

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
Zavod za reakcijsko inženjerstvo i katalizu
Savska cesta 16, 10 000 Zagreb

TEHNOLOŠKKI PROCESI U ZAŠTITI ZRAKA

Skripta za laboratorijske vježbe

Prof. dr. sc. Vesna Tomašić
Dr. sc. Marina Duplančić
Ivana Elizabeta Zelić, mag. ing. oecoing.

Zagreb, 2022.

VJEŽBA 1.

KATALITIČKA OKSIDACIJA TOLUENA U MONOLITNOM REAKTORU

Zadatak

Provesti katalitičku oksidaciju toluena u monolitnom reaktoru primjenom miješanog oksida mangana i nikla ($MnNiO_x$) kao katalitički aktivnog sloja i upoznati se s načinom rada promatranog katalitičkog sustava. Na temelju eksperimentalnih rezultata i rezultata dobivenih testiranjem na pretpostavljeni model monolitnog reaktora navedenih u priloženoj Excel tablici:

- Grafički prikazati utjecaj temperature na konverziju toluena u monolitnom reaktoru pri provedbi reakcije pri odgovarajućim normaliziranim vremenima zadržavanja reakcijske smjese (τ/τ_{max}) uz konstantnu početnu koncentraciju reaktanta (toluena) (*primjer 1*).
- Prikazati zavisnost molarnog udjela toluena o bezdimenzijskom vremenu zadržavanja te provesti testiranje eksperimentalnih rezultata na pretpostavljeni kinetički model i model monolitnog reaktora (*primjer 2*) koristeći osnovne podatke o sustavu i radnim uvjetima. Na temelju procijenjenih parametara modela (k) odrediti energiju aktivacije u ispitivanom temperaturnom području (*primjer 3*) primjenom Arrheniusovog prikaza.
- Na temelju prethodne analize izvesti zaključke o utjecaju procesnih varijabli (temperatura i vrijeme zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru) na ukupnu konverziju toluena i predložiti potencijalno rješenje za daljnje povećanje učinkovitosti katalitičkog sustava s ciljem smanjenja emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš.

1. TEORIJSKI DIO

1.1. Hlapljivi organski spojevi (VOC)

Hlapljivi organski spojevi (*eng. volatile organic compounds, VOC*) velika su grupa organskih spojeva koji zbog svoje strukture lako isparavaju pri normalnim atmosferskim uvjetima temperature i tlaka. Prema izvoru emisija dijele se na antropogene i biogene hlapljive organske spojeve. Antropogeni izvori VOC emisija su ispušni plinovi automobila, industrijski procesi, isparavanje otapala i, 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, a isključuje metan, CO i CO₂.

Toluen je hlapljivi organski spoj koji pripada skupini aromatskih hlapljivih organskih spojeva. Pri sobnim uvjetima je bezbojna kapljevina, hlapljiva, zapaljiva i eksplozivna u zraku. Toluen se može emitirati u atmosferu iz nekoliko mogućih antropogenih izvora:

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

- tijekom procesa proizvodnje toluena (2 %).

Prema procjenama, oko 86 % proizvedenog toluena otpušta se u biosferu (primarno troposferu), pri čemu je njegov životni vijek u rasponu 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. Toluen ispušten u vodu može se ukloniti postupcima pomoću aktivne razgradnje mulja, biodegradacije i/ili isparavanja. Očekivano vrijeme poluraspada toluena u vodi uslijed njegove hlapljivosti je približno 5 sati na dubini od jednog metra.

1.2. Katalitička oksidacija VOC-a

Porast emisija VOC-a u okoliš i sve veća dostupnost informacija o njihovom štetnom učinku rezultirali su strogim propisima kojima se ograničava njihova emisija. Danas se za tu svrhu primjenjuju različiti postupci za smanjenje emisija VOC u okoliš, koji se općenito mogu svrstati u dvije skupine: a) primarne ili preventivne postupke, koji uključuju optimiranje procesa i dizajniranje 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 i b) sekundarne ili naknadne postupke odnosno postupke naknadne obrade ispušnih i/ili otpadnih procesnih i ostalih tokova.

U procesu katalitičke oksidacije, u reaktoru je prisutan sloj katalizatora na kojem dolazi do 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 °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 reakcije u poroznom katalizatoru proces rezultira nižim emisijama CO i ugljikovodika. Na izvedbu katalitičkog reaktora utječe nekoliko čimbenika: prostorna brzina (ili vrijeme zadržavanja), sastav i koncentracija VOC-a, 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, a uglavnom se primjenjuje za relativno niske koncentracije VOC-a (~10 ppm_v). U slučaju da otpadni plinovi sadrže visoke koncentracije VOC-a, kao prethodni stupanj za katalitičku oksidaciju može se koristiti toplinski oksidacijski reaktor. Katalitička oksidacija može se primijeniti i za smanjenje emisija VOC-a iz pokretnih izvora. Razvojem katalitičkog pretvornika (tzv. konvertera), poznatog po nazivu TWC (engl. *Three way catalyst*), smanjuju se emisije CO, NO_x i VOC kemijskom pretvorbom u CO₂, H₂O i N₂ te su danas svi noviji automobili opremljeni spomenutim pretvornicima. Ograničenja katalitičke oksidacije vezana su uz visoke investicijske troškove i ograničenu stabilnost katalizatora. Međutim, ekonomski čimbenici koji katalitičku oksidaciju čine atraktivnom metodom u ravnoteži su s negativnim čimbenicima, poput cijene i stabilnosti, odnosno životnog vijeka katalizatora.

1.3. 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 najčešće se upotrebljavaju Pt i Pd zbog 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. Za oksidaciju ugljikovodika intenzivno su proučavani Pt, Pd i Rh na Al_2O_3 , SiO_2 ili zeolitu kao potencijalnom nosaču katalitički aktivne komponente. Pri tome je ustanovljeno da je Pt najaktivniji metal za oksidaciju ugljikovodika. Međutim, kod oksidacije kloriranih ugljikovodika plemeniti metali nisu dobar izbor, zbog 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. Zbog ekonomskih razloga i ograničene dostupnosti potrebno je primjenjivati niske koncentracije plemenitih metala u katalizatoru. To podrazumijeva visoki stupanj njihove disperzije na odgovarajućem nosaču. Iako plemenite metale karakterizira dobra stabilnost i visoka aktivnost pri relativno niskim temperaturama, njihova visoka cijena, osjetljivost na trovanje klorom i moguće nastajanje toksičnih polikloriranih spojeva pri oksidaciji kloriranih VOC ograničavaju njihovu primjenu.

Kao 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 otporniji na trovanje. Obično katalizatori posjeduju veliki udio prijelaznog metala te istovremeno mogu imati veliku aktivnu površinu. Oksidi mogu biti jednostavni, složeni ili kombinirani. Kao katalizatori visoke aktivnosti pokazali su se oksidi mangana (MnO_x), pri čemu je utvrđen sljedeći redoslijed 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 aktivnošću 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 različitih aktivnih faza. Prijelazni metalni oksidi tolerantniji su na katalitičke otrove od plemenitih metala, što je i utvrđeno u prisutnosti SO_2 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-a. Materijali na bazi MnO_x ubrajaju se u katalizatore koji se često koriste za katalitičku oksidaciju ugljikovodika. Primjenjuju se 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, a mogu se pojaviti u obliku jednodimenzijskih i dvodimenzijskih poroznih struktura te u obliku trodimenzijskih spinela. Katalitička svojstva manganovih oksida pripisuju se sposobnosti mangana da djeluje u različitim oksidacijskim stanjima (MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 ili MnO) te njihovom kapacitetu za pohranu kisika u kristalnoj rešetki. Zbog promjenjivog oksidacijskog stanja Mn može poprimiti ulogu redukcijskog sredstva ($\text{Mn}^{2+} - e^- = \text{Mn}^{3+} - e^- = \text{Mn}^{4+}$) ili oksidacijskog sredstva ($\text{Mn}^{4+} + e^- = \text{Mn}^{3+} + e^- = \text{Mn}^{2+}$), a u oba slučaja djeluje kao aktivna komponenta redoks sustava.

1.4. Monolitni reaktori

Monolit je primjer strukturiranog katalizatora/reaktora, pri čemu u ovim sustavima ne postoji uobičajena razlika između katalizatora kao mikro- i/ili mezo- i reaktora kao makro razine djelovanja za razliku od ostalih uobičajenih izvedbi katalitičkih reaktorskih sustava. U usporedbi s reaktorima s nepokretnim slojem katalizatora koji se uobičajeno koriste u industriji prerade nafte i drugim višefaznim reaktorima, monolitni reaktori imaju brojne prednosti, kao što su: mali pad tlaka, posebice u uvjetima velikih protoka radnog fluida, velika specifična površina katalizatora dostupna za prijenos tvari i reakciju, malen otpor međufaznom prijenosu tvari u višefaznim sustavima i odsutnost otpora prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom zbog tankih stijenki monolita, neznatna aksijalna disperzija i povratno miješanje, a time velika selektivnost s obzirom na produkt, dugi vijek trajanja katalizatora, lakoća regeneracije i uklanjanja nečistoća nakupljenih na stijenkama kanala te jednostavno prenošenje na veće mjerilo. Monolitni reaktori također mogu imati nedostatke kao što 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, veliki troškovi pripreme te nedostatak iskustva s obzirom na njihovu primjenu u komercijalnim procesima.

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 neophodno da imaju odgovarajuću toplinsku vodljivost da bi se omogućilo brzo zagrijavanje katalizatora na radnu temperaturu, pri kojoj se postiže zadovoljavajuća aktivnost. Nadalje, koeficijent toplinskog širenja katalitičkog sloja treba biti 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.

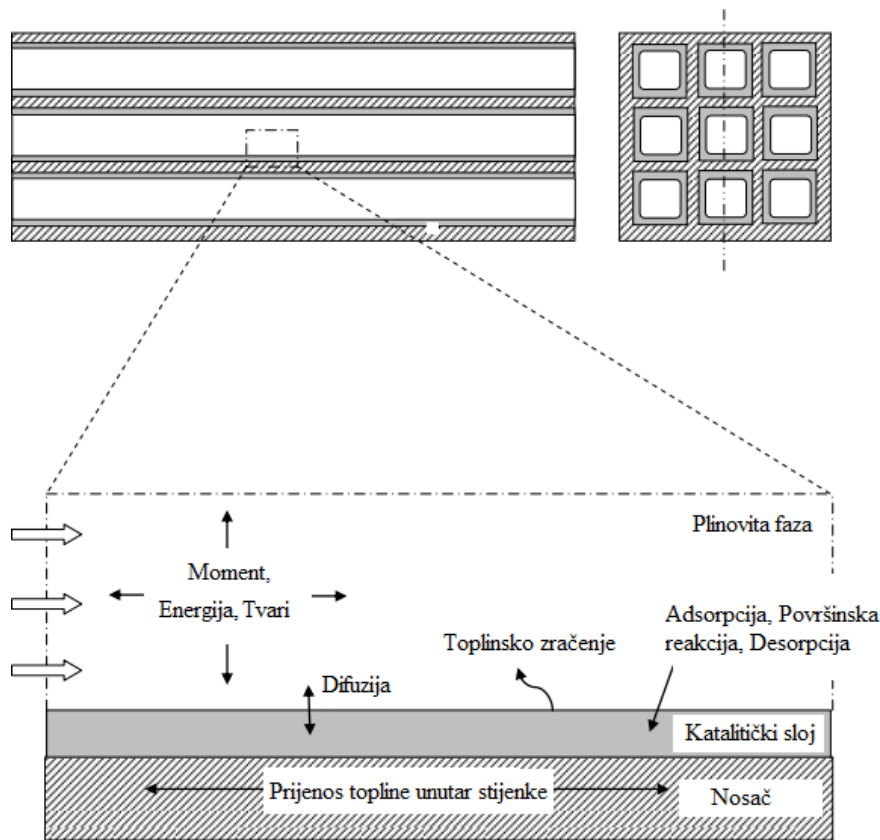
Monolitni katalitički supstrati mogu biti izrađeni od keramike ili metala. Keramički supstrati obično imaju kvadratne oblike kanala, dok je za većinu metalnih supstrata karakterističan sinusni oblik kanala. Mogući su i drugi oblici kanala, uključujući trokutaste, šesterokutne, trapezne i kružne. Broj 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. 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 potrebno je uzeti u obzir i njihove nedostatke:

- 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 stijenske;
- 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).

Glavna prednost metalnih monolita je niži pad tlaka i manja ukupna masa zbog tankih stijenki (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 takvu strukturu. Kod metalnih monolita koeficijent toplinskog širenja puno je veći nego kod keramičkih monolita i zbog toga je potrebno pažljivo birati metode nanošenja katalitičkog sloja na metalni monolitni nosač. 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. Masa 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, a veliki im je nedostatak i visoka cijena.

1.5. Modeliranje 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 stijenkama 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 1 prikazuje fizičke i kemijske procese koji se istovremeno ili slijedno odigravaju u kanalu katalitičkog monolitnog reaktora.



Slika 1. Shema monolitnog kanala koji uključuje relevantne fizičke i kemijske pojave u plinskoj fazi, katalitičkom sloju i nosaču

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 pojednostavljaju 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. 2-D model može predvidjeti neobično ponašanje Nusseltove značajke u uvjetima brze reakcije, dok je jednostavniji 1-D model primjereniji za predviđanje rada monolita. Većina istraživanja pokazuje da su 1-D modeli, u usporedbi s 2-D i 3-D modelima, manje pouzdani prilikom detaljnog 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 te 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. Zbog toga su 2-D i 3-D modeli poželjniji za dobivanje detaljnog 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, što 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 višedimenzijских 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: a) otpor prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom i b) otpor prijenosu reaktanata iz mase fluida do površine katalitičkog sloja (otpor prijenosu tvari međufaznom difuzijom).

a) 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, μ_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 . Pri visokim temperaturama (>700 °C) ograničenje brzine reakcije zbog unutarfazne difuzije može biti značajno, čak i uz vrlo tanak katalitički sloj.

b) Međufazna difuzija

Strujanje plina u kanalima monolita uglavnom je laminarno. Pritom se uglavnom 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. 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. Za opisivanje kinetike oksidacije toluena mogu se primijeniti tri osnovna tipa kinetičkih modela:

1. jednostavni empirijski modeli, npr.

$$r_A = k p_{CH}^m p_{O_2}^n \quad [\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}] \quad (1)$$

gdje CH označava molekulu ugljikovodika, a m i n red reakcije s obzirom na CH odnosno kisik.

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. U praksi su najčešće korišteni modeli. Kod Langmuir-Hinshelwoodovog mehanizma oba reaktanta A i B adsorbirana su na susjednim katalitički

aktivnim centrima površine katalizatora i međusobno reagiraju dajući produkt reakcije C. Pod pretpostavkom da je površinska reakcija najsporiji stupanj, da se reaktanti A i B adsorbiraju bez disocijacije te da produkt C nije adsorbiran na površini katalizatora, brzinu reakcije možemo prikazati sljedećim kinetičkim izrazom:

$$r_A = k\theta_A\theta_B \quad (2)$$

gdje se θ_A i θ_B odnose na pokrivenost površine katalizatora reaktantima A i B. Kako je

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (3)$$

$$\theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (4)$$

izraz (2) može se napisati u sljedećem obliku:

$$r_A = \frac{k K_A p_A K_B p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \quad (5)$$

Kod Eley-Ridealovog mehanizma reaktant A je adsorbiran na katalitički aktivnom centru površine i reagira s reaktantom B koji dolazi iz plinske faze ili van der Waalsovog sloja dajući produkt reakcije C. Pod pretpostavkom da je najsporiji stupanj površinska reakcija između adsorbiranog reaktanta A i reaktanta B, koji dolazi iz plinske faze te da je reaktant A adsorbiran na površini katalizatora bez disocijacije, a produkt C nije adsorbiran, brzinu reakcije možemo prikazati sljedećim kinetičkim izrazom:

$$r_A = k\theta_A\theta_B \quad (6)$$

odnosno s

$$r_A = \frac{k K_A p_A p_B}{1 + K_A p_A} \quad (7)$$

3. redoks modeli (modeli izmjene kisika) ili Mars-Van Krevelenovi (MVK) model, koji se temelje na pretpostavci da se ugljikovodik reducira na površini katalizatora koja se zatim reoksidira pomoću kisika iz plinske faze. Kod Mars Van Krevelenovog mehanizma sama površina katalizatora je aktivni sudionik reakcije, jer jedan reaktant tvori kemijske veze s površinom katalizatora pri čemu nastaje tanki površinski sloj kao rezultat interakcije metal-reaktant. Nakon toga, drugi reaktant neposredno iz plinske faze reagira s atomima reaktanta kemijski vezanog za površinu. Desorpcijom produkta reakcije nastaje slobodno mjesto na površini katalizatora. To prazno mjesto se opet popunjava sa prvim reaktantom, tj. reaktantom koji dovodi do nastajanja kemijske veze s površinom katalizatora. 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:

$$r_A = k p_{CH} (1 - \theta) = (k^* / \beta) p_{O_2}^n \theta \quad (8)$$

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 reducirajućem stanju.

Izraz 8 može se preurediti eliminacijom θ , pri čemu se dobiva:

$$r_A = \frac{1}{\frac{\beta}{k^* p_{O_2}^n} + \frac{1}{k p_{CH}}} \quad (9)$$

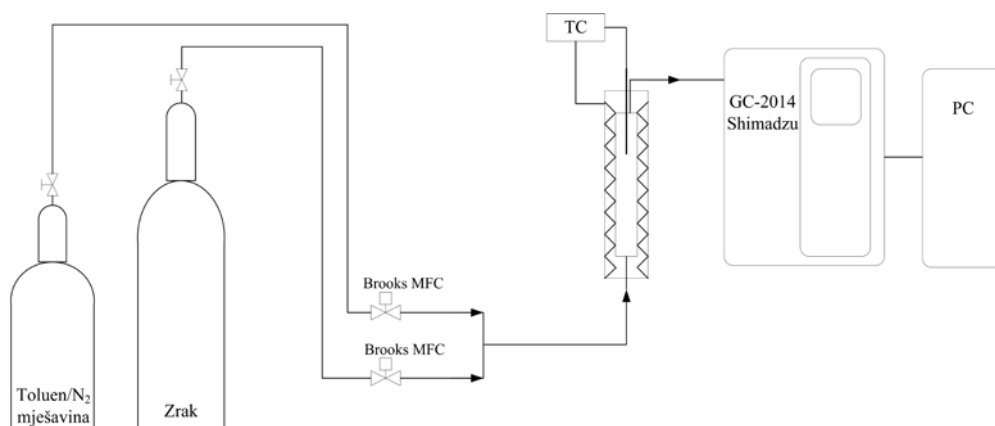
U prvom stupnju Mars-Van Krevelenovog mehanizma oksidirana površina metala (MeO) oksidira reaktant-molekulu ugljikovodika (R), dok se u drugom stupnju površina metala reoksidira, npr. s molekulom kisika iz plinske faze:



2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Opis aparature i izvedba mjerenja

Cilj vježbe je provesti katalitičku oksidaciju toluena u monolitnom reaktoru pri atmosferskom tlaku, uz konstantnu masu katalizatora, konstantan omjer smjese N_2 i toluena te zraka (1:6) te pri različitim vremenima zadržavanja (prostornim vremenima) i radnim temperaturama (100 – 300 °C). Kao oksidans se koristi sintetski zrak. Vrijeme zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru mijenja se promjenom ukupnog protoka reakcijske smjese (20 – 130 $cm^3 min^{-1}$) uz konstantnu masu katalizatora. Shematski prikaz aparature dan je na slici 2. Eksperimentalna aparatura sastoji se od katalitičkog reaktora, dva masena regulatora protoka (za smjesu N_2 /toluen te za zrak), sustava za mjerenje i regulaciju temperature (TC), plinskog kromatografa (GC) za analizu reakcijske smjese te sustava za prikupljanje i obradu eksperimentalnih podataka.



Slika 2. Shematski prikaz aparature

Reakcijska smjesa, koja se sastoji od smjese N₂/toluen i zraka prolazi od dna prema vrhu reaktora. Katalitički sloj smješten je između dva sloja kvarcne vune. Donji sloj ima ulogu nosača katalitičkog sloja, a gornji sloj kvarcne vune sprječava odnošenje katalizatora sa smjesom reaktanata. Temperatura u reaktoru određuje se pomoću termopara smještenog u centralnom dijelu reaktora iznad katalitičkog sloja, 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	Carbowax 20M
Dimenzije zrna punila	60/80 mesh (250/177 μm)
Volume petlje za uzimanje uzorka/ cm ³	0,50
Temperature injektora/°C	150
Temperature kolone/°C	130
Temperature FID detektora/ °C	250
Plin nosilac	N ₂
Protok plina nosioca/ cm ³ min ⁻¹	25

2.2. Upute za rad i obrada eksperimentalnih rezultata

Reakcijska smjesa određenog sastava uvodi se u katalitički reaktor zagrijan na željenu radnu temperaturu. Traženi sastav reakcijske smjese postiže se podešavanjem protoka smjese N₂/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. 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

$v_0(N_2/toluen)$ $cm^3 min^{-1}$	$v_0(zrak)$ $cm^3 min^{-1}$	τ/τ_{max}	$w(toluen), ppm$	$T, °C$	$X_A(toluen)/ %$
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	
...	

2.3. Analiza rezultata

U cilju matematičkoga opisivanja monolitnog reaktora koristi se jednodimenzijski (1D) heterogeni model. Model je izveden uz sljedeće pretpostavke:

- idealno strujanje smjese kroz reaktor (monolitnu strukturu),
- reakcija se provodi samo na površini katalitičkog sloja nanijetog na osnovnu monolitnu strukturu,
- reaktor se nalazi u stacionarnom stanju,
- temperatura tijekom reakcije je stalna (izotermni rad),
- toluen se prenosi do površine katalitičkog sloja međufaznom difuzijom,
- zanemariva je unutarfazna difuzija (zbog vrlo tankog sloja katalizatora na površini metalnog monolitnog nosača),
- zanemariv je pad tlaka po duljini monolita,
- zanemarena je deaktivacija katalizatora (katalizator je stabilan što je eksperimentalno potvrđeno ponovljenim mjerenjima pri identičnim radnim uvjetima).

Pri razvoju modela uzeta je u obzir heterogenost sustava, zbog čega su izvedene odvojene bilance množine tvari za toluen u fluidu (tj. plinovitoj fazi) te za toluen na površini katalizatora odnosno katalitičkog sloja. Na temelju toga dobivene su sljedeće bilance množine tvari:

- bilanca tvari za toluen u plinskoj fazi:

$$-u \frac{dc_A^f}{dz} = -\frac{dc_A^f}{d\tau} = k_g a_V (c_A^f - c_A^s) \quad (12)$$

- bilanca tvari na površini katalizatora:

$$r_A^s \rho_b = k_g a_V (c_A^f - c_A^s) \quad (13)$$

Početni uvjeti potrebni za rješavanje jednadžbi modela monolitnog reaktora su:

$$z = 0, \quad c_A^f = c_{A0}^f, \quad c_A^s = c_{A0}^s \quad (14)$$

Bilanca za fluidnu fazu povezana je s bilancom na površini katalizatora preko odgovarajućeg

člana kojim se opisuje međufazni prijenos tvari. Odgovarajući koeficijent međufaznog prijenosa tvari, k_g , izračunava se na temelju izraza koji ga povezuje sa Sherwoodovom značajkom (Sh), koeficijentom molekularne difuzije u fluidu (D_f) te karakterističnom geometrijom (d):

$$k_g = \frac{Sh D_f}{d} \quad (15)$$

U literaturi postoje različite korelacije kojima se opisuje funkcijska zavisnost $Sh = f(Re, Sc)$, a najčešće se koristi korelacija koju je predložio Hawthorn:

$$Sh = 2,977 \left[1 + 0,095 Re Sc \left(\frac{d}{L} \right) \right]^{0,45} \quad (16)$$

pri čemu se vrijednosti koeficijenta molekularne difuzije, D_f , preuzimaju iz literature zbog problema pri njihovom eksperimentalnom određivanju s obzirom na specifičnu izvedbu monolitnog reaktora.

Kinetički model

Katalitička oksidacija toluena u monolitnom reaktoru, kao i u svakom drugom tipu protočnog kemijskog reaktora promatra se analizirajući koncentracije toluena na ulazu i izlazu iz reaktora. U ovoj vježbi primijenjuje se jednostavan kinetički model za reakciju prvog reda koji je dan sljedećim izrazom:

$$r_A^s \rho_b = f(c_A^s) = k c_A^s \quad (17)$$

Navedeni kinetički model uvrštava se u prethodno opisani model monolitnog reaktora, koji je definiran odgovarajućim bilancama tvari i pripadajućim početnim uvjetima.

Numeričko rješavanje jednadžbi modela i ocjena prihvatljivosti predloženog modela monolitnog reaktora

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

$$y_A = \frac{c_A}{c_{A0}} \quad (18)$$

$$\tau = \frac{\tau^*}{\tau_{\max}^*}$$

Na taj način jednadžbe modela monolitnog reaktora prevode se u bezdimenzijski oblik:

- bilanca tvari za toluen u plinskoj fazi:

$$\frac{dy_A^f}{d\tau} = k_g a_V \tau_{\max}^* (y_A^f - y_A^s) \quad (19)$$

- bilanca tvari na površini katalizatora:

$$r_A^s \rho_b = k_g a_V (y_A^f - y_A^s) \quad (20)$$

Rubni uvjeti na ulazu u reaktor:

$$\tau = 0, y_{A0}^f = 1, y_{A0}^s = 1 \quad (21)$$

Pripadajući kinetički model:

$$r_A^s \rho_b = k y_A^s \quad (22)$$

Procjena parametara modela, tj. konstante brzine reakcije, k , provodi se primjenom modificirane diferencijalne metode analize te Nelder-Meadove metode nelinearnog optimiranja. U svakom optimizacijsko-iteracijskom ciklusu jednadžbe 19-21 rješavaju se istovremeno koristeći trenutne vrijednosti konstante brzine reakcije, k , za dobivanje teorijskih vrijednosti molarnog udjela toluena, koje se uspoređuju s eksperimentalnim vrijednostima. Jednadžba 19 rješava se je primjenom Runge-Kutta IV metode, a nepoznati molarni udio toluena na površini katalizatora, y_A^s izračunava se za svaku iteraciju Runge-Kutta pomoću analitičkog rješenja jednadžbe 20:

$$y_{A(i)}^s = \frac{k_g a_V \tau_{\max} y_{A(i-1)}}{k + k_g a_V \tau_{\max}} \quad (23)$$

U svakoj iteraciji izračunava se 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), jednadžba 24:

$$k_g = 8,2609 (\tau + \Delta\tau)^{-0,559} \quad (24)$$

Kao kriterij slaganja eksperimentalnih vrijednosti i podataka dobivenih na temelju modela, koristi se korijen srednjeg kvadratnog odstupanja, SD , definiran izrazom:

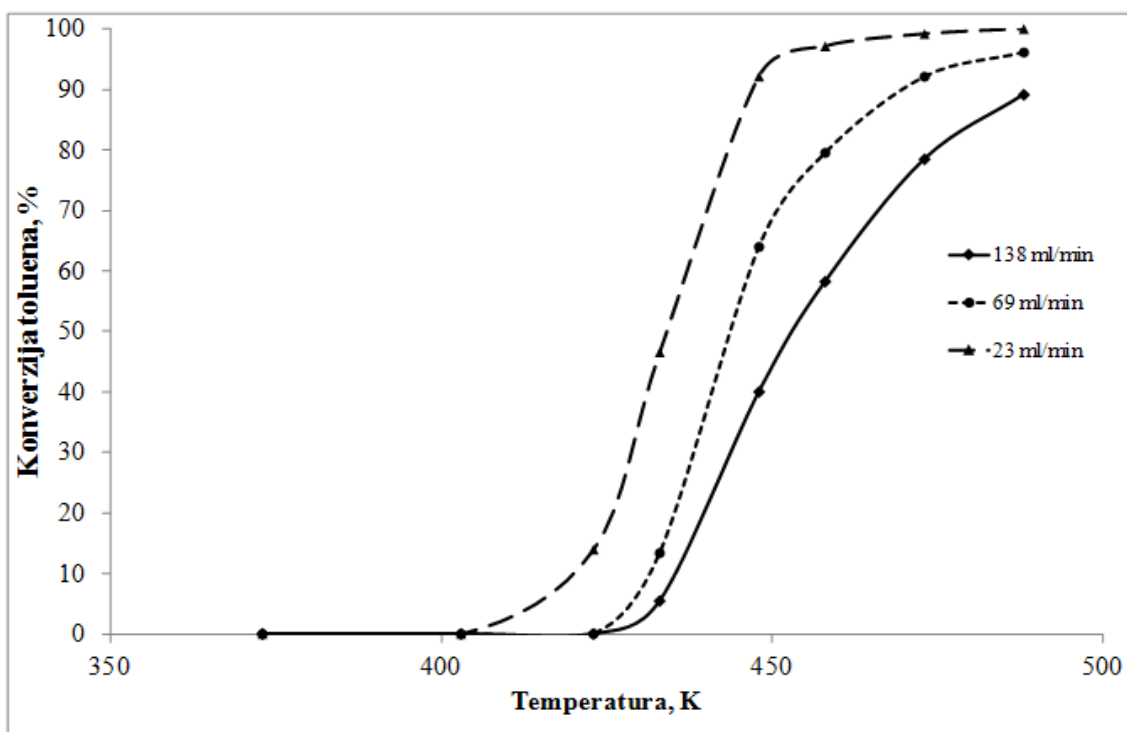
$$SD = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_1^N (y_e - y_t)^2} \quad (25)$$

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

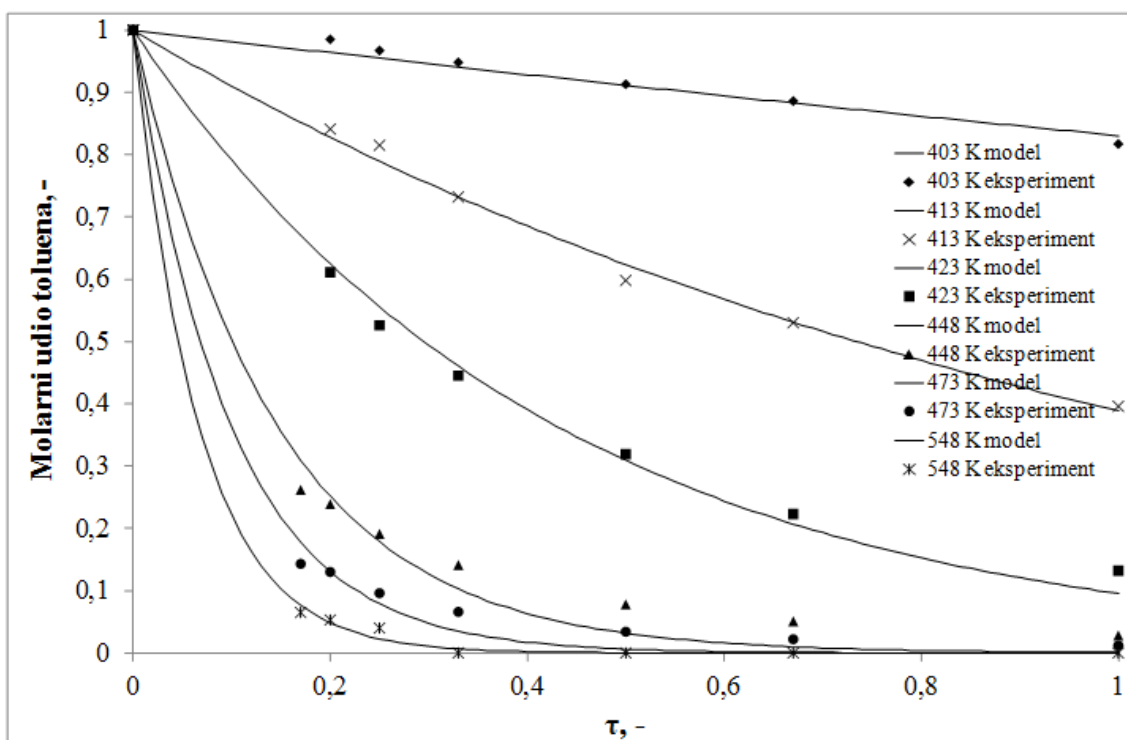
Usporedba eksperimentalnih rezultata i rezultata dobivenih predloženim modelom

Testiranjem eksperimentalnih rezultata na prethodno opisani model provodi se ocjena prihvatljivosti predloženog modela te se procijenjuju parametri modela i pripadajuće vrijednosti energije aktivacije, E_A , Arrheniusove značajke, A_r te korijen srednjeg kvadratnog odstupanja, SD . Za opisani model razvijen je vlastiti algoritam, a program je napisan u programskom paketu *Matlab*.

PRILOZI



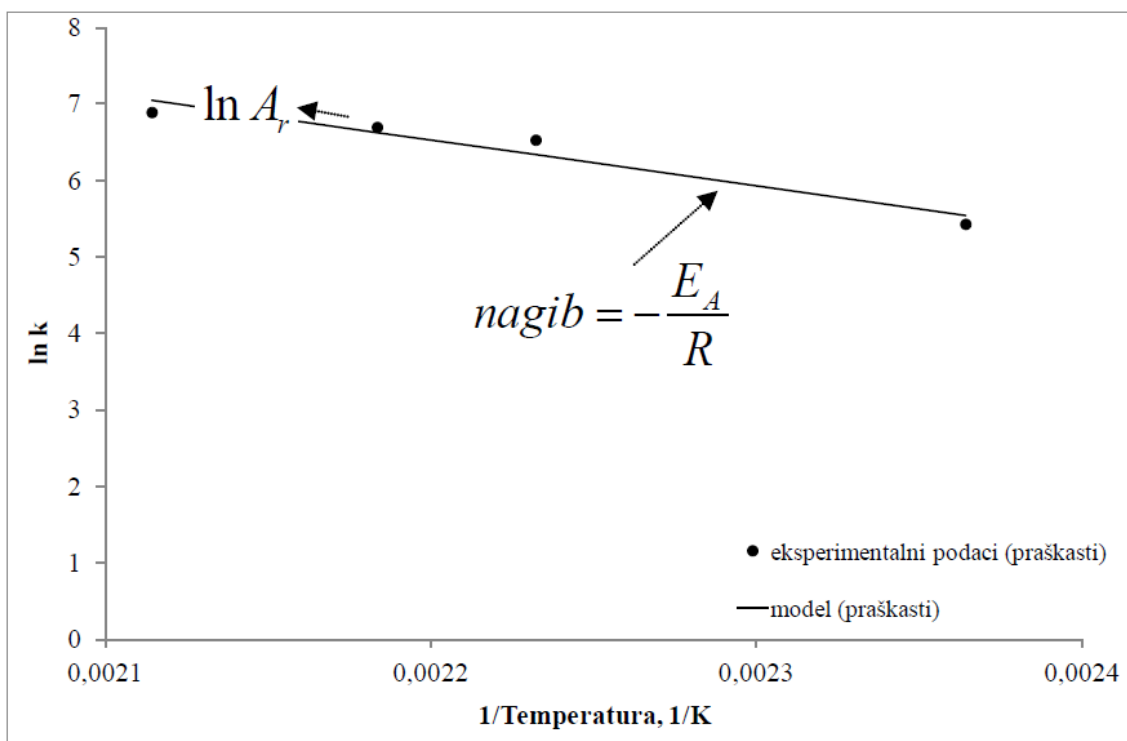
Utjecaj temperature na konverziju toluena u reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora pri različitim vremenima zadržavanja reakcijske smjese uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (*primjer 1*)



Testiranje modela s eksperimentalnim rezultatima, pseudohomogeni model. Zavisnost udjela toluena o bezdimenzijskom vremenu zadržavanja (*primjer 2*)

Rezultati testiranja praškastog katalizatora primjenom pseudohomogenog modela cijevnog reaktora (*primjer 3*)

Temperatura, °C	konstanta, min ⁻¹	SD □ 10 ²
150	5,97	1,63
175	18,38	1,22
185	21,46	1,00
200	26,03	0,745
E_A, kJ mol⁻¹	50022,3	
A_r, min⁻¹	1,8 □ 10 ⁷	
SD □ 10²	1,01 □ 10 ⁻²	



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

VJEŽBA 2.

SELEKTIVNA KATALITIČKA OKSIDACIJA PROPENA

Zadatak

- Grafički prikazati utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese (ili prostornog vremena) na promjenu ukupne konverzije propena i selektivnost s obzirom na akrolein pri provedbi selektivne katalitičke oksidacije propena na bizmutovim molibdatima.
- Grafički prikazati usporedbu različito pripremljenih katalizatora s obzirom na ostvarene konverzije i selektivnosti s obzirom na akrolein kao očekivani produkt reakcije pri odabranim konstantnim uvjetima rada. Na temelju dobivenih rezultata izvesti zaključke o učinkovitosti primijenjenih katalizatora te o uvjetima rada pri kojima se može izbjeći nastajanje neželjenih produkata reakcije.

1. TEORIJSKI DIO

1.1. Katalitičke reakcije oksidacije

Katalitičke reakcije oksidacije ubrajaju se u najstarije i ekonomski najznačajnije komercijalne reakcije. Više od polovine kemikalija proizvedenih u komercijalnim katalitičkim procesima prolazi kroz oksidacijski stupanj tijekom sinteze. Reakcije oksidacije imaju ključnu ulogu u razvoju kemijske i petrokemijske industrije koje ostvaruju svjetski bruto produkt u iznosu od 3 trilijuna dolara. Katalitičke oksidacije imaju sve značajniju ulogu u zaštiti zraka i smanjenju onečišćenja otpadnih voda. Većina monomera koji se proizvode tijekom proizvodnje vlakana, plastike i drugih polimernih produkata dobiva se selektivnom oksidacijom ugljikovodika. Katalitički oksidacijski procesi postigli su relativno visok stupanj razvoja, međutim još uvijek postoje velike mogućnosti poboljšanja postojećih izvedbi katalizatora, reaktora i procesne tehnologije što može donijeti značajnu ekonomsku dobit. Kriteriji o dozvoljenim koncentracijama štetnih tvari u okolišu su dodatna motivacija za daljnja istraživanja u ovom području. Reakcije katalitičke oksidacije općenito se mogu podijeliti u dvije kategorije: a) anorganske oksidacije i b) selektivne organske oksidacije (oksidacija SO_2 i proizvodnja H_2SO_4 , oksidacija NH_3 i proizvodnja HNO_3).

Primjenom selektivne heterogene katalitičke oksidacije proizvodi se oko 50 % najznačajnijih industrijskih organskih kemijskih intermedijera, a tržišna vrijednost dobivenih produkata predstavlja $\frac{1}{4}$ vrijednosti svih produkata proizvedenih u svijetu primjenom katalitičkih procesa. Industrijski važni procesi katalitičke oksidacije uključuju elektrofilne oksidacije (aktivacija O_2 do O^{2-} ili O^-) i nukleofilne reakcije oksidacije (aktivacija ugljikovodika nakon čega slijedi stupnjevita nukleofilna adicija O^{2-} i uklanjanje H). Uglavnom se te reakcije provode u plinskoj fazi, iako postoje i reakcije koje se izvode u kapljevitaj fazi (zbog mogućnosti rada pri nižim temperaturama, olakšane kontrole temperature te radi sprečavanja razgradnje termički nestabilnih produkata). Kao katalizatori u spomenutim reakcijama većinom se koriste metalni oksidi.

1.2. Selektivna katalitička oksidacija

Reakcije oksidacije nezasićenih ugljikovodika u plinovitoj fazi imaju izuzetnu važnost u industrijskim procesima. Najznačajniji primjeri takvih procesa su: oksidacija etilena do etilen oksida, oksidacija propena u akrolein te amoksidacija do akrilonitrila, oksidacija n-butana, butena ili benzena u anhidrid maleinske kiseline te oksidacija o-kislena u anhidrid ftalne kiseline.

Pri provođenju selektivne oksidacije od katalizatora se očekuje da aktivira molekulu ugljikovodika pri relativno niskim temperaturama te da pritom ne dovodi do potpune oksidacije (do CO_2). To može predstavljati problem s obzirom da su C-H veze reaktanata mnogo jače od veza intermedijera i zbog toga postoji tendencija da katalizator oksidira intermedijer u produkte potpune oksidacije. Veza metal-kisik u oksidnom katalizatoru mora biti umjerene jačine da bi kisik mogao sudjelovati u reakciji oksidacije. Prema tome, jačina veze metal-kisik mora biti takva da se omogući brzo uklanjanje produkta i regeneracija katalizatora plinovitim kisikom. Poželjna je slaba interakcija između željenog produkta selektivne oksidacije i površine katalizatora da bi se omogućila brza desorpcija produkta bez daljnje oksidacije. Ključno je postići brzu desorpciju produkta selektivne oksidacije neposredno nakon njegovog nastanka.

Osim poznavanja kemizma reakcije, za detaljno razumijevanje selektivnih reakcija oksidacije neophodno je razumijevanje odnosa između aktivnosti i strukture katalizatora, što uključuje različite kategorije katalizatora za oksidaciju s obzirom na njihovu kemijsku strukturu. Prema nekim tumačenjima razlikuju se dvije kategorije katalitičkih oksida:

- a) *neselektivni*, tj. oksidi kao što su NiO , MnO_2 , Co_3O_4 i Fe_2O_3 poznati kao katalizatori za oksidaciju CO , izotopnu homomolekularnu izmjenu O_2 i ukupnu oksidaciju propena i
- b) *selektivni*, tj. oksidi kao što su V_2O_5 , MoO_3 , molibdati i Sb_2O_5 koji posjeduju vezu metal-kisik s karakterom dvostruke veze.

Druga važna podjela katalizatora za oksidaciju zasniva se na njihovim kiselinsko-bazičnim značajkama. Kiseli oksidi, kao što su MoO_3 i V_2O_5 aktivni su za selektivnu oksidaciju metanola do formaldehida, dok su bazični oksidi, kao npr. Fe_2O_3 ili Bi_2O_3 aktivni za kompletnu oksidaciju do CO_2 . Dodatak druge bazične ili kisele komponente tim oksidima može znatno modificirati njihove kiselinsko-bazične značajke i selektivnost. Tehnički izazovi pri provođenju oksidacije ugljikovodika su sljedeći:

- a) pronalaženje katalizatora velike selektivnosti s obzirom na željeni produkt oksidacije i male selektivnosti za kompletnu oksidaciju i
- b) pažljivo vođenje reakcije, posebice temperature da bi se spriječio pad selektivnosti i „gašenje“ reakcije uslijed velike egzotermnosti reakcija oksidacije.

Kao katalizatori za katalitičku oksidaciju obično se koriste prijelazni metalni oksidi i višekomponentni metalni oksidi koji uglavnom sadrže Bi-Mo(W)-O faze modificirane različitim metalnim elementima, kao što su Fe, Co i Ni. U novije vrijeme provode se intenzivna istraživanja takvih sustava i učinjen je značajan napredak u razvoju naprednih izvedbi katalizatora. Usprkos brojnih istraživanja još uvijek ne postoji jednoznačno mišljenje

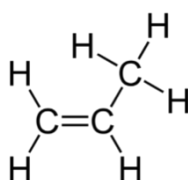
o mehanizmu reakcije. Mogući razlozi tome su sljedeći:

- površina heterogenih katalizatora može sadržavati različite vrste aktivnih centara i teško je procijeniti koji aktivni centri su od primarne važnosti,
- aktivnost katalizatora zavisi o njegovoj predobradi, uvjetima pri kojima se provodi reakcija, metodi pripreme katalizatora, strukturi i kemijskom sastavu katalizatora i sl.
- katalizatori koji se koriste pri istraživanjima uglavnom su višekomponentni i sadrže različite elemente (Bi, Mo, Fe, Ce i dr.) te je zbog toga teško doći do odgovarajućih zaključaka na temelju informacija objavljenih u literaturi itd.

Odabir katalizatora bitno utječe na selektivnost do željenog produkta, a poboljšanje selektivnosti postojećih katalizatora bitno utječe na smanjenje nastajanja sporednih produkata. Učinkovitost ukupnog procesa nije određena samo djelovanjem katalizatora. Izvedba reaktora i način njegovog rada imaju jednako važnu ulogu.

1.3. Propen

Propen (C_3H_6) drugi je najjednostavniji predstavnik nezasićenih ugljikovodika. Pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku nalazi se u plinovitom agregatnom stanju, a primarna opasnost vezana uz njegovu primjenu je zapaljivost. Strukturna formula propena prikazana je na slici 1, dok su u tablici 1. navedena njegova osnovna fizikalna i kemijska svojstva.



Slika 1. Strukturna formula propena

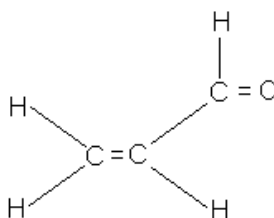
Tablica 1. Fizikalna i kemijska svojstva propena

SVOJSTVO	VRIJEDNOST
Molarna masa [$g\ mol^{-1}$]	42,8
Točka vrelišta (101,3 kPa) [$^{\circ}C$]	- 48
Točka taljenja (101,3 kPa) [$^{\circ}C$]	- 185
Kritični tlak [MPa]	4,6646
Kritična temperatura [$^{\circ}C$]	92,42
Viskoznost (16,7 $^{\circ}C$) [μP]	83,4
Topljivost u vodi (25 $^{\circ}C$) [mg/L]	200
Granice zapaljivosti u zraku [vol%]	2 - 11

Propen se često primjenjuje kao modelna komponenta za izučavanje reakcija selektivne katalitičke oksidacije nezasićenih ugljikovodika pri čemu kao osnovni, odnosno željeni produkt reakcije nastaje akrolein. Razlog tome je činjenica da propen nema dodatnih funkcionalnih skupina, a dvostruka veza nakon oksidacije može ostati netaknuta. Ovim procesom nastaju i drugi vrlo važni proizvodi kao što su akrilna kiselina, propilen oksid i mnogi drugi.

1.4. Akrolein

Akrolein (propenal) je visoko toksična, zapaljiva tvar koja može izazvati suzenje očiju. Iznimno je reaktivan. Pri sobnoj temperaturi akrolein je lako hlapljiva tekućina vrlo oštrog mirisa. Može nastati zagrijavanjem jestivog ulja i masti iznad 300 °C, a u okolišu je prisutan u obliku dima cigareta. Lako polimerizira te se od njega proizvode bezbojne plastične mase (organsko staklo). Zbog konjugiranja vinilne i aldehidne veze iznimno je reaktivan što je i razlog njegove toksičnosti. Molekulska struktura akroleina prikazana je slikom 2, dok su neka osnovna fizikalna i kemijska svojstva navedena u tablici 2.



Slika 2. Molekulska struktura akroleina

Tablica 2. Fizikalna i kemijska svojstva akroleina

SVOJSTVO		VRIJEDNOST
Molarna masa, [g/mol]		56,06
Tlak para (20 °C), [kPa]		29,3
Viskoznost (20 °C), [mPas]		0,35
Topljivost u vodi (20 °C), [g/kg]		260
Granica zapaljivosti u zraku, [vol%]	Niža	2,8
	Viša	31
LD ₅₀ , [mg/L]		0,018
LD ₅₀ , [mg/kg]		200
TLV, [mg/m ³]		0,2

Komercijalno se proizvodi od 1938. godine. Procesi proizvodnje akroleina oksidacijom propena uglavnom se provode pri temperaturama od 300 – 400 °C i tlaku od 1,5 – 2,5 kPa. Pojna smjesa obično sadrži 5 – 10 % propena koji se miješa sa zrakom i otapalom (para ili plin). Potrebne su visoke koncentracije inerta i pare kako bi se izbjegli mogući problemi zbog zapaljivosti propena. Omjer kisik/propen održava se na približnoj vrijednosti od 1,6 jer bi niže vrijednosti rezultirale redukcijom katalizatora ograničavajući tako njegovu učinkovitost i životni vijek. Izraz (1) prikazuje egzotermnu reakciju nastajanja akroleina iz propena:



$$\Delta_r H^\circ = 340,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

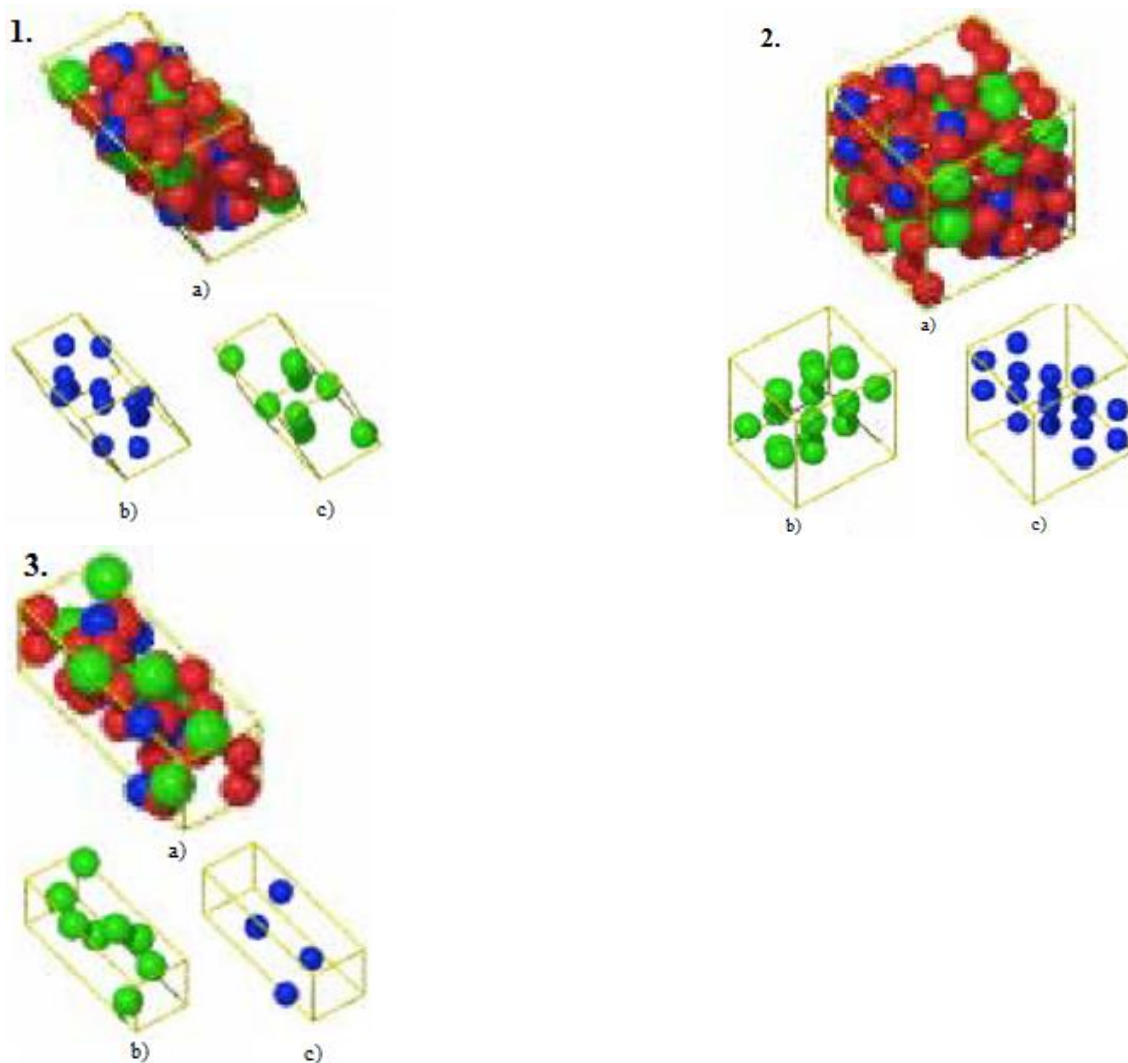
$$\Delta_r G^\circ = -180,19 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Zbog svojih antimikrobnih svojstava našao je primjenu u proizvodnji kao zaštitno sredstvo te kao sredstvo za zaštitu od korozije. U koncentraciji nižoj od 500 ppm akrolein se koristi u gorivima za zaštitu od mikroorganizama. Međutim, glavna upotreba akroleina je u proizvodnji različitih kemikalija, kao što su metionin koji se koristi kao dodatak životinjskoj prehrani, akrilna kiselina koja se koristi prilikom proizvodnje akrilata, 1,3-propandiol, glutaraldehid i mnoge druge kemikalije.

1.5. Bizmutovi molibdati

Od svih potencijalnih katalizatora za reakcije selektivne oksidacije, bizmutovi molibdati najviše se istražuju te služe kao poticaj razvoju još aktivnijih i selektivnijih komercijalnih katalizatora. Poznato je da su od svih različitih oblika ovih bimetalnih oksida, najaktivniji oni kojima je vrijednost $n = 3, 2$ ili 1 u općenitoj formuli $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$ što odgovara α , β i γ fazi ovih katalizatora (slika 3). Svaka faza ima različitu kemijsku strukturu i odgovarajuće fizičko-kemijske značajke, a samim time i katalitičke značajke. Spomenuti katalizatori pokazuju aktivnost pri temperaturama od $250\text{ }^\circ\text{C}$ do ca. $450\text{ }^\circ\text{C}$, pri čemu se ostvaruju konverzije propena od $95 - 99\%$, odnosno konverzije do akroleina od 80 do 97% . α -faza bizmutovih molibdata ima monoklinsku strukturu koja je povezana sa strukturom minerala šelita. Struktura β faze bizmutovih molibdata nema u potpunosti razjašnjenu strukturu. Pojedini istraživači smatraju da ima ortorombsku kristalnu strukturu dok drugi pak smatraju da β faza pripada monoklinskoj strukturi. Za razliku od alfa i beta faze, gama faza ima tri polimorfne faze: γ , γ' i γ'' . Zbog toga se treba oprezno pristupiti pripremanju γ faze s obzirom da je samo prvi spomenuti γ polimorf aktivan za parcijalnu oksidaciju propena u akrolein. S obzirom na kemijski sastav postoje različite vrste bizmutovih molibdata, a posebno su istraženi i pokazuju vrlo dobra katalitička svojstva Bi-Mo katalizatori s omjerima $\text{Bi-Mo} = 2/1 \sim 2/3$.

Bizmutovi molibdati (Bi-Mo) mogu se sintetizirati primjenom različitih metoda, pri čemu sam izbor metode može značajno utjecati na fizičko-kemijske i strukturne značajke dobivenog produkta, o čemu zavise i njegova konačna katalitička i uporabna svojstva. Konvencionalne metode pripreme, kao što su precipitacija i reakcija u čvrstom stanju korištene su dugo vremena i često su primjenjivane u laboratorijskim i industrijskim procesima. Međutim, u posljednje vrijeme sve se više počela koristiti sinteza ovih katalizatora metodom sušenja s raspršivanjem, jer se pokazalo da su katalizatori dobiveni tom metodom najveće čistoće te pokazuju vrlo dobre katalitičke značajke. Velik dio istraživanja posvećen je razumijevanju mehanizma reakcije. U literaturi se navodi da reakcija slijedi redoks mehanizam te da kisik iz kristalne rešetke katalizatora ima važnu ulogu kao glavni izvor kisika za reakciju i utječe na učinkovitost katalizatora. Značajke kisika iz kristalne rešetke zavise o kristalnoj strukturi katalizatora. Zbog toga je promjenom kristalne strukture moguće utjecati i na krajnja uporabna svojstva katalizatora (aktivnost, selektivnost, stabilnost).



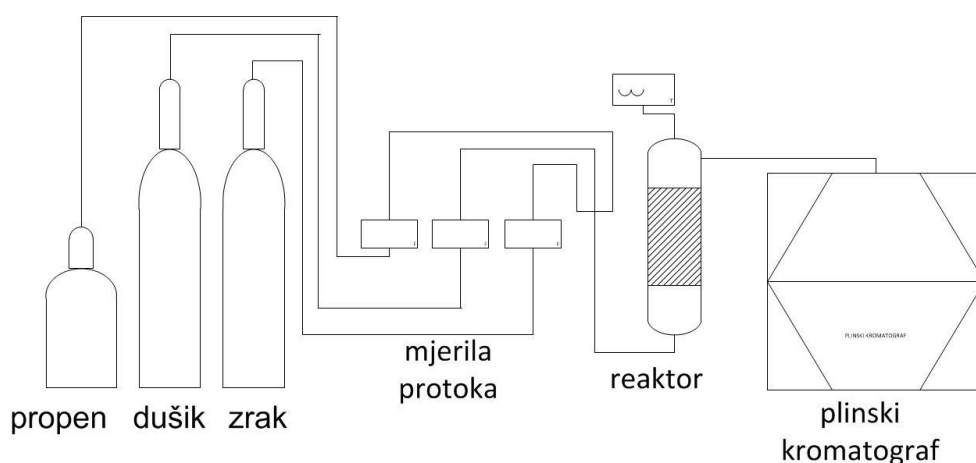
Slika 3. Struktura: 1. α -faze (crveno označen kisik, plavo molibden, a zeleno bizmut): (a) jedinična ćelija α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (b) raspodjela Mo u jediničnoj ćeliji, (c) raspodjela Bi u jediničnoj ćeliji, 2. β -faze: (a) jedinična ćelija β - $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, (b) raspodjela Mo u jediničnoj ćeliji, (c) raspodjela Bi u jediničnoj ćeliji, 3. γ -faze: (a) jedinična ćelija γ - Bi_2MoO_6 , (b) raspodjela Mo u jediničnoj ćeliji, (c) raspodjela Bi u jediničnoj ćeliji

Cilj vježbe je pokazati da se emisije iz industrijskih procesa mogu značajno smanjiti ukoliko se pažljivo pristupi izboru jako aktivnog i selektivnog katalizatora te izborom optimalnih uvjeta provedbe procesa primjenom odgovarajućeg tipa katalizatora.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Opis aparature i izvedba mjerenja

Ispitat će se katalitička oksidacija propena do akroleina u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora. Kao katalizatori koriste se bizmutovi molibdati pripremljeni različitim metodama. Provodi se usporedba aktivnosti β faze katalizatora (bizmutovog molibdata) pripremljenih metodom precipitacije (taloženja) i metodom sušenja s raspršivanjem. Reakcije se provode pri atmosferskom tlaku, uz konstantnu masu katalizatora (0,5 g), uz konstantan omjer propena i kisika (1:1) te različitim prostornim vremenima i temperaturama reakcije (350 – 450 °C). Kao oksidans se koristi sintetski zrak. Vrijeme zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru mijenjat će se promjenom ukupnog protoka reakcijske smjese (40 – 160 cm³ min⁻¹) uz konstantnu masu katalizatora. Shematski prikaz aparature dan je na slici 4. Eksperimentalna aparatura sastoji se od: katalitičkog reaktora, tri masena mjerila protoka (za propen, zrak i dušik), sustava za mjerenje i vođenje temperature (TC), plinskog kromatografa za analizu reakcijske smjese te sustava za prikupljanje i obradu podataka.



Slika 4. Shematski prikaz aparature

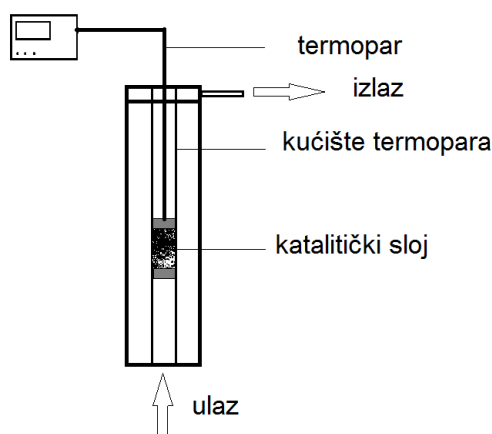
Reakcijska smjesa, koja se sastoji od propena, zraka i dušika kao inerta prolazi od dna prema vrhu reaktora. Katalitički sloj je smješten između dva sloja kvarcne vune. Donji sloj ima ulogu nosača katalitičkog sloja, a gornji sloj kvarcne vune sprečava odnošenje katalizatora sa smjesom reaktanata. Temperatura u reaktoru određuje se pomoću termopara smještenog u centralnom dijelu reaktora unutar katalitičkog sloja, povezanog sa sustavom za mjerenje i regulaciju temperature (Digi-Sense Temperature Controller R/S, proizvođač: Cole Parmer). Analiza reakcijske smjese provodi se primjenom plinske kromatografije. Za tu svrhu primjenjuje se plinski kromatograf proizvođača Shimadzu model GC-2014. Uvjeti plinsko-kromatografske analize navedeni su u tablici 3. Za analizu neizreagiranog reaktanta i produkata reakcije 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 3. Uvjeti plinsko-kromatografske analize

Model GC	Shimadzu 2014
Kolona	Carbowax 20M
Dimenzije zrna punila	60/80 mesh (250/177 μm)
Volumen petlje za uzimanje uzorka/ cm^3	0,50
Temperatura kolone/$^{\circ}\text{C}$	120
Temperatura FID detektora/$^{\circ}\text{C}$	250
Plin nosioc	N_2
Protok plina nosioca/$\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	25
Protok zraka/$\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	400
Protok vodika/$\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	40

2.2. Upute za rad i obrada eksperimentalnih rezultata

Reakcija katalitičke oksidacije propena provodi se u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora pri atmosferskom tlaku. Shema reaktora s nepokretnim slojem katalizatora nalazi se na slici 5. Pregled radnih uvjeta pri kojima se provode mjerenja dan je u tablici 4.

**Slika 5.** Shema eksperimentalnog reaktora**Tablica 4.** Pregled radnih uvjeta pri kojima se provodi reakcija

VARIJABLA	VRIJEDNOST
Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	350 - 450
Ukupni protok reakcijske smjese, cm^3/min	40 – 160
Udio propena, %	2,5
Masa katalizatora, g	0,5
Udio kisika, %	2,45
Katalizator dobiven SD, β-faza	Bi:Mo= 1:1
Katalizator dobiven precipitacijom, β faza	Bi:Mo= 1:1
Dimenzije zrna katalizatora	20 – 50 μm

Reakcijska smjesa određenog sastava uvodi se u katalitički reaktor zagrijan na radnu temperaturu. Željeni sastav reakcijske smjese postiže se razrjeđivanjem polaznih reaktanata (propen i zrak) s dušikom. Reakcija oksidacije propena do akroleina provodi se pri različitim temperaturama i vremenima zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru. Tijek reakcije prati se mjerenjem početne koncentracije reaktanta (propen) te analizom reakcijske smjese na izlazu iz reaktora (propen i akrolein), odnosno određivanjem ukupne konverzije propena prema sljedećem izrazu:

$$X_p = \frac{n_{p0} - n_p}{n_{p0}} \quad (2)$$

Analiza reakcijske smjese na izlazu iz reaktora provodi se do uspostavljanja stacionarnog stanja. Selektivnost s obzirom na željeni produkt reakcije (akrolein) određuje se pomoću izraza:

$$S_{A,p} = \frac{n_{A,p}}{n_{p0} - n_p} \quad (3)$$

Rezultati eksperimentalnih mjerenja

Tablica 5. Utjecaj ukupnog protoka reakcijske smjese i temperature na sastav produkata, odnosno na konverziju i selektivnost. Korišten je katalizator pripremljen metodom sušenja s raspršivanjem iz suspenzije (Bi:Mo = 1:1 (β faza), m = 0,5 g, propen:kisik:zrak = 1:5:34)

T = 350 °C					
$v_0/\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	$X_A, -$	$S_{A, P}, -$
40	0,8795	0,0069	0,1136	0,1205	0,0574
60	0,9228	0,0060	0,0712	0,0772	0,0777
80	0,9517	0,0053	0,0430	0,0483	0,1097
100	0,9572	0,0049	0,0380	0,0428	0,1140
160	0,9711	0,0046	0,0243	0,0289	0,1580
T = 375 °C					
$v_0/\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	$X_A, -$	$S_{A, P}, -$
40	0,8436	0,0135	0,1428	0,1564	0,0866
60	0,8540	0,0118	0,0570	0,1460	0,0807
80	0,9292	0,0080	0,0628	0,0708	0,1136
100	0,9414	0,0076	0,0510	0,0586	0,1291
160	0,9831	0,0024	0,0145	0,0169	0,1413
T = 400 °C					
$v_0/\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	$X_A, -$	$S_{A, P}, -$
40	0,7684	0,0163	0,2153	0,2316	0,0705
60	0,8259	0,0136	0,0145	0,1741	0,0779
80	0,8580	0,0114	0,1306	0,1420	0,0805
100	0,9246	0,0098	0,0657	0,0754	0,1294
160	0,9384	0,0085	0,0531	0,0616	0,1374
T = 425 °C					
$v_0/\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	$X_A, -$	$S_{A, P}, -$
40	0,7437	0,0192	0,2371	0,2563	0,0749
60	0,7831	0,0162	0,0266	0,2169	0,0747
80	0,8214	0,0138	0,1648	0,1786	0,0772
100	0,8870	0,0124	0,1006	0,1130	0,1101
160	0,9356	0,0087	0,0557	0,0644	0,1356
T = 450 °C					
$v_0/\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	$X_A, -$	$S_{A, P}, -$
40	0,6505	0,0178	0,3317	0,3495	0,0509
60	0,7043	0,0204	0,0584	0,2957	0,0691
80	0,7813	0,0165	0,2023	0,2187	0,0753
100	0,8421	0,0173	0,1407	0,1579	0,1094
160	0,8900	0,0143	0,0957	0,1100	0,1296

Tablica 6. Utjecaj ukupnog protoka reakcijske smjese i temperature na sastav produkata, odnosno na konverziju i selektivnost. Korišten je katalizator pripremljen metodom taloženja (Bi:Mo = 1:1 (β faza), $m = 0,5$ g, propen:kisik:zrak = 1:5:34)

T = 350 °C					
v_0/cm^3 min^{-1}	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	X_A, -	$S_{A, P}$, -
40	0,8772	0,0151	0,1077	0,1228	0,1229
60	0,9106	0,0117	0,0777	0,0894	0,1305
80	0,9576	0,0072	0,0352	0,0424	0,1692
100	0,9736	0,0062	0,0202	0,0264	0,2335
160	0,9892	0,0023	0,0084	0,0108	0,2178
T = 375 °C					
v_0/cm^3 min^{-1}	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	X_A, -	$S_{A, P}$, -
40	0,8447	0,0146	0,1408	0,1553	0,0937
60	0,8773	0,0141	0,0192	0,1227	0,1153
80	0,9223	0,0110	0,0667	0,0777	0,1417
100	0,9611	0,0096	0,0293	0,0389	0,2479
160	0,9678	0,0070	0,0252	0,0322	0,2169
T = 400 °C					
v_0/cm^3 min^{-1}	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	X_A, -	$S_{A, P}$, -
40	0,8053	0,0181	0,1765	0,1947	0,0932
60	0,8565	0,0180	0,0028	0,1435	0,1255
80	0,9020	0,0151	0,0829	0,0980	0,1542
100	0,9246	0,0171	0,0584	0,0754	0,2260
160	0,9384	0,0141	0,0474	0,0616	0,2295
T = 425 °C					
v_0/cm^3 min^{-1}	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	X_A, -	$S_{A, P}$, -
40	0,7408	0,0242	0,2350	0,2592	0,0935
60	0,8177	0,0222	0,0166	0,1823	0,1219
80	0,8800	0,0182	0,1018	0,1200	0,1517
100	0,9159	0,0176	0,0665	0,0841	0,2088
160	0,9470	0,0141	0,0389	0,0530	0,2660
T = 450 °C					
v_0/cm^3 min^{-1}	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	X_A, -	$S_{A, P}$, -
40	0,7059	0,0310	0,2631	0,2941	0,1054
60	0,7434	0,0317	0,0426	0,2566	0,1236
80	0,7744	0,0259	0,1997	0,2256	0,1150
100	0,8877	0,0259	0,0864	0,1123	0,2310
160	0,9286	0,0183	0,0531	0,0714	0,2561

