. Nadalje, nedostatak predstavlja sporedna reakcija nastajanja manganova sulfata jer sulfati ne pripadaju skupini sumpornih spojeva koji se mogu ukloniti desulfurizacijom pa se time smanjuje aktivnost sorbensa. Pri višim temperaturama moguće su interakcije između Al_2O_3 i manganovih oksida (nastanak čvrste otopine te prijelazi mangana u različita oksidacijska stanja) što dodatno može utjecati na stabilnost desulfurizacijskih izvedbi sorbensa.²²

2.3.3 Sorbensi na bazi mješovitih metalnih oksida

Ovisno na koji način doprinose svojstvima sorbensa, metali se mogu podijeliti u tri funkcionalne skupine:

- 1) Glavne komponente za desulfurizaciju,
- 2) Sekundarne komponente za desulfurizaciju, kemijsku stabilnost i modifikaciju poroznosti sorbensa,
- 3) Strukturna komponenta za održavanje mehaničke i morfološke trajnosti.²³

Sva ta svojstva ne mogu se zadovoljiti jednim metalnim oksidom. Zbog toga se metalni oksidi ispituju u kombinaciji u nadi da će poboljšati termodinamička, kinetička i fizička svojstva.

Razvojem mješovitih metalnih oksida moguće je:

- poboljšati učinkovitost desulfurizacije,
- spriječiti ili usporiti redukciju pojedinih oksida u metal,
- spriječiti stvaranje sulfata,
- poboljšati raspodjelu veličina čestica, modificirati poroznost i veličinu pora,
- poboljšati čvrstoću i stabilnost strukture.²⁴

Kako bi se osiguralo dobivanje djelotvornog sorbensa, osim optimizacije kemijskog sastava, nužno je odabrati odgovarajući proizvodni proces. Mnogi sorbensi se pripremaju visokotemperaturnim metodama čime se mogu umanjiti prednosti koje se postižu kemijskim sastavom. Stoga je potrebno primijeniti metode koje nude mogućnost sinteze sorbensa pri nižim temperaturama.²¹

2.3.3.1 Spinel

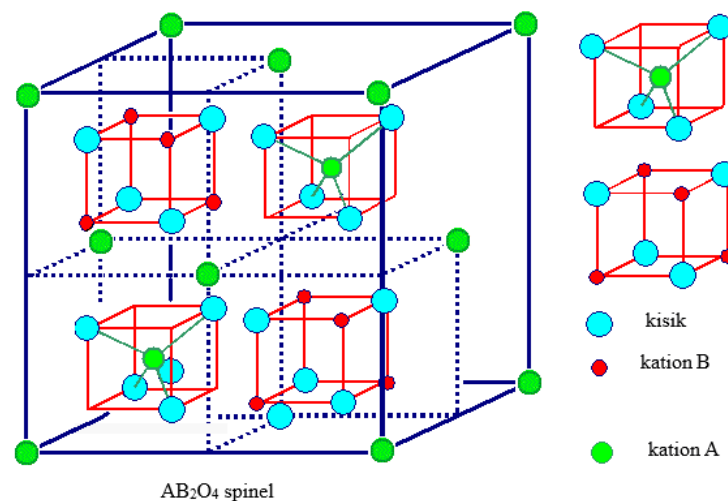
Čvrste otopine su statistički homogene raspodjele atoma ili iona kemijskog elementa, odnosno kemijskog spoja otopljenog u kristalnoj strukturi drugog kemijskog elementa, odnosno kemijskog spoja.²⁵ To je kristalna faza koja može varirati u sastavu određenih granica, a da se pritom ne pojavljuju dodatne faze. Postoje dvije vrste čvrstih otopina:

- supstitucijske (atomi jedne komponente popunjavaju mjesta u kristalnoj rešetki druge komponente koja bi inače bila zauzeta atomima druge komponente) i
- intersticijske (atomi jedne komponente se smještaju u praznine između atoma druge komponente).

U kontekstu spomenutih metalnih oksida, da bi dva različita oksida tvorila čvrstu otopinu potrebno je zadovoljiti Hume – Rotheryjeva pravila:

- 1) kristalne strukture obje komponente su jednake,
- 2) razlika u dimenzijama komponenti nije veća od 15 %,
- 3) komponente međusobno ne stvaraju spojeve,
- 4) komponente imaju jednake valencije.²⁶

Čvrste otopine složenih oksida, dakle one koje se sastoje od dvije ili više vrsta kationa, sa strukturom spinela su od velikog zanimanja u istraživanju materijala zbog svojih optičkih, električnih, magnetnih i katalitičkih svojstava. Spinel je kemijski spoj opće formule AB_2O_4 . Sadrži dva kationa, kation A s oksidacijskim stanjem +2 i kation B oksidacijskog stanja +3. Kristalizira u kubičnom kristalnom sustavu.²⁷ Struktura spinela se može lako prilagoditi stranim ionima i strukturnim modifikacijama koje se postižu uvođenjem *dopanata*, koji mogu utjecati na različita svojstva, uključujući i sposobnost adsorpcije.



Slika 4. Struktura spinela AB_2O_4

Poznato je da se spinel cinkovog aluminata ($ZnAl_2O_4$), ganit, koristi se kao katalizator za brojne industrijske procese²⁸, a njegova kristalna struktura bogata defektima, visoka toplinska, kemijska i mehanička stabilnost čine ga zanimljivim potencijalnim sorbensom u procesu visokotemperaturne desulfurizacije plina.

Mnogi parametri utječu na aktivnost sorbensa u obliku spinela, a jedan od njih je način pripreme. Primarni cilj je optimizacija uvjeta sinteze kako bi se dobili sorbensi željene kristalne strukture i visoke specifične površine. Najčešći postupci pripreme sorbensa u obliku spinela su sol – gel sinteza i sutaloženje.

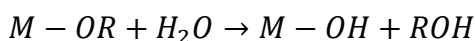
2.4 METODE PRIPRAVE SORBENSA

Među različitih metodama sinteze mješovitih metalnih oksida (oksidacija anorganskih prekursora, kompleksirajuća metoda, mokra impregnacija, piroliza spreja tekućeg organometalnog prekursora u plamenu itd.) sol – gel sinteza pruža najviše kontrole nad strukturom i svojstvima sorbensa.²⁹

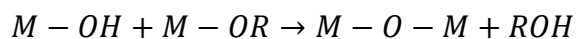
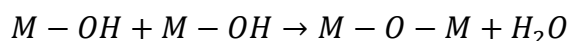
2.4.1 Sol – gel sinteza

Sol – gel postupak je niskotemperaturna, lako podesiva i isplativa metoda za dobivanje homogenih i visokokvalitetnih materijala koji mogu biti nanoveličina ili nanostrukturirani. Omogućuje sintezu materijala u različitim formama s dobrom kontrolom mehaničkih svojstava, kemijske stabilnosti, poroznosti ili toplinske stabilnosti. Postupak obuhvaća svako nastajanje anorganskog gela iz koloidne otopine. Sol je koloidna suspenzija čvrstih čestica u kapljevinu, a gel predstavlja beskonačnu trodimenzijsku mrežu. Sol – gel postupak sastoji se od reakcija hidrolize i kondenzacije polaznih tvari, a polazne tvari mogu biti suspenzije koloidnih čestica, anorganske soli koje hidroliziraju ili metalni alkoksidi.³⁰

Sinteza započinje s otopinom prekursora, npr. metalnog alkoksida ($M(OR)_n$), u alkoholu ili nekom drugom niskomolekulskom otapalu. M predstavlja element, metal, koji tvori mrežu (Si, Ti, Al, Zr, Fe, B), a R alkilnu skupinu.



Tijekom hidrolize alkoksidne skupine se zamjenjuju hidroksilnim, a kondenzacijom se stvaraju $M - O - M$ veze te se oslobađaju male molekule poput vode ili alkohola:

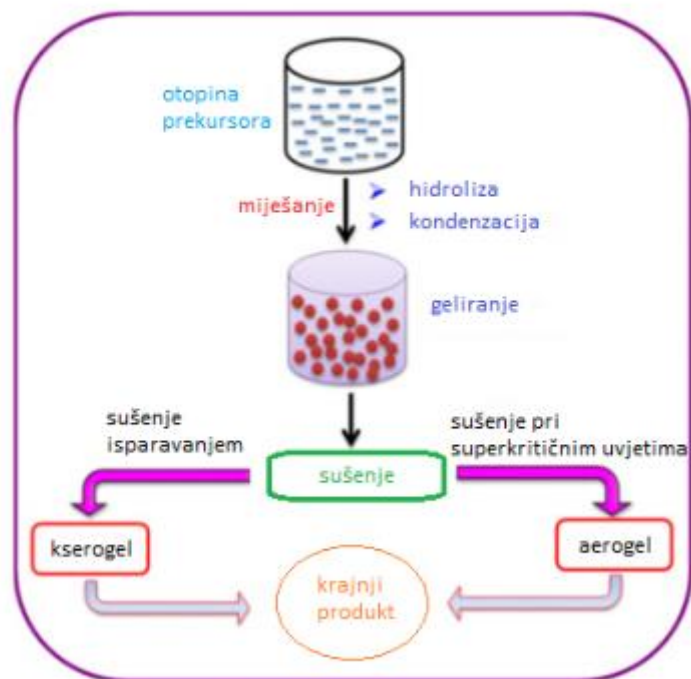


Nakon inicijacije, reakcije hidrolize i polikondenzacije odvijaju se spontano i usporedno. Brzina kondenzacije ovisi o stupnju napretka hidrolize. Vežanjem monomera nastaju cikličke

strukture koje napretkom kondenzacije tvore sferične čestice te se konačno stvara sol u kojem veće čestice rastu na račun manjih. Na kraju se čestice povezuju u kontinuiranu trodimenzionalnu mrežu, tj. gel. Nastankom gela, stvaranje M – O – M veza se nastavlja i ta faza naziva se starenje gela. Sušenjem, hlapive tvari (voda, alkohol) isparavaju, mreža se skuplja, dodatno kondenzira i nastaje kserogel.³¹

Daljnijim sušenjem struktura se urušava, a gel se pretvara u porozni amorfni prašak, koji pri toplinskoj obradi kristalizira. Krajnji produkti sol – gel sinteze su ultračisti, homogeni anorganski oksidni prašci s dizajniranim svojstvima, čija se kristalizacija odvija pri nižim temperaturama, a toplinska obrada traje kraće. Na tijek procesa i nastali materijal utječe veliki broj čimbenika koji kontroliraju brzinu reakcija hidrolize i kondenzacije te se podešavanjem određenih parametara mogu ciljano oblikovati novonastali materijali. Parametri koji utječu na sol – gel sintezu su ³²:

- pH,
- katalizatori (vrsta, koncentracija),
- molarni odnos H₂O / M,
- temperatura,
- vrijeme reakcije,
- koncentracije reagensa,
- vrsta alkoksida / soli, čistoća reaktanata, kompleksatori,
- uvjeti miješanja, starenja, itd.



Slika 5. Reakcijski put proizvodnje metalnih oksida sol – gel postupkom³³

2.4 SULFURIZACIJA I REGENERACIJA

Proces sulfurizacije sorbensa odvija se u reaktoru s nepomičnim slojem pri temperaturnom rasponu od 550 do 700 °C. Najbitnije reakcije sulfurizacije su³⁴:

Adsorpcija: $H_2S + (*) \rightarrow H_2S_{(ad)}$ (*) – kemisorpcijsko mjesto,

Sulfurizacija: $MO_{x(s)} + xH_2S_{(ad)} \rightarrow xH_2O_{(g)} + MS_{x(s)}$

Metalni oksid reagira sa sumporovodikom pri čemu nastaje metalni sulfid, koji se zatim oksidira kako bi se regenerirao sorbens, a sumpor oslobodio kao SO₂. Sumporov dioksid se dalje može koristiti za proizvodnju sumporne kiseline. Ključni čimbenik u izvedbi sustava je ukupna učinkovitost reakcije sulfurizacije, a to je kontrolirano s dva parametra: termodinamikom i kinetikom reakcije. Termodinamika kontrolira učinkovitost uklanjanja sumpora pri danim reakcijskim uvjetima, a kinetika brzinu reakcije. Optimizacija procesa zahtijeva ravnotežu između ta dva čimbenika, a to pak određuje tipove metalnih oksida koji su najpogodniji za određeni proces.

Regeneracija: $MS_x + \frac{3x}{2}O_2 \rightarrow MO_x + SO_2$

Regeneracija je kritičan korak u cijelom procesu. Temperatura treba biti odgovarajuća kako bi se osigurala dobra regeneracija, ali i da bi se spriječilo nastajanje sulfata i sinteriranje, koji ograničavaju sorpcijsku sposobnost sorbensa.²⁰

2.5 METODE KARAKTERIZACIJE

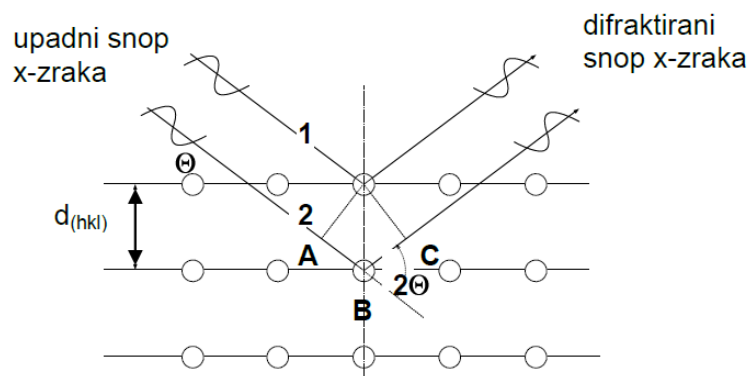
2.5.1 Rendgenska difrakcijska analiza

Značajna primjena rendgenskog zračenja u analizi prostornog razmještaja atoma temelji se na činjenici da rendgenske zrake difraktiraju kada obasjavaju sustave u kojima su atomi pravilno raspoređeni u prostoru na udaljenostima istog reda veličine kao i valna duljina rendgenskog zračenja koje ga obasjava (red veličine 10^{-10} m).

Geometrijske uvjete koje je potrebno zadovoljiti za difrakciju prvi su postavili William Lawrence i William Henry Bragg. Kada se kristal obasja snopom rendgenskih zraka koji je monokromatske prirode i koherentan, atomi u kristalnoj rešetci djeluju kao centri raspršenja i mogu se promatrati kao nizovi paralelnih ploha. Braggov zakon pretpostavlja da zamišljene paralelne plohe, koje u kristalu povezuju mjesta jednake elektronske gustoće, djeluju kao zrcala koja reflektiraju rendgenske zrake. Matematički se zakon može prikazati jednačinom:

$$\lambda = 2d_{(hkl)} \sin\theta$$

gdje se u vezu dovode difrakcijski kut, θ , valna duljina upadnog monokromatskog zračenja, λ , i međuplošni razmak, $d_{(hkl)}$ (hkl : Millerovi indeksi koji se koriste za označavanje različitih ploha).



Slika 6. Rendgenska difrakcija

Svaka kristalna faza (mineral) ima jedinstvenu difrakcijsku sliku koja se može upotrijebiti za njezinu identifikaciju. Difrakcijsku sliku na polikristaliničnom (praškastom) uzorku čine difrakcijski maksimumi zabilježeni kod različitih difrakcijskih kutova. Detektor se kreće po kružnici oko uzorka i njegov položaj se bilježi kao kut 2θ . Osim kvalitativne mineralne analize, rendgenska difrakcija pruža i kvantitativnu analizu (određivanje parametara elementarne ćelije, određivanje udjela pojedinih kristalnih faza), kristalnu strukturu, veličinu kristalita, mikronaprezanja, itd.³⁵

2.5.2 Toplinske analize

Metode toplinske analize uključuju grupu tehnika kojima se mjere svojstva materijala kao funkcija temperature tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu.

2.5.2.1 Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza je metoda toplinske analize koja prati promjenu mase uzorka s promjenom temperature zbog fizikalnih ili kemijskih reakcija (npr. isparavanje, razgradnja, oksidacija, sorpcija/desorpcija). Promjena mase uzorka se može promatrati i kao funkcija vremena pri konstantnoj temperaturi.

Dvije vrste termogravimetrijske analize su dinamička i statička. U dinamičkoj termogravimetriji uzorak je podvrgnut uvjetima kontinuiranog porasta temperature koji je najčešće linearan s vremenom. Ako se uzorak održava na konstantnoj temperaturi određeni vremenski period, onda je riječ o statičkoj termogravimetriji.

Krivulja dobivena neizotermnom termogravimetrijskom analizom (termogravimetrijska krivulja) sadrži jedan ili više oštih gubitaka mase međusobno odvojenih nivoima kontinuirane mase.

Interpretacija složenijih koraka termogravimetrijske krivulje može se olakšati njenom derivacijom. DTG krivulja predstavlja ovisnost brzine promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi. Ona prikazuje seriju maksimuma koji odgovaraju pojedinim stupnjevima razgradnje uzorka.³⁶

2.5.2.2 Diferencijska toplinska analiza (DTA)

Diferencijska toplinska analiza je metoda kod koje se prate temperaturne razlike između ispitivanog uzorka i referentnog materijala kao funkcija temperature dok se tvar i referentni materijal podvrgavaju istom kontroliranom temperaturnom programu. Temperaturne razlike se javljaju kao posljedica različitih fizikalnih ili kemijskih procesa praćenih promjenom entalpije. Referentni materijal je poznati materijal, obično inertan u traženom rasponu temperature. Važno je da njegove toplinske karakteristike (toplinski kapacitet, vodljivost i sl.) i veličina čestica budu vrlo slične ispitivanom uzorku.³⁷

Promjene u uzorku mogu biti egzotermne ili endotermne. S druge strane u referentnom materijalu ne smije pri temperaturama izvođenja eksperimenta doći do temperaturom uzrokovanih promjena. U slučaju endotermne reakcije u uzorku temperatura uzorka postaje niža u odnosu na referentni materijal i instrument detektira razliku u temperaturama te dolazi do bilježenja endotermnog signala na DTA krivulji. Kod egzotermne promjene u uzorku temperatura uzorka raste u odnosu na standard i bilježi se egzotermni signal.³⁸

2.5.3 Mikrostrukturna mjerenja

2.5.3.1 Brunauer – Emmett – Teller (BET) analiza

Specifična površina je ukupna površina čestica u jedinici mase ili volumena. To je fizikalna veličina koja se može koristiti za određivanje vrste i svojstava materijala, a posebnu važnost ima za reakcije adsorpcije, katalize i površinske reakcije. Često upotrebljavana metoda kojom se određuje specifična površina sorbensa jest BET analiza pri čemu se inertni plin (najčešće dušik) adsorbira na površinu čvrstog uzorka. Standardna BET analiza se provodi pri temperaturi od 77 K, koja odgovara temperaturi vrenja dušika. Glavna pretpostavka BET teorije jest stvaranje više slojeva, a između adsorbiranih molekula nema interakcija pa je vjerojatnost da se molekula veže za slobodno mjesto ili ga napusti neovisna o zauzetosti ostalih mjesta.¹⁶

Matematički BET izoterma može se prikazati:

$$V = V_m \frac{cp}{(p - p_0) \left(1 + \frac{p}{p_0} (c - 1)\right)}$$

Gdje je p ravnotežni tlak, p_0 ravnotežni tlak zasićenja iznad slojeva, c BET konstanta, V količina adsorbiranog plina (npr. u jedinicama volumena), V_m volumen monosloja. Ukupna specifična površina može se izračunati:

$$S_t = \frac{V_m N s}{V a}$$

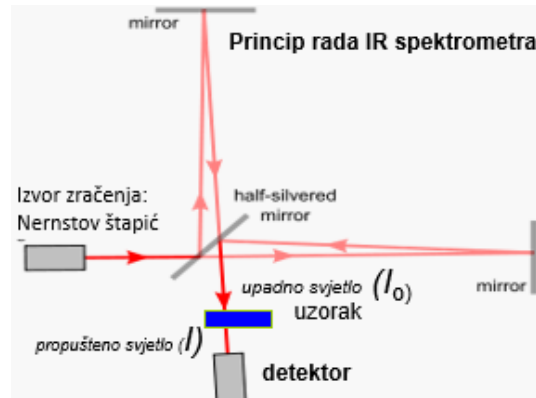
Gdje je N Avogadrov broj ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), s površina koju zauzima jedna adsorbirana molekula, a je masa čvrstog uzorka.

2.5.4 Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FTIR)

Infracrveno zračenje obuhvaća elektromagnetsko zračenje valnih duljina većih od vidljive crvene svjetlosti, a manjih od valne duljine radiovalova, dakle od 620 do 780 nm. FTIR daje informacije o kemijskom sastavu, strukturi i konformacijama molekula. Svaka molekula daje različit infracrveni spektar što je vrlo korisno kod određivanja funkcionalnih skupina od kojih se sastoji određeni materijal.

Kod spektroskopije s Fourierovom transformacijom infracrvenog spektra (FTIR) sve frekvencije koje dolaze iz infracrvenog izvora padaju istovremeno na detektor i tijekom mjerenja cijelo spektralno područje pridonosi signalu. Ova tehnika ima izuzetnu točnost valnih brojeva od $0,01 \text{ cm}^{-1}$, što za posljedicu ima utvrđivanje niskih koncentracija. Kad se uzorak izloži kontinuiranoj promjeni valnih duljina IR zračenja, uzorak apsorbira onaj dio zračenja koji energetski odgovara energiji veze u molekuli. Apsorpcija elektromagnetskog zračenja u molekuli izaziva pobudu elektrona i molekule počinju jače vibrirati, a to se iskazuje

apsorbancijskim maksimumom (pik) na spektrogramu. Uvjet za apsorpciju IR zračenja su vibracije veza u molekuli za one molekule koje mijenjaju električni dipol. Dobiveni spektar matematički se obradi primjenom Fourierovih transformacija pri čemu se pretvara u spektar u frekvencijskoj domeni koji je jednak spektru dobivenom klasičnim monokromatorom.^{39,40}



Slika 7. Princip rada infracrvenog spektrometra

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 PRIPRAVA UZORAKA

Pripravljene su uzorci čistog ganita i ganita dopiranog različitim udjelima mangana. Uzorci su pripremljeni sol – gel metodom pri čemu su korištene sljedeće kemikalije u izvornom obliku:

- aluminijev *sec* – butoksid, $[Al(O^S Bu)_3]$; 97 %, Aldrich, Velika Britanija,
- cinkov nitrat heksahidrat $[Zn(NO_3)_2 \cdot 9H_2O]$; 99 %, Kemika, Hrvatska,
- manganov nitrat heksahidrat $[Mn(NO_3)_2 \cdot 9H_2O]$; 99 %, Kemika, Hrvatska,
- etil acetoacetat ($C_6H_{10}O_3$); 99 %, Fluka, Njemačka,
- 2 – butanol; 99 %, Kemika, Hrvatska.

Odmjerena količina cinkova nitrata i manganova nitrata otopljen je u 2 – butanolu. Aluminijev *sec* – butoksid otopljen je u smjesi 2 – butanola i etil acetoacetata. Otopina aluminijevog butoksida miješana je 1 sat, nakon čega su kap po kap dodane prvo otopina manganova nitrata te zatim otopina cinkova nitrata. Smjesa se miješa u zatvorenom reaktoru 24 sata na sobnoj temperaturi. Gelovi se suše 7 dana na sobnoj temperaturi, a suhi uzorci su usitnjeni i homogenizirani.

Pripravljeno je 11 uzoraka sastava $Zn_{1-x}Mn_xAl_2O_4$, gdje je $x=0, 4, 8, 12, 25, 40, 50, 60, 75, 90, 100$ pa su i nazivi dani kako slijedi: MZS 0, MZS 4, MZS 8, MZS 12, MZS 25, MZS 40, MZS 50, MZS 60, MZS 75, MZS 90 i MZS 100. Sintetizirani gelovi su karakterizirani, a zatim su odvagane količine podvrgnute termičkoj obradi na 400 °C tijekom 2 sata kako bi faze iskristalizirale. U Tablici 1. prikazane su mase uzoraka prije i nakon žarenja.

Tablica 1. Mase uzoraka prije i nakon termičke obrade pri 400 °C tijekom 2 sata

Uzorak	Masa uzorka prije termičke obrade / g	Masa uzorka nakon termičke obrade / g
MZS 0	0,80	0,36
MZS 4	0,80	0,35
MZS 8	0,80	0,36
MZS 12	0,80	0,37
MZS 25	0,80	0,36
MZS 40	0,80	0,36
MZS 50	0,80	0,38
MZS 60	0,80	0,37
MZS 75	0,80	0,38
MZS 90	0,80	0,38
MZS 100	0,80	0,39

3.2. SULFURIZACIJA

Pet uzoraka je odabrano za sulfurizaciju (MZS 0, MZS 8, MZS 25, MZS 50, MZS 75). Po 0,15 g svakog od njih odvagano je u staklenim lončićima, a u šesti lončić odvagano je 0,15 g ZnO kao referentne tvari. Za reakciju je korišten čelični reaktor unutar kojeg je teflonska obloga. Na dno se stavi željezov (II) sulfid (FeS), a zatim se postavi teflonski nosač na koji se poslože uzorci. Prethodno pripremljena 10 % - tna otopina klorovodične kiseline doda se kroz otvor na nosaču u dio reaktora gdje se nalazi FeS. Teflonska obloga zatvori se teflonskim poklopcem, a čelični reaktor se snažno zatvori čeličnim poklopcem. Tako pripremljen reaktor stavlja se u peć na 120 °C tijekom 18 sati.

Tablica 2. Mase uzoraka prije i nakon sulfurizacije

Uzorak	Masa uzorka prije sulfurizacije / g	Masa uzorka nakon sulfurizacije / g
ZnO	0,15	0,16
MZS 0	0,15	0,18
MZS 8	0,15	0,17
MZS 25	0,15	0,18
MZS 50	0,15	0,18
MZS 75	0,15	0,18



a)



b)

Slika 8. Uzorci prije (a) i nakon (b) sulfurizacije

3.2 METODE KARAKTERIZACIJE

Rendgenska difrakcijska analiza

Kristalni sastav uzoraka utvrđen je pomoću rendgenske difrakcijske analize provedene na uređaju Shimadzu XRD 6000 s CuK α zračenjem. Uzorci su snimljeni u području od 2 do 80 ° 2 θ u koracima po 0,02 °.

Termogravimetrijska analiza / Diferencijska toplinska analiza

Toplinska svojstva gelova i kalciniranih uzoraka određena su diferencijskom toplinskom analizom i termogravimetrijskom analizom primjenom istodobnog DTA / TGA analizatora Netzsch STA 409. Za toplinsku analizu ~50 mg uzorka je stavljeno u platinski lončić i zagrijano brzinom od 10 °C min⁻¹ u struji sintetskog zraka do temperature od 1000 °C.

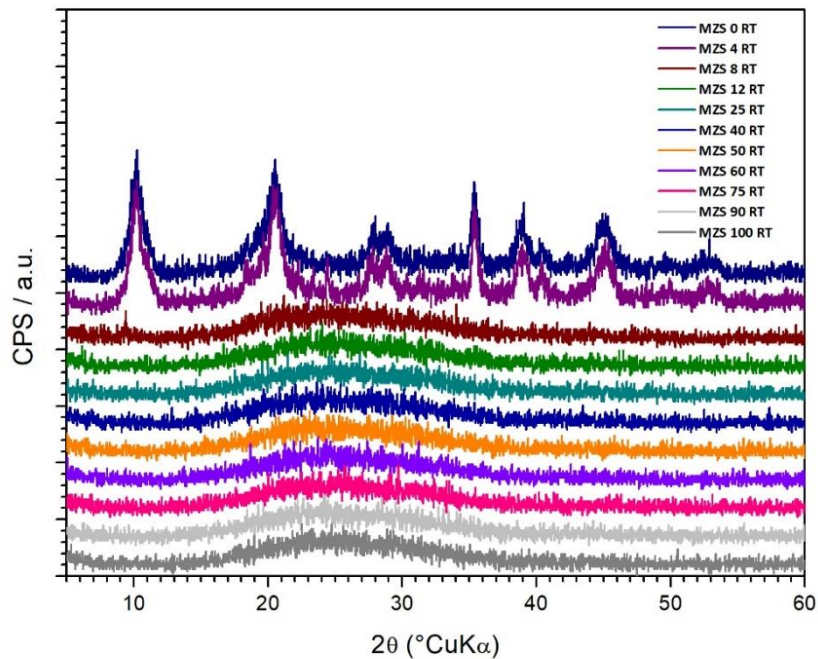
Brunauer – Emmett – Teller analiza

Specifična površina uzoraka određena je prema Brunauer – Emmett – Teller (BET) N₂ adsorpcijskim i desorpcijskim izotermama dobivenim analizom na uređaju Micrometrics ASAP 2000.

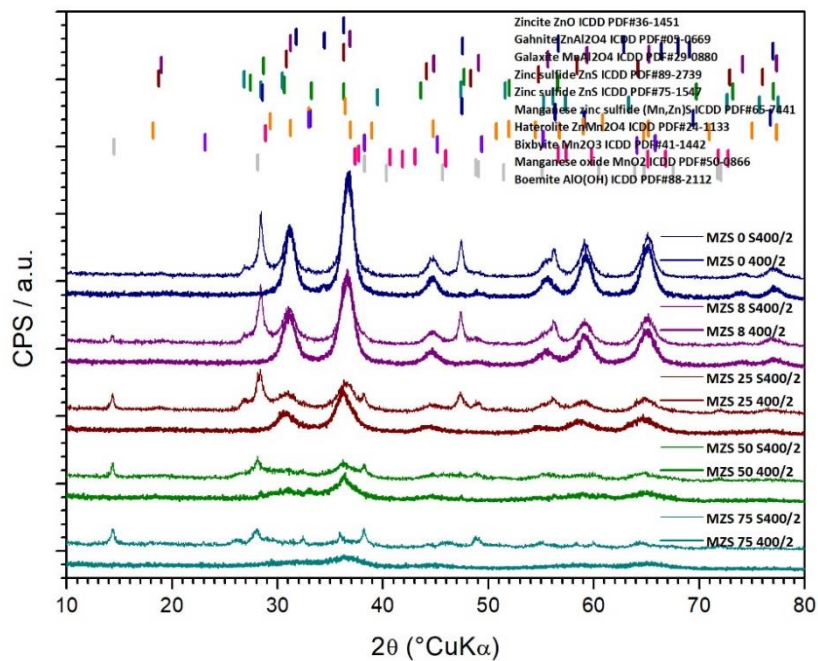
Infracrvena spektroskopija

Mjerenja su provedena na uređaju Bruker VERTEX 70 s ATR sondom. Spektri su snimljeni u području valnih brojeva od 375 do 4000 cm⁻¹ s rezolucijom od 1 cm⁻¹.

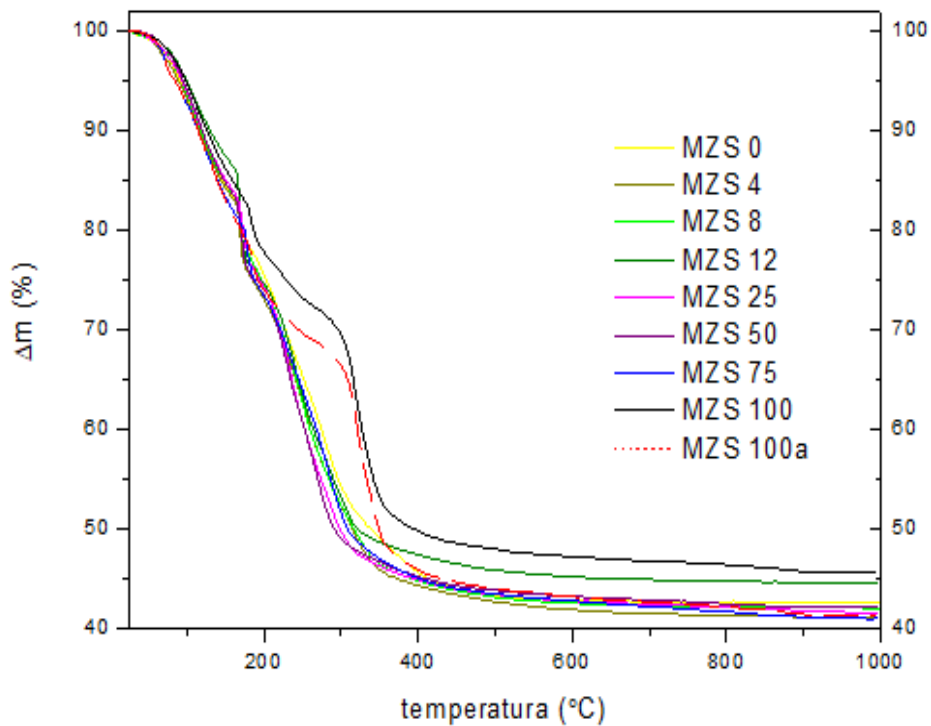
4 REZULTATI



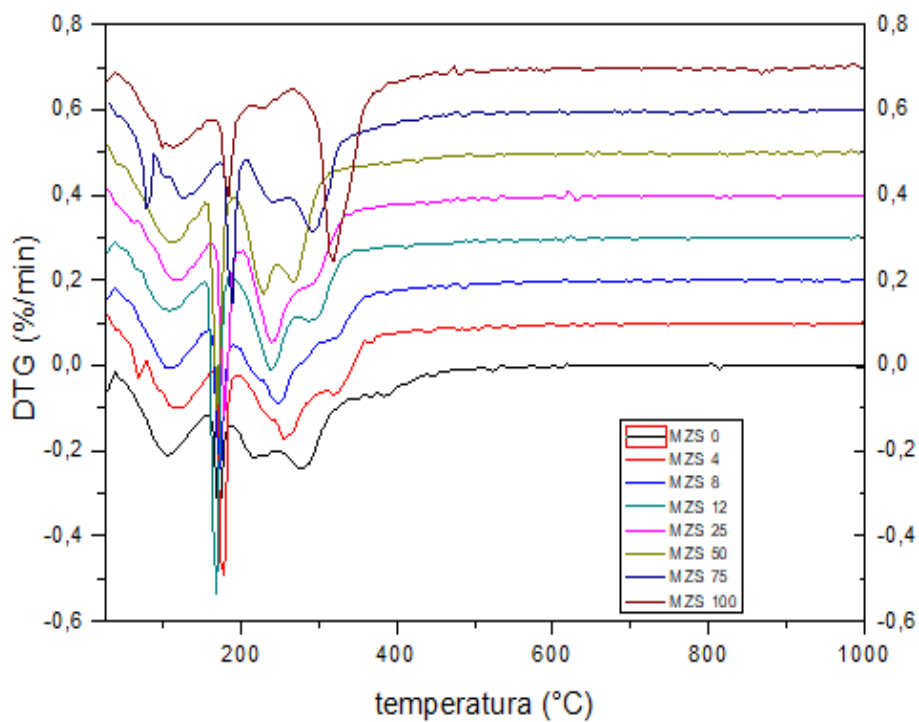
Slika 9a. Difraktogrami pripravljenih i osušenih gelova uzoraka manganom dopiranog cinkova spinela u svim udjelima dopiranja



Slika 9. Difraktogrami odabranih termički obrađenih uzoraka manganom dopiranog cinkova spinela te odabranih sulfuriziranih uzoraka manganom dopiranog cinkova spinela

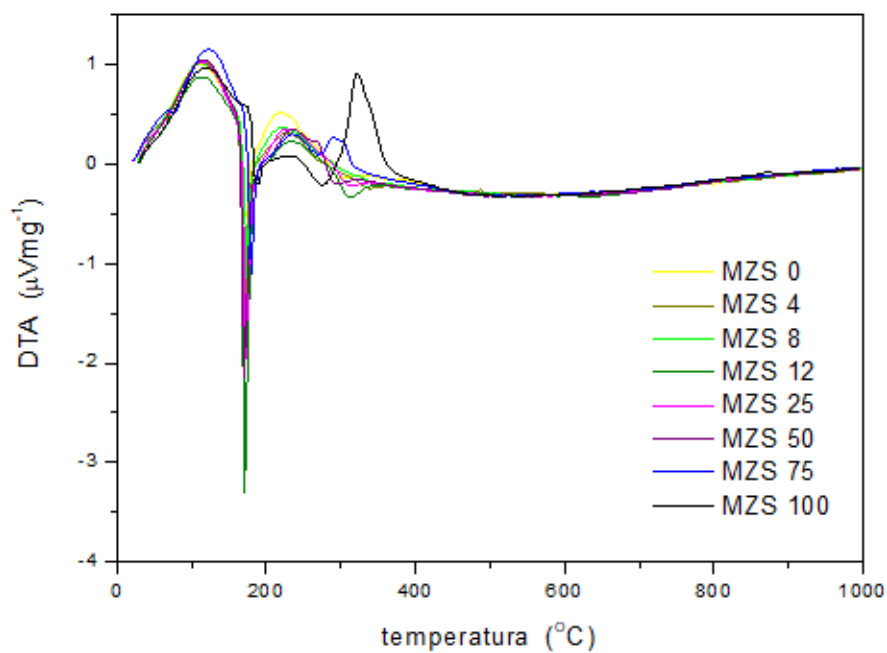


a)

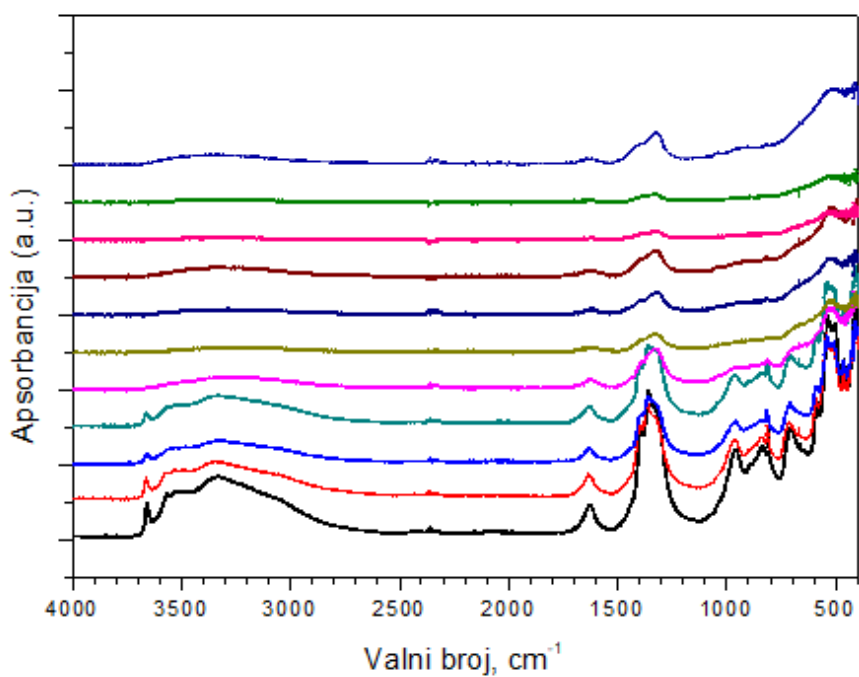


b)

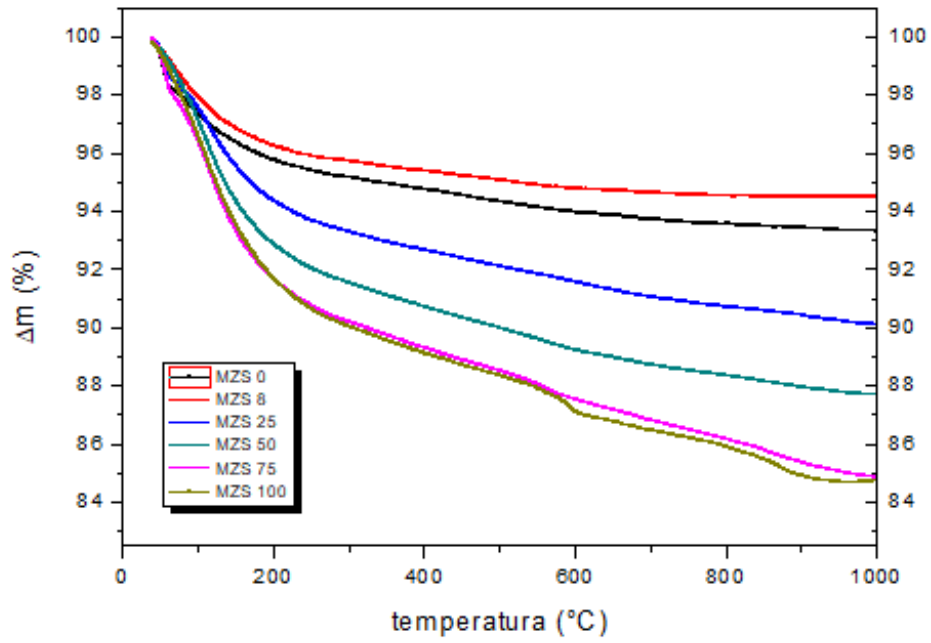
Slika 10. TGA (a) / DTG (b) krivulje svih neobrađenih uzoraka gelova



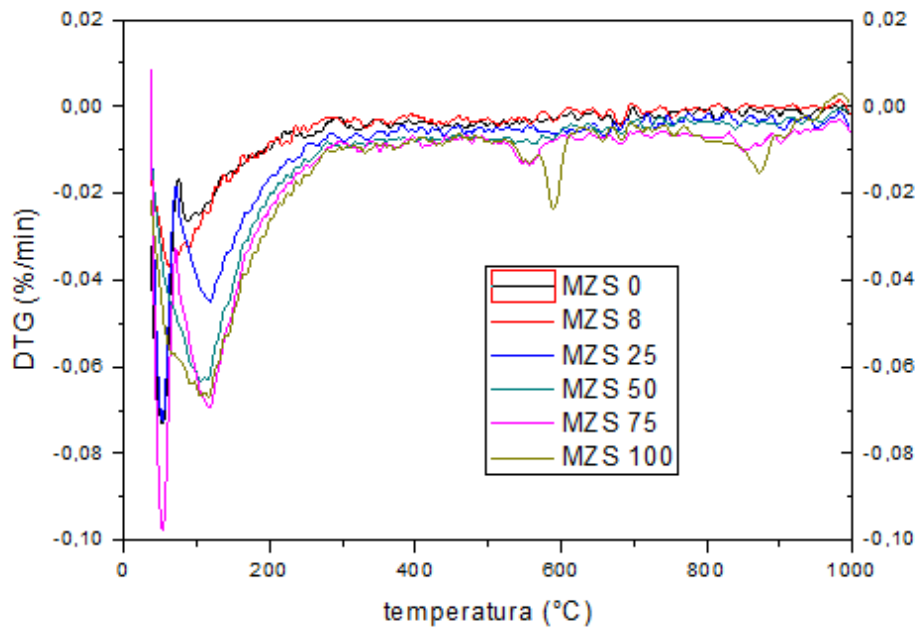
Slika 11. DTA krivulje svih neobrađenih uzoraka gelova



Slika 12. FTIR rezultati svih termički neobrađenih uzoraka gelova

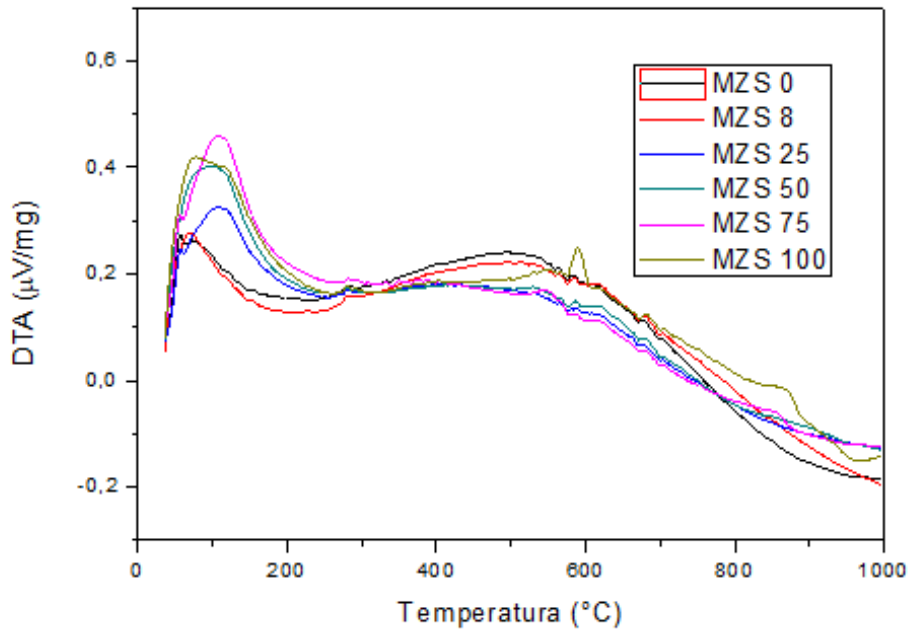


a)

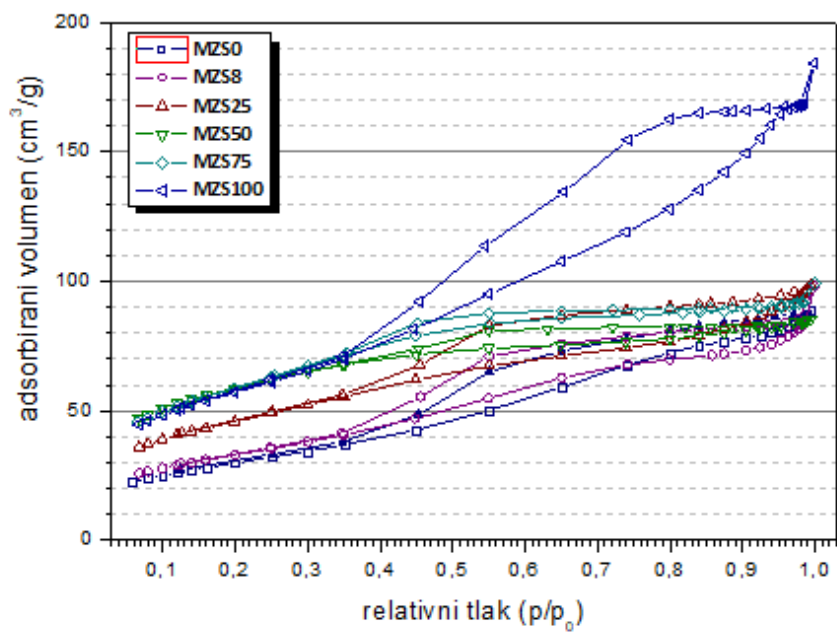


b)

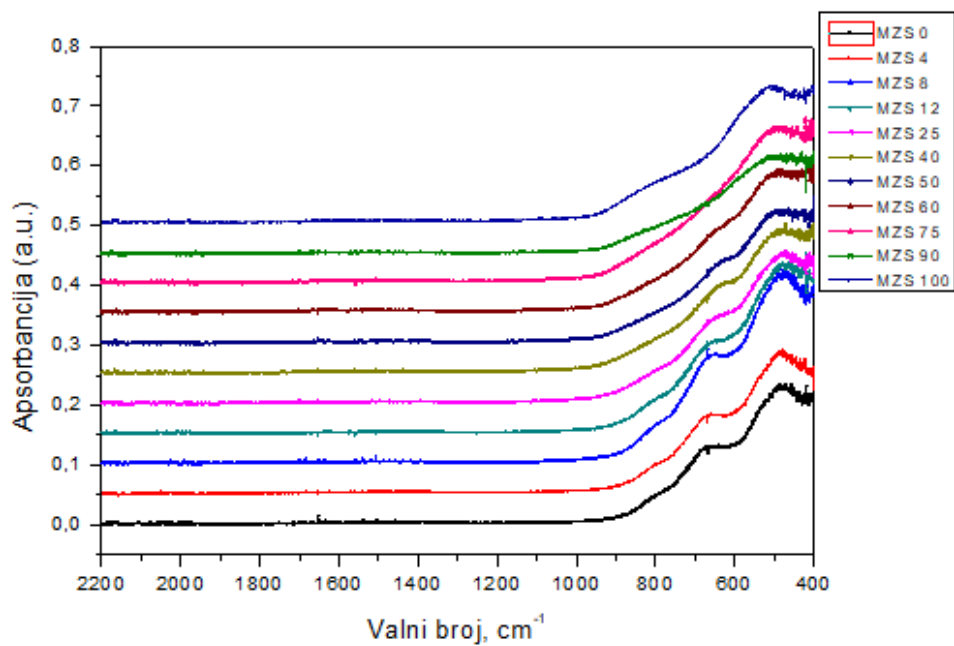
Slika 13. TGA (a) / DTG (b) krivulje svih uzoraka termički obrađenih pri 400 $^{\circ}\text{C}$ / 2 sata



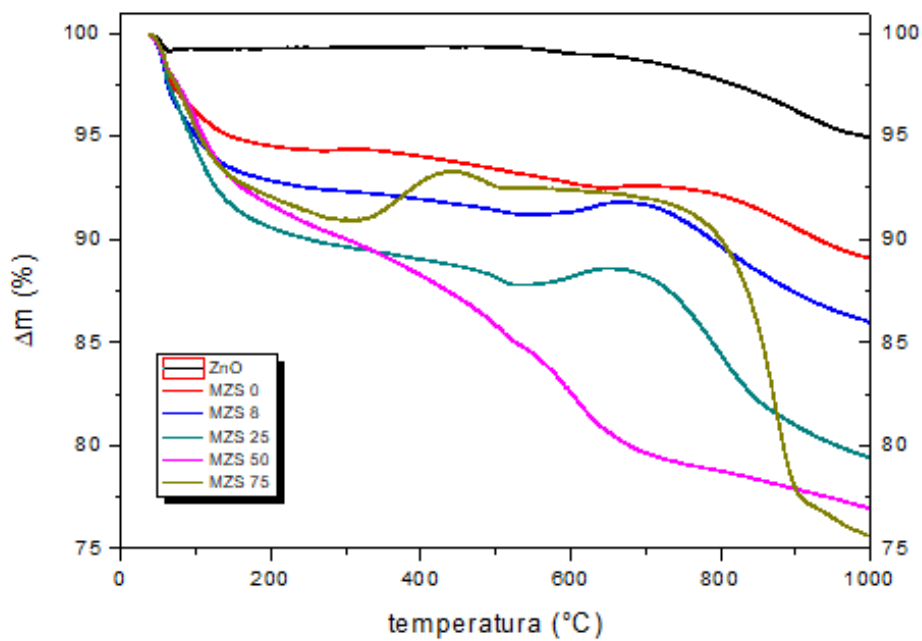
Slika 14. DTA krivulje svih uzoraka termički obrađenih pri 400 $^{\circ}\text{C}$ / 2 sata



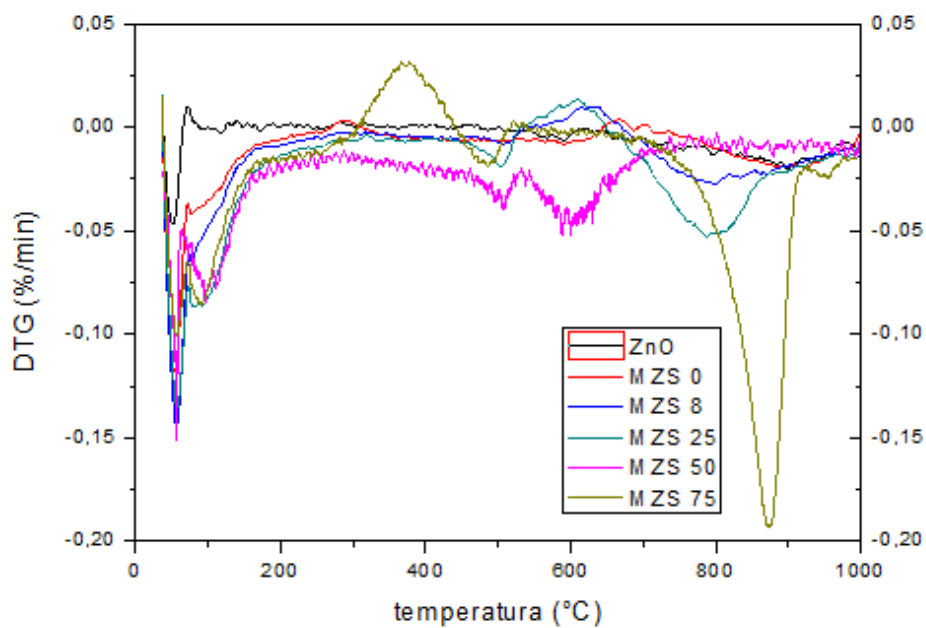
Slika 15. Adsorpcijsko – desorpcijske izoterme svih uzoraka termički obrađenih pri 400 $^{\circ}\text{C}$ / 2 sata



Slika 16. FTIR rezultati svih uzoraka termički obrađenih pri 400 °C / 2 sata

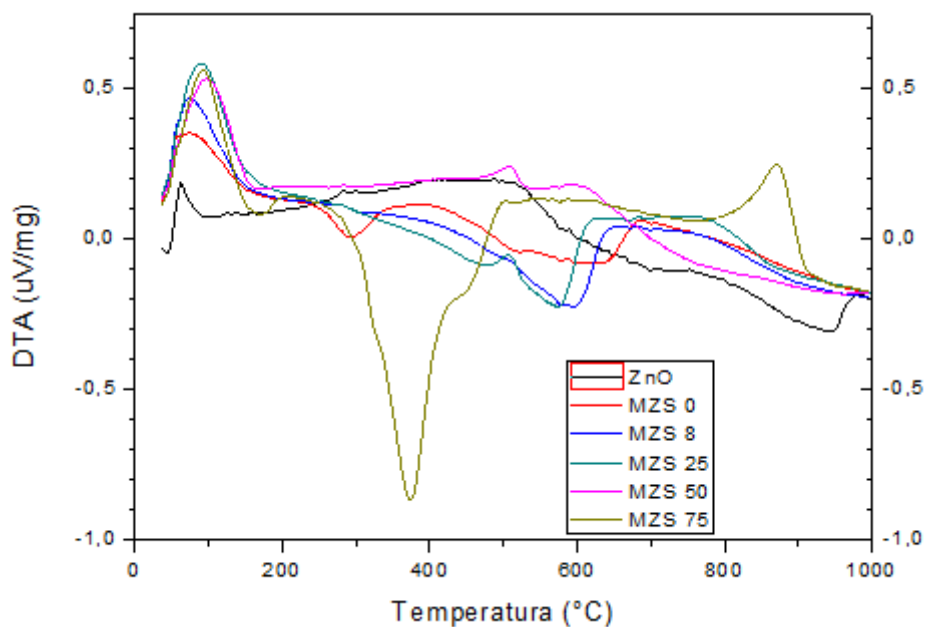


a)

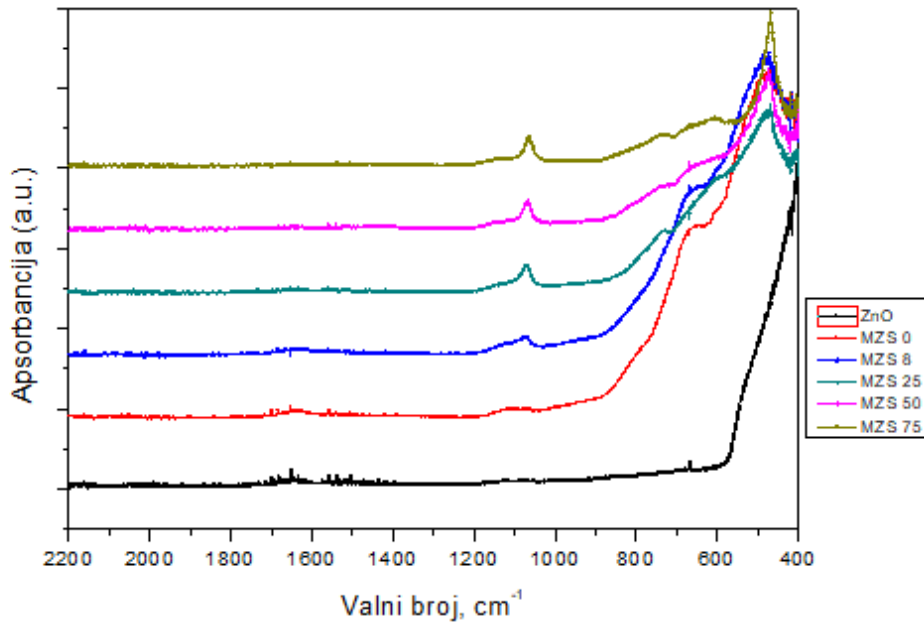


b)

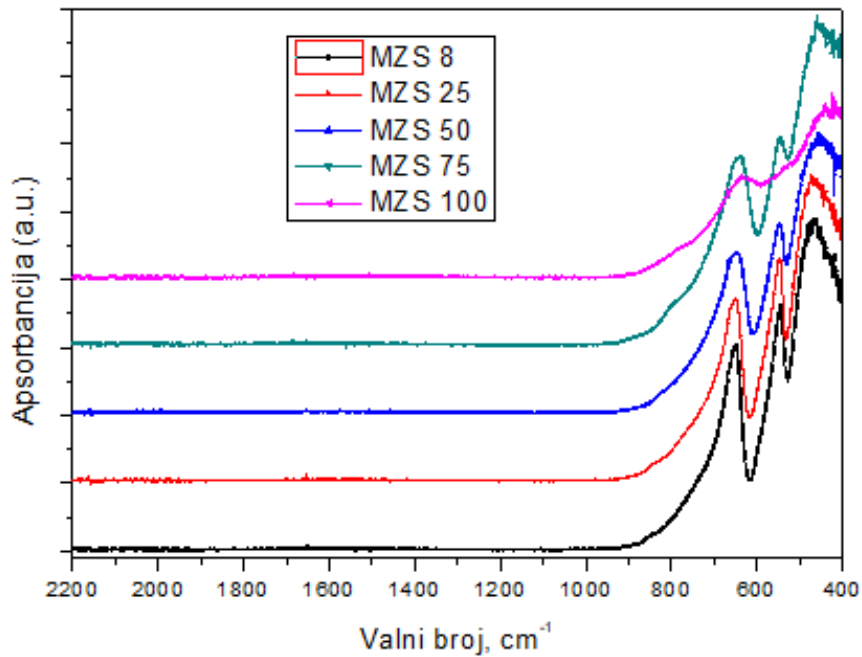
Slika 17. TGA (a) / DTG (b) krivulje svih sulfuriziranih uzoraka termički obrađeni pri 400 °C / 2 sata



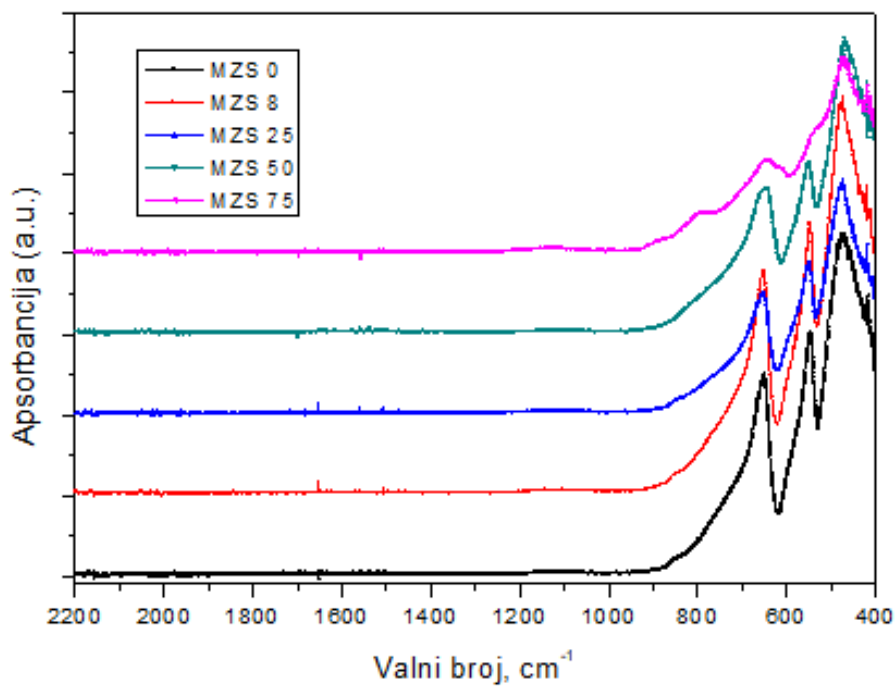
Slika 18. DTA krivulje svih sulfuriziranih uzoraka termički obrađeni pri 400 °C / 2 sata



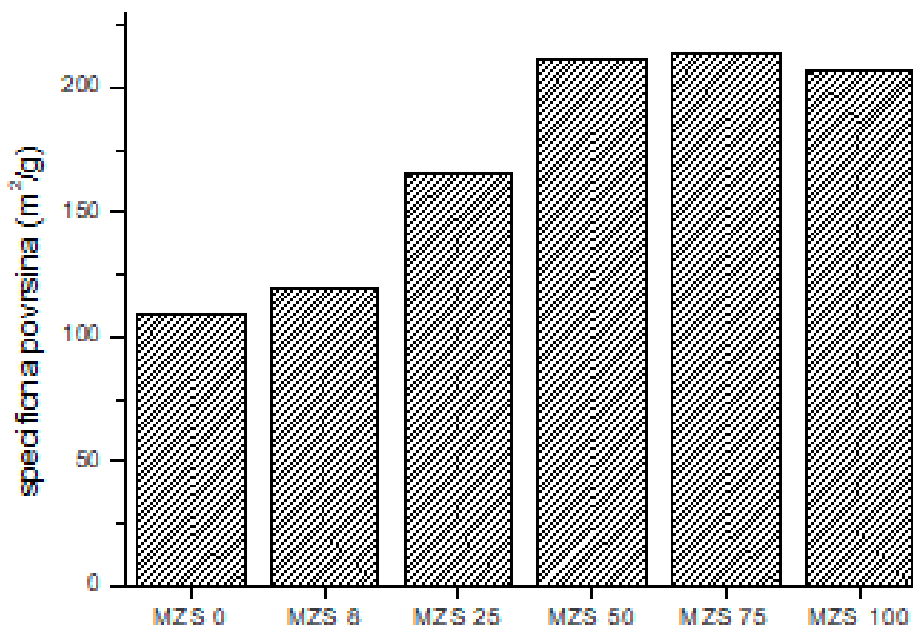
Slika 19. FTIR rezultati svih sulfuriziranih uzoraka termički obrađenih pri 400 °C / 2 sata



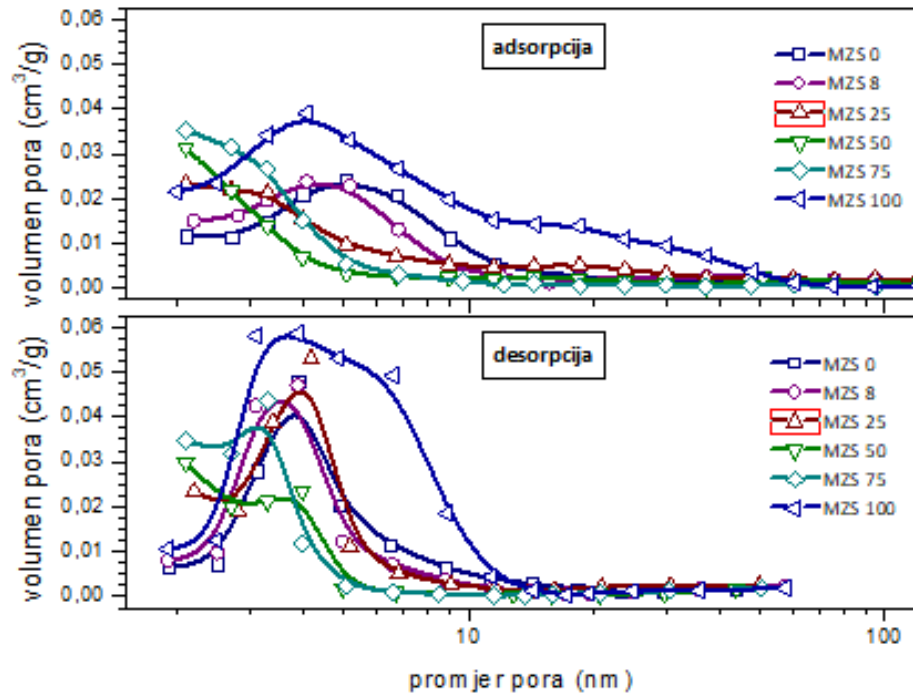
Slika 20. FTIR rezultati svih uzoraka termički obrađenih pri 400 °C / 2 sata nakon DTA / TGA obrade do temperature od 1000 °C



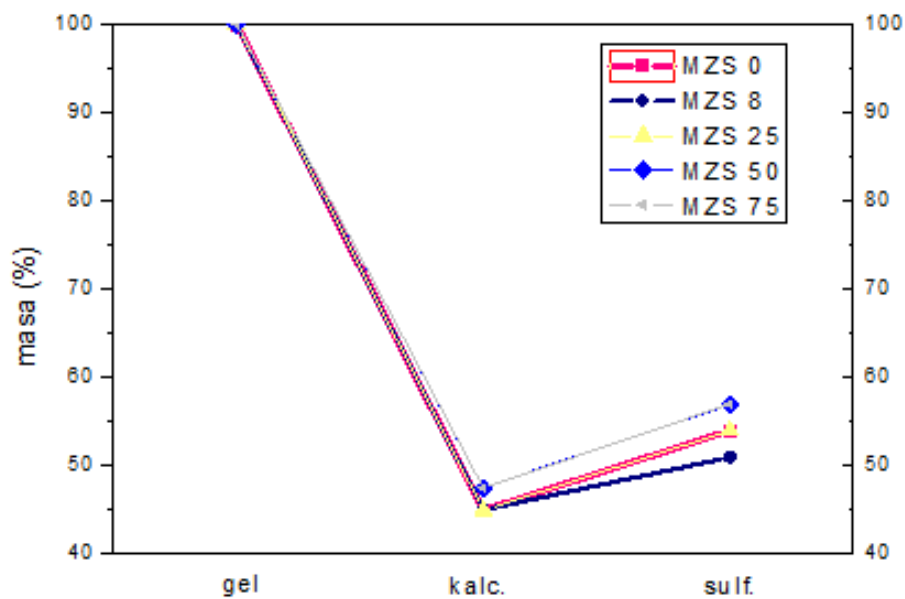
Slika 21. FTIR rezultati svih sulfuriziranih uzoraka termički obrađenih pri 400 °C / 2 sata nakon DTA / TGA obrade do temperature od 1000 °C



Slika 22. Specifične površine svih uzoraka termički obrađenih pri 400 °C / 2 sata u ovisnosti o udjelu količina dopanta Mn



Slika 23. Raspodjela veličina pora svih uzoraka termički obrađenih pri 400 °C / 2 sata za adsorpciju i desorpciju



Slika 24. Promjene mase svih uzoraka od gelova preko termički obrađenih pri 400 °C / 2 sata do sulfuriziranih

Tablica 3. Vrijednosti specifične površine i promjera uzoraka

Uzorci	Specifična površina m²/g	Promjer nm
MZS 0	108,6629	4,9015
MZS 8	119,3289	4,3184
MZS 25	165,7368	3,5609
MZS 50	210,7032	2,4764
MZS 75	213,2608	2,6586
MZS 100	207,1982	5,0246

5 RASPRAVA

Rendgenska difrakcijska analiza

XRD gelova

U termički neobrađenim uzorcima, gelovima, dominira amorfnu fazu što najbolje odgovara produktu sol – gel sinteze. Ipak u uzorcima baziranim na ASB i ZN6H (MZS0 RT i MZS4 RT) dolazi do određenog razdvajanja faza ili do značajnijeg koordiniranja prekursora. Kao posljedica istoga uočavaju se faze bajerita, aluminijska hidroksida, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ICDD PDF#77-0250 i amonijeva nitrata, NH_4NO_3 , ICDD PDF#47-0864.

XRD termički obrađenih uzoraka

U uzorcima termički obrađenima pri temperaturi od 400 °C u trajanju od 2 sata mijenja se prisutnost faza s udjelom dopiranja manganom.

Nedopirani uzorak, MZS0 400/2, assigniran je fazi ganita, ZnAl_2O_4 , ICDD PDF#05-0669. U tragovima se nalazi faza cinkita, ZnO , ICDD PDF#36-1451.

Uzorak dopiran malom količinom mangana, MZS8 400/2, sadrži isključivo ganit bez tragova drugih faza, međutim intenzitet ganita je semikvantitativno nešto manji. Intenzitet ganita, tj. udio ganita smanjuje se povećanjem udjela mangana.

Porastom količine mangana, uzorak MZS25 400/2 i dalje sadrži isključivo ganit bez tragova drugih faza, i dalje manjeg intenziteta.

Daljnijim porastom količine mangana, u uzorku MZS50 400/2 više ne kristalizira ganit. U sustavu kristalizira galaksit, MnAl_2O_4 , ICDD PDF#29-0880. Galaksit i dalje smanjuje intenzitet. Očito mangan povisuje temperaturu kristalizacije te pri temperaturi od 400 °C ne dolazi do kristalizacije galaksita u jednakom obujmu kao što dolazi do kristalizacije ganita. U sustavu također postoje tragovi manganova oksida, Mn_2O_3 , ICDD PDF#41-1442 i manganova oksida, MnO_2 , ICDD PDF#50-0866. Kristalizacija faza u tragovima ukazuje da nisu postignuti termodinamički povoljni uvjeti za kristalizaciju galaksita.

Daljnijim porastom količine mangana, u uzorku MZS75 400/2 kristalizira galaksit, uz daljnje smanjenje intenziteta. Izostanak manganovih oksida u tragovima ukazuje da u prethodnim uzorcima značajni udio aluminijska zapravo donekle promovira kristalizaciju spinela. Ipak ostale faze, ako postoje, toliko su nanokristalinične da je nemoguće potvrditi njihovo postojanje. Razumno je pretpostaviti da je veći dio uzorka amorfan.

XRD sulfuriziranih uzoraka

U uzorcima termički obrađenima pri temperaturi od 400 °C u trajanju od 2 sata te potom sulfuriziranim u autoklavu pri 120 °C u trajanju od 18 sati prisutnost faza također se mijenja s udjelom dopiranja manganom.

Nedopirani uzorak, MZS0 S400/2 asigniran je fazi ganita. Također prisutna je faza cinkova sulfida, ZnS, ICDD PDF#89-2739.

Uzorak dopiran malom količinom mangana, MZS8 400/2 sadrži ganit u semikvantitativno nešto manjem udjelu, kao i u nesulfuriziranim uzorcima. Intenzitet spinela se kroz sve uzorke smanjuje povećanjem udjela mangana. Isto tako intenzitet cinkova sulfida se smanjuje. Moguće je da s porastom dopiranja manganom dio faze cinkova sulfida, ZnS, ICDD PDF#89-2739, biva zamijenjen s dvije druge faze cinkova sulfida; cinkovim sulfidom, ZnS, ICDD PDF#89-2739 te manganovim cinkovim sulfidom, $Mn_{0.95}Zn_{0.05}S$, ICDD PDF#65-7441. U tragovima je prisutna faza bemita, aluminijeva oksida hidroksida, $AlO(OH)$ ICDD PDF#88-2112 koja blago raste u kontekstu intenziteta.

Porastom količine mangana, uzorak MZS25 S400/2 i dalje sadrži ganit manjeg intenziteta i faze cinkova sulfida manjeg intenziteta. Suprotno tome intenzitet bemita raste.

Daljnijim porastom količine mangana, u uzorku MZS50 400/2 galaksit daje slab signal, a faze cinkova sulfida su također slabog intenziteta. Bemit postaje glavna faza.

Daljnijim porastom količine mangana, ako su uopće prisutni, udio galaksita i cinkovih sulfida smanjuje se tek do tragova. U tragovima se nalaze faze haterolita, cinkova manganova oksida, $ZnMn_2O_4$, ICDD PDF#24-1133 i manganova oksida, MnO_2 , ICDD PDF#24-1133. Bemit je i dalje glavna faza iako je i ona slabog intenziteta.

Termička analiza

Gelovi

Pripremljeno je 11 uzoraka sorbensa. Proces sulfurizacije proveo se u reaktoru, a proces regeneracije tijekom DTA / TGA analize.

Termička evolucija nekalciniranih gelova praćena je primjenom simultane DTA / TGA analize. Na TGA krivuljama (Slika 10.) vidljivo je da svi uzorci u temperaturnom rasponu od ~ 70 °C do ~ 350 °C imaju gubitak mase koji iznosi od 51 do 58 %. Na DTA krivuljama (Slika 11.) kod većine uzoraka vidljivi su jedan endotermni maksimum, jedan vrlo izraženi, oštri egzotermni maksimum te jedan široki egzotermni maksimum. Za razliku od ostalih uzoraka, MZS 100 pokazuje endotermni efekt s maksimumom i pri ~ 320 °C te dva manja egzotermna pri ~ 187 °C i ~ 225 °C. Derivirane termogravimetrijske krivulje (DTG) pokazuju da se gubitak mase odvija u 4 koraka. Koristeći rezultate prijašnjih istraživanja⁴¹ može se reći da prvi

endotermni maksimum pri ~ 100 °C, koji korespondira s gubitkom mase, odgovara isparavanju zaostalog otapala te adsorbirane vode. Izraženi egzotermni efekt s maksimumom pri ~ 170 °C praćen je brzim gubitkom mase i može se pripisati samoizgaranju koje uključuje karboksilne skupine iz aluminijskog *sec*-butoksida i etil acetoacetata. Dopirani uzorci pokazuju izraženiji efekt samoizgaranja od uzorka koji ne sadrži mangan, što je posljedica veće količine nitrata unesene kroz sintezu. Ostali gubici mase koji se javljaju u rasponu između 230 °C i 310 °C mogu se pripisati raspadu nitrata i organskih tvari. Široki egzotermni efekt koji uzorci posjeduju pri višim temperaturama ukazuje na kristalizaciju spinela.

Termički obrađeni uzorci

Nakon termičke obrade na 400 °C tijekom 2 sata, uzorci su opet podvrgnuti termičkoj analizi. Na TGA / DTG krivuljama vidljivo je da se najveći gubitak mase događa u rasponu od 0 °C do 250 °C. Kod uzoraka MZS 0, MZS 8 i MZS 50 gubitak mase se odvija u jednom koraku, kod MZS 25 i MZS 75 u dva koraka, dok kod uzorka MZS 100 u tri koraka. Ukupni gubitak mase je u rasponu od 6,5 % do 15 % i gubitak mase je veći što je veći udio mangana u uzorcima. DTA krivulje svih uzoraka sastoje se od nekoliko endotermnih efekata s različitim intenzitetima. Prvi endotermni efekt za uzorke MZS 0 i MZS 25 maksimum ima pri ~ 56 °C, dok se za uzorke s više dopanta pomiče prema višim temperaturama (do ~ 105 °C) te upravo odgovara gubicima mase vidljivim na TGA / DTG krivuljama. Uzorci MZS 0 i MZS 8 pokazuju široki endotermni efekt pri ~ 500 °C. MZS 100 pokazuje endotermni efekt s maksimumom kod temperature od 590 °C što također odgovara masenom gubitku s TGA / DTG krivulje.

Sulfurizirani uzorci

Na Slikama 17. i 18. prikazane su DTA / TGA krivulje svih pet sulfuriziranih uzoraka te cinkita kao standarda. Na TGA / DTG krivulji cinkita vidljiv je prvi gubitak mase od oko 0,7 % u temperaturnom području od 40 do 60 °C. U području od 665 do 1000 °C cinkit ima konstantan gubitak mase te je ukupni gubitak mase oko 5 %. Kod ostalih uzoraka općenito se mogu primijetiti tri gubitka: prvi koji bi odgovarao gubitku adsorbirane vode, drugi koji je u temperaturnom rasponu od 350 do 550 °C (kod MZS 0 pomjeren je k višim temperaturama) te treći koji započinje na ~ 700 °C i traje do 1000 °C. Ukupni gubitak mase povećava se s povećanjem dopanta i iznosi od ~ 11 do ~ 25 %. Na DTA krivuljama primjećuje se niz endotermnih i egzotermnih efekata s različitim intenzitetima. Povećanjem udjela dopanta endotermni efekt s maksimumom pri ~ 70 °C povećava svoj intenzitet i pomiče se k višim

temperaturama. Izrazito oštar egzotermni efekt s maksimumom pri 375 °C pokazuje uzorak MZS 75.

Na Slici 24. prikazane su promjene mase svih uzoraka od gelova, preko termičkih obrađenih na 400 °C tijekom 2 sata do sulfuriziranih. Gubitci masa nakon kalciniranja iznose od 52,5 do 55 %, a tijekom sulfurizacije zabilježen je porast masa od 6 do 10 %. Primjetno je kako s jedne strane uzorci MZS 0 i MZS 25 te s druge strane MZS 50 i MZS 75 pokazuju iste gubitke masa.

Spertroskopska analiza

Gelovi

Na Slici 12. prikazani su FTIR spektri svih gelova. Kod svih uzoraka pojavljuju se karakteristične vrpce u rasponu valnih brojeva od 1320 do 1360 cm^{-1} koje se mogu pripisati vibracijama OH skupina (savijanje) iz alkohola.⁴² Intenzitet ovih vrpce smanjuje se kako raste udio mangana, osim uzorka MZS 100 koji ima najveći intenzitet. Nadalje, uzorci, osim MZS 90 i MZS 100, imaju vrpce od 519 do 532 cm^{-1} koje potječu od vibracija AlO_6 skupina. Tim vrpca intenzitet se smanjuje povećanjem udjela mangana. Svi uzorci, osim MZS 40 i MZS 75, imaju vrpce pri $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ koja odgovara vibracijama molekule vode. Vrpce pri 3650 i od 3315 – 3340 cm^{-1} odgovaraju istežanju OH skupina. Uzorci MZS 0, MZS 4, MZS 8 i MZS 12 pokazuju odziv pri valnom broju $\sim 715 \text{ cm}^{-1}$ koji bi odgovarao Al – O – Al vezama. Vrpca na $\sim 815 \text{ cm}^{-1}$ koju pokazuju određeni uzorci može se pripisati istežanju tetraedarski koordiniranih Al – O veza, a vrpca na $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$ vibracijama Al – OH veza.⁴³

Termički obrađeni uzorci

Na FTIR spektru uzoraka termički obrađenih na 400 °C tijekom 2 sata primjećujemo da svi uzorci posjeduju karakterističnu vrpce pri 480 cm^{-1} koja se može pripisati $[\text{ZnO}_4]$ i $[\text{ZnO}_6]$ poliedrima. Uzorci MZS 0, MZS 4, MZS 8 i MZS 12 imaju i vrpce pri 660 cm^{-1} koja odgovara istežanju oktaedarski koordiniranih Al – O veza. Toplinskom obradom uklonjene su hidroksilne skupine.

FTIR spektri uzoraka nakon TGA / DTA analize prikazani su na Slici 20. Uzorci MZS 8, MZS 25 i MZS 50 pokazuju tri karakteristične vrpce pri 470 ($[\text{ZnO}_4]$ i $[\text{ZnO}_6]$ poliedri), 547 i 660 cm^{-1} (oktaedarski koordinirane Al – O veze).⁴⁴ Kod uzoraka MZS 75 i MZS 100 prva vrpca se pomiče prema manjim valnim brojevima, druga vrpca kod MZS 100 izostaje, a treća vrpca se također pomjera prema manjim valnim brojevima.

Sulfurizirani uzorci

Sulfurizirani uzorci pokazuju karakterističnu vrpcau pri 480 cm^{-1} čiji intenzitet opada s povećanjem udjela dopanta. Vrpca na $\sim 1070\text{ cm}^{-1}$ vjerojatno odgovara vibracijama S=O veze. Uzorci MZS 8, MZS 25, MZS 50 i MZS 75 posjeduju dublet pri 3090 i 3295 cm^{-1} (odgovaraju istezanju CH ili istezanju OH) . Primjećuje se da nema izrazitih vrpca karakterističnih za spinel.

Nakon TGA / DTA analize sulfuriziranih uzoraka opet se provela infracrvena spektroskopija. Uzorci pokazuju vrpce karakteristične za spinel pri 475 cm^{-1} , 550 cm^{-1} (izuzetak je MZS 75) i 650 cm^{-1} . Kod uzorka MZS 75 prisutna je vrpca pri 1130 cm^{-1} koja se može vezati za istezanje S=O veze u sulfidu.

Morfologija

Termički obrađeni uzorci

Uzorcima koji su termički obrađeni na 400 °C tijekom 2 sata određene su specifične površine i poroznost. Vrijednosti specifičnih površina su u rasponu od ~ 109 do $\sim 213\text{ m}^2/\text{g}$ i to su veće što je više dopanta. Izuzetak je uzorak u kojem je sav aluminij zamijenjen manganom i specifična površina za taj uzorak manja je i od specifične površine uzorka MZS 50. Kada je riječ o promjeru pora, za MZS 0 medijan raspodjele iznosi $4,9\text{ nm}$ i smanjuje se redom do vrijednosti $2,5\text{ nm}$ za MZS 50, a tada počinje rasti i konačno za MZS 100 iznosi $5,0\text{ nm}$. Slika 15. prikazuje adsorpcijsko – desorpcijske izoterme uzoraka koji su termički obrađeni na 400 °C tijekom 2 sata. Prema IUPAC preporukama, izoterme pripadaju tipu IV, a to ukazuje da se višeslojna adsorpcija, praćena kapilarnom kondenzacijom, odvija na mezoporoznim čvrstim tvarima. Tip histereze, H2, povezan je s porama koje stvaraju aglomerati čestica nejednolikih veličina te tvore mrežu pora nalik na kanale.⁴⁵ Većina uzoraka tijekom adsorpcije i desorpcije daje monomodalnu raspodjelu veličina čestica što može ukazivati na postojanje pora u obliku zareza.

6 ZAKLJUČCI

Ustanovljena je važnost naprednog sustava za smanjenje emisije štetnih plinova u konvencionalnim sustavima za proizvodnju električne energije. Trenutno najnapredniji i najefikasniji takav sustav je kombinirani proces s integriranim uplinjavanjem (IGCC - Integrated Gasification Combined Cycle) koji ugljen pretvara u sintetski plin. Pritom se koristi visokotemperaturna desulfurizacija plina (HTGD – High Temperature Gas Desulfurization) kao postupak za uklanjanje glavnog uzroka onečišćenja i korozije; sumporovodika. Ključni dio HTGD procesa je materijal za adsorpciju štetnog sumporovodika s zadovoljavajućim mehaničkim, kemijskim, toplinskim i regeneracijskim svojstvima. Ustanovljeno je da bi materijal na bazi manganom dopiranog ganita trebao biti dobar kandidat za HTGD sorbens. Uspješno su sintetizirani uzorci manganom dopiranog ganita, korištenjem sol-gel metode u širokom području sastava od 0 – 100% zamjene Al sa Mn. Pripremljenim uzorcima ispitana su termička, strukturna i morfološka svojstva kako bi se omogućila identifikacija primjerenog sastava za optimalnu sorpciju sumporovodika kao i regeneraciju sorbensa i kvantificiranje efikasnosti sorbensa. Proces sulfurizacije simuliran je šaržnom reakcijom razvijanja sumporovodika u autoklavu. Uzorci dopirani različitim udjelima mangana pokazuju različita svojstva. Ipak čini se da uzorci dopirani s 8 – 50 % mangana pokazuju značajniji potencijal za korištenje kao sorbensi u HTGD procesu na osnovi kombinacije ispitivanih parametara.

7 POPIS SIMBOLA

a	masa čvrstog uzorka
A	apsorbancija
c	BET konstanta
d	međuplošni razmak
I	propušteno svjetlo
I_0	upadno svjetlo
N	Avogadrov broj
p	ravnotežni tlak
p_0	ravnotežni tlak zasićenja iznad slojeva
s	površina koju zauzima jedna adsorbirana molekula
S_t	specifična površina
V	volumen adsorbiranog plina
V_0	volumen monosloja
θ	difrakcijski kut
λ	valna duljina
ATR	prigušena totalna refleksija
BET	Brunauer – Emmett – Tellerova analiza
DTA	metoda diferencijalne termičke analize
DTG	derivirana termogravimetrijska krivulja
FTIR	metoda infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama
HTGD	visokotemperaturna desulfurizacija plina
IGCC	kombinirani proces s integriranim uplinjavanjem
TGA	metoda termogravimetrijske analize
XRD	metoda rendgenske difrakcijske analize

8 LITERATURA

1. World Energy Council, *World Energy Resources*, 2016.
2. Hassan, M., *Power generation methods, techniques and economical strategy*; International Technical Sciences Journal, 2014.
3. Kostić, A., *Materijali za kolegij Geologija fosilnih goriva*, RGF, Beograd.
4. Cheng, J., Zhang, Y., Wang, T., Xu, H., Norris, P., Pan, W. P., *Emission of volatile organic compounds (VOCs) during coal combustion at different heating rates*; Elsevier, 2018.
5. Wu, M., Chang, B., Lim, T. T., Oh, W. D., Lei, J., Mi, J., *High – sulfur capacity and regenerable Zn – based sorbents derived from layered double hydroxide for hot coal gas desulfurization*; Journals of Hazardous Materials, 2018.
6. United States Environmental Protection Agency, *Available and emerging technologies for reducing greenhouse gas emissions from coal – fired electric generating units*, 2010.
7. Fan, H. L., Li, C. H., Xie, K. C., *Testing of iron oxide sorbent for high – temperature coal gas desulfurization*; Energy Sources, 27:245 – 250, 2005.
8. Wu, J., Liu, D., Zhou, W., Liu, Q., Huang, Y., *High – temperature H₂S removal from IGCC coarse gas*; Springer, 2018.
9. Filipović I, Lipanović, S., *Opća i anorganska kemija*, 688 – 711; Školska knjiga, 1995.
10. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/hydrogen_sulfide (pristup: 23.3.2019.)
11. Amosa, M. K., Mohammed, I. A., Yaro, S. A., *Čistači sulfida u industriji nafte i plina – pregled*; NAFTA 61 (2) 85 – 92 (2010)
12. Yang, R. T., *Adsorbents: Fundamentals and applications*, 17 – 40, 344 – 349; John Wiley & Sons. Inc., 2003.
13. Jukić, A., *Materijali za kolegij Naftno – petrokemijski proizvodi*; FKIT, Zagreb.
14. Wiheeb, A. D., Shamsudin, I. K., Ahmad, M. A., Murat, M. N., Kim, J., Othman, M. R., *Present technologies for hydrogen sulfide removal from gaseous mixtures*; De Gruyter, 2013.
15. Parker, M., *Method for removing hydrogen sulfide from sour gas and converting it to hydrogen and sulfuric acid*, a Dissertation; Stanford University, 2010.
16. Košutić, K., *Materijali za kolegij Fizikalna kemija 2*; FKIT, Zagreb.
17. <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/al/spojevi.html> (pristup: 26.5.2019.)
18. Rabia, A. R., Ibrahim, A. H., Zulkepli, N. N., *Activated alumina preparation and characterization: The review on recent advancement*; Web of Conferences 34, 2018.

19. Westmoreland, P. R., Harrison, D. P., *Evaluation of candidate solids for high – temperature desulfurization of low – BTU gases*; Environmental Science & Technology 10 (7), 1976.
20. Vamvuka, D., Arvanitidis, C., Zachariadis, D., *Flue gas desulfurization at high temperatures: A review*; Environmental Engineering Science 21 (4), 2004.
21. Mandić, V., Očko, T., Matijašić, G., Kurajica, S., *Sol – gel derived mixed metal oxide sorbents for high temperature gas desulfurization*; Chem. Biochem. Eng. Q. 27 (1) 43 – 49, 2013.
22. Li, H., Su, S., Hu, S., Xu, K., Jiang, L., Wang, Y., Xu, J., Xiang, J., *Effect of preparation conditions on Mn_xO_y/Al_2O_3 sorbent for H_2S removal from high – temperature synthesis gas*; Elsevier, 2018.
23. Karayilan, D., *Removal of hydrogen sulfide by regenerable metal oxide sorbents*, A Master thesis; Middle East Technical University, 2004.
24. Akyurtlu, J. F., Akyurtlu, A., *Hot Gas Desulfurization with Sorbents Containing Mixed Metal Oxides*; Gas Separation and Purification, 9, (17 – 25) 1995.
25. <http://struna.ihjj.hr/naziv/cvrsta-otopina/20265/> (pristup: 20.5.2019.)
26. Kurajica, S., *Nastavni materijali za kolegij Termodinamika i kinetika materijala*; FKIT, Zagreb.
27. <http://webmineral.com/data/Spinel.shtml#.XMn5W0gzbIW> (pristup: 26.4.2019.)
28. Wrzyszczyński, J., Zawadzki, M., Trawczyński, J., Grabowska, H., Mista, W., *Some catalytic properties of hydrothermally synthesised zinc aluminate spinel*, Elsevier, 2001.
29. Luo, C., Zheng, Y., Xu, Y., Ding, N., Shen, Q., Zheng, C., *Wet mixing combustion synthesis of CaO – based sorbents for high temperature cyclic CO_2 capture*; Elsevier, 2015.
30. Chandra, U., *Recent applications in sol – gel synthesis*, IntechOpen, 2017.
31. Macan, J., *Materijali za kolegij Kompozitni materijali*, FKIT, Zagreb.
32. Mandić, V., *Sol – gel sinteza i karakterizacija mulita dopiranog lantanom*, disertacija; FKIT, Zagreb, 2012.
33. Rao, B. G., Mukherjee, D., Reddy, B. M., *Nanostructures for novel therapy*, 1 – 36, Elsevier, 2017.
34. Pelegrin, I., *Proces regeneracije sorbensa sumpora na bazi cinkova alumotitanata*, diplomski rad; FKIT, Zagreb, 2015.
35. Ivanković, H., *Materijali za kolegij Karakterizacija materijala*; FKIT, Zagreb.
36. Govorčin Bajsić, E., *Materijali za kolegij Karakterizacija materijala*, FKIT, Zagreb.

37. Földvari, M., *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*; Geological Institute of Hungary, Budapest, 2011.
38. Brown, M. E., *Introduction to thermal analysis techniques and applications*; 55 – 57, Kluwer Academic Publishers , USA, 2004.
39. Hrnjak Murgić, Z., *Materijali za kolegij Karakterizacija materijala*; FKIT, Zagreb.
40. <https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/1017934.pdf> (Pristup: 23.5.2019.)
41. Kurajica, S., Mandić, V., Tomašić, V., Duplančić, M., Matijašić, G., Mužina, K., *Catalytic activity and related properties of sol – gel – derived manganese – doped gahnite*, Journal of Nanoparticle Research, 2018.
42. <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html> (Pristup: 5.9.2019.)
43. Kurajica, S., Tkalčec, E., Šipušić, J., Matijašić, G., Brnardić, I., Simčić, I.; *Synthesis and characterization of nanocrystalline zinc aluminate spinel by sol – gel technique using modified alkoxide precursor*, Journal of Sol – Gel Science and Technology, 2008.
44. Padmaja, P., Anilkumar, G., Mukundan, P., Aruldhas, G., Warriar, K.G., *Characterisation of stoichiometric sol – gel mullite by fourier transform infrared spectroscopy*; International Journal of Inorganic Materials, 2001.
45. <https://www.iitk.ac.in/che/pdf/resources/BET-TPX-Chemi-reading-material.pdf> (Pristup: 31.8.2019.)

9 ŽIVOTOPIS

Amanda Čavar [REDACTED]

Osnovnu školu završila je u Jajcu 2010., a svoje obrazovanje nastavlja upisujući Srednju školu „Nikola Šop“ u Jajcu, smjer opća gimnazija.

2014. godine upisuje preddiplomski studij Kemije i inženjerstva materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Preddiplomski studij završava 2017. obranom završnog rada pod nazivom „Adijabatski kotlasti reaktor“ pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Vanje Kosara.

Te godine na matičnom fakultetu upisuje diplomski studij Kemije i inženjerstva materijala. Tijekom 1. godine diplomskog studija demonstrator je na Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu. Od rujna 2018. radi u Pliva Hrvatska d.o.o. u odjelu Proizvodnje, znanosti i tehnologije.