

KATALITIČKA OKSIDACIJA TOLUENA U MONOLITNOM REAKTORU

1. ZADATAK

Provesti katalitičku oksidaciju toluena u keramičkom monolitnom reaktoru koji kao katalitički aktivnu komponentu sadrži miješani oksid prijelaznih metala (Mn-Cu). Ispitati utjecaj temperature na konverziju toluena prilikom provedbe reakcije pri različitim prostornim vremenima (tj. različitim vremenima zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru) uz konstantnu početnu koncentraciju reaktanta (toluena) i konstantnu koncentraciju sintetskog zraka (oksidans) (*primjer 1*). Prikazati ovisnost molarnog udjela toluena o bezdimenzijskim prostornim vremenima te provesti testiranje eksperimentalnih rezultata na pretpostavljeni kinetički model i model monolitnog reaktora (*primjer 2*) primjenjujući osnovne podatke o reakcijskom sustavu i radnim uvjetima. Procijeniti konstantu brzine reakcije (k) i odrediti vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja (*primjer 3*) te izvesti zaključak o prihvatljivosti predloženog modela. Odrediti vrijednost energije aktivacije (E_a) u ispitivanom temperaturnom području (*primjer 3 i 4*).

2. TEORIJSKI DIO

Hlapljivi organski spojevi i izvori njihovih emisija

Hlapljivi organski spojevi (engl. *volatile organic compounds*, VOC) velika su grupa organskih spojeva koji zbog svoje strukture lako isparavaju pri normalnim atmosferskim uvjetima temperature i tlaka. Osim ove općenite definicije, koja se uglavnom koristi u znanstvenoj literaturi, postoji još nekoliko definicija koje pobliže određuju značajke ove grupe spojeva. Npr. Svjetska zdravstvena organizacija (engl. *World health organisation*, WHO) svaku organsku komponentu, čije je vrelište u rasponu od (50-100 °C) do (240-260 °C), a tlak zasićenja pri 25 °C veći od 100 kPa, svrstava u grupu hlapljivih organskih spojeva. Hlapljivost komponente dovodi se u vezu s temperaturom isparavanja, te je, ako je niže vrelište i hlapljivost komponente veća. Stoga se za definiciju i klasifikaciju organskih spojeva ponekad može koristiti točka vrelišta, kao što je to slučaj u direktivi Europske unije (VOC Solvent Emission Directive, 1993/13/EC), prema kojoj su hlapljivi organski spojevi definirani kao organski spojevi koji pri 293,15 K imaju tlak para veći ili jednak 0,01 kPa, odnosno spojevi koji imaju određenu hlapljivost pri određenim uvjetima uporabe. Novija direktiva Europske unije (Paints Directive, 2004/42/EC) donosi ograničenja emisija VOC koje nastaju upotrebom organskih otapala u određenim bojama, lakovima i proizvodima za završnu obradu vozila i definira hlapljive organske spojeve kao spojeve s početnom točkom vrenja manjom ili jednakom 250 °C pri standardnom tlaku od 101,3 kPa.

Hlapljivi organski spojevi se prema izvoru emisija dijele na antropogene i biogene hlapljive organske spojeve. Antropogeni izvori VOC emisija su povezani su s ljudskim djelovanjem, pri čemu najveći udio emisija čine ispušni plinovi automobila, industrijski procesi, isparavanje otapala te, u određenoj mjeri, spaljivanje biomase. Biogeni hlapljivi organski spojevi su spojevi koji sadrže ugljik i emitirani su prirodno sa Zemljine površine u atmosferu. Takva općenita kategorizacija uključuje širok raspon organskih tvari emitiranih iz vegetacije, tla i oceana te isključuje CH₄, CO i CO₂.

U SAD-u oko 40 % emisija hlapljivih organskih spojeva uzrokovano je prometnim aktivnostima, dok je ostalih 60 % emisija podrijetlom iz stacionarnih izvora. Uobičajeni izvori uključuju izgaranje goriva, industrijsku proizvodnju i emisije iz otapala, a s obzirom na mjesto ispusta mogu biti unutarnji i vanjski. Neki primjeri komercijalnih operacija koje uzrokuju emisiju hlapljivih organskih spojeva u okoliš su: kemijska postrojenja, rafinerije nafte, proizvodnja automobila, zrakoplova, hrane i tekstila, tiskare te proizvodnja elektroničkih komponenata. U proizvodnim procesima prisutni su organski materijali kao što su derivati nafte, kemikalije, otapala, pigmenti, premazi, boje,

adhezivi ili sredstva za otpuštanje. Obično ti materijali napuštaju mjesto proizvodnje u obliku plinovitog efluenta koji sadrži niske koncentracije hlapljivih organskih spojeva i kao takav odlazi u atmosferu. U kućanstvima koriste se proizvodi koji također sadrže hlapljive organske spojeve kao uobičajene sastojke te onečišćuju zrak u zatvorenom prostoru. To se uglavnom odnosi na boje, lakove, otapala, odstranjivače boja, sredstva za čišćenje i dezinfekciju, aerosole u kozmetici, pesticide, građevinske materijale i namještaj, uredsku opremu, poput pisaa i kopirnih aparata, korektura i kopirnih papira bez ugljika, itd. Prethodno spomenuti proizvodi mogu rezultirati emisijama tijekom njihove primjene, a u određenom stupnju i tijekom skladištenja. Kada spomenuti organski spojevi dospiju u atmosferu, sudjeluju u složenim atmosferskim procesima i pridonose nastajanju troposferskog ozona.

Toluen

Toluen je hlapljivi organski spoj koji pripada skupini aromatskih ugljikovodika, a predstavlja jedan od najčešće izučavanih predstavnika VOC-a. Pri sobnim uvjetima je bezbojna kapljevina, hlapljiva, zapaljiva i eksplozivna u zraku. Nije korozivan i ne reagira kemijski s razrijeđenim kiselinama ili lužinama. U zraku reagira s hidroksilnim radikalima (OH^*), atomnim kisikom (O), ozonom (O_3) i peroksilnim radikalima (RO_2^* , R - alkilna ili arilna skupina), pri čemu nastaju različiti oksidacijski produkti. Čisti toluen obično sadrži manje od 0,01 % benzena, dok industrijski toluen može sadržavati i do 25 % benzena. Najveći udio toluena (99,5 %) proizvodi se iz frakcija nafte i to oko 94,5 % toluena procesom katalitičkog reformiranja i 5 % iz pirolitičkog benzina. Preostalih 0,5 % toluena proizvodi se iz koksa. Toluen se primjenjuje kao intermedijer u proizvodnji benzena (50 %) i toluen diizocijanata (9 %), za namješavanje benzina (34 %), otapala (5 %) te za dobivanje raznih kemikalija (2 %). Kao prikladno otapalo, toluen se upotrebljava u bojama, premazima, tintama, ljepilima, smolama, farmaceuticima i drugim formuliranim proizvodima koji zahtijevaju prijenosno otapalo. Također se koristi kao otapalo za čišćenje, u površinskim premazima, kao i pri tiskanju u kožnoj industriji. Uz benzen i toluen diizocijanat, derivati toluena su i benzojeva kiselina, benzil klorid, trinitrotoluen, vinil toluen, toluensulfonska kiselina, benzaldehid i toluensulfonil klorid. Toluen se može emitirati u atmosferu iz nekoliko mogućih antropogenih izvora:

- a) kao rezultat nenamjernih aktivnosti (65 %) – emisije ispušnih plinova iz motornih vozila i zrakoplova, gubici prilikom marketinških aktivnosti benzina, izlivanje kemikalija te dim cigareta;
- b) tijekom procesa u kojima se toluen upotrebljava kao polazna sirovina (33 %);
- c) tijekom procesa njegove proizvodnje (2 %).

Prema procjenama oko 86 % proizvedenog toluena otpušta se u biosferu (primarno troposferu), pri čemu njegov životni vijek iznosi od 4 dana (na višim nadmorskim visinama tijekom ljeta) do nekoliko mjeseci (na nižim nadmorskim visinama tijekom zime). Prosječno vrijeme poluraspada toluena kao rezultat atmosferske oksidacije procijenjeno je na 12,8 sati.

Katalitička oksidacija VOC-a

Progresivni porast emisija VOC-a u okoliš, kao i sve veća dostupnost informacija o njihovom štetnom učinku rezultirali su strogim propisima kojima se ograničava njihova emisija u okoliš. Danas se za tu svrhu primjenjuju postupci za smanjenje emisija VOC-a u okoliš, koji se općenito mogu svrstati u dvije skupine: a) *primarni ili preventivni postupci*, koji uključuju postupke optimiranja procesa i dizajniranja procesne opreme, pri čemu se smanjenje emisija VOC postiže izmjenom/poboljšanjem procesne opreme, promjenom sirovina (uključujući i otapala) ili izmjenama procesa zbog primjene zelenih tehnologija; b) *sekundarni ili postupci naknadne obrade* ispušnih i/ili otpadnih procesnih i ostalih tokova.

Primarni ili preventivni postupci obično su najučinkovitiji s obzirom da se njima smanjuje ili izbjegava emisija VOC-a na samom izvoru. Međutim njihova primjena je ograničena. Postupci naknadne obrade obično se primjenjuju da bi se zadovoljile stroge granične vrijednosti emisija VOC-a, a uglavnom se svode na akumuliranje onečišćujućih tvari u odgovarajućoj fazi i njihovoj

naknadnoj kemijskoj ili biološkoj razgradnji. Dijele se u dvije skupine: a) postupke kojima se hlapljivi organski spojevi uklanjaju iz procesnih tokova prije ispuštanja u okoliš, tj. postupke oporabe i b) postupke kojima se VOC-i prisutni u otpadnim tokovima izravno razgrađuju. U slučajevima kada je prihvatljiva oporaba VOC-a u cilju njihove ponovne primjene, na raspolaganju su metode separacije, kao što su apsorpcija, adsorpcija, kondenzacija i membranska separacija. U slučaju kad ne postoji interes za uporabom VOC-a (ako nemaju uporabnu vrijednost), provodi se njihova kemijska oksidacija (npr. plamenom, UV zračenjem, djelovanjem katalizatora) ili biološka oksidacija pomoću odgovarajućih mikroorganizama (biorazgradnja).

Odabir najpogodnije metode za smanjenje emisija VOC-a ovisit će o sljedećim kriterijima: željenom stupnju smanjenja emisije, učinkovitosti, svojstvima onečišćujućih tvari (hlapljivost, molekulska masa, pH, topljivost u vodi ili u drugim otapalima), svojstvima struje onečišćenog zraka (koncentracija, protok, tlak pare, temperatura, sadržaj topline, sadržaj vlage), sigurnosnim pitanjima (zapaljivost, eksplozivnost), vrijednosti obnovljenog materijala, itd. Kad govorimo o oksidaciji, dva su tipa procesa koji se najčešće provode za razgradnju VOC-a: katalitička oksidacija i toplinska oksidacija pri visokim temperaturama (ili visoko-temperaturna oksidacija). Kod potpune oksidacije, molekule hlapljivih organskih spojeva prelaze u CO_2 i H_2O . Da bi došlo do potpune razgradnje molekula VOC-a potrebno je svladati energiju aktivacije za što je potrebna određena količina topline. Zbog toga se struja otpadnih plinova (najčešće zrak) koja sadrži molekule VOC-a mora nalaziti na dovoljno visokoj temperaturi, pri čemu ta temperatura može doseći i $1000\text{ }^\circ\text{C}$. S obzirom da su reakcije izgaranja jako egzotermne, oslobođena toplina može se koristiti za predgrijavanje ulaznih plinova. Na taj način smanjuje se energija potrebna na ulazu u proces, a samim time smanjuju se troškovi pomoćnih goriva potrebnih za postizanje radne temperature. Temperature do $1000\text{ }^\circ\text{C}$ karakteristične su za toplinsku oksidaciju i rezultiraju visokim radnim troškovima. Ukoliko oksidacija nije potpuna, u reaktorima za toplinsku oksidaciju može doći do nastajanja opasnih sporednih produkata izgaranja, poput ugljikovodika, CO , NO_x i dioksina. Zbog toga se javila potreba za istraživanjem naprednih tehnologija koje su ekonomski isplative (niža potrošnja energije) i dovode do učinkovite razgradnje onečišćujućih tvari. U tom kontekstu katalitička oksidacija pokazala se obećavajućom tehnologijom.

U procesu katalitičke oksidacije u reaktoru je prisutan katalizator na kojem dolazi do reakcije oksidacije putem adsorpcije reaktanta te naknadne reakcije kisika iz zraka za izgaranje i organske komponente na katalitički aktivnoj površini. U katalitičkom sloju odigrava se ista reakcija kao i kod toplinske oksidacije, međutim zbog prisutnosti katalizatora energijska barijera je niža, što snižava reakcijsku temperaturu za 320 do $540\text{ }^\circ\text{C}$ u odnosu na temperaturu potrebnu za reakciju u konvencionalnom toplinskom reaktoru. Zbog niže temperature u katalitičkom reaktoru, niže su i emisije NO_x , a uslijed velikog intenziteta reakcije u poroznom katalizatoru, proces također rezultira nižim emisijama CO i ugljikovodika. Na izvedbu katalitičkog reaktora utječe nekoliko čimbenika: prostorna brzina, sastav i koncentracija VOC, svojstva katalizatora i prisutnost otrova/inhibitora u struji otpadnih plinova. Katalitička oksidacija obično se primjenjuje u zaštiti okoliša kad su koncentracije VOC relativno niske, tj. od nekoliko stotina do nekoliko tisućina ppm, iako se uglavnom primjenjuje za relativno niske koncentracije VOC ($\sim 10\text{ ppm}_v$). Ako otpadni plinovi sadrže visoke koncentracije VOC-a, kao prethodni stupanj za katalitičku oksidaciju može se koristiti toplinski oksidacijski reaktor. Velika prednost katalitičke oksidacije nalazi se u mogućnosti njezine primjene za smanjenje emisija VOC-a iz pokretnih izvora. Poznato je da uslijed nepotpunog izgaranja goriva u motorima automobila dolazi do ispuštanja štetnih spojeva u atmosferu, poput već spomenutih ugljikovodika, CO i NO_x . Razvojem katalitičkog pretvornika (tzv. konvertera), poznatog po kratici TWC (engl. *'three way catalyst'*), smanjuju se emisije CO , NO_x i VOC kemijskom pretvorbom tih spojeva u CO_2 , H_2O i N_2 , te su danas svi noviji automobili opremljeni sa spomenutim pretvornicima. Kao i toplinska, katalitička oksidacija također ima određena ograničenja. Međutim, ekonomski čimbenici koji katalitičku oksidaciju čine atraktivnom metodom u ravnoteži su s negativnim čimbenicima, poput cijene i stabilnosti, odnosno životnog vijeka

katalizatora.

Zahtjevi katalitičkog procesa i odabir katalizatora

Ograničenja katalitičke oksidacije kao procesa za uklanjanje VOC iz otpadnih plinova ovise o uobičajenim ograničenjima katalitičkog sustava: životnom vijeku i cijeni katalizatora. Za opravdanu primjenu katalitičke oksidacije zahtijeva se odgovarajuća toplinska, mehanička i kemijska stabilnost katalizatora. Poznato je da tijekom procesa oksidacije može doći do gubitka aktivnosti katalizatora, odnosno do njegove deaktivacije. Tri glavna procesa koji mogu uzrokovati katalitičku deaktivaciju su trovanje katalizatora, toplinska deaktivacija i sinteriranje. Ako aktivno mjesto katalizatora reagira s drugom kemikalijom, može doći do poboljšanja (dopiranje) ili do smanjenja katalitičke aktivnosti (trovanje). Npr. u ispušnim plinovima postoje određeni kemijski spojevi, poput halogenida, silikona, fosfora, sumpora, žive, olova i kadmija, koji se smatraju katalitičkim otrovima. Osim toga, kada organska onečišćivala sadrže silikone, fosfor ili sumpor, oksidacijom dolazi do stvaranja njihovih oksida koji pokrivaju aktivna mjesta smanjujući aktivnost katalizatora. U slučaju kada dolazi do fizičkog blokiranja aktivnih mjesta i/ili pora katalizatora uslijed prisutnosti nečistoća dolazi do tzv. prljanja katalizatora. Najčešća nečistoća koja uzrokuje prljanje je koks koji nastaje neželjenim reakcijama organskih spojeva na površini katalizatora, a struktura mu može varirati od grafita do kondenziranih polimera. Takav tip deaktivacije je vrlo čest kod zeolitnih katalizatora. Katalizatori se često koriste na jako visokim temperaturama, pa s vremenom može doći i do toplinske deaktivacije katalizatora koja je uglavnom ireverzibilna. Visoke temperature mogu izazvati reakciju u krutom stanju između aktivne komponente katalizatora i nosača, pri čemu nastaje spoj niže ili zanemarive katalitičke aktivnosti. Također, pri visokim temperaturama može doći do rasta kristala ili komponente katalizatora mogu rekristalizirati, što dovodi do smanjenja aktivne površine. Takav oblik toplinske deaktivacije naziva se sinteriranje i uključuje preraspodjelu materijala u čvrstom stanju kako bi se smanjila energija površine. U trećem obliku toplinske deaktivacije dolazi do isparavanja katalizatora. Stoga je važno razviti niskotemperaturne katalizatore, a jedan od ciljeva istraživača koji se bave smanjenjem emisija iz pokretnih izvora je minimiziranje perioda za tzv. "hladni start" automobilskih motora, kad su emisije onečišćivala često i najveće.

Prema tome, primjena katalizatora donosi određene probleme, koji su izazov za brojne istraživače. Osim dobre aktivnosti, dobar katalizator mora biti otporan na različite temperaturne uvjete i mogućnost trovanja te imati nisku cijenu koštanja. Prije razmatranja izvedbi katalizatora, potrebno je napomenuti određene činjenice. Prvo, važno je znati da hlapljivi organski spojevi imaju različitu reaktivnost. Istraživanja su pokazala sljedeći poredak u reaktivnosti: alkoholi > aldehidi > aromati > ketoni > alkeni > alkani. Stoga su za testiranje aktivnosti određene skupine katalizatora dobar izbor alkani, a njihova reaktivnost objašnjava činjenicu da se većina istraživanja procesa katalitičke oksidacije provodi upravo na molekulama metana. Drugo, u praksi struja otpadnog plina koju je potrebno obraditi najčešće sadrži smjesu različitih organskih spojeva što otežava sam izbor katalizatora.

Brojna istraživanja pokazala su da nije lako predvidjeti reaktivnost smjese prilikom oksidacije na temelju oksidacije pojedinačnih spojeva, jer na izvedbu katalizatora utječu brojni čimbenici. Neki autori navode da tijekom katalitičke oksidacije smjese VOC-a može doći do inhibiranja procesa, dok su drugi smatraju da se određene VOC molekule mogu aktivirati ako se nalaze u smjesi s drugim molekulama te da ponekad može doći do promjene u selektivnosti. Prema tome, vrlo je važno poznavati sve čimbenike koji određuju reaktivnost hlapljivih organskih spojeva tijekom provedbe katalitičke oksidacije.

Pregled katalizatora za oksidaciju

Za katalitičku oksidaciju primjenjuju se dvije skupine katalizatora:

a) plemeniti metali sa ili bez nosača i

b) prijelazni metali te oksidi prijelaznih metala.

Od plemenitih metala kao katalizatori najčešće se upotrebljavaju Pt i Pd zbog njihove velike aktivnosti. Često su legirani s drugim metalima, poput Ru, Rh, Os i Ir te podržani na oksidu kao nosaču (Al_2O_3 , SiO_2). Nalaze široku primjenu u oksidaciji plinova koji sadrže ugljikovodike i oksigenirane spojeve. Pt je najviše aktivan metal za oksidaciju ugljikovodika. Međutim, kod oksidacije kloriranih ugljikovodika plemeniti metali nisu dobar izbor, zbog njihove cijene i osjetljivosti na trovanje sa spojevima kao što su Cl_2 i HCl . Uspoređujući Pt i Pd, utvrđeno je da je Pd osjetljiviji na prisutnost sumpora i olova u onečišćenoj struji. Štoviše, nakon uklanjanja sumpora iz plinske struje, Pt se brzo regenerira. Također, nađeno je da je utjecaj sumpora pri visokim temperaturama na Pt i Pd pri oksidaciji ugljikovodika neznatan. Nasuprot tome, pri oksidaciji propana na Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, SO_2 pokazuje učinak promotora, što je ustanovljeno i za Pd/HZSM-5 prilikom oksidacije naftalena. Uzimajući u obzir toplinsku postojanost, Pd je otporniji na sinteriranje u oksidirajućoj atmosferi nego Pt. Pd može biti dispergirani u obliku oksida na Al_2O_3 pri temperaturama višim nego Pt, pri čemu interakcija između PdO i Al_2O_3 daje značajnu aktivnost Pd/ Al_2O_3 katalizatoru u oksidirajućoj atmosferi. Oksidi Pt i Pd nisu toliko hlapljivi u odnosu na RuO_2 , OsO_4 , Ir_2O_3 , koji su uz to i katalitički otrovi. Važno je primjenjivati niske koncentracije plemenitih metala u katalizatoru, ukoliko je to moguće, zbog njihove visoke cijene i ograničene dostupnosti. To podrazumijeva visoki stupanj njihove disperzije na nosaču, a također je ustanovljeno da za danu količinu Pt ili Pd postoji optimalna veličina čestica aktivne komponente.

Iako plemenite metale kao aktivne faze karakterizira dobra stabilnost te visoka aktivnost pri relativno niskim temperaturama, njihova visoka cijena, osjetljivost na trovanje klorom i moguće nastajanje toksičnih polikloriranih spojeva pri oksidaciji kloriranih VOC, potaknulo je istraživače na izučavanje i pronalazak alternativnih katalizatora. Za tu svrhu nekoliko istraživanja provedeno je na prijelaznim metalima uz primjenu različitih nosača katalitički aktivne komponente. Donedavno se zlato, zbog kemijske inertnosti i otežanog postizanja visokog stupnja disperzije na nosaču, smatralo najmanje prihvatljivim katalitički aktivnim metalom. Prije 20-ak godina istraživači su utvrdili visoku aktivnost nanočestica zlata, nanesenih na metalnim oksidima poput Fe_2O_3 , Co_3O_4 i Mn_2O_3 za oksidaciju VOC. Proučavanjem katalitičke aktivnosti metala I B grupe na nosaču Fe_2O_3 pri oksidaciji VOC-a, ustanovljen je sljedeći red aktivnosti: $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3 \gg \text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Cu}/\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3$. Također je nađeno da je $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 70 puta aktivniji od $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pri oksidaciji dikloretana (CH_2Cl_2). Istraživanjem prijelaznih metala na zeolitima ustanovljeno je da kationi prijelaznih metala povećavaju kiselost zeolita i kemisorpciju kisika, te na taj način poboljšavaju aktivnost zeolita za oksidaciju ugljikovodika. Kao druga alternativa plemenitim metalima upotrebljavaju se oksidi prijelaznih metala, i to najčešće oksidi Ag, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni i Cu. Oksidi prijelaznih metala su jeftiniji i, općenito gledano, otporniji na trovanje. Obično posjeduju veliki udio metala te istovremeno mogu imati veliku aktivnu površinu. Ti oksidi mogu biti jednostavni, složeni ili kombinirani. Kao katalizatori visoke aktivnosti pokazali su se jednostavni oksidi mangana (MnO_x), pri čemu je utvrđen i red aktivnosti: $\text{MnO}_2 < \text{Mn}_2\text{O}_3 < \text{Mn}_3\text{O}_4$. Neke kombinacije oksida pokazale su veću aktivnost u odnosu na okside pojedinačnih metala te usporedivu aktivnost sa onom plemenitih metala. Takve kombinacije katalizatora uključuju Cu-Mn, Cu-Cr, Cu-V, Mn-Ni, Ag-Mn, Ag-Co, Cr-Co, Co-Zn i Cu-Al. Značajno veća aktivnost kombiniranih metalnih oksida u odnosu na aktivnost pojedinačnih oksida ukazuje na sinergistički utjecaj dviju aktivnih faza. Primjer takvih istraživanja je oksidacija toluena provedena na miješanom katalizatoru 10CuO-60MnO i oksidima pojedinačnih metala Cu i Mn, pri čemu je ustanovljeno da je aktivnost miješanog katalizatora 3-4 puta veća od aktivnosti pojedinačnih oksida (CuO i MnO). Neka istraživanja pokazala su da aktivnost oksida prijelaznih metala i njihovih binarnih smjesa pri potpunoj oksidaciji VOC ovisi o prirodi i morfologiji nosača te o tipu VOC čija se oksidacija istražuje. Ta ovisnost može se objasniti uzevši u obzir da su različita aktivna mjesta uključena u oksidaciju različitih VOC molekula te da je reakcija značajno zavisna o elektronskim i geometrijskim učincima različitih komponenti katalizatora. S obzirom na već spomenuti velik udio metalnih oksida u katalizatoru, broj aktivnih

mjesta je za jedan red veličine veći nego kod plemenitih metalnih katalizatora. Stoga su prijelazni metalni oksidi tolerantiji na otrove nego plemeniti metali, što je i utvrđeno u prisutnosti SO₂ u plinskoj struji. Otpornost na otrove, toplinska stabilnost i niža cijena koštanja metalnih oksida te visoka specifična aktivnost plemenitih metala dobre su značajke dviju skupina katalizatora za oksidaciju VOC. Dobar primjer različitosti, ali i komplementarnosti plemenitih metala i metalnih oksida odnosi se na istraživanje oksidacije trikloretilena na Cr₂O₃, V₂O₅, Pt i Pd; oksidi nanoseni na TiO₂-SiO₂ pokazali su veću aktivnost od plemenitih metala, dok su plemeniti metali Pt i Pd pokazali veću stabilnost i operabilnost pri višim temperaturama. Sva ta otkrića potaknula su istraživače da provedu oksidaciju VOC na smjesi spomenutih različitih skupina katalizatora. Utvrđeno je da plemeniti metali i prijelazni metalni oksidi pokazuju sinergističko djelovanje. Primjeri sinergističkog djelovanja su: dopiranje Pt s oksidima Co ili Cr, čime se sprječava trovanje katalizatora sumporom, zatim porast aktivnosti Pd za oksidaciju CH₄ dodavanjem Ni-oksida, itd.

Manganovi oksidi

Materijali na bazi MnO_x ubrajaju se u najinteresantnije katalizatore koji se koriste za katalitičku oksidaciju. Ovi katalizatori identificirani su kao aktivne faze u raznim procesima, kao što je potpuna oksidacija metana, oksidacija CO i različitih ugljikovodika. Osim toga, smatraju se ekološki prihvatljivim materijalima. Manganovi oksidi dolaze u različitim kristalnim oblicima (β-MnO₂, γ-MnO₂, α-Mn₂O₃, γ-Mn₂O₃, α-Mn₃O₄ i Mn₅O₈), a mogu se pojaviti u obliku jednodimenzijskih i dvodimenzijskih poroznih struktura, kao i u obliku trodimenzijskih spinela.

Općenito, MnO_x su spojevi s uobičajenom bertolidnom strukturom koja sadrži labilnu rešetku kisika. Njihova katalitička svojstva pripisuju se sposobnosti mangana da dovodi do nastajanja oksida s promjenjivim stupnjevima oksidacije (MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄ ili MnO) i njihovom kapacitetu za pohranu kisika u kristalnoj rešetki. Zbog labilnog oksidacijskog stanja Mn može poprimiti ulogu redukcijskog sredstva ($Mn^{2+} - e^- = Mn^{3+} - e^- = Mn^{4+}$) ili oksidacijskog sredstva ($Mn^{4+} + e^- = Mn^{3+} + e^- = Mn^{2+}$), a u oba slučaja djeluje kao aktivna komponenta redoks sustava. Različiti polimorfi MnO₂ i Mn₃O₄ su aktivni i stabilni katalizatori za izgaranje organskih spojeva pri temperaturama od 100-500 °C. Međutim, ispod 900 °C, Mn₃O₄ je metastabilna faza u atmosferi zraka, dok MnO₂ faza može biti stabilna samo pri vrlo visokim tlakovima kisika. Zbog toga oba spoja pokazuju tendenciju prevođenja u stabilniji α oblik.

Manganovi oksidi često se nanose na različite nosače da bi se poboljšala učinkovitost katalizatora. Vrsta nosača koji se koristi jako utječe na disperziju metala i kristalni oblik mangana na nosaču. Tijekom proučavanja oksidacije etanola na manganovim oksidima nanesenim na različitim nosačima (aluminijev oksid, titanov oksid i itrij stabiliziran sa cirkonijem, YSC) opaženo je da prisutnost nosača poboljšava redukciju MnO_x faze, redukciju određuje interakcija oksida i nosača, a YSC i aluminijev oksid smatraju se najprikladnijim nosačima. Osim toga, priroda i značajke manganove oksidne faze nanosene na nosač jako ovise o manganovim prekursorima i, u manjoj mjeri, o nosaču i masi mangana. Osim toga, kombinacije mangana s drugim elementima također mogu utjecati na aktivnost manganovih oksida na nosaču. Tijekom oksidacije formaldehida na Mn/Al₂O₃ i Pd-Mn/Al₂O₃ opaženo je da prisutnost paladija dovodi do poboljšavanja učinkovitosti katalizatora zbog povećanja reducibilnosti katalizatora.

Mješoviti oksidi Mn i prijelaznih metala, kao što su Ni, Fe i Cu zanimljivi su katalizatori za oksidaciju VOC-a. Općenito, pokretljivost dispergirano i površinskog kisika na mješovitim oksidima značajno je viša u odnosu na pojedinačne okside, te dovodi do poboljšanja učinkovitosti katalizatora. Međutim, struktura i stupanj kristaliničnosti miješanih oksida ima ključnu ulogu s obzirom na njihovu katalitičku učinkovitost. Mješoviti oksidi nikla i mangana dolaze u dvije različite strukture: a) spinelnoj (NiMn₂O₄) i b) ilmenitnoj (NiMnO₃). Tijekom izučavanja oksidacije etil acetata, benzena i ugljičnog monoksida na mješanim oksidima nikla i mangana opaženo je da je ilmenitni oblik znatno aktivniji i otporniji na trovanje od spinelne strukture. To je

objašnjeno prisutnošću mangana s višim oksidacijskim brojem (Mn (IV)) u ilmenitnoj strukturi.

Miješani oksidi mangana i bakra (Mn-Cu) predstavljaju najviše izučavane mješovite metalne okside pri oksidaciji VOC-a. Nastajanje hopkalitne faze (CuMn_2O_4), koja je vrlo aktivna u amorfnom obliku, glavni je razlog tako velikog interesa. Velika aktivnost pripisuje se nazočnosti redoks sustava u sljedećem obliku: $\text{Cu}^{2+} + \text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Cu}^+ + \text{Mn}^{4+}$.

Glavni nedostatak ovog katalitičkog sustava je deaktivacija pri visokim temperaturama, zbog kristalizacije spinelne faze. Neki od mogućih razloga za pojavu deaktivacije tijekom procesa kristalizacije su: prisutnost površinskih inhibitora, složenost mehanizma reakcije zbog prisutnosti manganovog oksida koji djeluje kao donator kisika i bakrenog oksida kao akceptora kisika te rotacija u redoks parovima. Tijekom proučavanja oksidacije etanola na Cu-Mn miješanim oksidima opaženo je da sadržaj bakra značajno utječe na učinkovitost katalizatora. Male količine bakra sprečavaju nastanak viših kristalnih oblika manganovih oksida, poboljšavajući učinkovitost katalizatora (zbog većeg broja slobodnih mjesta za kisik). S povećanjem sadržaja bakra favorizirana je reakcija u čvrstom stanju između Cu i Mn, a pritom djelomična oksidacija etanola postaje sve važnija. Ugradnja mangana u nepotpunu spinelnu strukturu smanjuje konverziju s obzirom na CO_2 .

Manganovi oksidi mogu dolaziti i u kombinaciji s cirkonijem i cerijem. $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ katalizatori, pripremljeni metodom izgaranja u prisutnosti uree, jako su aktivni pri oksidaciji toluena i etanola. Slično tome, Mn-Zr miješani oksidi učinkoviti su katalizatori za oksidaciju kloriranih VOC-a.

Monolitni reaktori - osnovne definicije, prednosti i nedostaci

Riječ monolit potječe od grčkih riječi *mono* i *lithos* što znači „jedan kamen“. Monolitna struktura ponekad se naziva i "sačasta struktura", iako u tehničkom kontekstu "monolit" ima mnogo šire značenje, jer obično se tako nazivaju veliki ujednačeni blokovi izrađeni iz jedinstvenog građevinskog materijala. Monolit je primjer strukturiranog katalizatora ili strukturiranog reaktora, a uobičajena razlika između katalizatora i reaktora nestaje u ovim sustavima za razliku od ostalih uobičajenih izvedbi katalitičkih reaktorskih sustava.

Monolitni katalizator najčešće se dobiva tako da se sloj katalitički aktivne komponente ili odgovarajući nosač (npr. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , ZrO_2 , ugljik, zeoliti i slično) koji sadrži jednu ili više katalitički aktivnih komponenata (Pt, Pd, Rh, zeoliti, itd) nanese na stijenku (ili unutar stijenke) osnovne, najčešće inertne monolitne strukture. Ako je na monolitnoj strukturi dostupan potrebn nosivi materijal, katalitički aktivna faza može se izravno nanesti na monolit. Međutim, ako na monolitu nije dostupan potreban nosiv materijal, tada taj nosivi materijal prvo treba nanijeti na odgovarajući način na monolitnu podlogu.

U usporedbi s reaktorima s nepokretnim slojem katalizatora koji se uobičajeno koriste u industriji prerade nafte i drugim višefaznim reaktorima, monolitni reaktori imaju sljedeće prednosti:

- mali pad tlaka, posebice u uvjetima velikih protoka fluida,
- veliku specifičnu vanjsku površinu katalizatora dostupnu za prijenos tvari i reakciju,
- malen otpor međufaznom prijenosu tvari u višefaznim sustavima i odsutnost otpora prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom zbog tankih stijenki monolita,
- neznatnu aksijalnu disperziju i ponovno miješanje, a time veliku selektivnost s obzirom na produkt,
- dugi vijek trajanja katalizatora,
- lakoću regeneracije i uklanjanja nečistoća nakupljenih na stijenkama kanala, te
- jednostavno prenošenje na veće mjerilo.

Monolitni reaktori mogu imati i nedostatke, a to su:

- mala brzina radijalnog prijenosa topline, a time i poteškoće vezane uz održavanje temperature,
- mogućnost pojave nejednolike raspodjele fluida, a time i manja učinkovitost reaktora,
- teškoće i veći trošak pripreme postupkom ekstruzije te
- nedostatak iskustva s obzirom na njihovu primjenu u komercijalnim procesima, tj. u procesima velikih razmjera.

Da bi se omogućila njihova veća primjena u realnim uvjetima rada potrebno je uravnotežiti odnos prednosti i nedostataka. Učinkovitost monolitnih katalizatora određena je ispunjenjem niza zahtjeva: moraju imati mali toplinski kapacitet, veliku toplinsku i mehaničku stabilnost te kemijsku inertnost, veliku otpornost na djelovanje u uvjetima visokih temperatura i vibracija kao i otpornost na različite nečistoće prisutne u ispušnim plinovima. Također je prijeko potrebno da imaju odgovarajuću toplinsku vodljivost da bi se omogućilo brzo zagrijavanje katalizatora na radnu temperaturu, pri kojoj se postiže zadovoljavajuća aktivnost. Nadalje, nužno je da koeficijent toplinskog širenja katalitičkog sloja bude jednak ili približno jednak koeficijentu toplinskog širenja inertne monolitne strukture, jer u protivnom može doći do pucanja katalitičkog sloja i do njegovog odnošenja sa strujom ispušnih plinova.

Keramički i metalni monoliti

Monolitni katalitički supstrati (slika 1) mogu biti izrađeni od keramike ili metala. *Keramički supstrati* obično imaju kvadratne oblike kanala, dok je za većinu metalnih supstrata karakterističan sinusni oblik kanala. Mogući su i drugi oblici kanala, uključujući trokutaste, šesterokutne, trapezne i kružne. Broj kanala po poprečnom presjeku monolitne strukture može se jako razlikovati, zavisno od područja primjene. Danas je monolitni nosač primarni izbor za gotovo sva područja primjene, posebice u zaštiti okoliša, gdje je potrebno osigurati rad pri velikim protocima te pri niskim tlakovima.



Slika 1. Monolitni katalitički supstrati

Keramički monoliti se s obzirom na poroznost stijenke dijele na: porozne monolite i monolite ograničene poroznosti. S obzirom na osnovnu izvedbu dijele se na monolite s odgovarajućim katalitičkim slojem i tzv. integrirane izvedbe monolita. Monoliti s odgovarajućim katalitičkim slojem sastoje se od inertnog keramičkog supstrata male specifične površine, na koji se nanosi dodatni tanki sloj poroznog materijala (sekundarni nosač) koji omogućuje disperziju odgovarajuće aktivne metalne faze ili se nanosi sloj odgovarajućeg katalizatora. Na taj način katalitički aktivni materijal nanosi se isključivo na vanjske stijenke monolitne strukture. Integrirane monolitne katalizatore karakterizira aktivna faza koja je raspodijeljena kroz cjelokupnu monolitnu strukturu.

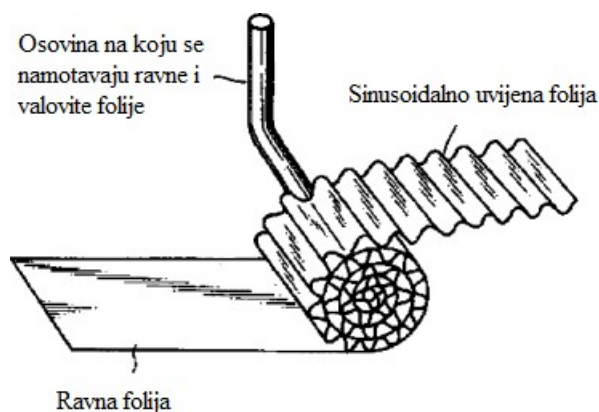
Kod donošenja odluke o primjeni keramičkih monolitnih katalizatora moraju se uzeti u obzir njihovi nedostaci koji uključuju sljedeće:

- u keramičkim monolitima s gotovo neporoznim stjenkama kanala radijalni prijenos tvari između susjednih kanala je vrlo ograničen, a radijalni prijenos topline odvija se samo kondukcijom kroz čvrste stijenke;
- zbog niske toplinske vodljivosti keramički monoliti rade u gotovo adijabatskim uvjetima;
- rizik od mehaničkog oštećenja (pucanja) keramičke monolitne strukture u uvjetima naglih promjenama temperature;
- osnovna izvedba i priprema monolitnih katalizatora, u odnosu na konvencionalne katalizatore složenija je i skuplja (taj nedostatak podjednako se odnosi na keramičke i metalne monolitne katalizatore).

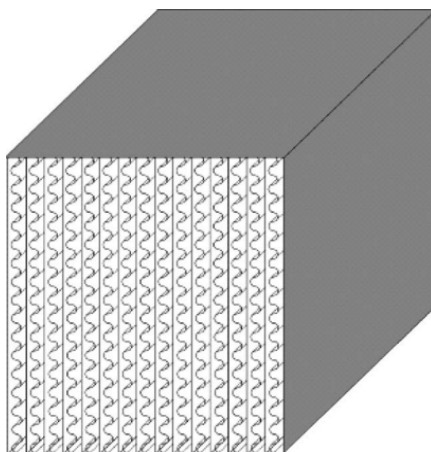
Prva veća primjena keramičkih monolita veže se uz sredinu 1970-tih, kada je katalitički pretvornik instaliran u nova vozila u SAD-u. Izabrani keramički materijal je bio kordijerit ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$). Glavni razlozi za izbor kordijerita su: velika mehanička čvrstoća, velika otpornost na povišene temperature i temperaturne šokove, niski koeficijent toplinskog širenja, velika poroznost te prikladna mikrostruktura.

Najrašireniji postupak za proizvodnju keramičkih monolita je ekstruzija. Materijal koji se ekstrudira obično je smjesa keramičkog praha koji se plastificira da bi se postigao povoljan učinak ekstrudiranja. Važni čimbenici pri proizvodnji monolitnih struktura su dimenzije pojedinih dijelova uređaja za ekstruziju te plastičnost ekstruzijske mase. Nakon ekstruzije, supstrati se suše i sinteriraju u cilju dobivanja keramike kako bi se osigurala potrebna čvrstoća i željena porozna struktura. Značajke keramičkog monolita dobivenog postupkom ekstruzije ovise o vrsti i značajkama polaznih komponenata, o dodanim aditivima, pH i sadržaju vode kao i o potisnoj sili koja se primjenjuje pri ekstruziji. Dodatak aditiva omogućava postizanje zadovoljavajuće otpornosti na nagle promjene temperature, postizanje bolje poroznosti i sposobnosti adsorpcije, poboljšanje mehaničkih značajki te postizanje malog koeficijenta toplinskog širenja.

Razvoj *metalnih monolita* započeo je 1960-tih, uglavnom za potrebe kemijske industrije, dok se 1980-tih počela razmatrati mogućnost njihove uporabe u pročišćavanju ispušnih plinova iz vozila i to u teškim teretnim vozilima i ostalim vozilima. Najčešća izvedba metalnih monolita dobiva se postupcima nabiranja (savijanja) (slika 2) ili umnožavanja (slika 3) naizmjeničnih valovitih i ravnih metalnih traka (ploča ili folija). Pritom nastaju višestruki paralelni kanali između valovitih traka. Valovita struktura dobiva se nabiranjem metalnih traka na valjku sa sinusnim ili trokutastim izbočinama. Različite konstrukcijske izvedbe (broj kanalića po jedinici površine) postižu se mijenjanjem visine i širine profila izbočina na valjcima.



Slika 2. Monolitna izvedba dobivena nabiranjem (savijanjem) naizmjeničnih ravnih i valovitih traka oko osovine valjka.



Slika 3. Monolitna izvedba dobivena umnožavanjem naizmjeničnih ravnih i valovitih traka.

Primarna prednost metalnih monolita je niži pad tlaka i manja masa zbog tankih stijenki (ca. 3,8 mm), pri čemu se postiže slična gustoća kanala kao kod keramičkih monolitnih struktura. Monoliti s otvorenim frontalnim područjem od približno 90% osiguravaju veliku geometrijsku površinu, a istovremeno dovode do malog otpora tijekom strujanja fluida kroz monolitne kanaliće. Kod metalnih monolita koeficijent širenja puno je veći nego kod keramičkih monolita i zbog toga su neophodne metode nanošenja katalitičkog sloja. Osim toga, metalni monoliti imaju bolje mehaničke značajke, manji ukupni volumen i veću mogućnost izmjene osnovne strukture u odnosu na keramičke monolite (različiti osnovni oblici i veličine kanala, konusna konfiguracija, dodatno strukturiranje unutar kanala i izvedba tzv. "pasivnih kanala" unutar metalnih monolita, što značajno poboljšava turbulenciju i osigurava povećanje prijenosa topline i mase).

Nedostatak metalnih monolita je ograničena toplinska stabilnost na temperaturama iznad 1300 °C (zbog taljenja, korozije, itd.), što nije slučaj s keramičkim monolitima. Količina katalizatora na stijenkama metalnog monolita mnogo je manja u usporedbi s keramičkim monolitom. Stoga, metalni monoliti nisu prikladni u sustavima u kojima je ukupna brzina određena brzinom kemijske reakcije. Njihov veliki nedostatak je i visoka cijena. Metalni monoliti moraju biti otporni na različite uvjete pri kojima se provode katalitičke oksidacije. Legure stabilne u oksidacijskoj okolini pri povišenim temperaturama su *Fecralloy*, legura koja sadrži aluminij (0,5-12 %), krom (20 %), itrij (1-3 %) i željezo te kantale legura, koja sadrži aluminij (5,5 %), krom (22 %), kobalt (0,5 %) i željezo. Ove legure su stabilne zbog segregacije gustog zaštitnog sloja aluminijskog oksida na površini legure.

Upotreba tehnologije aditivne proizvodnje (3D-ispisa) u kemijskom inženjerstvu

Tehnologija 3D-ispisa (engl. *3D-printing*) ili aditivna proizvodnja (engl. *additive manufacturing*, AM) dio je proizvodnog strojarstva koji omogućava izradu raznih proizvoda kompleksne geometrije iz 3D-računalnog, tj. CAD (engl. *computer aided design*) modela. Proces izrade proizvoda zasniva se na povezivanju čestica materijala u tankim slojevima. Zbog brojnih prednosti, uključujući fleksibilnost, skraćivanje vremena i cijene proizvodnje, ekološki prihvatljiv princip rada koji u nekim slučajevima ima odlike i *zero-waste* pristupa, relativno lako održavanje i upravljanje uređajima, kao i njihovu cijenu koja s godinama postaje sve pristupačnija, te iznimno širok izbor materijala koji se mogu koristiti za izradu željenih proizvoda, postupcima aditivne proizvodnje daje se sve veći značaj u području kemijskog inženjerstva.

Postoji čitav niz tehnologija aditivne proizvodnje koji koriste materijale u obliku krutine (npr. filament i prašci) i kapljevine (npr. fotopolimerne smole). Iako se u svojim počecima aditivna

proizvodnja uglavnom koristila za izradu proizvoda načinjenih od polimernih materijala, razvojem tehnologije i sustava za preradu materijala njihov se raspon znatno proširio, te sada ne uključuje samo polimerne materijale već i keramiku, materijale i metale na bazi ugljika, te brojne kompozite koji se sve više istražuju. Uzevši u obzir da je primjenom tehnika aditivne proizvodnje moguće izraditi računalno optimirane reaktore, lako je uvidjeti o kakvom se ogromnom potencijalu radi. Značajke konvencionalnih reaktora često su ograničene samom metodom izrade, npr. ekstruzija ili izrada pomoću kalupa, što je u praksi često dovoljno za učinkovit rad, no i dalje postoji puno prostora za razna poboljšanja tj. intenzifikaciju s obzirom na njihovu karakterističnu primjenu.

3D-ispis keramičkih monolitnih nosača katalizatora

Kada govorimo o 3D-ispisu keramičkih proizvoda, uključujući i monolitne nosače katalizatora, tehnike tj. postupci aditivne proizvodnje mogu se podijeliti u 3 skupine obzirom na vrstu materijala koji koriste, no treba uzeti u obzir da se u literaturi mogu naći i druge podjele i tehnike kojih je danas preko 20. Tako su poznate tehnike temeljene na korištenju fotoosjetljivih smola (engl. *slurry-based technologies*, SBT), prašaka (engl. *powder-based technologies*, PBT) i nepraškastih krutina (engl. *bulk solid-based technologies*, BSBT). Najčešće tehnike aditivne proizvodnje koje se koriste za dobivanje keramičkih proizvoda su stereolitografija (engl. *stereolithography*, SLA), selektivno lasersko sinteriranje (engl. *selective laser sintering*, SLS) i raspršivanje materijala (engl. *material jetting*, MJ).

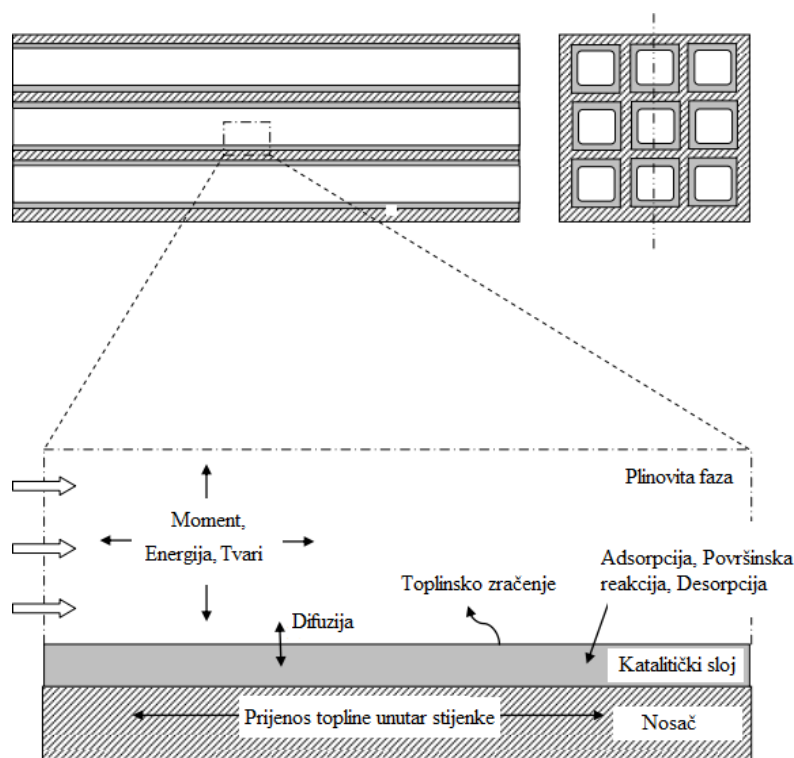
Nakon što se model 3D-ispíše, potrebno ga je oprezno odvojiti od radne podloge, te ukloniti potpornu strukturu (engl. *support*). Potporna struktura uklanja se mehanički, rezanjem i brušenjem pomoću brusnog papira različite finoće kako bi se uklonili ostaci spojnih dijelova potporne strukture i samih modela (engl. *touchpoints*). U sljedećem stupnju, tako pripremljeni sirovci stavljaju se u visokotemperaturnu peć te se toplinski obrađuju prema postupku definiranom od strane proizvođača. Većina tehnika uključuje naknadnu toplinsku (engl. *firing*), a neke i kemijsku obradu (engl. *debinding*) u određenom otapalu, primjerice acetonu. Toplinskom obradom 3D-ispisanih proizvoda dolazi do razgradnje polimerne faze i sinteriranja čestica keramičke faze materijala čime se dobiva mehanički i toplinski stabilan proizvod. Uslijed toplinske obrade, točnije razgradnje polimerne i sinteriranja keramičke faze materijala, dolazi do skupljanja modela (engl. *shrinking*) u smjeru sve tri koordinatne osi. To se mora uzeti u obzir prilikom pripreme modela za 3D-ispis, pri čemu se moraju definirati korekcijski dimenzijski faktori pomoću kojih se modeli uvećavaju za određeni koeficijent po sve tri koordinatne osi kako bi nakon toplinske obrade zadržali željene dimenzije. Korekcijski faktori su unaprijed definirani od strane proizvođača za gotovo sve komercijalne materijale, no uvijek ih je preporučljivo eksperimentalno odrediti na konkretnim modelima koji se žele izraditi. U većini slučajeva korekcijski faktori se kreću između 1,12 i 1,25, što znači da se modeli prije 3D-ispisa trebaju uvećati za 12-25 % u smjeru sve 3 koordinatne osi kako bi nakon toplinske obrade, uslijed skupljanja modela, proizveli monolitne nosače katalizatora željenih dimenzija.

Tehnologija aditivne proizvodnje može se primijeniti za izradu monolita na dva osnovna načina. Jedan od načina podrazumijeva da se tehnologijom 3D-ispisa proizvede osnovna monolitna struktura, tzv. nosač (engl. *carrier*), na koju se naknadno nanosi katalitički aktivna tvar, npr. iz odgovarajuće otopine prekursora. Drugi pristup svodi se na ugradnju, odnosno dodavanje katalitički aktivne tvari izravno u materijal za 3D-ispis što rezultira izradom tzv. integriranih monolitnih katalizatora. Valja uzeti u obzir da se keramički materijali u pravilu sinteriraju na vrlo visokim temperaturama (>1200 °C) pri čemu može doći do taljenja katalitički aktivnog materijala i gubitka njegove aktivnosti, a prilikom same izrade monolita, čestice katalizatora mogu ostati i „zarobljene“ u masi materijala od kojeg je nosač načinjen i tako biti nedostupne molekulama reaktanata tijekom kemijske reakcije. Iz tih razloga integrirane izvedbe monolitnih katalizatora u praksi nisu česte, te se radije pribjegava upotrebi katalitički aktivnih materijala koji se mogu direktno ispisati u obliku

monolita (npr. SiC) bez potrebe za posebnim nosačem.

Rad katalitičkih monolitnih reaktora

Plinoviti spojevi protječu kroz kanale monolitnog reaktora, a zatim difundiraju u katalitički sloj, adsorbiraju se na slobodna katalitička mjesta pri čemu nastaju adsorbirani spojevi koji kasnije sudjeluju u kemijskim reakcijama. Na kraju se produkti desorbiraju sa katalitičkih mjesta i difundiraju u masu fluida. Konvektivni prijenos mase i komponenata koje difundiraju odigrava se u fluidnoj fazi u kombinaciji sa komponentama koje difundiraju do aktivnih katalitičkih centara tijekom kemijske reakcije na površini katalizatora. Raspodjela temperatura u monolitu ovisi o interakciji provođenja topline u fluidu i na čvrstoj stijenci, konvekciji u fluidu, radijaciji i generiranju topline kemijskim reakcijama na stijenrama kanala monolitnog katalizatora. Prema tome, u katalitičkom monolitnom reaktoru odigravaju se složeni fizički i kemijski procesi, kao što su aksijalni i radijalni prijenos tvari, energije i količine gibanja u kanalima monolita te kemijska reakcija. Slika 4 prikazuje fizičke i kemijske procese koji se istovremeno ili slijedno odigravaju u kanalu katalitičkog monolitnog reaktora.



Slika 4. Shema monolitnog kanala koji uključuje relevantne fizičke i kemijske pojave u plinskoj fazi, katalitičkom sloju i nosaču.

Modeliranje monolitnih reaktora

Sve veća primjena monolitnih reaktora u različitim katalitičkim procesima, dovela je do potrebe za razvojem odgovarajućih matematičkih modela pomoću kojih se može predvidjeti njihovo ponašanje u različitim radnim uvjetima. Modeliranje i simulacija monolitnih reaktora uključuje predlaganje odgovarajućih jednadžbi modela, primjenu učinkovitih i djelotvornih numeričkih metoda za rješavanje jednadžbi modela i procjenu ključnih parametara modela, uključujući parametre koji se odnose na prijenos tvari i topline, kinetičke parametre i druge parametre vezane uz model. Ovisno o zahtjevima i ciljevima modeliranja i simuliranja moguće je primjeniti 1-D (jednodimenzijski), 2-D (dvodimenzijski) ili 3-D (trodimenzijski) model. Matematički model može se izvesti bilo za jedan kanal monolita, pri čemu se pretpostavljaju isti uvjeti rada u svakom kanalu monolitnog reaktora ili

se model izvodi za cijeli monolitni reaktor (uključujući sve kanale), pri čemu se uzima u obzir prijenos topline između susjednih kanala.

Kao što je već spomenuto, za monolite je karakterističan velik broj kanala različitih geometrija (npr. kvadratni, trokutasti, sinusoidalni ili šesterokutni). 1-D i 2-D modeli su pojednostavljeni oblici 3-D modela, a mogu se zasnivati na različitim pretpostavkama. 1-D heterogeni modeli pojednostavljuju složenost radijalnog unutarfaznog prijenosa tvari te uključuju odgovarajuće koeficijente prijenosa tvari i topline. Korelacije koje se primjenjuju za izračunavanje odgovarajućih koeficijenata prijenosa tvari i topline sadržanih u 1-D modelima odražavaju uvjete strujanja u kanalima. Koeficijenti prijenosa tvari i topline obično se izračunavaju na temelju Sherwoodove i Nusseltove značajke. U literaturi se nalaze brojne korelacije koje omogućavaju izračunavanja spomenutih značajki s obzirom na područje radnih uvjeta.

1-D model monolitnog reaktora obično podrazumijeva promjenu koncentracije i temperature u aksijalnom smjeru strujanja. Prilikom modeliranja monolitnog reaktora potrebno je razviti prikladan model koji se može jednostavno koristiti u cilju dimenzioniranja, a istovremeno se treba zasnivati na fizičkoj slici procesa. Nađeno je da 2-D model može predvidjeti neobično ponašanje Nusseltove značajke u uvjetima brze reakcije, dok je jednostavniji 1-D model primjereniji za predviđanje rada monolita. Međutim, većina istraživanja pokazuje da su 1-D modeli, u usporedbi s 2-D i 3-D modelima, manje pouzdani prilikom opisivanja realnih procesa. Postoje mnogi čimbenici koje treba uzeti u obzir pri izboru odgovarajućeg modela monolitnog reaktora, poput kinetike reakcije, načina rada monolitnog reaktora (izotermni, adijabatski, itd.), numeričkih metoda za rješavanje jednadžbi modela i što je najvažnije, s obzirom na cilj simulacije. Za komercijalni rad i u svrhu vođenja procesa, bitno je brzo rješavanje modela, pa u tom slučaju 1-D model može biti dobar izbor. Međutim, za uspješno dimenzioniranje monolitnog reaktora najvažnije je u potpunosti razumjeti teorijske osnove i razne utjecaje, kao što su utjecaj unutarfaznog i međufaznog prijenosa tvari, kinetike reakcije te utjecaj geometrije monolita. Dakle, 2-D i 3-D modeli poželjniji su za dobivanje uvida u učinkovitost procesa.

U tablici 1 dani su kriteriji za odabir odgovarajućeg modela. Zahvaljujući brzom razvoju računalne tehnologije i računalne tehnike, primjena 3-D modela postaje najbolji izbor prilikom dimenzioniranja reaktora. Simulacije koje su prije bile nemoguće zbog nedostatka dovoljno brzih računala i odgovarajućih numeričkih metoda danas su postale prihvatljive. Osim toga, komercijalni CFD programski paketi, kao što su *Fluent*, *CFX* i *COMSOL Multiphysics*, čine složenu simulaciju mogućom. Dakako, to ne isključuje 1-D ili 2-D modele. Oni će i dalje imati važnu ulogu u praksi, ukoliko se zasnivaju na pouzdanim eksperimentalnim rezultatima. Točnost modeliranja i simulacije ovisi o mnogim čimbenicima, kao što su pretpostavke korištene prilikom razvoja modela, broj prostornih dimenzija, detalji vezani uz procese prijenosa, kemijska kinetika, itd. Obično se koriste pojednostavljenja kao što su: stacionarno stanje, izotermni uvjeti, idealno strujanje i identična svojstva u svim kanalima monolita (tj. odsutnost interakcija između susjednih kanala).

Tablica 1. Usporedba i ključne značajke višedimenzijskih modela monolita

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

Prijenos tvari u monolitnom reaktoru

U monolitnim reaktorima općenito postoje dvije vrste otpora prijenosu tvari: otpor prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom te otpor prijenosu reaktanata iz mase fluida do površine katalitičkog sloja (otpor prijenosu tvari međufaznom difuzijom).

Unutarfazna difuzija

Ukoliko se reakcije odigravaju unutar monolitne stijenske/katalitičkog sloja, reaktanti moraju difundirati u poroznu strukturu monolitnog materijala. Pod određenim radnim uvjetima ili uz određenu konfiguraciju monolita, unutarfazna difuzija unutar stijenki monolita može utjecati na ukupnu brzinu reakcije ili čak postati najsporiji proces. Takav utjecaj uobičajeno se kvantificira značajkom djelotvornosti katalizatora s obzirom na unutarfaznu difuziju, η_u . Jedan od najvažnijih parametara s obzirom na unutarfaznu difuziju je debljina katalitičkog sloja. Obično se pretpostavlja da utjecaj unutarfazne difuzije nije značajan ukoliko je debljina katalitičkog sloja manja od 50 μm . Međutim, nađeno je da pri visokim temperaturama ($>700\text{ }^\circ\text{C}$) ograničenje brzine reakcije zbog unutarfazne difuzije može biti značajno, čak i uz vrlo tanak katalitički sloj.

Međufazna difuzija

Strujanje plina u kanalima monolita uglavnom je laminarno. Pritom se većinom pretpostavlja potpuno razvijen profil brzina strujanja po čitavoj dužini reaktora. Reakcije u plinskoj fazi koje se odigravaju u monolitnom reaktoru uglavnom su relativno brze reakcije (reakcije oksidacije i slično). Prema tome, ključan je prijenos tvari iz kanala do površine monolitne stijenske procesom molekularne difuzije, što određuje tijek reakcije u određenim uvjetima rada i pri određenim izvedbama monolitnog reaktora.

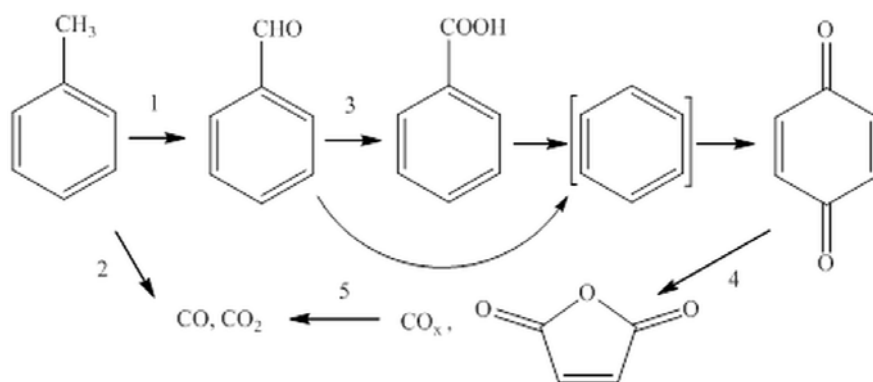
2-D modeliranjem i simulacijom procesa zaključeno je da do prijelaza iz područja limitiranog kinetikom reakcije u područje određeno fizičkim procesom prijenosa tvari u monolitnom reaktoru s laminarnim strujanjem dolazi zavisno o radnim uvjetima, kinetici reakcije, odgovarajućim koeficijentima difuzije, veličini i dužini kanala. Za kružne kanale monolita u stacionarnom stanju, do spomenutog prijelaza iz kinetičkog u difuzijsko područje dolazi kad se vrijednosti Sherwoodove i Nusseltove značajke kreću u području od 3,0-4,5. Geometrija monolita i osnovna izvedba također

mogu utjecati na međufaznu difuziju. Rezultati 3-D simulacija pokazali su da su trokutasti kanali monolita izloženi nepovoljnijim uvjetima prijenosa topline i tvari od kružnih i kvadratnih kanala, što se pripisuje uglovima trokutastih kanala. Rezultati 2-D simulacija pokazali su da međufazni prijenos može biti značajno poboljšan (gotovo utrostručen) zamjenom konvencionalnog katalitičkog sloja s poroznim slojem katalizatora.

Prijenos tvari i topline u monolitnom kanalu obično se izražava primjenom bezdimenzijskih Sherwoodovih i Nusseltovih značajki iz kojih se mogu izračunati odgovarajući koeficijenti međufaznog prijenosa tvari i topline koji se koriste u modelu monolitnog reaktora. Sherwoodova i Nusseltova značajka mogu se direktno izračunati iz koncentracijskih i temperaturnih profila dobivenih primjenom 2-D ili 3-D simulacije. Često su funkcije koeficijenta difuzije, Pecletove značajke, duljine monolita, Graetzovog broja, itd. U procesu limitiranom kinetikom Sherwoodova značajka zavisi o načinu strujanja te o geometriji monolita, dok je u procesu limitiranom prijenosom tvari zavisna samo o načinu strujanja.

Mehanizam i kinetika oksidacije toluena

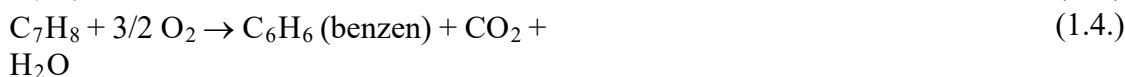
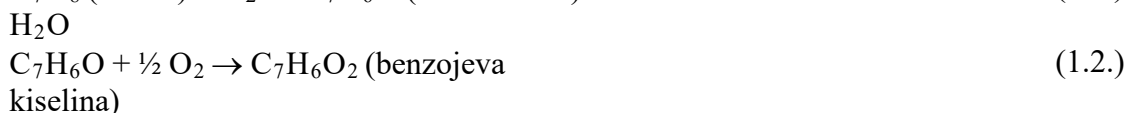
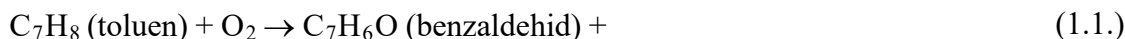
Brojna istraživanja katalitičke oksidacije provode se na toluenu kao modelnoj komponenti, s obzirom da je toluen predstavnik aromatskih spojeva s odgovarajućim supstituentom za koji je karakteristična vrlo jednostavna struktura, jer posjeduje jednu metilnu skupinu na aromatskom prstenu. Općenito, glavne reakcije do kojih može doći pri oksidaciji toluena su nastajanje odgovarajućeg aldehida (tj. benzaldehida), potpuna oksidacija (pri kojoj dolazi do nastajanja CO i CO₂) te dealkilacija. Dealkilacija je obično beznačajna pri oksidaciji toluena. Oksidacija toluena može biti potpuna, pri čemu uglavnom nastaju CO i CO₂ te nepotpuna ili djelomična, pri čemu nastaje većinom benzaldehid uz druge produkte (benzojeva kiselina, maleinski anhidrid). Kada oksidacijom dolazi do nastajanja točno određenog željenog produkta reakcije u mogućem reakcijskom nizu, tada se radi o selektivnoj katalitičkoj oksidaciji. Takva reakcija provedena je u reaktoru s nepokretnim slojem V₂O₅-Ag₂O/η-Al₂O₃ katalizatora u prethodnim istraživanjima. U navedenom sustavu kao produkt dobiven je benzaldehid, kao i produkti duboke oksidacije (CO_x), iako u manjim količinama, što je prikazano sljedećom shemom paralelno-uzastopne reakcije (slika 5):



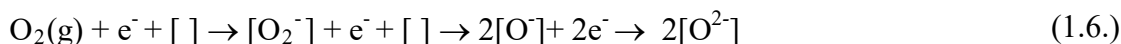
Slika 5. Pojednostavljeni prikaz mehanizma reakcije oksidacije toluena.

Prema shematskom prikazu prikazanom na slici 5, vidljivo je da uslijed djelomične oksidacije najprije dolazi do oksidacije toluena u benzaldehid (reakcija 1.1), koji se zatim oksidira u benzojevu kiselinu (reakcija 1.2). Zatim, dekarboksilacijom kiseline nastaje benzen (postoji i mogućnost da benzen nastane iz benzaldehida bez nastajanja benzojeve kiseline), čijom se oksidacijom stvara benzokinon koji zatim dovodi do nastajanja maleinskog anhidrida te CO i CO₂ (reakcije 1.4 i 1.5). Pritom su benzen i benzokinon intermedijeri, a ne konačni produkti reakcije.

Utvrđeno je da su na površini oksida prisutne različite vrste specija kisika. Osim strukturne nukleofilne specije (O^{2-}), detektirane su i elektrofilne anionske radikalske specije (O_2^- , O^-) visoke reaktivnosti. U ranijim istraživanjima utvrđeno je da je nukleofilna specija (O^{2-}) uglavnom odgovorna za djelomičnu oksidaciju, dok elektrofilne specije (O_2^- , O^-) sudjeluju u potpunoj oksidaciji, koja dovodi do nastajanja CO_x . Glavne reakcije do kojih dolazi tokom selektivne katalitičke oksidacije toluena u plinskoj fazi navedene su jednadžbama 1.1-1.5:



Reakcije prikazane jednadžbama 1.4 i 1.5 su slobodno radikalske reakcije uzrokovane razgradnjom i oksidacijom u plinskoj fazi. Jednadžbom 1.3 prikazana je katalitička oksidacija, dok se reakcije (1.1) i (1.2) odnose na djelomičnu katalitičku oksidaciju. Redoks mehanizam, kojim se opisuje selektivna katalitička oksidacija prema Mars-VanKrevelenovom modelu, sastoji se od 2 stupnja. U prvom stupnju ugljikovodik se adsorbira na površinu katalizatora, a zatim reagira s atomom kisika na površini katalizatora pri čemu nastaje produkt reakcije, a istovremeno se katalizator reducira. U drugom stupnju katalizator se vraća u početno oksidacijsko stanje uz prevođenje molekuskog kisika, O_2 , u elektrofilne anionske kisikove radikale O^- i O^{2-} (jednadžba 1.6):



Selektivna katalitička oksidacija toluena proučavana je i primjenom pojedinačnih V_2O_5 i MoO_3 oksida, ali i njihovih kombinacija, $V_2O_5 \cdot MoO_3$. Nađeno je po prvi put da se selektivnost katalitičke oksidacije za prevođenje toluena u benzaldehid i benzojevu kiselinu smanjuje, dok selektivnost za pretvorbu toluena u maleinski anhidrid i produkte duboke oksidacije (CO_x) raste s porastom sposobnosti katalizatora koji sadrži vanadij da generira molekulski kisik. Nađeno je da najveću selektivnost za nastajanje benzaldehida pokazuje MoO_3 . Isto tako, ustanovljeno je da s porastom temperature reakcije uz sva tri katalizatora raste udio produkata duboke oksidacije. Prema tome, oblik oksidacije ovisi o željenoj selektivnosti, uvjetima reakcije (temperatura) i primijenjenom katalizatoru.

Za opisivanje kinetike oksidacije toluena u osnovi se mogu primijeniti tri osnovna tipa kinetičkih modela:

1. jednostavni empirijski modeli, npr.

$$r_A = k p_{CH}^m p_{O_2}^n \quad [\text{mol/g} \cdot \text{s}] \quad (1.7.)$$

gdje CH označava molekulu ugljikovodika.

2. mehanistički Langmuir-Hinshelwoodov (LH) ili Eley-Ridealovi (ER) modeli, koji se zasnivaju na adsorpcijskoj ravnoteži između koncentracije reaktanta u plinskoj fazi i na površini katalizatora.

3. redoks modeli (modeli izmjene kisika), koji se još nazivaju i *Mars-VanKrevelenovi* (MVK)

modeli prema istraživačima koji su ih prvi predložili (1954); ovi modeli temelje se ne pretpostavci da se ugljikovodik reducira na površini katalizatora koja se zatim reoksidira pomoću kisika iz plinske faze.

Empirijski modeli su, kao što je i uobičajeno, primjenjivi u nekim slučajevima, ali u ograničenom području procesnih uvjeta. Stoga nisu osobito zanimljivi s fundamentalnog gledišta. LH, ER i MVK modeli zasnivaju se na pretpostavci stacionarnog stanja na površini katalizatora koje ovisi o lokalnim uvjetima (temperatura, koncentracije u plinskoj fazi). Razlika je u tome što je u prvom slučaju stacionarno stanje rezultat adsorpcijsko-desorpcijske ravnoteže, dok je u zadnjem slučaju rezultat dviju ireverzibilnih reakcija. Kod jednostavnog LH modela, uz pretpostavku površinske reakcije kao limitirajućeg stupnja, brzina reakcije može se opisati sljedećim izrazom:

$$r_A = \frac{kK_{CH}K_{O_2}p_{CH}p_{O_2}^n}{1 + K_{CH}p_{CH} + K_{O_2}p_{O_2}^n} \quad (1.8.)$$

Ako ugljikovodik nije adsorbiran na površini katalizatora, nego reagira izravno iz plinske faze s adsorbiranim kisikom (Eley-Ridealov model) gornji izraz može se reducirati na sljedeći način:

$$r_A = \frac{kp_{CH}K_{O_2}p_{O_2}^n}{1 + K_{O_2}p_{O_2}^n} \quad (1.9.)$$

Prema Mars-Van Krevelenovom redoks modelu pretpostavlja se da je brzina oksidacije reaktanta proporcionalna udjelu aktivnih centara ($1-\theta$) i parcijalnom tlaku ugljikovodika (P_{CH}), dok je brzina reoksidacije katalizatora proporcionalna udjelu (slobodnih) centara na katalizatoru u reduciranom stanju (θ) i parcijalnom tlaku kisika ($p_{O_2}^n$).

Prema tome, slijedi izraz:

$$r_A = kp_{CH}(1-\theta) = (k^*/\beta)p_{O_2}^n\theta \quad (2.0)$$

gdje je:

p_{CH} – parcijalni tlak ugljikovodika

k – konstanta brzine oksidacije ugljikovodika

k^* - konstanta brzine površinske reoksidacije

β - molovi O_2 potrošeni po molu reagirajućeg ugljikovodika

θ - udjel aktivnih centara u reduciranom stanju.

Izraz 2.0 može se preurediti eliminacijom θ , pri čemu se dobiva:

$$r_A = \frac{1}{\frac{\beta}{k^* p_{O_2}^n} + \frac{1}{kp_{CH}}} \quad (2.1)$$

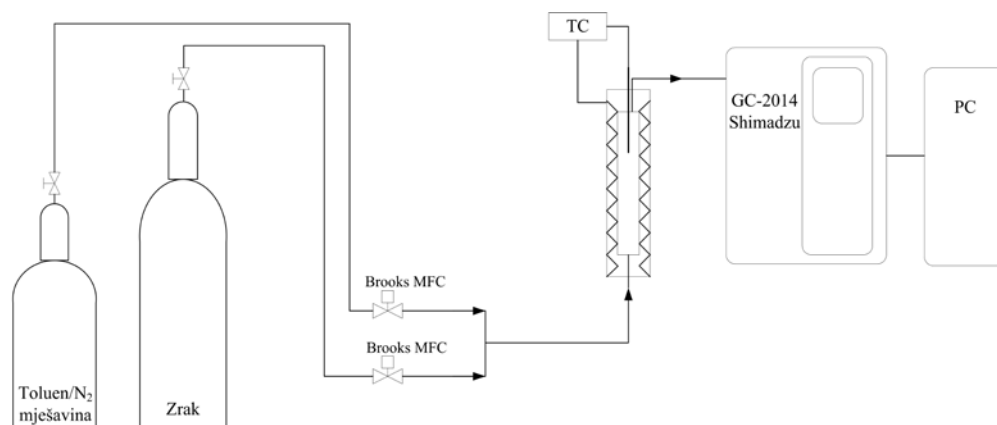
Prema tome, u prvom stupnju Mars-VanKrevelenovog mehanizma oksidirana površina metala (MeO) oksidira reaktant-molekulu ugljikovodika (R), dok se u drugom stupnju površina metala reoksidira, npr. s molekulom kisika iz plinske faze (jednadžbe 2.2-2.3):



3. IZVEDBA MJERENJA I OPIS APARATURE

U okviru vježbe ispitat će se katalitička oksidacija toluena u monolitnom reaktoru pri atmosferskom tlaku, uz konstantnu masu katalizatora, konstantan omjer smjese N_2 u toluenu i oksidansa (sintetski zrak) (1: 6,67). Reakcija će se provesti pri različitim prostornim vremenima i temperaturama reakcijske reakcije (100 – 300 °C). Prostorna vremena (ili vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru) mijenjat će se promjenom ukupnog protoka reakcijske smjese ($20 - 130 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$) uz konstantnu masu odnosno volumen monolitnog katalizatora.

Shematski prikaz aparature dan je na slici 6. Eksperimentalna aparatura sastoji se od katalitičkog monolitnog reaktora, dva masena regulatora protoka (za smjesu N_2 /toluene i za zrak), sustava za mjerenje i regulaciju temperature (TC), plinskog kromatografa (GC) za analizu reakcijske smjese na izlazu iz reaktora te sustava za prikupljanje i obradu eksperimentalnih podataka.



Slika 6. Shematski prikaz aparature za provedbu katalitičke oksidacije VOC-a

Reakcijska smjesa, koja se sastoji od smjese N_2 /toluen i zraka prolazi od dna prema vrhu reaktora. Katalizator je smješten između dva sloja kvarcne vune. Donji sloj ima ulogu nosača, a gornji sloj kvarcne vune sprječava odnošenje čestica katalizatora sa smjesom reaktanata na izlazu iz reaktora. Temperatura u reaktoru određuje se pomoću termopara smještenog u centralnom dijelu reaktora iznad katalizatora, povezanog sa sustavom za mjerenje i regulaciju temperature. Analiza reakcijske smjese provodi se *on-line* primjenom plinske kromatografije (GC-2014, Shimadzu). Uvjeti plinsko-kromatografske analize navedeni su u tablici 2. Za analizu neizreagiranog reaktanta (toluen) koristi se plameno ionizacijski detektor (FID). Analiza reakcijske smjese provodi se pomoću programske podrške Shimadzu GCsolution® u okviru koje se nalazi program za mjerenje i obradu podataka.

Tablica 2. Uvjeti plinsko-kromatografske analize

Model GC	Shimadzu 2014
Kolona	RTX-Wax
Duljina kolone/m	30
Unutarnji promjer kolone/mm	0,53
Stacionarna faza u koloni	<i>Crossbond Carbowax polyethylene glycol</i>
Debljina sloja stacionarne faze/ μm	1
Volume petlje za uzimanje uzorka/ cm^3	0,50
Temperatura injektora/ $^{\circ}\text{C}$	200
Temperatura kolone/ $^{\circ}\text{C}$	100
Temperatura FID detektora/ $^{\circ}\text{C}$	200
Plin nosioc	N_2

Upute za rad i obrada rezultata

Reakcijska smjesa određenog sastava uvodi se u katalitički reaktor zagrijan na željenu radnu temperaturu. Traženi sastav reakcijske smjese postiže se podešavanjem protoka smjese N_2 /toluen i zraka. Katalitička oksidacija toluena provodi se pri različitim temperaturama i vremenima zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru. Tijek reakcije prati se mjerenjem početne koncentracije reaktanata (toluen) na ulazu i izlazu iz reaktora, odnosno određivanjem ukupne konverzije toluena prema sljedećem izrazu:

$$X_p = \frac{n_{p0} - n_p}{n_{p0}} \quad (3.0.)$$

Analiza reakcijske smjese na izlazu iz reaktora provodi se do uspostavljanja stacionarnog stanja. Rezultate mjerenja potrebno je prikazati u obliku tablice 3.

Tablica 3. Rezultati eksperimentalnih mjerenja

$v_0 (N_2/\text{toluen})$ $cm^3 min^{-1}$	$v_0 (\text{zrak})$ $cm^3 min^{-1}$	τ/τ_{max}	$w (\text{toluen}), ppm$	$T, ^\circ C$	$X_A (\text{toluena})/\%$
120	18			100	
				120	
				150	
				...	
100	15			100	
				120	
				150	
				...	
80	12			100	
				120	
				150	
				...	
60	9			100	
				120	
				150	
				...	
40	6			100	
				120	
				150	
...	

Matematičko modeliranje

Iako postoji veliki interes brojnih istraživača za izučavanje reakcije oksidacije toluena, u literaturi je objavljen tek neznatan broj radova koji se odnose na kinetiku reakcije i model reaktora u kojem se provodi oksidacija. U tekstu koji slijedi dane su temeljne značajke matematičkog modeliranja i njegova primjena na izvedbe reaktora koje su korištene u ovom istraživanju, ističući pritom osnovna načela pri razvoju matematičkih modela.

Modeliranje monolitnih reaktora veliki je izazov zbog činjenice da se kemijska reakcija i fizikalni procesi prijenosa tvari i topline mogu pojaviti u različitim vremenskim i prostornim skalama unutar monolitnog reaktora.

Model s međufaznom difuzijom

U okviru ove vježbe primjeniti će se jednodimenzijski (1-D) heterogeni model i razviti odgovarajući algoritam za rješavanje jednadžbi modela te procjenu parametara modela. Pri razvoju modela monolitnog reaktora uzete su u obzir sljedeće pretpostavke:

- stacionarno stanje,
- izotermni uvjeti rada,
- zanemariv pad tlaka po dužini monolita i
- idealno strujanje fluidne faze.

Deaktivacija katalizatora nije uzeta u obzir (jer nije uočena u promatranom sustavu), kao ni unutarfazna difuzija. Unutarfazna difuzija je zanemarena zbog vrlo tankog sloja Mn-Cu miješanog oksidnog katalizatora nanesenog na stijenske monolitnog nosača. Razlika između koncentracije toluena u fluidnoj fazi i na površini katalizatora ugrađena je u 1-D heterogeni model, u kojem su odvojene molarne jednadžbe bilance prikazane odvojeno za fluidnu i čvrstu fazu. Na temelju navedenih pretpostavki matematički model predstavljen je sljedećim bilancama tvari:

a) bilanca tvari za toluen u plinskoj fazi:

$$-u \frac{dc_A}{dz} = k_g a_v (c_A - c_A^s) \quad (3.1)$$

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

$$r_s \rho_b = k_g a_v (c_A^s - c_A) \quad (3.2)$$

Početni uvjeti primijenjeni za rješavanje modela monolitnog reaktora danog prethodno prikazanim bilancama su sljedeći:

$$z = 0, c_A = c_{A0}, c_A^s = c_{A0} \quad (3.3)$$

Kao što se može vidjeti, bilanca za fluidnu fazu povezana je s bilancom za krutu fazu preko međufaznog prijenosa tvari. Odgovarajući koeficijent prijenosa tvari izračunat je pomoću izraza:

$$k_g = \frac{Sh D_f}{d} \quad (3.4)$$

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

Kinetički model

Katalitička oksidacija toluena u monolitnom reaktoru provedena je na temelju analize koncentracija toluena na ulazu i izlazu iz reaktora. Jednostavan kinetički model prvog reda koji se koristi za

opisivanje brzine reakcije dan je sljedećim izrazom:

$$r_s \rho_b = f(c_A^s) = kc_A^s \quad (3.5.)$$

Navedeni kinetički model uvršten je u prethodno opisan model reaktora.

Valjanost modela i numeričko rješenje

Predloženi modeli provjereni su usporedbom eksperimentalnih podataka s teorijskim predviđanjima dobivenih primjenom predloženih modela. Numeričko rješenje se temelji na sljedećem postupku: izračun započinje prevođenjem jednadžbi 3.1.- 3.5., u bezdimenzijski oblik uvođenjem novih varijabli:

$$\begin{aligned} y_A &= c_A / c_{A0} \\ \tau &= \tau^* / \tau_{\max}^* \end{aligned} \quad (3.6.)$$

Pritom su dobiveni sljedeći izrazi:

- bilanca tvari za toluen u plinskoj fazi:

$$-\frac{dy_A}{d\tau} = k_g a_V \tau_{\max}^* (y_A - y_A^s) \quad (3.7.)$$

- bilanca tvari za toluen na površini katalizatora:

$$r_s \rho_b = k_g a_V (y_A - y_A^s) \quad (3.8.)$$

- rubni uvjeti na ulazu u reaktor:

$$\tau = 0, y_{A0} = 1, y_A^s = 1 \quad (3.9.)$$

- odgovarajući kinetički model:

$$r_s \rho_b = ky_A^s \quad (4.0.)$$

Jedini procijenjeni (ugodivi) parameter u modelu je konstanta brzine reakcije, k . Procjena parametra provedena je primjenom modificirane diferencijalne metode analize te Nelder-Meadove metode nelinearnog optimiranja na temelju srednjeg kvadratnog odstupanja između eksperimentalno izmjerenih koncentracija toluena i vrijednosti predviđenih modelom. U svakom optimizacijsko-iteracijskom ciklusu jednadžbe (3.7.), (3.8.) i (3.9.) rješavaju se istovremeno primjenom trenutne vrijednosti konstante brzine reakcije, k za dobivanje teorijskih vrijednosti molarnog udjela toluena, koje se uspoređuju s eksperimentalnim vrijednostima. Jednadžba je (3.7.) riješena primjenom Runge-Kutta IV metode, a nepoznati molarni udio toluena na površini katalizatora, y_A^s izračunat je za svaku iteraciju Runge-Kutta pomoću analitičkog rješenja jednadžbe (3.8.):

$$y_{A(i)}^s = \frac{k_g a_V y_{A(i-1)}}{k + k_g a_V} \quad (4.1.)$$

U svakoj iteraciji izračunata je nova vrijednost k_g , s obzirom da se ona mijenja s prostornim vremenom u reaktoru.

Ove vrijednosti su interpolirane iz kalibracijske krivulje (k_g je izračunat za svaki eksperimentalni protok), jednačba (4.2.):

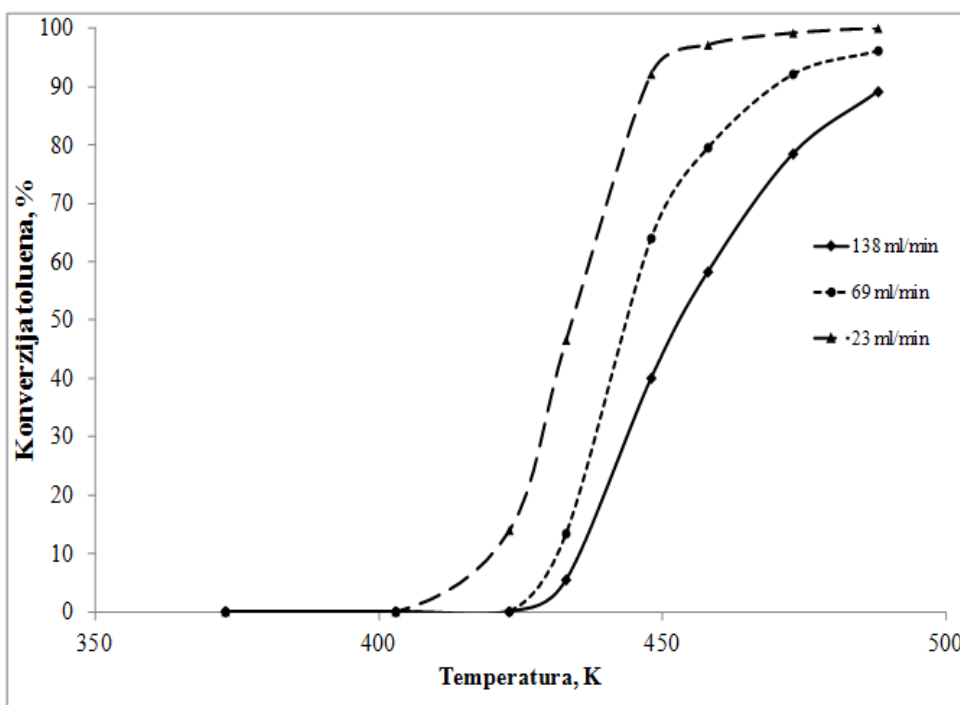
$$k_g = 8,2609(\tau + \Delta\tau)^{-0,559} \quad (4.2.)$$

Za izračunavanje koeficijenta prijenosa tvari, k_g , kao što je već ranije spomenuto, primijenjena je Hawthornova korelacija. Vrijednost korijena srednjeg kvadratnog odstupanja koristi se kao uobičajeni kriterij slaganja eksperimentalnih podataka s vrijednostima dobivenim prema modelu, a definiran je izrazom:

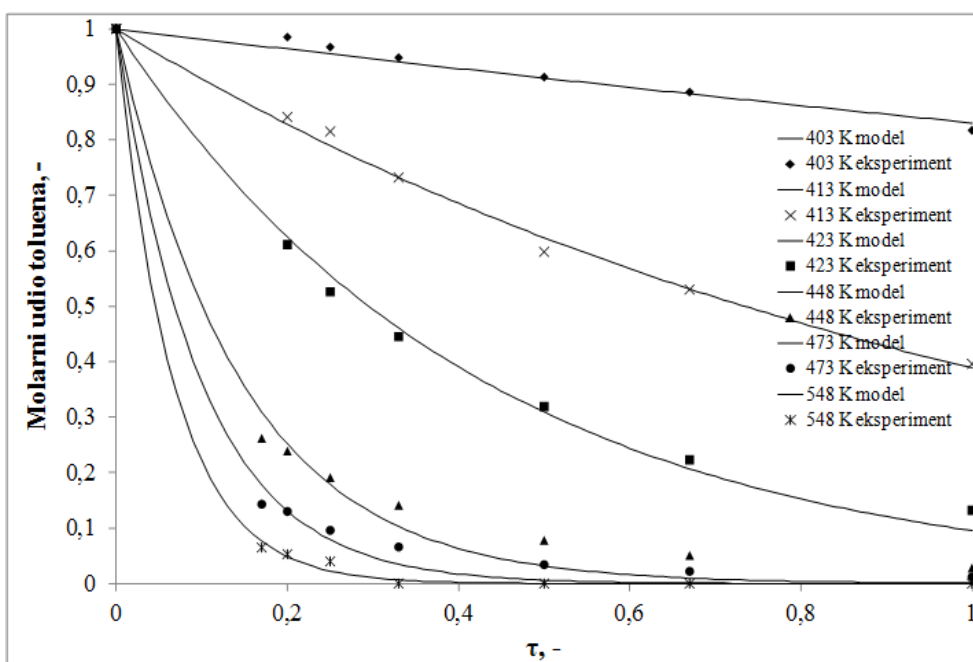
$$SD = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_1^N (y_e - y_t)^2} \quad (4.3.)$$

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

PRILOZI



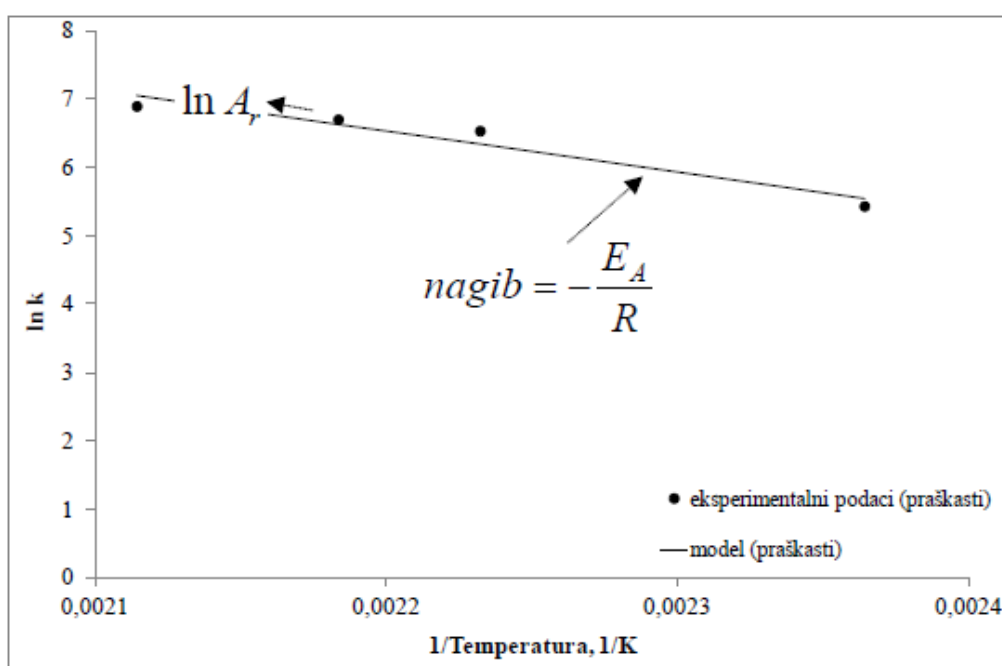
Slika 7. Utjecaj temperature na konverziju toluena u monolitnom reaktoru pri različitim vremenima zadržavanja reakcijske smjese uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (*primjer 1*).



Slika 8. Testiranje modela s eksperimentalnim rezultatima primjenom 1D- heterogenog modela monolitnog reaktora. Zavisnost molarnog udjela toluena o bezdimenzijskim prostornim vremenima (*primjer 2*).

Tablica 4. Rezultati testiranja monolitnog katalizatora primjenom 1D-heterogenog modela monolitnog reaktora (*primjer 3*).

$T, ^\circ\text{C}$	k, min^{-1}	$\text{SD} \cdot 10^2$
150	5,97	1,63
175	18,38	1,22
185	21,46	1,00
200	26,03	0,745
$E_A, \text{kJ mol}^{-1}$	50022,3	
A_r, min^{-1}	$1,8 \cdot 10^7$	
$\text{SD} \cdot 10^2$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	



Slika 9. Grafički test Arrheniusovog izraza, određivanje E_A i A_r (*primjer 4*)