

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

AURIMAS URBUTIS

KATALIZATORIŲ  
CuO-(CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/NEŠIKLIS SINTEZĖ,  
SAVYBĖS IR TAIKYMAS LAKIŲJŲ  
AROMATINIŲ JUNGINIŲ ŠALINIMO  
TECHNOLOGIJOSE

Daktaro disertacija  
Technologijos mokslai, chemijos inžinerija (05T)

2014, Kaunas

Disertacija rengta 2010-2014 metais Kauno technologijos universitete, Cheminės technologijos fakulteto Fizikinės chemijos katedroje (nuo 2014 m. Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra). Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba: mokslininkų grupių projektas (Nr. MIP-025/2014) ir doktoranto stipendija už akademinis pasiekimus (2014 m.).

Mokslinis vadovas

Prof. dr. Saulius KITRYS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija – 05T).

## TURINYS

SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS.....	4
1. ĮVADAS .....	6
2. LITERATŪROS APŽVALGA .....	8
2.1. LOJ šalinimo technologijos ir katalizatorių vaidmuo jose .....	8
2.2. Lakiųjų organinių junginių katalizinio oksidavimo ypatumai.....	11
2.2.1. Reakcijų kinetika ir mechanizmai .....	11
2.2.2. CuO, CeO <sub>2</sub> ir La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ir jų mišinių katalizinės savybės LOJ oksidavimo reakcijose.....	14
2.3. Katalizatorių sintezei naudojami nešikliai ir jų savybės.....	21
2.3.1. Nešiklių savitojo paviršiaus rodikliai .....	21
2.3.2. LOJ difuzijos atvejai porėtose medžiagose .....	21
2.3.3. Nešiklių ir LOJ sąveikos rodikliai .....	24
3. METODINĖ DALIS .....	27
3.1. Naudotos medžiagos ir reagentai.....	27
3.2. $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nešiklių paruošimas.....	27
3.3. Katalizatorių paruošimas .....	28
3.4. Tyrimų aparatūra .....	29
4. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS .....	39
4.1. Nešiklių parinkimas dvigubo veikimo katalizatorių sintezei.....	39
4.2. CeO <sub>2</sub> ir La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> priedų įtaka CuO katalizatorių aktyvumui LOJ oksidavimo reakcijose.....	44
4.3. CeO <sub>2</sub> ir CuO sudėties įtaka katalizatorių aktyvumui LOJ oksidavimo reakcijose.....	49
4.4. CeO <sub>2</sub> ir La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> priedų įtaka CuO katalizatorių struktūrai ir savitojo paviršiaus rodikliams .....	51
4.5. CuO-CeO <sub>2</sub> /(NaA, NaX) katalizatoriai BTK oksidavimo reakcijose .....	55
4.6. Benzono, tolueno ir o-ksileno oksidavimo reakcijų kinetika ir mechanizmas, naudojant CuO-CeO <sub>2</sub> /NaX adsorbentą-katalizatorių.....	69
4.7. CuO-CeO <sub>2</sub> /NaX adsorbento-katalizatoriaus charakteristikos.....	81
5. Technologinės rekomendacijos BTK oksidavimui.....	85
IŠVADOS.....	92
LITERATŪROS ŠALTINIAI .....	94
MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS .....	103
CURRICULUM VITAE .....	105
PRIEDAI .....	106

## SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS

LOJ – lakieji organiniai junginiai;

$\sum X_{\text{ads}}$  – suminis adsorbuotas LOJ kiekis, mg/g;

$\sum X_{\text{benz}}$  – suminis oksidavimo metu susidaręs benzono kiekis, mg/g;

$\sum X_{\text{CO}}$  – suminis oksidavimo metu susidaręs CO kiekis, mg/g;

$\sum X_{\text{des}}$  – suminis desorbuotas nesureagavęs LOJ kiekis, mg/g;

AAS – atominė absorbcinė spektrinė analizė;

AES – atominė emisinė spektrinė analizė;

$a_{\text{sav}}$  – katalizatorių savitasis aktyvumas, kuris lygus aktyviojo komponento paviršiuje per laiko vienetą sureagavusio LOJ kiekiui,  $\mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{AC}} \cdot \text{s})$ ;

BET – Brunauer, Emmett ir Teller pasiūlytas bandinių savitojo paviršiaus ploto nustatymo metodas/ lygtis;

BTK – benzenas, toluenas ir ksilenas;

$C_0$  – pradinė LOJ garų koncentracija į reaktorių tiekiamame sraute,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;

$C_p$  – savitoji šilumos talpa,  $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  arba  $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ;

$D_p$  – porų skersmuo, nm;

DSK – diferencinė skenuojanti kalorimetrija;

GC/MS – dujų chromatografija ir masių spektroskopija;

$G_T^0$  – laisvoji Gibbs'o energija, kJ/mol;

$H_T^0$  – entalpija, kJ/mol;

IR – infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė;

$Y_{\text{CO}}$ ,  $Y_{\text{CH}_3\text{OH}}$  – anglies monoksido arba metanolio išeiga, išreikšta mg CO arba  $\text{CH}_3\text{OH}$  tenkanti mg į reaktorių patenkančio LOJ;

$Y_{\text{CO}_2}$  – anglies dioksido išeiga, %;

$k_t$  – tariamasis desorbcijos arba reakcijos greičio koeficientas arba konstanta;

$m$  – masė, kg;

m.d. – milijoninė dalis;

$m/z$  – molekulinio jono ar molekulės skilimo fragmento masės ir krūvio santykis;

$M_i$  – medžiagos molinė masė, g/mol;

NaA – Linde's A tipo struktūros sintetinis ceolitas;  
 NaX, NaY – faujasito (FAU) struktūros sintetiniai ceolitai;  
 $n_t$  – tariamasis desorbcijos arba reakcijos laipsnis;  
 P – galia, kW;  
 $p_{0,i}$  – medžiagos sočiųjų garų slėgis virš skysčio, mmHg;  
 Q – šilumos kiekis, kJ/s;  
 $R^2$  – reikšmingumo koeficientas;  
 RSDA – rentgeno spindulių difrakcinė analizė;  
 S – šilumos mainų paviršiaus plotas, m<sup>2</sup>;  
 $S_T^0$  – entropija, J/(mol·K);  
 $t, T$  – temperatūra, atitinkamai °C arba K;  
 TG – termogravimetrija;  
 U – šilumos perdavimo koeficientas, W/(m<sup>2</sup>·K);  
 $V_{ads}$  – LOJ ir oro mišinio debitas, dm<sup>3</sup>/min;  
 $V_{geom}$  – geometrinis katalizatoriaus įkrovos tūris laboratoriniame reaktoriuje, cm<sup>3</sup>;  
 $V_p$  – porų tūris cm<sup>3</sup>/g;  
 $V_{regen.}$  – regeneracinio oro srauto debitas, dm<sup>3</sup>/min;  
 VTA – vienalaikė terminė analizė;  
 $w_{des.}$  – desorbcijos greitis, mmol/(g·min);  
 $X_m$  – adsorbcijos geba, mg/g;  
 $\alpha$  – LOJ sureagavimo (konversijos) laipsnis, %;  
 $\alpha_{oks.,LOJ}$  – LOJ visiško oksidavimo laipsnis, %;  
 $\alpha_{tar.}$  – tariamasis LOJ sureagavimo (konversijos) laipsnis, %;  
 $\Delta T$  – logaritminis vidutinis temperatūrų skirtumas, K;  
 $\varepsilon$  – katalizatoriaus įkrovos porėtumas, vnt. dalimis;  
 $\tau$  – laikas, s;  
 Visiškas oksidavimas – organinio junginio sureagavimas į galutinius oksidavimo reakcijos produktus – CO<sub>2</sub> ir H<sub>2</sub>O;  
 Atrankusis oksidavimas – organinio junginio sureagavimas į tarpinius oksidavimo reakcijos produktus – alkoholiai, aldehidai, karboksirūgštys, CO ir kiti.

## 1. ĮVADAS

**Temos aktualumas.** Antropogeninės kilmės lakūs organiniai junginiai (LOJ) yra žalingi ir, patekę į atmosferą, sukelia neigiamą poveikį aplinkos oro kokybei, žmonių sveikatai ir supančiai aplinkai. Todėl šių medžiagų koncentracijos įvairių gamybų išlakose yra griežtai kontroliuojamos, o LOJ šalinimo technologijos yra aktuali aplinkosaugos ir chemijos inžinerijos problema. Vieni iš sunkiausiai nukenksminamų teršalų yra lakūs aromatiniai junginiai, tokie kaip benzenas, toluenas, ksilenai (BTK). Dėl savo bendros cheminės savybės – aromatiškumo, benzeno, tolueno ir ksilenų molekulės yra labai stabilios, o jų šalinimo technologijos dar labiau komplikuojasi, kai šių medžiagų koncentracijos dujinėse išlakose yra mažos.

Vienas iš geriausiai prieinamų ir plačiausiai tyrinėjamų LOJ nukenksminimo būdų yra jų heterogeninis katalizinis oksidavimas oro deguonimi. Tokie katalizatoriai yra naudojami tiek stacionarių, tiek ir mobilių (automobiliai) taršos šaltinių išlakų nukenksminimui. Geriausi žinomi oksidavimo katalizatorių aktyvieji komponentai yra taurieji metalai (Pt, Pd), disperguoti ant įvairių nešiklių. Tačiau šie katalizatoriai yra brangūs. Kaip alternatyva tauriesiems metalams plačiausiai tyrinėjami pereinamųjų metalų (Cu, Co, Mn, Cr ir kt.) oksidai ir kiti junginiai. Remiantis literatūros šaltinių duomenimis ir ankstesniais KTU Fizikinės chemijos katedroje atliktais darbais, vienas iš aktyviausių pavienių metalų oksidų LOJ oksidavimo reakcijose yra CuO. Lyginant su kitais metalais, CuO katalizatoriai veikia žemesnėje temperatūroje. Alkoholių oksidavimo reakcijose šių katalizatorių aktyvumas prilygsta platinos grupės metalų katalizatoriams. Tačiau aromatinių junginių oksidavimo technologijose CuO katalizatorių aktyvumas yra mažesnis. Remiantis literatūros šaltiniais, lantanoidų ar jų oksidų priedai gali padidinti CuO katalizatorių aktyvumą. Todėl pastaruoju metu labai susidomėta La ir, ypač, Ce bei kitų retųjų žemės metalų ir jų oksidų savybėmis žematemperatūriuose heterogeniniuose kataliziniuose procesuose. CeO<sub>2</sub> ir La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> turi daug teigiamų savybių, kurios daugiakomponentėse sistemose gali būti racionaliai išnaudotos: CeO<sub>2</sub> yra stiprus oksidatorius, turi didelę deguonies talpą ir didesnę nei kitų metalų oksidų kristalinės gardelės deguonies mobilumą, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> padidina nešiklių terminį stabilumą ir pagerina kitų metalų oksidų dispersiškumą katalizatorių paviršiuje. Dispergavus CuO-CeO<sub>2</sub> ir CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ant didelį savitąjį paviršiaus plotą turinčių nešiklių, galima gauti dvigubo veikimo medžiagą – adsorbentą-katalizatorių. Tokia medžiaga sukonzentruoja LOJ iš įkrovą pratekančio valomo oro srauto. Vėliau adsorbuotos medžiagos, padidinus įkrovos temperatūrą, suoksiduojamos į CO<sub>2</sub> ir vandens garus. Sukonzentravus medžiagas adsorbento-katalizatoriaus paviršiuje, dirbtinai sudaromos sąlygos oksidavimo reakcijai pagreitinti, kadangi yra žinoma, kad reakcijos greitis priklauso nuo pradinių medžiagų koncentracijos. Taip pat prasidėjusios oksidavimo reakcijos metu išsiskirianti šiluma tampa varomąja jėga toliau vykstančiai oksidavimo reakcijai. Esant mažoms teršalų koncentracijoms, ši alternatyvi technologija tampa ekonomiškesne nei tradicinis LOJ katalizinis oksidavimas.

**Darbo tikslas ir uždaviniai.** Šio darbo tikslas – susintetinti užneštinius CuO-CeO<sub>2</sub> ir CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorius, ištirti jų savybes ir panaudojimo rodiklius benzeno, tolueno ir o-ksileno visiško oksidavimo technologijose. Darbo tikslui pasiekti reikėjo įvykdyti šiuos uždavinius:

1. Nustatyti adsorbcijų adsorbcijos-desorbcijos rodiklius įvairių katalizatorių nešiklių paviršiuje ir parinkti tinkamus nešiklius tradicinio veikimo katalizatorių ir dvigubo veikimo katalizatorių gamybai.

2. Nustatyti La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir CeO<sub>2</sub> priedų įtaką CuO katalizatorių savitojo paviršiaus rodikliams ir aktyvumui LOJ oksidavimo reakcijose bei parinkti optimalų aktyviųjų komponentų santykį katalizatoriuje.

3. Nustatyti CuO-CeO<sub>2</sub>/(NaX, NaA) katalizatorių aktyvumą benzeno, tolueno ir o-ksileno garų visiško oksidavimo technologijose ir parinkti optimalias veikimo sąlygas.

4. Apskaičiuoti benzeno, tolueno ir o-ksileno oksidavimo reakcijų kinetinius rodiklius ir nustatyti oksidavimo reakcijų mechanizmą.

5. Nustatyti CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX dvigubo veikimo katalizatoriaus struktūrą ir savitojo paviršiaus rodiklius.

6. Pateikti benzeno, tolueno ir o-ksileno garų nukenksminimo technologines rekomendacijas, naudojant sukurtus katalizatorius.

**Mokslinis naujumas.** Eksperimentiškai nustatyta CeO<sub>2</sub> ir La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> priedų įtaka CuO užneštinių katalizatorių aktyvumui benzeno, tolueno, o-ksileno ir kitų LOJ žematemperatūrio (150-400 °C) oksidavimo reakcijose bei nustatyti proceso kinetiniai rodikliai ir reakcijų mechanizmai.

**Praktinė vertė.** Nustatyta adsorbatų prisotinimo laipsnio ir regeneracinio oro debito įtaka adsorbcinio-katalizinio oksidavimo efektyvumui. Pateikti dvigubo veikimo adsorbento-katalizatoriaus CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX panaudojimo rodikliai benzeno, tolueno ir o-ksileno garų šalinimo technologijose.

**Darbo aprobavimas ir publikavimas.** Disertacijos tema paskelbtos penkios publikacijos konferencijų pranešimų medžiagose ir keturi recenzuojami straipsniai. Du straipsniai publikuoti žurnale „Cheminė technologija“ ir du straipsniai publikuoti Thompson Reuters WOS duomenų bazei priklausančiuose leidiniuose.

**Darbo apimtis.** Disertaciją sudaro įvadas, literatūros apžvalga, metodinė dalis, tyrimų rezultatai ir jų aptarimas, išvados, 140 šaltinių literatūros sąrašas ir priedai. Pagrindinė medžiaga išdėstyta 102 puslapiuose, įskaitant 30 lentelių ir 56 paveikslus.

#### **Ginamieji disertacijos teiginiai.**

1. Lakiųjų organinių junginių oksidavimo technologijose CuO-CeO<sub>2</sub> katalizatorius aktyvesnis negu CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ar pavienio aktyvaus komponento užneštiniai CuO katalizatoriai. Esant 150-400 °C temperatūrai, optimalus CeO<sub>2</sub>/CuO aktyviųjų komponentų masių santykis katalizatoriuje yra 0,2-0,3.

2. Tolueno ir o-ksileno garų katalizinio oksidavimo procesui būdingas lygiagrečiai nuoseklus mechanizmas, CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX adsorbento-katalizatoriaus paviršiuje susidarant tarpiniams oksidavimo reakcijos produktams, CO, CO<sub>2</sub> ir H<sub>2</sub>O garams. Benzeno garai tiesiogiai oksiduojami į CO, CO<sub>2</sub>, ir H<sub>2</sub>O garus.

## 2. LITERATŪROS APŽVALGA

### 2.1. LOJ šalinimo technologijos ir katalizatorių vaidmuo jose

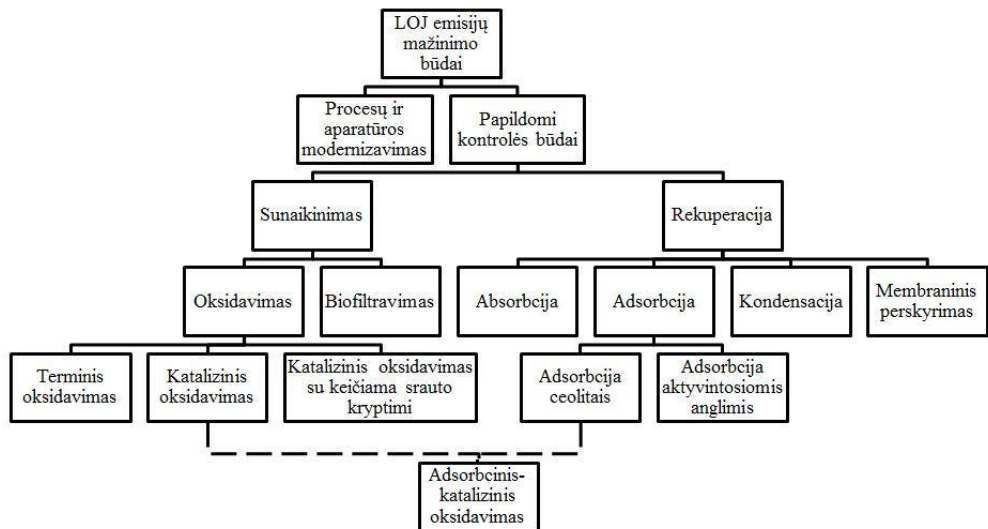
Lakieji organiniai junginiai (LOJ) yra antropogeninės ar natūralios kilmės reakcingi angliavandeniliai. Pagal Pasaulio sveikatos organizacijos (PSO) apibrėžimą, LOJ yra bet koks organinis junginys, kurio virimo temperatūra yra žemesnė nei 250 °C ir garų slėgis 25 °C temperatūroje yra didesnis nei 102 kPa [1]. Lakiųjų organinių junginių emisijos į atmosferą yra žinoma ir aktuali problema Lietuvoje ir globaliu mastu. Šios medžiagos yra kenksmingos žmonių sveikatai: dirgina akis, gerklės ir nosies gleivinę, sukelia galvos skausmą, koordinacijos sutrikimą, pykinimą, kepenų, inkstų ar centrinės nervų sistemos pažeidimus. Taip pat kai kurios organinės medžiagos yra mutageniškos ir kancerogeniškos [2]. Dauguma lakiųjų organinių junginių yra fotochemiškai aktyvūs ir, veikiant saulės elektromagnetinei spinduliutei, reaguoja su azoto oksidais, susidarant žmonių sveikatai kenksmingam ozonui. Europos aplinkos agentūros 2010 m. duomenimis, didžiausia lakiųjų organinių junginių dalis (42,1 %) į aplinkos orą išsiskiria naudojant tirpiklius [3]. Pagal Europos parlamento ir tarybos direktyvą 2008/50/EB, teršalai negali patekti į atmosferą ir turi būti nukenksminti jų atsiradimo vietoje taikant prevencines priemones [4].

Vienas iš aktualių klausimų yra aromatinių angliavandenilių nukenksminimas. Benzenas, toluenas, etilbenzenas ar ksilenai yra vieni iš plačiausiai pramonėje naudojamų lakių aromatinių junginių. Mokslinėse publikacijose šie junginiai sutrumpintai vadinami BTK ar BTEK (pirmosios junginių pavadinimo raidės, *angl.*, BTX, BTEX). Šių medžiagų fotocheminio skilimo pusperiodžiai atmosferoje vidutiniškai siekia nuo 8 valandų iki 17 dienų. Iš atmosferos patekę į vandenį ar į dirvožemį, kenksmingu poveikiu gali pasižymėti ir dar ilgesnį laiko tarpą [5-7]. Šios medžiagos yra sunkiai sunaikinamos dėl jų bendros cheminės savybės – aromatiškumo, kuris nėra susijęs su šių medžiagų olfaktorinėmis savybėmis. Aromatiškumas – tai savybė būdinga konjuguotiems cikloalkanams, kurių molekulės yra labai stabilios dėl elektronų galimybės delokalizuoti p-orbitalėse ir sukurti bendrą debesį. Per pastarąjį dešimtmetį su benzeno, tolueno ir ksilenais atlikta nemažai mokslinių tyrimų, siekiant juos nukenksminti [8-17]. Tyrėjai šių medžiagų nukenksminimui naudojo katalizinius, plazminius arba kombinuotus metodus. Plazminiai metodai labiau tinkami vidaus oro kokybės gerinimui ir dėl savo nedidelių gabaritų gali būti įrengti vidaus patalpų ventiliacinėse sistemose. Aktualiausias yra katalizinis aromatinių lakiųjų organinių junginių nukenksminimas, kadangi šiuo metodu gali būti apdorojami dideli oro srautai.

Pramonėje dažniausiai naudojami LOJ emisijų mažinimo būdai pateikti 2.1 paveiksle. Efektyvus būdas mažinti LOJ emisijas yra taršos prevencija, esamų procesų ir įrenginių modernizavimas [18]. Šiuo atveju ūkinės veiklos metu naudojamos LOJ turinčios medžiagos keičiamos kitais produktais. Tačiau ne visose gamybose ar vartojimui paruoštuose produktuose gali būti išvengta LOJ naudojimo. Tuomet turi būti naudojami kiti šalinimo būdai, kurie skirstomi į rekuperacinius ir sunaikinančius. Rekuperaciniai būdai (absorbicija, adsorbicija, kondensacija ir



membraninis perskyrimas) yra taikomi ir ekonomiškai naudingi tik tuomet, kai LOJ koncentracija yra didelė ir iš išlakų galima išgauti grynas pradines medžiagas.



**2.1 pav.** Lakiųjų organinių junginių emisijų mažinimo būdai

Esant mažesnėms išmetamų kenksmingų medžiagų koncentracijoms, jas tikslinga sunaikinti, t. y. paversti nekenksmingais junginiais. LOJ sunaikinimas yra skirstomas į oksidavimą ir biofiltravimą. Biofiltravimo metodas pagrįstas mikroorganizmų (bakterijų ar grybų) gebėjimu aerobinėmis sąlygomis organinės kilmės teršalus paversti į anglies dioksidą, vandenį ir biomasę [19]. Šis būdas yra santykinai nebrangus ir juo gali būti apdoroti dideli išmetamo oro srautai. Tačiau biofiltravimo įrenginiai yra nekompleksiški, mikroorganizmai yra jautrūs aplinkos sąlygoms, taip pat kyla problemų dėl susidariusios biomasės tvarkymo [20, 21].

Šiuo metu įvairiose pramoninėse gamybose į aplinkos orą išsiskiriančių LOJ nukenksminimui naudojami oksidavimo būdai. Lakiųjų organinių junginių oksidavimas skirstomas į dvi pagrindines grupes – sudeginimą ir katalizinį oksidavimą. Sudeginimas, dar kitaip vadinamas terminiu oksidavimu, yra procesas, kurio metu degiosios medžiagos yra suoksiduojamos aukštoje temperatūroje. Tokio proceso metu temperatūra turi būti aukštesnė už savaiminę junginio užsiliepsnojimo temperatūrą ir dažniausiai siekia nuo 650 iki 1200 °C. Kai kurių dažniausiai naudojamų aromatinių angliavandenilių junginių užsiliepsnojimo temperatūros pateiktos 2.1 lentelėje [22]. Bendras pro sudeginimo įrenginį pratekantis debitas  $G_B$  lygus išlakų  $G_I$  ir degimo dujų  $G_D$  debitų sumai:

$$G_B = G_I + G_D \quad (2.1)$$

Sudeginimo įrenginyje proceso temperatūrai pasiekti reikalingas degimo dujų debitas apskaičiuojamas pagal formulę:

$$G_D = \frac{1,1 \cdot C_{p,B} \cdot (T_k - T_a) - C_{p,I} \cdot (T_I - T_a) - H_I}{H_D - 1,1 \cdot C_{p,B} \cdot (T_k - T_a)} \cdot G_I \quad (2.2)$$

čia:  $G_D$  – degimo dujų debitas,  $Nm^3/h$ ;  $G_I$  – nukenksminamų dujų debitas,  $Nm^3/h$ ;  $C_{p,I}$  ir  $C_{p,B}$  – į degimo kamerą tiekiamų ir ištekantių dujų vidutinė šiluminė talpa,  $kJ/(Nm^3 \cdot K)$ ;  $T_k$ ,  $T_a$  ir  $T_I$  – degimo kameros, aplinkos ir tiekiamų nukenksminamų dujų temperatūra,  $K$ ;  $H_I$  ir  $H_D$  – nukenksminamų dujų ir degimo dujų šiluma,  $kJ/Nm^3$ .

**2.1 lentelė.** Kai kurių aromatinių junginių savaiminio užsiliepsnojimo temperatūros [22]

Aromatinis junginys	Savaiminio užsiliepsnojimo temperatūra, K
Benzenas	771
Toluenas	755
Etilbenzenas	705,37
o-Ksilenas	737,04
m-Ksilenas	800,93
p-Ksilenas	802,04
Stirenas	763,15

Sudeginimo efektyvumas priklauso nuo medžiagos kilmės, jos koncentracijos, sumaišymo kokybės, temperatūros ir kontakto laiko, kuris dažniausiai siekia nuo 0,5 iki 2 sekundžių. Lyginant su kitais nukenksminimo metodais, kapitalinės tokio įrenginio investicijos nėra didelės. Jeigu teršalų koncentracija nėra pakankamai didelė ir procesas negali vykti autotermiškai, terminio oksidavimo metu aukštai temperatūrai pasiekti reikalingas didelis kuro kiekis. Aukštoje temperatūroje susidarančių azoto oksidų kontrolei reikalingos papildomos priemonės [18, 23].

Vienas iš svarbiausių pramonėje taikomų LOJ nukenksminimo būdų yra katalizinis oksidavimas. Šis metodas pagrįstas deguonies ir lakiųjų organinių junginių reakcija katalizatoriaus paviršiuje [24]. Priklausomai nuo pasirinktos technologijos, katalizinis LOJ oksidavimas gali būti vykdomas keliais būdais. Tradicinio katalizinio oksidavimo metu įkaitintos dujinės išlakos nukenksminamos pratekant pro katalizatoriaus sluoksnį. Lokieji organiniai junginiai yra oksiduojami reaktoriuose, kurie užpildyti stacionaria granulių, rutuliukų, žiedų pavidalo arba monolitine katalizatoriaus įkrova. Katalizinio oksidavimo metu temperatūra yra žymiai mažesnė nei sudeginimo atveju ir dažniausiai siekia nuo 200 iki 600 °C [25]. Proceso temperatūra priklauso nuo katalizatoriaus aktyvumo, linijinio srauto greičio, katalizatoriaus geometrinės formos, slėgio, katalizatoriaus sluoksnio aukščio, LOJ koncentracijos ir kitų rodiklių.

Siekiant sumažinti proceso energetines sąnaudas bei pasiekti aukštą efektyvumą, ieškomi ir tyrinėjami pažangesni metodai negu tradicinis LOJ katalizinis oksidavimas. Guillemot ir bendraautoriai tetrachloreto ir metiletiketono oksidavimo procesą drėgno oro aplinkoje atliko kombinuodami jį su adsorbicija [26]. Šių tyrėjų LOJ nukenksminimo aparatuose adsorbentas ir katalizatorius buvo patalpinti paslankiame reaktoriuje, kuris kaitinamas vamzdinėje krosnyje. Pirmoje tokio proceso stadijoje adsorbentas yra vamzdinės krosnies išorėje

ir atlieka LOJ koncentratatoriaus funkciją. Antroje stadijoje reaktoriaus padėtis pakeičiama taip, kad adsorbentas ir katalizatorius būtų vamzdinės krosnies viduje. Kaistant adsorbento sluoksniui, sukonzentruoti lakieji organiniai junginiai desorbuojasi ir, pratekėdami pro katalizatoriaus sluoksnį, yra suoksiduojami. Šio nukenksminimo būdo privalumas yra mažesnės energetinės sąnaudos, reikalingos srautui įkaitinti iki katalizatoriaus pradinės veikimo temperatūros. LOJ koncentravimas atliekamas esant didesniai debitui, o desorbuoti LOJ suoksiduojami į nekenksmingus produktus esant mažesniai debitui.

Daugelį metų KTU Fizikinės chemijos katedroje buvo tiriama alternatyvi LOJ nukenksminimo technologija, kombinuojant rekuperacinę adsorbcijos ir katalizinio oksidavimo metodus (2.1 pav.). Tuo tikslu naudojamos dvigubo veikimo funkcinės medžiagos – adsorbentai-katalizatoriai [27, 28]. Tokios medžiagos heterogeninėje sistemoje dujos-kietoji medžiaga gali būti ir adsorbentu ir katalizatoriumi. Tokiu būdu lakieji organiniai junginiai nukenksminami vienos kombinuotos matricos paviršiuje. Tai ciklinis LOJ nukenksminimo būdas, kuris įvykdomas dviem stadijom: pirmoji – LOJ adsorbcija ir sukonzentravimas adsorbento-katalizatoriaus paviršiuje, antroji – sukonzentruotų LOJ visiškai katalizinis oksidavimas ir adsorbento-katalizatoriaus regeneracija. Pirmoji stadija vykdoma aplinkos temperatūroje. Adsorbuotų LOJ nukenksminimas įvykdomas greitai keliant adsorbento-katalizatoriaus sluoksnio temperatūrą. Taip inicijuojama pati katalizinė oksidavimo reakcija. Prisotinto adsorbento-katalizatoriaus regeneracijos metu keliant temperatūrą vienalaikiai pradeda vykti du procesai – desorbcija ir katalizinio oksidavimo reakcija. Efektyvus adsorbento-katalizatoriaus veikimas priklauso nuo daugelio faktorių: aktyviųjų katalizatoriaus komponentų parinkimo, nešklis-adsorbento parinkimo, optimalių darbo sąlygų (temperatūros kėlimo greitis, regeneruojančio oro srauto greitis) parinkimo.

## **2.2. Lakiųjų organinių junginių katalizinio oksidavimo ypatumai**

### **2.2.1. Reakcijų kinetika ir mechanizmai**

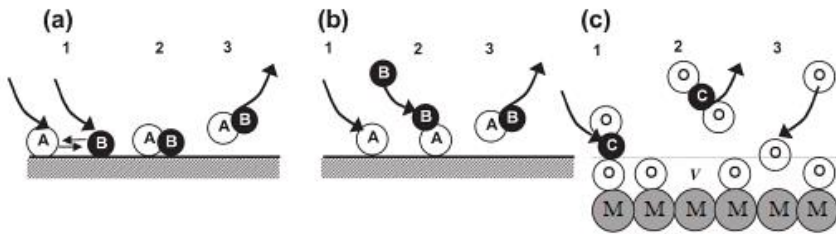
Lakiųjų organinių junginių oksidavimo metu vyksta egzoterminė reakcija. Dažnai LOJ koncentracija būna per maža, kad reakcijos metu išsiskyręs šilumos kiekis būtų pakankamas užtikrinti reikiamą temperatūrą savaiminiam proceso vyksmui [29]. Todėl reikalingas papildomas šilumos šaltinis ir katalizatorių naudojimas, kuris sudaro sąlygas oksidavimo reakciją vykdyti žemesnėje temperatūroje. Siekiant, kad oksidavimo reakcijos metu LOJ būtų visiškai suoksiduoti esant pakankamai dideliui greičiui, katalizinis oksidavimas vykdomas aukštesnėje temperatūroje. Tuo tikslu įkaitinamas katalizatoriaus sluoksnis arba į įkrovą patenkantis valomas oras. Dažniausiai į reaktorių įtekančio srauto temperatūra yra 50-150 °C didesnė, negu katalizatoriaus pradinė veikimo temperatūra. Darbinės katalizinio oksidavimo sąlygos (temperatūra ir tūrinis srauto greitis) turi būti parinktos individualiai ir priklauso nuo nukenksminamo LOJ rūšies [29]. Realiomis sąlygomis valomame oro sraute gali būti keli LOJ. Tokiu būdu gali vykti konkuruojanti oksidavimo reakcija, kai vienas junginys oksiduojamas lėčiau nei kitas arba vienas junginys sulėtina (inhibicija) kito junginio oksidavimo greitį.

Tačiau šio reiškinių dažnai išvengiama, kadangi valomame oro sraute yra perteklinė deguonies koncentracija.

Kiekvienos katalizinės reakcijos vyksmą galima suskirstyti į septynias elementarias stadijas [30]:

1. Reagentų difuzija iš terpės per išorinį katalizatoriaus sluoksnį;
2. Reagentų difuzija katalizatoriaus porose, kuriose išsidėstę aktyvieji centrai;
3. Reagentų adsorbicija ant aktyviųjų centrų;
4. Paviršiuje vykstanti reakcija, susidarant produktams;
5. Susidariusių produktų desorbicija;
6. Produktų difuzija katalizatoriaus porose;
7. Produktų difuzija į terpę.

Visos šios stadijos vyksta viena laikiai, tačiau viso proceso greitį limituoja lėčiausia stadija. Difuziniai apribojimai iš terpės ar į terpę (1 ir 7 stadijos) gali būti lengvai kontroliuojami srautui įkrovą pratekant turbulentiu režimu. Katalizinis reagentų virsmas į produktus (3-5 stadijos) jautrus temperatūros pokyčiui. Reaguojančių medžiagų ir produktų difuzija katalizatoriaus porose priklauso nuo jų skersmens. Didesnės katalizatoriaus nešiklio poros užtikrina geresnę reaguojančių medžiagų difuziją link aktyviųjų centrų.



**2.2 pav.** Heterogeninių katalizinių reakcijų vyksmo mechanizmai: a – Langmuir-Hinshelwood; b – Eley-Rideal; c – Mars-van Krevelen; A, B – reaguojančios medžiagos; AB – reakcijos produktas

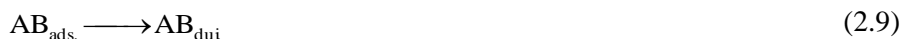
Idealiu atveju visos heterogeninės katalizinės reakcijos, taip pat ir oksidavimo reakcijos, vyksta pagal vieną iš trijų mechanizmų – Langmuir-Hinshelwood (LH), Eley-Rideal (ER) arba Mars-van Krevelen (MvK), kurių vyksmo schemas pavaizduotos 2.2 paveiksle.

Pagal Langmuir-Hinshelwood mechanizmą (2.2a pav.) katalizatoriaus paviršiuje adsorbuojasi abu bimolekulinėje reakcijoje dalyvaujantys komponentai, jie tarpusavyje sureaguoja ir desorbuojasi nuo katalizatoriaus paviršiaus [30]. Pagal Langmuir-Hinshelwood mechanizmą elementariosios reakcijos stadijos aprašytos 2.3-2.6 lygtimis.

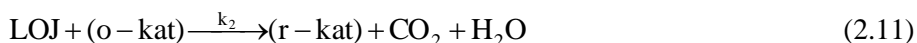




Eley-Rideal mechanizmo (2.2b pav.) atveju, katalizatoriaus paviršiuje adsorbuojasi vienas iš bimolekulinėje reakcijoje dalyvaujančių komponentų (2.7 lygtis), o reakcija, susidarant galutiniams produktams (2.8 lygtis), vyksta tarp adsorbuoto ir dujinėje fazėje esančio komponento [30]. Vėliau vyksta susidariusio produkto desorbpcija nuo katalizatoriaus paviršiaus (2.9 lygtis).



Mars-van Krevelen (2.2c pav.) dažniausiai ir išskirtinai oksidavimo reakcijoms taikomas mechanizmas. Pagal šį mechanizmą deguonies šaltinis LOJ oksidavimo reakcijoje yra metalo oksido kristalo gardelė [30]. Pati šio mechanizmo koncepcija remiasi tuo, kad procesą sudaro redokso ciklo stadijos, kurios aprašytos lygtimis:



Lygtyse 2.9 ir 2.10 r-kat ir o-kat žymėjimai atspindi redukuotas ir oksiduotas katalizatoriaus sritis. LOJ oksidavimo reakcijos greitis  $r_{LOJ}$  bei patys Langmuir-Hinshelwood, Eley-Rideal ir Mars-van Krevelen mechanizmai yra atitinkamai aprašomi 2.12-2.14 matematiniais modeliais [31].

$$r_{LOJ} = \frac{k p_{O_2} p_{LOJ}}{(1 + K_{O_2} p_{O_2}) + (1 + K_{LOJ} p_{LOJ})} \quad (2.12)$$

$$r_{LOJ} = \frac{k K_{O_2} p_{O_2} p_{LOJ}}{1 + K_{O_2} p_{O_2}} \quad (2.13)$$

$$r_{LOJ} = \frac{k_1 k_2 p_{O_2} p_{LOJ}}{k_1 p_{O_2} + \nu k_2 p_{LOJ}} \quad (2.14)$$

čia:  $p_{O_2}$  ir  $p_{LOJ}$  – deguonies ir LOJ slėgis, Pa;  $K_{O_2}$  ir  $K_{LOJ}$  – deguonies ir LOJ adsorbpcijos pusiausvyros koeficientai;  $k$ ,  $k_1$  ir  $k_2$  – reakcijos greičio konstantos;  $\nu$  – oksidavimo reakcijos stochiometrinis koeficientas, kuris nusako deguonies kiekį reikalingą suoksiduoti vienam moliui LOJ.

He, Hu ir Menon su bendraautoriais tyrinėjo tolueno oksidavimą, naudodami CuO ir CeO<sub>2</sub> katalizatorius [32-34]. Vieni autoriai savo eksperimentiniams rezultatams aprašyti pritaikė Langmuir-Hinshelwood matematinį modelį, o kitų

autorių rezultatai buvo patikimai aprašyti Mars-van Krevelen modeliu. Menon su savo publikacijos bendraautoriais nustatė, kad CuO-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatoriuje toluenas metilo grupe adsorbuojasi ant O<sup>2-</sup>, o fenilo grupe ant Cu<sup>2+</sup> sričių. Pagal gautų tyrimų rezultatus nustatyta, kad toluenas yra oksiduojamas deguonimi iš kristalo gardelės ir katalizatoriaus paviršiuje adsorbuotu disocijavusiu molekulinio deguonimi. Šiuo atveju, pagal oksidavimo reakcijoje dalyvaujančio deguonies kilmę ir tolueno adsorbciją katalizatoriaus aktyviuosiuose centruose būtų galima daryti išvadą, kad oksidavimo reakcija vyksta pagal mišrų Langmuir-Hinshelwood ir Mars-van Krevelen mechanizmą. Nors visi autoriai tolueno oksidavimo reakcijoje naudojo katalizatorius, kurių sudėtyje buvo tie patys elementai, savo tyrimų rezultatams įvertinti pritaikė skirtingus mechanizmus. Todėl tikslus šio katalizatoriaus veikimo mechanizmas yra vis dar diskutuotinas klausimas.

### **2.2.2. CuO, CeO<sub>2</sub> ir La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir jų mišinių katalizinės savybės LOJ oksidavimo reakcijose**

Dujinių organinės kilmės teršalų nukenksminimui naudojami katalizatoriai yra skirstomi į dvi pagrindines grupes: tauriųjų metalų katalizatoriai ir pereinamųjų metalų oksidų katalizatoriai. Taurieji metalai, kaip platina, paladis ar auksas, yra gerai žinomi visiško oksidavimo katalizatoriai. Šie metalai yra labai aktyvūs pakankamai žemoje temperatūroje [8, 35-38]. Tačiau nepaisant aktyvumo, šie katalizatoriai yra brangūs dėl pačių tauriųjų metalų kainos ir nėra atsparūs chlorui ar chloro turintiems junginiams [39]. Todėl tauriuosius metalus katalizatoriuose, kurie naudojami visiškam LOJ oksidavimui, yra siekiama pakeisti kitais aktyviaisiais komponentais, kurie būtų pigesni ir atsparesni kataliziniams nuodams. Šiuo metu geriausia žinoma alternatyva yra pereinamųjų metalų oksidai [40]. Nors žemesnėje temperatūroje šie katalizatoriai nėra pakankamai aktyvūs, tačiau aukštesnėse temperatūrose jų aktyvumas gali prilygti tauriesiems metalams. Pastaruoju metu plačiai tyrinėjami Cu, Co, Mn ir kitų pereinamųjų metalų oksidai [41, 42]. Taip pat labai domimasi retųjų žemės metalų La, Ce, Pr, Sm, Dy ar jų oksidų savybėmis, sąveika su kitais aktyviaisiais komponentais ir nešikliais [43-46].

Remiantis KTU Fizikinės chemijos katedros ir kitų mokslininkų atliktų tyrimų rezultatais, CuO laikomas vienu iš aktyviausių komponentų LOJ visiško katalizinio oksidavimo reakcijose. Apibendrinant Galecko, Čičinsko, Dabrilaitės, Brazlauskos ir Jaskūno tradicinio katalizinio ar adsorbcinio-katalizinio formaldehido, alkoholių ir acetatų oksidavimo rezultatus, efektyviausi buvo užneštiniai CuO katalizatoriai, kurių nešikliais buvo panaudoti ceolitai [47-51]. CuO masės dalis sudarė ~10 % bendros katalizatoriaus masės. Didžiausi alkoholių ir acetatų oksidavimo laipsniai (iki 99 %) buvo gauti naudojant CuO/NaX.

Huang, Lou ir Lin tyrinėjo Cu, Co ir Mn oksidų užneštinių katalizatorių aktyvumą izopropanolio oksidacijos reakcijoje, naudodami katalizinį regeneracinį oksidavimo reaktorių. Katalizatorių aktyviųjų komponentų nešikliu autoriai pasirinko 4A tipo molekulinį sietą (MS, ceolitas) [52]. Pagal gautus rezultatus buvo pastebėta, kad iš tirtų Co/(MS), Mn/(MS) ir Cu/(MS) aktyviausias buvo pastarasis oksidinis katalizatorius, kuriame nustatyta vario koncentracija sudarė 12 %.

Naudojant šį katalizatorių 95 % izopropanolio oksidavimo laipsnis buvo pasiektas 420 °C temperatūroje.

Wang atliko eksperimentinius tyrimus su įvairių pereinamųjų metalų oksidų katalizatoriais, kurių aktyvieji komponentai buvo disperguoti  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> paviršiuje [53]. Metalų koncentracija katalizatoriuose buvo vienoda – 5 %. Pagal aktyvumą tolueno oksidavimo reakcijoje, tirtų oksidinių katalizatorių metalus galima surikiuoti į tokią eilę:



Naudojant CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorių, kuriame Cu koncentracija buvo 5 %, toluenas visiškai suoksiduojamas 360 °C temperatūroje.

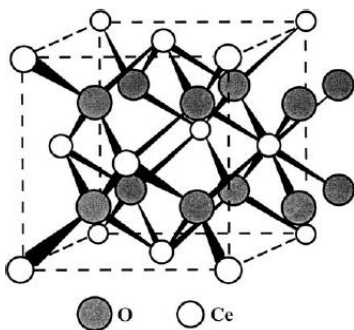
Pastaraisiais metais labai susidomėta cerio(IV) oksido bei medžiagų, kurių sudėtyje yra CeO<sub>2</sub>, savybėmis heterogeninių reakcijų katalizėje. Ceris yra vienas iš dažniausiai aptinkamų retųjų žemės metalų, kurio išteklių viršija gerai žinomų, technologijose bei pramonėje ne ką mažiau svarbių metalų (Sn, Co, Ni, Cu, Pb ir kitų) kiekį [54].

CeO<sub>2</sub> galimybės heterogeninėje katalizėje labai plačios. Šis oksidas gali būti naudojamas kaip nešiklis, aktyvusis katalizinis komponentas arba struktūrinis ar elektroninis promotorius. Neabejotinai, pagrindinė CeO<sub>2</sub> panaudojimo sritis – trijų pakopų automobiliniai katalizatoriai, kuriuose vienu metu azoto oksidai redukuojami iki azoto, o CO ir nesudegę angliavandeniliai oksiduojami į CO<sub>2</sub>. Tačiau cerio(IV) oksidas taikomas ir kitose technologijose, pavyzdžiui, sieros oksidų pašalinimui iš katalizinio krekingo metu susidariusių dujinių išlakų ar net savaime išsivalančių kepimo krosnių paviršiams gaminti [55, 56]. CeO<sub>2</sub> kataliziniuose procesuose iki šiol plačiai tyrinėjamas, o tyrimų metu buvo nustatyta daug teigiamų jo savybių [57-61]:

1. CeO<sub>2</sub> padidina kitų metalų dispersiškumą nešiklių paviršiuje;
2. Dalyvauja kaip promotorius CO konversijos bei angliavandenilių riformingo vandens garais reakcijose;
3. Padidina nešiklių terminį stabilumą;
4. Dalyvauja kaip promotorius tauriųjų metalų oksidacijos-redukcijos reakcijose;
5. Gali būti deguonies, vandenilio ar sieros „konteineris“;
6. Gali paviršiuje bei tūryje suformuoti deguonies vakansijas;
7. Gali sudaryti tarpmetalinius M-Ce ryšius.

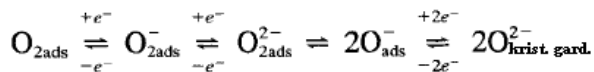
Dažnai šios savybės gali pasireikšti kartu arba konkuruoti tarpusavyje, tačiau žinant reikiamos katalizinės sistemos poveikį konkrečiam procesui, šie efektai gali būti racionaliai panaudoti. Tokiu būdu heterogeninių katalizatorių gamyboje cerio(IV) oksidas tampa labai patrauklia medžiaga.

Cerio(IV) oksidas yra fluorito (CaF<sub>2</sub>) struktūros medžiaga (2.3 pav.), kurią sudaro kubine tvarka išsidėstę cerio atomai. Cerio atomai šiame junginyje yra apsupti tetraedriškai išsidėsciusių deguonies atomų.



2.3 pav. CeO<sub>2</sub> kristalo gardelė

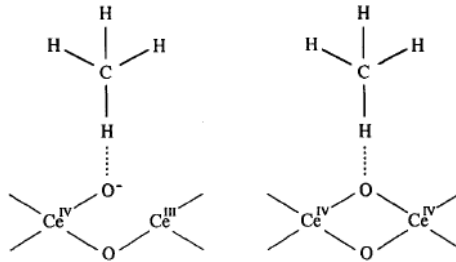
Labai svarbi cerio(IV) oksido sąveika su adsorbuotu deguonimi, kuris dalyvauja oksidavimo reakcijose. Šių reakcijų aktyvumas katalizatorių paviršiuje priklauso nuo adsorbuoto deguonies kiekio ir jo formos. Cerio(IV) oksidas aukštose temperatūrose veikiamas redukuojančios atmosferos gali sudaryti nestechiometrinį oksidą CeO<sub>2-x</sub> (0 < x ≤ 0,5). Nors ir netekusi didelio kiekio deguonies, cerio(IV) oksido kristalo gardelė išlieka tokios pat struktūros. Deguonies vietoje susidaro vakansijos. Tokiu būdu, šio susidariusio suboksido vakansijos veikiamos oksiduojančios atmosferos gali vėl užsipildyti deguonies atomais ir grįžti į pradinę būklę. Fizikiniais analizės metodais nustatyta, kad adsorbuojantis molekuliniam deguoniui ir jam pereinant į kristalinę gardelę, CeO<sub>2</sub> paviršiuje gali susiformuoti trys tarpinės deguonies formos [62, 63]:



Deguonies chemosorbicija CeO<sub>2</sub> paviršiuje vyksta trimis stadijomis. Pirmiausia, iš vakansijoje adsorbuoto molekulinio deguonies, vykstant elektronų mainams, susidaro superoksido anijonas O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Tuomet, prisijungęs elektroną, superoksido anijonas virsta peroksido anijonu O<sub>2</sub><sup>2-</sup>. Vėliau O<sub>2</sub><sup>2-</sup> disocijuoja į atominį radikalinį deguonį O<sup>-</sup> ir pereina į kristalinę gardelę. Šios trys tarpinės deguonies formos pasižymi silpniausia ryšio energija ir didžiausiu aktyvumu oksidavimo reakcijose. Disociatyvaus adsorbuoto deguonies kiekis priklauso nuo CeO<sub>2</sub> redukcijos laipsnio. Kuo oksidas labiau redukuotas, tuo daugiau jo struktūroje susidaro vakansijų, kurios yra elektronų donorai.

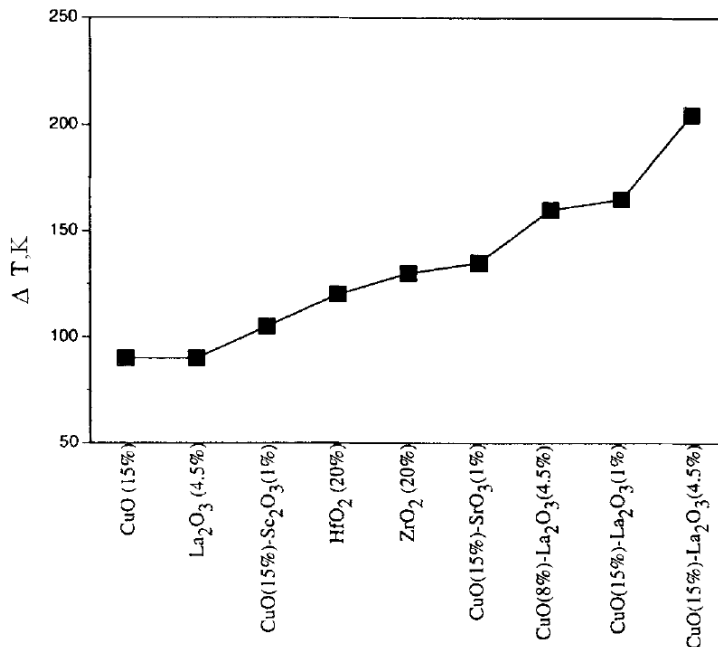
Oksidavimo reakcijose labai svarbi cerio(IV) oksido sąveika su lakiaisiais organiniais junginiais. Atliekant CeO<sub>2</sub> ir LOJ sąveikos tyrimus, siekiama išsiaiškinti šio oksido poveikį katalizatorių aktyvumui. Pasitelkiant infraraudonųjų spindulių spektroskopinę analizę, buvo atlikti išsamūs metano sąveikos ir adsorbicijos su cerio(IV) oksidu tyrimai. Remiantis gautais rezultatais buvo nustatyta, kad metanas gali adsorbuotis ant dviejų skirtingų CeO<sub>2</sub> sričių (2.4 pav.) [57].





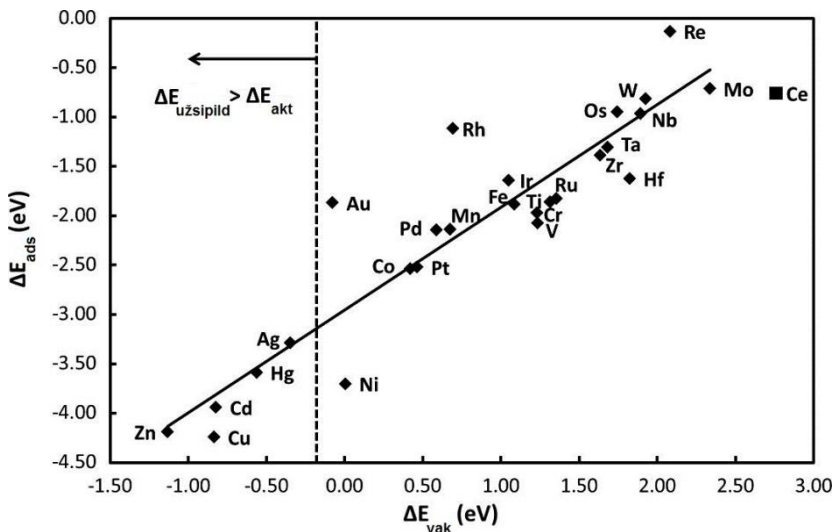
2.4 pav. Metano adsorbicija CeO<sub>2</sub> paviršiuje

Pagal pateiktą schemą, metanas jungiasi prie kristalinėje gardelėje esančio deguonies anijono arba prie vakansijoje disocijavusio koordinaciškai nekompensuoto deguonies atomo, kuris gali susiformuoti aukštoje temperatūroje. Pastaroji deguonies forma būdinga pereinamųjų metalų oksidams, kurių atomo išorinio sluoksnio elektronų skaičius mažesnis nei 18. Šios deguonies atmainos didelė elektronų trauka sukelia stipresnę sąveiką su angliavandeniliais, dėl kurios žemoje temperatūroje aktyvuojasi C–H ryšys. Tokiu būdu, nesant dujinio deguonies, CeO<sub>2</sub> paviršiuje susiformuoja formiatai ar kiti tarpiniai oksidavimo produktai, kurie toliau suardomi iki paviršiaus karbonatų ir aukštesnėje temperatūroje desorbuojasi kaip CO<sub>2</sub> ir H<sub>2</sub>O. Kiti mokslininkai tyrinėdami oksidacijos reakcijas nustatė, kad CO molekulės adsorbuojasi ant tų pačių CeO<sub>2</sub> sričių [64].



2.5 pav. Temperatūrų skirtumas, reikalingas pasiekti 50 % metano konversijos laipsnį oksidavimo reakcijoje, tarpusavyje lyginant M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/CeO<sub>2</sub> katalizatorius [57]

Cerio(IV) oksido aktyvumas, dalyvaujant angliavandenilių oksidavimo reakcijose, žinomas jau keletą metų. Angliavandenilių oksidavimas  $\text{CeO}_2$  paviršiuje vyksta susidarant galutiniams reakcijos produktams, t. y.  $\text{CO}_2$  ir  $\text{H}_2\text{O}$ . Tarpinių oksidacijos produktų ir CO aptinkami tik pėdsakai. Daugeliu atvejų kaip standartas LOJ oksidavimo reakcijose naudojamas metanas. Fizikiniais tyrimais nustatyta, kad gryno  $\text{CeO}_2$  paviršiuje metano aktyvacija vyksta 473 K temperatūroje. Tačiau  $\text{CeO}_2$  naudojant su kai kurių perinamųjų metalų oksidų priedais, metano aktyvacijos temperatūra sumažėja. Šių pereinamųjų metalų oksidų įtaka metano aktyvacijai pateikta 2.5 paveiksle. Kaip matyti iš duomenų, vykdant katalizinį metano oksidavimą, cerio(IV) oksido pagrindu pagamintiems katalizatoriams geriausias priedas yra CuO ir  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Tačiau naudojant šiuos priedus kartu, rezultatai žymiai suprastėja.



**2.6 pav.** Metano aktyvacijos ir vakansijų susidarymo energija, naudojant skirtingus  $\text{CeO}_2$  (1 1 1) paviršių legiruojančius metalus

Krcha sudarė deguonies vakansijų susidarymo ( $\Delta E_{\text{vak}}$ ) ir metano C–H ryšio aktyvacijos energijos ( $\Delta E_{\text{ads}}$ ) koreliacinę grafiką (2.6 pav.) skirtingais metalais legiruotam  $\text{CeO}_2$  (1 1 1) paviršiui (1 1 1 – Miller indeksai) [61]. Lyginant su kitais metalais ir grynu cerio(IV) oksidu, vario priedu legiruotame  $\text{CeO}_2$  (1 1 1) paviršiuje  $\Delta E_{\text{vak}}$  ir  $\Delta E_{\text{ads}}$  vertės yra žymiai mažesnės. Todėl metanas bus suoksiduotas mažiausiomis energetinėmis sąnaudomis. Tačiau legiruojantiems priedams, kurie grafike išsidėstę kairėje punktyrinės linijos pusėje, vakansijos užsipildymo deguonimi energija  $\Delta E_{\text{užsipild}}$  bus didesnė nei metano aktyvacijos energija  $\Delta E_{\text{akt}}$ . Oksiduojant organinius junginius, vakansijų užsipildymas bus viso proceso greitį limituojančia stadija. Tai aktualu reformingo reakcijose, kai dalyvaujančių komponentų santykis yra artimas stechiometriniam. LOJ oksidavimo reakcijose deguonies koncentracija yra labai didelė lyginant su nukenksminamu junginiu. Todėl šis efektas mažiau reikšmingas.

Binarinius Cu ir Ce oksidų katalizatorius tyrinėjo bei sinergizmą kataliziniuose procesuose pastebėjo daugelis kitų autorių. Visuose atliktuose tyrimuose buvo nustatyta, kad katalizatorių aktyvumas tiesiogiai siejasi su termoprogramuojamos redukcijos (TPR) analizės metu sunaudotu vandenilio kiekiu ir redukcijos temperatūra [32, 65-67]. Katalizatorių, kurių sudėtyje buvo pavieniai Cu arba Ce oksidai, redukcija vandeniliu vyksta aukštesniame temperatūrų intervale nei katalizatorių, kuriuose CuO ir CeO<sub>2</sub> buvo naudojami kartu. Šiuo atveju CuO-CeO<sub>2</sub> katalizatoriai pasižymėjo didžiausiu aktyvumu lakiųjų organinių junginių visiško oksidavimo reakcijose.

Konsolakakis ir bendraautoriai tyrinėjo etilacetato visišką oksidavimą, naudodami CuO katalizatorius su binarine skirtingos sudėties Ce<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>y</sub> sistema [68]. Pagal gautus tyrimų rezultatus buvo nustatyta, kad didesnis Sm priedo kiekis neigiamai veikė tiek struktūrines katalizatoriaus savybes, tiek aktyvumą. Tuo tarpu, naudojant CuO-CeO<sub>2</sub> katalizatorių be Sm priedo, etilacetatas visiškai suoksiduojamas esant 260 °C temperatūrai, kuri buvo pati žemiausia lyginant su kitais tyrimuose naudotais katalizatoriais.

Atsižvelgus į literatūros šaltinių gausą, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaip aktyvusis katalizatorių komponentas yra mažiau tyrinėjamas negu CuO ar CeO<sub>2</sub>. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nėra deguonies donoras oksidavimo reakcijose. Tačiau yra ir teigiamų šio metalo oksido savybių. Vienas iš plačiausiai ištyrinėtų La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> privalumų yra katalizatorių nešiklių stabilizavimas, siekiant apsaugoti juos nuo terminio sukepimo, dėl kurio gali sumažėti savitasis paviršiaus plotas. Savitasis paviršiaus plotas, kuriame disperguoti aktyvieji komponentai, yra viena iš svarbiausių katalizatorių charakteristikų, lemiančių jų aktyvumą. Daugelis autorių tyrinėjo La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> priedo įtaką  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> terminiam stabilumui, kadangi ši aliuminio oksido atmaina pasižymi mikroporine ar mezoporine struktūra ir didžiausiu savituoju paviršiaus plotu.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rentgeno spindulių difraktogramose dažniausiai matomos trys plačios smailės, patvirtinančios iš mažų kristalitų sudarytą struktūrą, kuri dažnai pasižymi kataliziniuose procesuose labai svarbiu dideliu defektų skaičiumi. Aukštoje temperatūroje vyksta fazių transformacija, kurios metu deguonis keičia padėtį struktūrinėje gardelėje, įvyksta visiška rekristalizacija ir susiformuoja termodinamiškai stabiliausias  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tačiau pastaroji aliuminio oksido atmaina turi mažiausią savitąjį paviršiaus plotą, o tai dažnai nėra pageidautina katalizatorių savybė. Chen ir bendraautoriai pastebėjo, kad  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> su lantano priedu (La/Al=0,02) išliko stabilus 2 valandas kaitinant 1000 °C temperatūroje [69]. Toks nedidelis įterpto lantano kiekis, naudojant rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodą, net nebuvo aptiktas. Taip pat nebuvo matyti ir  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> būdingų smailių. Mokhnachuk su bendraautoriais nustatė CeO<sub>2</sub> ir La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> priedų įtaką  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> terminiam stabilumui [70]. Skirtingose temperatūrose (550-1000 °C) iškaitinus  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> su retųjų žemės metalų oksidų priedais, didžiausiu savituoju paviršiaus plotu (86-176 m<sup>2</sup>/g) pasižymėjo bandinys su 2 % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> priedu. Naudojant CeO<sub>2</sub> ir La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifikatorius kartu, sinerginio efekto nebuvo pastebėta – savitasis paviršiaus plotas buvo mažesnis. Kiti autoriai tyrinėdami Pt ir Pd katalizatorius, kurių aktyvieji komponentai užnešti ant La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifikuoto  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, taip pat patvirtino didesnę terminį stabilumą [71-73]. Ši savybė aiškinama tuo, kad lantanas, įsiterpęs į  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalinę gardelę, blokuoja

tarpkristalinę deguonies difuziją. Tokiu būdu, aukštoje temperatūroje negali vykti rekristalizacija, kurios metu susidaro  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Jiang su bendraautoriais tyrimus atliko su 12 % $\text{CuO}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5 % $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ir 5 % $\text{La}_2\text{O}_3$ -12 % $\text{CuO}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizatoriais [74]. Šiuos katalizatorius mokslininkai naudojo CO ir  $\text{CH}_4$  oksidacijos reakcijose. Lyginant tarpusavyje, didžiausiu aktyvumu pasižymėjo 5 % $\text{La}_2\text{O}_3$ -12 % $\text{CuO}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizatorius, o pats prasčiausias buvo 5 % $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Naudojant CuO ir  $\text{La}_2\text{O}_3$  kartu, kaip ir CuO-CeO<sub>2</sub> aktyviųjų komponentų atveju, pasireiškia sinerginis dviejų metalų oksidų efektas. Atlikus TPR analizę, taip pat buvo nustatyta, kad 5 % $\text{La}_2\text{O}_3$ -12 % $\text{CuO}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizatorius pradeda redukuotis žemiausioje temperatūroje – sunaudoto redukuojančio vandenilio smailė gaunama esant 195 °C.

Sun ir kiti mokslininkai, atlikę  $\text{La}_2\text{O}_3$  ir CeO<sub>2</sub> priedais modifikuoto CuO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizatoriaus tyrimus, nustatė, kad labiausiai CO oksidacijos reakcijos pradžios temperatūrą sumažino  $\text{La}_2\text{O}_3$ -CuO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizatorius [75]. Naudojant šį katalizatorių CO oksidacijos reakcija prasideda 150 °C temperatūroje. Panašiai veikė ir CeO<sub>2</sub>-CuO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizatorius. Pavienių Cu, Ce ar La oksidų katalizatoriai buvo mažiausiai aktyvūs.

Tsubaki ir Wu  $\text{La}_2\text{O}_3$  modifikavo NiO-CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ir Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizatorius, kuriuos naudojo metano riformingui vandens garais ir CO<sub>2</sub> [76, 77]. Nors angliavandenilių riformingas mažai siejasi su LOJ nukenksminimu, tačiau turi bendrą savybę – abiejų procesų metu gali susidaryti anglis, kuri nusėdusi katalizatoriaus porose, gali jį deaktyvuoti. Šių autorių atliktų tyrimų rezultatai parodė, kad  $\text{La}_2\text{O}_3$  priedas sumažina anglies susidarymo galimybes. Be to, modifikuoti katalizatoriai pasižymėjo geresniu nikelio dispersiškumu nešiklio paviršiuje bei buvo išvengta kataliziškai neaktyvaus špinelio struktūros NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> susidarymo.

Apibendrinant apžvelgtas pereinamųjų metalų oksidų savybes, vienas iš aktyviausių pavienių komponentų LOJ nukenksminimui, juos suoksiduojant į nekenksmingus produktus (CO<sub>2</sub> ir vandens garus), yra CuO. Tai patvirtina KTU Fizikinės chemijos katedroje atlikti darbai ir kitų autorių atlikti moksliniai tyrimai. Katalizatorius CuO pagrindu, skirtus LOJ oksidavimui, komercializavo Haldor Topsoe kompanija, kuri yra viena iš didžiausių ir žinomiausių heterogeninių katalizatorių gamybos įmonių [25]. Dauguma CeO<sub>2</sub> turinčių medžiagų naudojamos oksidavimo reakcijose. CeO<sub>2</sub> gali būti naudojamas kaip nešiklis pereinamiesiems metalams arba jis pats gali būti užneštas ir disperguotas kitų oksidų, kaip  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ar SiO<sub>2</sub>, paviršiuje. Cerio(IV) oksido redokso savybės ir kristalinės gardelės deguonies mobilumas yra vieni iš pagrindinių faktorių lemiančių katalizinį aktyvumą. Dėl šių savybių cerio(IV) oksidas linkęs dalyvauti visiško oksidavimo reakcijose. Dalinio oksidavimo reakcijose CeO<sub>2</sub> mažiau veiksmingas. Dėl plataus  $\text{La}_2\text{O}_3$  katalizinių savybių spektro, jo panaudojimas katalizatorių sintezėje ir heterogeniniuose kataliziniuose procesuose greičiausiai augs. Naudojant  $\text{La}_2\text{O}_3$  daugiakomponentėse sistemose su kitais elementais, atsiskleidžia šio elemento promotrinės savybės – lantanai stabilizuoja ir pagerina kitų metalų dispersiškumą, padidina vieno iš pagrindinių katalizatoriuose naudojamo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nešiklio mechaninį atsparumą bei stabilizuoja jį dėl aktyvaus paviršiaus netekimo.

## 2.3. Katalizatorių sintezei naudojami nešikliai ir jų savybės

### 2.3.1. Nešiklių savitojo paviršiaus rodikliai

Aktyviaisiais komponentais katalizatoriuose naudojami metalų oksidai neturi didelio savitojo paviršiaus ploto. Tačiau juos dispergavus ant mikroporinę ( $D_p < 20$  nm) ar mezoporinę ( $20 < D_p < 50$  nm) struktūrą turinčių medžiagų, galima gauti sistemą su mažesnėmis metalų oksidų dalelėmis. Tokia sistema turės didesnę aktyviųjų centrų kiekį ir pasižymės geresnėmis katalizinėmis savybėmis [78-80].

### 2.2 lentelė. Kai kurių nešiklių savitojo paviršiaus rodikliai

Nešiklis	Savitasis paviršiaus plotas $S_{BET}$ , m <sup>2</sup> /g	Vidutinis porų skersmuo $D_p$ , nm	Porų tūris $V_p$ , cm <sup>3</sup> /g	Literatūros šaltinis
MCM-41	1167	2,52	0,61	[78]
SBA-15	614	4,6	0,65	[79]
NaY ceolitas	753	–	0,333	[80]
SBA-15 modifikuotas	1460	9,7	2,0	[81]
SBA-15	672	6,5	1,09	[82]
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	239-316	3,8-18,3	0,43-1,63	[83]
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	185-260	6,1-37,0	0,85-1,43	[84]
Aktyvintosios anglis	852	–	0,42	[85]
Aktyvintosios anglis MAC	878	6,0	1,18	[86]
Aktyvintosios anglis W15A	1450	8,0	2,77	[86]
Aktyvintosios anglis A20	1859	1,5	1,11	[86]
NaX ceolitas	925	–	0,32	[87]
NaX ceolitas	662	0,74	0,36	[88]
NaY ceolitas	725	0,74	0,34	[88]
ZSM-5 ceolitas	431	0,53x0,56	0,28	[88]

Vieni iš plačiausiai įvairiuose kataliziniuose procesuose naudojamų ir didelį savitą paviršių turinčių nešiklių yra  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ceolitai, aktyvintosios anglis arba vienodų ir tvarkingai išsidėsčiusių porų struktūros amorfinės SiO<sub>2</sub> medžiagos, kurios literatūroje dažnai sutinkamos sutrumpintais pavadinimais kaip SBA-15 ar MCM-41 [81, 82, 89]. Kai kurių mikroporinių ar mezoporinių nešiklių savitojo paviršiaus ploto, nustatyto BET (Brunauer-Emmett-Teller) metodu, vidutinio porų skersmens ir porų tūrio palyginimas pateiktas 2.2 lentelėje.

Savitojo paviršiaus rodikliai yra labai susiję su katalizatorių aktyvumu. Didesnio skersmens porų katalizatorių nešikliai turi mažesnę savitą paviršiaus plotą (2.2 lentelė). Todėl kataliziniuose procesuose labai svarbu parinkti nešiklį su optimaliu savitojo paviršiaus ploto ir porų skersmens santykiu. Šis reiškinys gali būti racionaliai panaudotas cikliniam adsorbentam-kataliziniam LOJ visiško oksidavimo metodui.

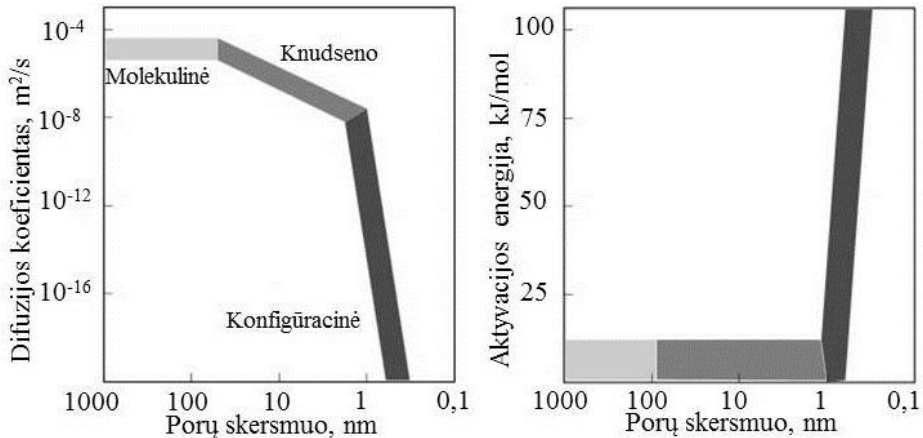
### 2.3.2. LOJ difuzijos atvejai porėtose medžiagose

Porų skersmens įtaką medžiagų difuzijai ir difuzijos aktyvacijos energijai iliustruoja 2.7 paveikslas. Kuomet nešiklio ar adsorbento porų skersmuo yra didesnis

už 100 nm, adsorbtyvo molekulės judėdamos dažniau susiduria viena su kita nei su porų sienelėmis, todėl dominuoja molekulinės (Fick'o) difuzijos mechanizmas. Porų skersmeniui mažėjant nuo 100 iki 2 nm, laisvasis molekulės nukeliautas atstumas tampa mažesnis negu atstumas tarp sienelių. Šiuo atveju pasireiškia Knudsen'o difuzija  $D_K$ , kuri aprašoma lygtimi [90]:

$$D_K = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (2.15)$$

čia:  $d_p$  – poros skersmuo, m;  $R$  – universalioji dujų konstanta, 8,314 J/(mol·K);  $T$  – temperatūra, K;  $M$  – molinė masė Kg/mol.

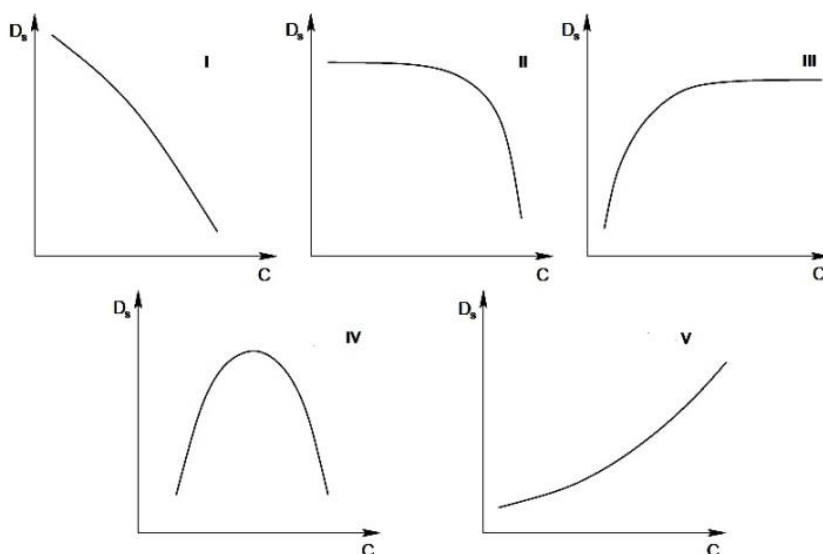


**2.7 pav.** Porų skersmens įtaka difuzijos koeficientui ir difuzijos aktyvacijos energijai [68]

Esant dar mažesniai skersmeniui (<2 nm), jis tampa labai artimas porose judančių molekulių dydžiui. Tokiu būdu pasireiškia konfigūracinė difuzija, kuomet molekulės porose slenka nuolat sąveikaudamos su sienelės paviršiumi [91]. Molekulinė ir Knudsen'o difuzija yra savaiminiai reiškiniai. Konfigūracinės difuzijos mechanizmo atveju, molekulių judėjimui porose reikalinga aktyvacijos energija [92]. Adsorbciniam-kataliziniam LOJ oksidavimui labiausiai pageidautinas būtų konfigūracinės arba bent Knudsen'o difuzijos atvejis. Pirmoje ciklinio proceso stadijoje LOJ junginiai yra adsorbuojami ir sukonzentruojami adsorbento katalizatoriaus paviršiuje. Vykstant adsorbento-katalizatoriaus regeneracijai ir LOJ oksidacijai, įkrova yra kaitinama. Adsorbcijos ryšiai silpnėja ir adsorbtyvas pradeda desorbuotis. Tačiau, naudojant mikroporinį adsorbentą-nešiklį, LOJ molekulių judėjimo greitis porose būtų apribotas. Temperatūros kėlimo metu būtų užtikrinamas ilgesnis kontakto laikas su katalizatoriumi, o nuo katalizatoriaus paviršiaus desorbuotųsi mažesnis nesureagavusių kenksmingų medžiagų kiekis. Todėl teoriškai tinkamiausi adsorbentų katalizatorių nešikliai būtų aktyvintosios anglis arba ceolitai. Dideliame šių medžiagų savitojo paviršiaus plote disperguoti aktyvieji komponentai ir smulkiose porose apribota LOJ molekulių difuzija galėtų garantuoti

aukštą konversijos laipsnį į CO<sub>2</sub> ir vandens garus. Aktyvintųjų anglių panaudojimo galimybes sumenkina jų mažas terminis stabilumas oksiduojančioje atmosferoje.

Ulrich ir bendraautoriai magnetinio branduolių rezonanso analizės pagalba tyrinėjo aromatinių angliavandenilių difuziją NaX ceolite [93]. Benzono, tolueno, p,m-ksileno, kumeno bei p,m-diizopropilbenzenų 105 °C temperatūroje nustatytų savaiminės difuzijos koeficientų vertės buvo ribose nuo  $1,4 \cdot 10^{-11}$  iki  $5,6 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s. Mažiausi difuzijos koeficientai buvo gauti aromatiniams angliavandeniliams su dviem pakaitais. Benzono, tolueno ir kumeno nustatyti difuzijos koeficientai buvo panašūs. Medžiagų difuzija mikroporinėse medžiagose labai priklauso nuo difunduojančio junginio molekulės dydžio ir jo struktūros, todėl galima teigti, kad šios medžiagų savybės gali įtakoti LOJ adsorbacinio-katalizinio oksidavimo aktyvumą.

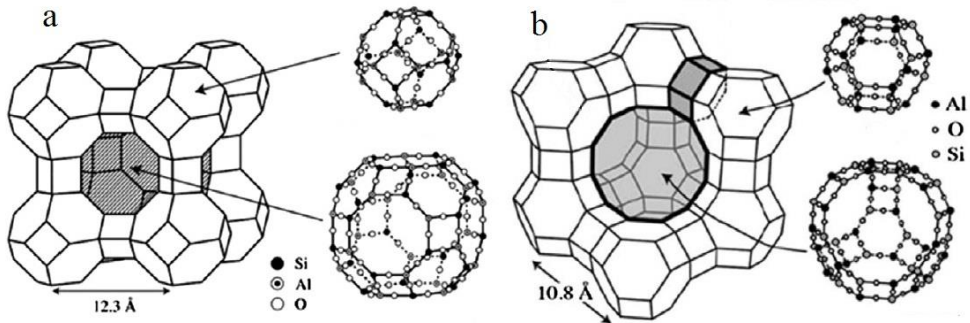


**2.8 pav.** Tarpkristalinės savaiminės difuzijos greičio priklausomybė nuo adsorbato koncentracijos

Pagal adsorbato koncentraciją paviršiuje, galimi penki difuzijos atvejai (2.8 pav.) [91, 92]. Skirtingi atvejai siejami su skirtinga difunduojančios ir porėtos medžiagos sąveika. Siekiant nukenksminti LOJ adsorbacinio-katalizinio oksidavimo būdu, pats palankiausias yra pirmasis ir antrasis atvejais. Didesnė adsorbato koncentracija sumažintų difuzijos greitį. Taip adsorbentas-katalizatorius galėtų būti prisotintas didesniu nukenksminamos medžiagos kiekiu ir būtų efektyviau išnaudojamas. Likę savaiminės difuzijos pobūdžiai adsorbaciniam-kataliziniam LOJ oksidavimui nėra pageidautini, kadangi, didėjant adsorbato koncentracijai, difuzijos greitis didės ir adsorbento-katalizatoriaus paviršių paliks didesnis nesureagavusios medžiagos kiekis

### 2.3.3. Nešiklių ir LOJ sąveikos rodikliai

Dauguma oksidavimo būdu nuklenksminamų medžiagų yra rūgštinės arba bazinės prigimties, todėl metalo oksido katalizatoriuje jos gali sąveikauti su rūgštiniais-baziniais centrais. Šis reiškinys oksidacijos procesą gali paveikti dvejopai. Kaip rūgštinės-bazinės reakcijos tarp katalizatoriaus ir oksiduojamos medžiagos rezultatas gali susidaryti aktyvus paviršiaus produktas, kuris palengvins redokso reakcijos vyksmą. Kitu atveju, dėl stiprios chemisorbcijos gali pailgėti oksiduojamos medžiagos kontakto laikas su katalizatoriumi ir jo paviršiuje esančiu deguonimi [94]. Tačiau visiško LOJ oksidavimo metu šie abu mechanizmai būtų pageidautini. Šarminiame paviršiuje organinės medžiagos linkusios suskilti į visiškos oksidacijos produktus. Tuo tarpu rūgštiniai katalizatorių paviršiaus centrai skatina dalinio oksidavimo reakcijas.



2.9 pav. Linde's A tipo (NaA, 4A, LTA) (a) ir faujazito (NaX, NaY) (b) ceolitų struktūra [95]

Ceolitai yra medžiagos, kurios, priklausomai nuo savo struktūros, gali būti ir rūgštinės, ir bazinės. Šios kristalinės aliumosilikatinės medžiagos sudarytos iš  $\text{SiO}_4$  ir  $\text{AlO}_4$  tetraedrų, kurie tarpusavyje jungiasi per deguonies atomą [96]. Visi ceolitai gali būti užrašomi bendra formule [97]:



čia: M – šarminio arba žemės šarminio metalo katijonas, n – katijono valentingumas, x ir y – sveikieji skaičiai, z – gardelėje esančių vandens molekulių kiekis.

Kadangi du skirtingi tetraedrai tarpusavyje dalijasi vienu deguonies atomu, susiformuoja karkasas, pasižymintis labai porėta struktūra, kuri sudaryta iš susijungusių mažo skersmens kanalų ir ertmių.  $\text{AlO}_4$  tetraedras turi negiamą krūvį, kuris ceolito struktūroje kompensuojamas protonu arba metalo katijonu [95]. Būtent nuo krūvį kompensuojančio elemento priklauso, kokiomis savybėmis pasižymės ceolitas. Krūvį kompensuojančių elementų kiekis priklauso nuo molinio Si/Al santykio ceolituose. NaA ir NaX ceolituose, kurių struktūra pavaizduota 2.9 paveiksle, Si/Al santykis atitinkamai lygus 1 ir 1,2. Jei  $\text{AlO}_4$  tetraedro krūvis bus kompensuotas protonu, labiau pasireikš rūgštinės savybės. Protoną pakeitus šarminių žemės metalų katijonais, ceolitas turės šarminį paviršių. Skirtingai nei tirpalams, kurių rūgštingumas apibūdinamas vandenilio jonų rodikliu pH, kietų



medžiagų rūgštinėms-bazinėms savybėms įvertinti nėra visuotinai priimtos metodikos. Dažniausiai šios medžiagos charakterizuojamos šarminių medžiagų adsorbcija.

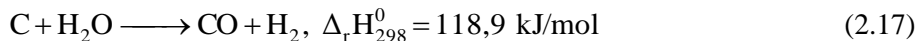
Pinard su bendraautoriais infraraudonųjų spindulių spektroskopijos metodu ištyrė piridino adsorbciją NaX ir NaY ceolitų paviršiuje 150 °C temperatūroje [98]. Adsorbcijos-desorbcijos eksperimento metu infraraudonųjų spindulių spektre piridinui būdingų smailių nebuvo pastebėta. Piridino sąveika nevyko su giminingų medžiagų paviršiais. Ištyrus piridino adsorbciją ZSM-5 ceolito paviršiuje, po desorbcijos 150 °C temperatūroje, infraraudonųjų spindulių adsorbcijos spektre buvo matoma piridinui būdinga smailė [99]. Lyginant tokiomis pat sąlygomis atliktus desorbcijos eksperimentus, galima teigti, kad ZSM-5 ceolitas yra labiau rūgštinis negu NaX ar NaY ceolitai.

Kiti autoriai įvairių nešiklių paviršių rūgštingumą tyrinėjo pagal adsorbuoto amoniako kiekį. Suintegravus amoniako termoprogramuojamos desorbcijos metu gautas kreives, buvo nustatyta, kad NaX adsorbuoja mažiau amoniako nei ceolitas CaA [100]. Taip pat buvo pastebėta, kad ceolite NaX iš dalies pakeitus Na katijoną pereinamųjų metalų katijonais, bendras rūgštingumas dar labiau sumažėja. Tačiau šiuose tyrimuose adsorbuotas amoniako kiekis katalizatorių ir nešiklių paviršiuje buvo išreikštas santykiniais vienetais.

Aliuminio oksido nešikliai yra viena iš universaliausių porėtų struktūrų, kurios plačiai naudojamos daugelyje katalizinių procesų, įskaitant ir LOJ visiško oksidavimo reakcijas. Shen ir Guo su bendraautoriais savo publikacijose aprašė CeO<sub>2</sub> modifikuotų Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nešiklių rūgštingumo tyrimus [101, 102]. Buvo pastebėta, kad grynas CeO<sub>2</sub> adsorbuoja tik labai nedidelį amoniako kiekį, lyginant su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Taip pat buvo nustatyta, kad bendras rūgštingumas labai priklauso nuo katalizatorių paruošimo metodikos. Autoriai CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorius pagamino trimis metodais – impregnavimo, metalų nitratus nusodinant amoniakiniu vandeniu ir zolių-gelių metodu, kai cerio nitratas įmaišomas aliuminio izopropoksido hidrolizės metu. Adsorbuotas amoniako kiekis šiuose katalizatoriuose atitinkamai sudarė 3,95, 4,66 ir 7,3 mmol/g. Nors impregnavimo būdu gauto katalizatoriaus savitasis paviršiaus plotas buvo mažiausias, tačiau adsorbuotas amoniako kiekis buvo neproporcingai mažesnis nei kitais metodais paruoštuose katalizatoriuose.

Įvairūs adsorbentai, naudojami kaip katalizatorių nešikliai, yra skirstomi į hidrofilinius ir hidrofobinius. Aktyvintosios anglis nėra vandeniui giminingos medžiagos, todėl pasižymi maža adsorbcijos geba polinių molekulių atžvilgiu [103]. Tuo tarpu ceolitai ar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> labiau yra hidrofilinės medžiagos ir dažnai naudojami kaip oro ar kitų dujų džiovinimo agentai [104, 105]. Vandens įtaka efektyviam katalizatoriaus veikimui negali būti vertinama vienareikšmiškai. Guillemont su bendraautoriais tyrinėdami chlorintų LOJ visišką oksidavimą pastebėjo teigiamą vandens įtaką proceso efektyvumui. Šie mokslininkai nustatė, kad oksidacijos metu susiformavusi druskos rūgštis geriau pasišalina nuo katalizatoriaus paviršiaus terpėje esant vandens garams [106]. Naudodami Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir Ag/(aktyvintoji anglis) katalizatorius, Ebbesen, Guo ir Caporali su kolegomis ištyrė vandens įtaką CO oksidacijos reakcijoje. Tyrimais buvo nustatyta, kad vanduo teigiamai veikia oksidacijos reakcijos kinetiką [107-109]. Didesnės masės LOJ oksidavimo metu gali

susiformuoti anglis (suodžiai), kuri gali blokuoti katalizatoriaus aktyviuosius centrus. Vandens garai šiuo atveju atlieka apsauginę funkciją – blokuoja anglies susiformavimą arba ją sudujina pagal 2.17 reakcijos lygtį [110].



Tuo tarpu kiti autoriai teigia, kad geriau LOJ oksidacijos reakcijose naudoti hidrofobinius nešiklius. Taip išvengiama konkuruojančios vandens ir oksiduojamos medžiagos adsorbcijos ant aktyviųjų katalizatoriaus centrų [111-113]. Dėl to savitasis katalizatoriaus paviršiaus plotas išnaudojamas racionaliau.

Lakiųjų organinių junginių nukenksminimas heterogeniniu kataliziniu oksidavimo būdu išlieka viena iš aktualių ir plačiai tyrinjamų temų. Literatūros šaltinių duomenys leidžia teigti, kad, esant žemoms (150-400 °C) temperatūroms, lantanoidų ar jų oksidų priedas gali padidinti LOJ oksidavimo katalizatorių aktyvumą. Daugelio publikacijų autoriai atlikę tyrimus pastebėjo sinergistinę sąveiką tarp CuO ir CeO<sub>2</sub>. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pagerina kitų metalų oksidų dispersiškumą ir nešiklių terminį atsparumą. Dispergavus katalizatorių aktyviuosius komponentus ant didelį savitąjį paviršių turinčių nešiklių, galima pritaikyti tiek tradicinę, tiek energetiškai mažiau imlią dvigubo veikimo LOJ šalinimo technologiją. Pastaroji LOJ šalinimo technologija realizuojama apjungiant rekuperacinį (adsorbcijos) ir sunaikinimo (katalizinio oksidavimo) metodus. Šiam procesui naudojamos dvi funkcijas atliekančios medžiagos – adsorbentai-katalizatoriai. Tačiau literatūros šaltiniuose trūksta duomenų apie pažangesnius nukenksminimo metodus, kaip adsorbcinis-katalizinis oksidavimas, ir jo panaudojimą lakiųjų aromatinių junginių šalinimo technologijose. Tokio proceso efektyvumą lemia daug įvairių veiksnių: LOJ prigimtis, katalizatorių struktūra, temperatūra, pradinis prisotimo laipsnis, regeneracinio oro debito dydis, adsorbcijos-desorbcijos rodikliai, reakcijų mechanizmas. Todėl šiame darbe tiriamas nešiklių tinkamumas adsorbentų-katalizatorių sintezei, CuO-CeO<sub>2</sub> ir CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> užneštinių katalizatorių aktyvumas LOJ oksidavimo reakcijose. Pagal LOJ nukenksminimo efektyvumą nustatomas optimalus aktyviųjų komponentų CeO<sub>2</sub> ir CuO masių santykis katalizatoriuose. Naudojant susintetintą CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX adsorbentą-katalizatorių, nustatinėjama pradinio prisotimo ir regeneracinio oro debito įtaka efektyvumui adsorbcinio-katalizinio benzeno, tolueno ir o-ksileno oksidavimo reakcijose. Apskaičiuoti šių junginių oksidavimo reakcijų kinetiniai rodikliai bei nustatytas oksidavimo reakcijų veikimo mechanizmas. Remiantis eksperimentinių tyrimų rezultatais, sukurtos benzeno, tolueno ir o-ksileno nukenksminimo technologinės rekomendacijos.

### 3. METODINĖ DALIS

#### 3.1. Naudotos medžiagos ir reagentai

Eksperimentiniuose tyrimuose buvo naudojami chemiškai arba analitiškai gryni reagentai:

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , CAS 7784-27-2, Reachem, Slovakija, 98 %;

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , CAS 7784-31-8, Chempur, Lenkija, 99 %;

$\text{NaOH}$ , CAS 1310-73-2, Reachem, Slovakija, 99 %;

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , CAS 57-13-6, Lachner, Čekija, 99,5 %;

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , CAS 10294-41-4, Sigma Aldrich, Vokietija, 99 %;

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , CAS 10277-43-7, Sigma Aldrich, Vokietija, 99,9 %;

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , CAS 10031-43-3, Penta, Čekija, 99 %;

$\text{HNO}_3$ , CAS 7697-37-2, Penta, Čekija, 65%;

$\text{HCl}$ , CAS 7647-01-0, Reachem, Slovakija, 35 %;

$\text{H}_2\text{O}_2$ , CAS 7722-84-1, Reachem, Slovakija, 35 %;

$\text{CH}_3\text{OH}$ , CAS 67-56-1, Reachem, Slovakija, 99,5 %;

$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ , CAS 79-20-9, Sigma Aldrich, Vokietija, 99 %;

$\text{C}_6\text{H}_6$ , CAS 71-43-2, Reachem, Slovakija, 99,8 %;

$\text{C}_7\text{H}_8$ , CAS 108-88-3, Reachem, Slovakija, 99,9 %;

$\text{C}_8\text{H}_{10}$ , CAS 95-47-6, Reachim, Rusija, 99,9 %;

Granuliuotas sintetinis NaX ceolitas, CAS 68989-23-1, Chimreaktivkomplekt, Rusija;

Granuliuotas sintetinis NaA ceolitas, CAS 68989-22-0, Chimreaktivkomplekt, Rusija;

Granuliuotas sintetinis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , CAS 1344-28-1.

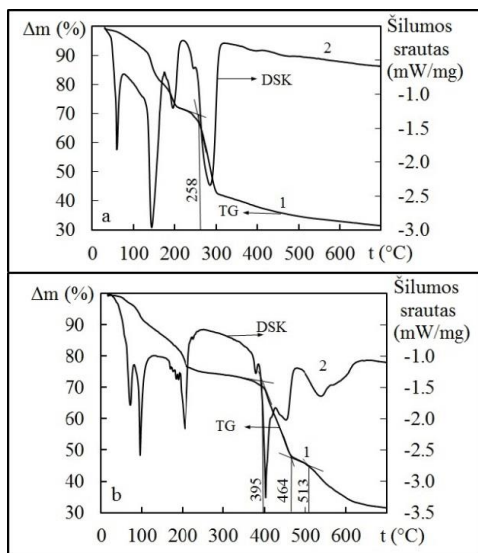
#### 3.2. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nešiklių paruošimas

Aluminio oksido nešikliai buvo pagaminti naudojant skirtingas paruošimo metodikas ir skirtingas pradines medžiagas. Du bandiniai buvo paruošti nusodinimo metodu, į aliuminio sulfato arba nitrato tirpalą (1 mol/l  $\text{Al}^{3+}$ ) lėtai supilant paruoštą 1 mol/l  $\text{NaOH}$  tirpalą. Aliuminio druskų ir natrio šarmo tirpalų tūrių santykis buvo 1:3. Susidaręs  $\text{Al}(\text{OH})_3$  buvo filtruojamas pro Biuchnerio piltuvą. Siekiant pašalinti likusius jonus  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  ir  $\text{SO}_4^{2-}$ , filtratas buvo gausiai plaunamas distiliuotu vandeniu. Trečiasis bandinys, kaip ir pirmieji, buvo pagamintas  $\text{Al}^{3+}$  nusodinant natrio šarmu iš nitratinio tirpalo, tačiau nusodinimo metu ir dvi valandas po nusodinimo gauta suspensija buvo intensyviai maišoma. Tokiu būdu buvo siekiama išvengti didesnių  $\text{Al}(\text{OH})_3$  aglomeratų susidarymo. Ketvirtojo  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nešiklio paruošimas buvo vykdomas zolių-gelių metodu [114].  $\text{Al}(\text{OH})_3$  buvo gautas karbamido hidrolizės metu. Pradiniame tirpale aliuminio jonų ir karbamido molinis santykis buvo 1:13, o  $\text{pH} \approx 2$ . Gautas tirpalas buvo virinamas 95 °C temperatūroje 12 valandų. Rūgščioje terpėje vykstant karbamido hidrolizei, susidaro amoniakinis vanduo, kuriam reaguojant su aliuminio nitratu, buvo gautas skaidrus gelis. Galutinis tirpalo  $\text{pH}$  buvo lygus  $\approx 8$ . Visi gauti geliai buvo sendinami 12 parų. Iš

sendintų gelių ekstruzijos metodu buvo suformuotos 3x6-7 mm granulės. Suformuotas granules 2 valandas džiovinant 105 °C temperatūroje ir 4 valandas kaitinant 450 °C temperatūroje buvo gauti  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nešiklių bandiniai.

### 3.3. Katalizatorių sintezė

Eksperimentiniuose tyrimuose buvo naudojami impregnavimo būdu susintetinti katalizatoriai, kuriuose aktyvieji komponentai (CuO, CeO<sub>2</sub> ir La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) disperguoti  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir ceolitų NaA bei NaX paviršiuje. Prieš impregnavimo stadiją visi naudoti nešikliai buvo 2 valandas iškaitinti 450 °C temperatūroje ir ataušinti azoto dujų sraute. Palyginimui su kitais katalizatoriais naudotas CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> buvo paruoštas  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 valandas impregnuojant vario(II) nitrato tirpale (Cu<sup>2+</sup> 50 g/dm<sup>3</sup>). Impregnuotas nešiklis buvo 2 valandas džiovintas 120 °C ir 6 valandas kaitintas 450 °C temperatūroje. Aukštoje temperatūroje suskilus vario(II) nitratui,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> paviršiuje gaunamas katalizatoriaus aktyvusis komponentas – CuO. Vario ir retųjų žemės metalų (Ce ir La) oksidų katalizatoriai, naudojant  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nešiklį, buvo pagaminti analogiškai. Paruošiant CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorių buvo naudotas Cu<sup>2+</sup> 50 g/dm<sup>3</sup> ir La<sup>3+</sup> 10 g/dm<sup>3</sup> koncentracijos nitratinis tirpalas, o impregnuotas  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaitintas – 600 °C temperatūroje. Trijų skirtingos sudėties xCuO-yCeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorių paruošimui naudotuose nitratų tirpaluose Cu<sup>2+</sup> koncentracija buvo pastovi ir sudarė 50 g/dm<sup>3</sup>, Ce<sup>3+</sup> koncentracija buvo atitinkamai lygi 5, 10 ir 20 g/dm<sup>3</sup>. CeO<sub>2</sub> modifikuoti katalizatoriai buvo pavadinti bendru pavadinimu xCuO-yCeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kur x ir y - CuO ir CeO<sub>2</sub> iki vieneto dalių suapvalinta koncentracija, išreikšta masės procentais.



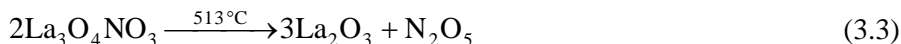
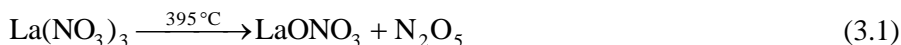
**3.1 pav.** Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (a) ir La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (b) viena laikės terminės analizės (VTA) rezultatai: 1 – TG kreivė, 2 – DSK kreivė

CuO-CeO<sub>2</sub>/NaA ir CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX katalizatorių paruošimo stadijos buvo tokios pačios, o impregnavimui naudoti nitratų tirpalai buvo vienodos sudėties (Cu<sup>2+</sup> 50 g/dm<sup>3</sup> ir Ce<sup>3+</sup> 10 g/dm<sup>3</sup>). Ceolitų paviršiuje užsiduotas aktyviųjų

komponentų kiekis buvo pasiektas po vieno impregnavimo, džiovinimo ir iškaitinimo ciklo. Tuo tarpu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nešiklio paviršiuje – po trijų.

Po impregnavimo ir džiovinimo stadijų, iškaitinant katalizatorius, temperatūra turi būti aukštesnė negu naudotų  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  skilimo temperatūros. Tokiu būdu užtikrinamas metalų oksidų susidarymas nešiklių paviršiuje. Brazlauskas, gamindamas savo tyrimuose naudotus katalizatorius, nustatė, kad  $\text{CuO}$  ceolitų paviršiuje susidarė  $450\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje [50]. Siekiant nustatyti  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ir  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  skilimo temperatūrą, buvo atlikta šių druskų vienalaikė terminė analizė (3.1 pav.).

Pirmosios trys smailės abiejų medžiagų diferencinės skenuojančios kalorimetrijos kreivėse priskiriamos adsorbuoto, fizinio ir kristalizacinio vandens netekimui. Termogravimetrinės analizės kreivėse matyti, kad  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  pradeda skilti  $258\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje. Kaitinamas  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  skyla pakopomis. Pirmoji skilimo pakopa prasideda pasiekus  $395\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrą. Susidarę tarpiniai produktai į  $\text{La}_2\text{O}_3$  pradeda skilti pasiekus  $513\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrą. Kitų autorių gauti atliktų tyrimų rezultatai buvo panašūs [115-117].  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  skilimo pakopas į  $\text{La}_2\text{O}_3$  atspindi 3.1-3.3 reakcijos:



$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  terminio skilimo metu vyksta oksidacijos-redukcijos reakcija,  $\text{Ce}^{3+}$  oksiduojasi į  $\text{Ce}^{4+}$ , o susidaręs galutinis produktas yra  $\text{CeO}_2$ . Terminio  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  skilimo reakcija (3.4) gali būti užrašoma tokia tvarka:

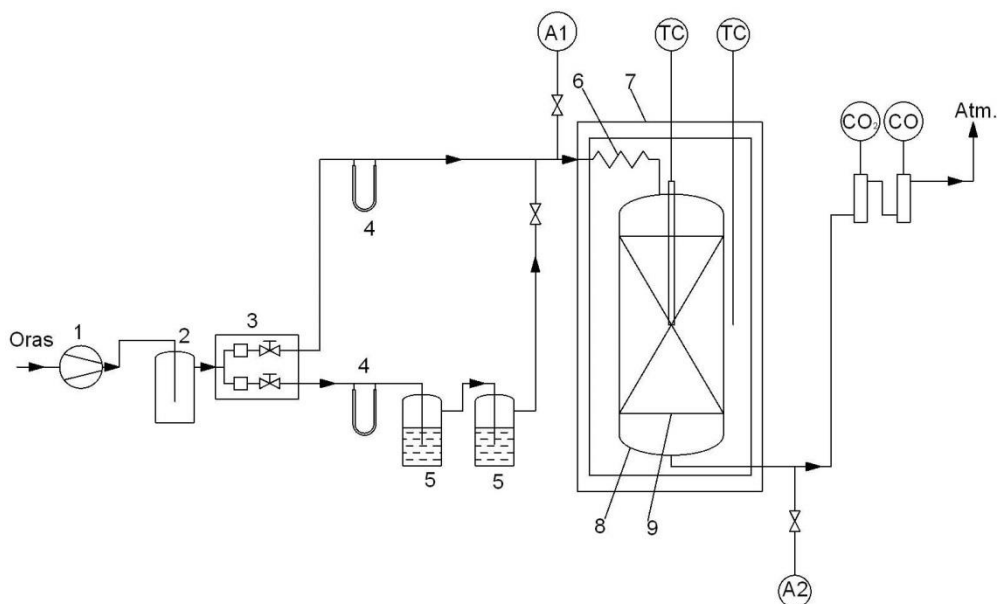


### 3.4. Tyrimų aparatūra

#### LOJ katalizinio oksidavimo tyrimų laboratorinė aparatūra

LOJ katalizinio oksidavimo eksperimentiniai tyrimai buvo atlikti naudojant laboratorinę aparatūrą, kurią sudaro trys pagrindiniai blokai: tiriamų LOJ ir oro mišinio paruošimo blokas, stacionarios įkrovos reaktorius su integruotu pirminių dujų šildytuvu ir dujų terpių analizinės sistemos (3.2 pav.).

Kvarcinio stiklo katalizinis reaktorius buvo įmontuotas į izoliuotą termokamerą, kurios pagalba reaktorius įkaitinamas iki reikiamos temperatūros. Naudoto laboratorinio reaktoriaus vidinis skersmuo – 35 mm, aukštis – 100 mm. Bandymų metu, siekiant išlaikyti vienodas sąlygas, visų tirtų katalizatorių įkrovos masė reaktoriuje buvo vienoda ir sudarė 40 g. Termokameros ir vidinė reaktoriaus temperatūra buvo matuojama chromelio-aliumelio (K-tipo) termoporomis. Eksperimentų metu LOJ koncentracija pradiniam ir reakcijos produktų dujų sraute nustatyta paimant bandinius per analizei skirtas vietas. Principinė tyrimų aparatūros schema pateikta 3.2 paveiksle.



**3.2 pav.** Laboratorinė tyrimų aparatūra: 1 – oro kompresorius; 2 – buferinis slėgio indas; 3 – slėgio reguliavimo blokas; 4 – reometras; 5 – skruberis su tiriamu LOJ; 6 – pirminis dujų šildytuvas; 7 – termokamera; 8 – kvarcinio stiklo reaktorius; 9 – katalizatoriaus įkrova; A1 ir A2 – bandinių paėmimas analizei prieš ir po reaktoriaus; TC – termopora; CO<sub>2</sub> ir CO – anglies dioksido ir anglies monoksido matavimų zondai

LOJ oksidavimo metu sureagavimo laipsnis  $\alpha$  (%) buvo apskaičiuotas pagal formulę:

$$\alpha = \frac{c_{0,i} - c_{po,i}}{c_{0,i}} \cdot 100 \quad (3.5)$$

čia:  $c_{0,i}$  – pradinė LOJ koncentracija, mg/m<sup>3</sup>;  $c_{po,i}$  – LOJ koncentracija reakcijos produktų dujų sraute, mg/m<sup>3</sup>; i – eksperimento metu tirtas LOJ.

Vykdamant adsorbcinį-katalizinį aromatinių angliavandenilių nuklenksminimą, visiško oksidavimo laipsnis buvo apskaičiuotas pagal anglies balansą ir priklausė nuo dujinėje terpėje esančių tarpinių ar nevisiško oksidavimo produktų. Benzono, tolueno ir o-ksileno visiško oksidavimo laipsniai  $\alpha_{oks}$  (%) buvo apskaičiuoti pagal formules:

$$\alpha_{oks,benz} = \frac{\sum X_{ads} - \sum X_{des} - \frac{1}{6} \sum X_{CO}}{\sum X_{ads}} \cdot 100 \quad (3.6)$$

$$\alpha_{oks,tol} = \frac{\sum X_{ads} - \sum X_{des} - \frac{1}{7} \sum X_{CO} - \sum X_{benz}}{\sum X_{ads}} \cdot 100 \quad (3.7)$$

$$\alpha_{\text{oks,o-ksil}} = \frac{\sum X_{\text{ads}} - \sum X_{\text{des}} - \frac{1}{8} \sum X_{\text{CO}}}{\sum X_{\text{ads}}} \cdot 100 \quad (3.8)$$

čia:  $\sum X_{\text{ads}}$  – adsorbuotas LOJ kiekis, mg/g;  $\sum X_{\text{des}}$  – desorbuotas LOJ kiekis, mg/g,  $\sum X_{\text{CO}}$  – oksidavimo metu susidaręs CO kiekis, mg/g,  $\sum X_{\text{benz}}$  – oksidavimo metu susidaręs benzeno kiekis, mg/g.

Pirmoje ciklinio adsorbacinio-katalizinio LOJ nukenksminimo stadijoje katalizatoriaus paviršiuje adsorbuotas tirtų aromatinių angliavandenilių kiekis  $\sum X_{\text{ads}}$  (mg/g) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\sum X_{\text{ads}} = \frac{V_{\text{ads}} \cdot \tau_{\text{ads}} \cdot C_0}{m \cdot 1000} \quad (3.9)$$

čia:  $V_{\text{ads}}$  – LOJ ir oro mišinio debitas,  $\text{dm}^3/\text{min}$ ;  $\tau_{\text{ads}}$  – adsorbcijos trukmė, min;  $C_0$  – pradinė LOJ garų koncentracija į reaktorių tiekiamame sraute,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;  $m$  – adsorbento–katalizatoriaus masė reaktoriuje, g.

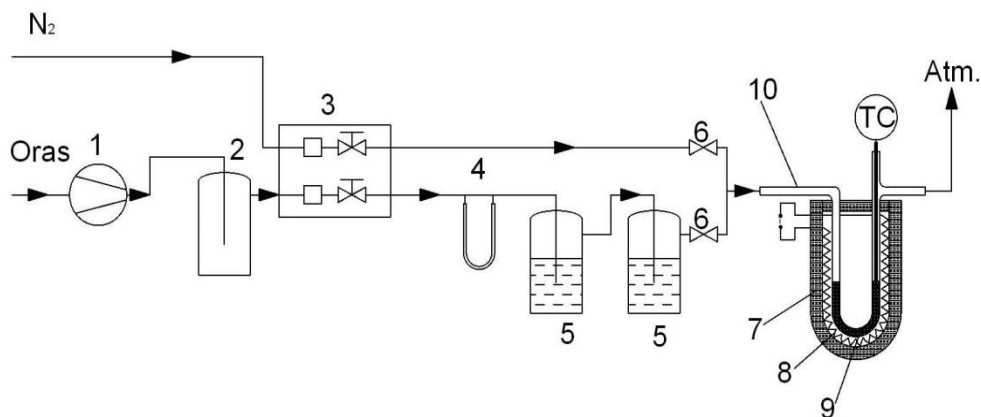
Vykdamas LOJ adsorbacinį-katalizinį oksidavimą, suminis nesureagavusio desorbuoto junginio arba nevysiškos oksidacijos produkto kiekis, tenkantis 1 g adsorbento-katalizatoriaus,  $\sum X$  (mg/g) apskaičiuotas pagal lygtį:

$$\sum X = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{V_{\text{regen}} \cdot C_i(\tau)}{m \cdot 1000} d\tau \quad (3.10)$$

čia:  $V_{\text{regen}}$  – regeneracinio oro srauto debitas,  $\text{dm}^3/\text{min}$ ;  $\tau_1$  ir  $\tau_2$  – terminio regeneravimo pradžia ir pabaiga, min;  $C_i(\tau)$  – i medžiagos koncentracijos ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) funkcija nuo laiko;  $m$  – adsorbento–katalizatoriaus masė reaktoriuje, g.

### **Katalizinio oksidavimo metu susidariusių tarpinių produktų nustatymas**

LOJ oksidavimo metu CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX katalizatoriaus paviršiuje susidarę tarpiniai produktai buvo nustatyti dujų chromatografijos-masių spektroskopijos metodu. Prieš eksperimentą visi bandiniai buvo iškaitinti 400 °C temperatūroje, prapučiant 1  $\text{dm}^3/\text{min}$  oro srautu. Į kvarcinį „U“ formos reaktorių buvo patalpinta 0,5 g susmulkinto katalizatoriaus, pro kurį 1 valandą pastoviu srautu (65  $\text{cm}^3/\text{min}$ ) prateka didelės LOJ koncentracijos oro mišinys (benzenas  $c \approx 37 \text{ g}/\text{m}^3$ , toluenas  $c \approx 39 \text{ g}/\text{m}^3$  ir o-ksilenas  $c \approx 21 \text{ g}/\text{m}^3$ ). Eksperimentas atliktas 200, 300 ir 400 °C temperatūroje. Siekiant sustabdyti oksidacijos reakciją ir identifikuoti paviršiaus tarpinius produktus, katalizatorių bandiniai buvo greitai aušinami azoto dujų srautu (1  $\text{dm}^3/\text{min}$ ) iki aplinkos temperatūros. Po ataušinimo katalizatoriaus bandiniai buvo ekstrahuoti metanoliu, o gautas tirpalas išanalizuotas dujų chromatografu-masių spektrometru. Katalizinio oksidavimo metu susidariusių tarpinių produktų tyrimų laboratorinės įrangos principinė schema pateikta 3.3 paveiksle.



**3.3 pav.** Laboratorinė įranga, skirta katalizinio oksidavimo metu susidariusių tarpinių produktų nustatymui: 1 – oro kompresorius; 2 – buferinis slėgio indas; 3 – slėgio reguliavimo blokas; 4 – reometras; 5 – skruberis su tiriamu LOJ; 6 – uždaromieji vožtuvai; 7 – izoliuota kamera; 8 – kaitinimo elementas; 9 – susmulkinto katalizatoriaus įkrova; 10 – kvarcinis „U“ formos reaktorius; TC – termopora

### LOJ garų adsorbcijos-desorbcijos rodiklių nustatymas

Adsorbentų ir katalizatorių adsorbcijos geba buvo nustatyta gravimetriniu metodu laboratorinėje aparatūroje. Prieš eksperimentą visi bandiniai buvo iškaitinti inertinėje azoto atmosferoje 350 °C temperatūroje. Buvo naudojama termostatuojama tinklinė adsorbcijos kiuvetė, į kurią patalpinta ~2 g tiriamo adsorbento arba katalizatoriaus. Adsorbcijos geba buvo nustatyta kiuvetę su bandiniu patalpinant virš skysto LOJ paviršiaus. Termostatuojamas indas buvo palaikomas pastovios 25 °C temperatūros. Adsorbatų garų koncentracijos  $c_i$  (g/m<sup>3</sup>) virš jų skysčių buvo apskaičiuotos pagal formulę:

$$c_i = \frac{p_{0,i} \cdot M_i \cdot 133,3}{(273 + t) \cdot R} \quad (3.11)$$

čia:  $p_{0,i}$  – komponento sočių garų slėgis virš skysčio, mmHg;  $M_i$  – medžiagos molinė masė, g/mol;  $t$  – temperatūra, °C,  $R$  – universalioji dujų konstanta, 8,314 J/(mol·K).

Adsorbatų sočių garų slėgis buvo apskaičiuotas pagal Antoine lygtį [118, 119]:

$$\lg p_{0,i} = A - \frac{B}{C + t} \quad (3.12)$$

čia:  $p_{0,i}$  – sočių garų slėgis, mmHg;  $A$ ,  $B$  ir  $C$  – Antoine lygties koeficientai;  $t$  – temperatūra, °C.



### 3.1 lentelė. Antoine lygties koeficientai

Medžiaga	A	B	C	$C_i$ , g/m <sup>3</sup> esant 25°C
Metanolis	8,349	1835	273	266,9
Metilacetatas	7,0049	1130	217	860,2
Benzenas	6,984	1252,8	225	393,4

Adsorbatų desorbcijos tyrimai buvo atlikti kiuvetę su adsorbentų ar katalizatorių bandiniais patalpinus į reguliuojamos temperatūros desorberį. Desorberyje buvo palaikoma inertinė azoto dujų atmosfera. Desorbcijos greičiai buvo apskaičiuoti diferencijuojant gautas desorbcijos kinetines kreives.

#### Galimų reakcijų spontaniškumo įvertinimas

Teorinių reakcijų vyksmo galimybė nustatyta apskaičiavus šių reakcijų standartinės Gibbs'o energijos pokytį 273-773 K temperatūrų intervale.

Visi reakcijų termodinaminių potencialų pokyčiai apskaičiuojami pagal bendrą lygtį:

$$\Delta_r X = \sum n_i \cdot \Delta X_{\text{prod},i} - \sum n_i \cdot \Delta X_{\text{reag},i} \quad (3.13)$$

čia:  $\Delta_r X$  reakcijos termodinaminio potencialo pokytis,  $n_i$  – komponento stochiometrinis koeficientas reakcijoje,  $\Delta X_{\text{prod},i}$  – reakcijos produkto termodinaminis potencialas,  $\Delta X_{\text{reag},i}$  – reaguojančios medžiagos termodinaminis potencialas.

Sistemos, sudarytos iš reakcijoje dalyvaujančių komponentų, šilumos talpos pokyčio priklausomybė nuo temperatūros skaičiuojama pagal formulę:

$$\Delta_r C_p = \Delta_r a + \Delta_r b \cdot T + \Delta_r c \cdot T^2 + \frac{\Delta_r c'}{T^2} \quad (3.14)$$

čia:  $\Delta_r C_p$  – šilumos talpos pokytis reakcijos metu, J/(mol·K),  $\Delta_r a$ ,  $\Delta_r b$ ,  $\Delta_r c$ ,  $\Delta_r c'$  – sistemos šilumos talpos pokyčio priklausomybės nuo temperatūros koeficientai, T – temperatūra, K.

Reakcijos šilumos pokyčio priklausomybė nuo temperatūros buvo skaičiuojama pagal Kirchhoff'o lygtį (3.15), iš kurios, esant sąlygai  $\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0$ , rasta konstanta  $H_0$ :

$$\Delta_r H_T^0 = \int \Delta_r C_p dT = \Delta_r a \cdot T + \frac{\Delta_r b \cdot T^2}{2} + \frac{\Delta_r c \cdot T^3}{3} - \frac{\Delta_r c'}{T} + H^0 \quad (3.15)$$

Skaitmeninė Gibbs'o energijos priklausomybė nuo temperatūros  $\Delta_r G_T^0$  (3.18) gauta naudojant Van't Hoff'o izobaros (3.16) ir Gibbs'o izotermės (3.17) lygtis. Taip pat, esant sąlygai  $\Delta_r G_T^0 = \Delta_r G_{298}^0$ , randama integravimo konstanta  $G_0$ .

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2} \quad (3.16)$$

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_p \quad (3.17)$$

$$\Delta_r G_T^0 = H^0 - \Delta_r a \cdot T \cdot \ln T - \frac{\Delta_r b \cdot T^2}{2} - \frac{\Delta_r c \cdot T^3}{6} - \frac{\Delta_r c'}{2T} - G_0 RT \quad (3.18)$$

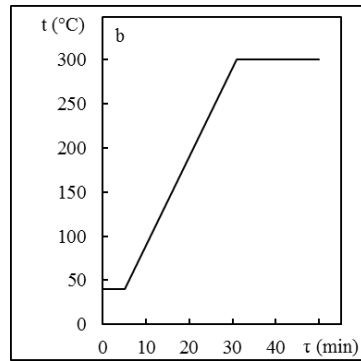
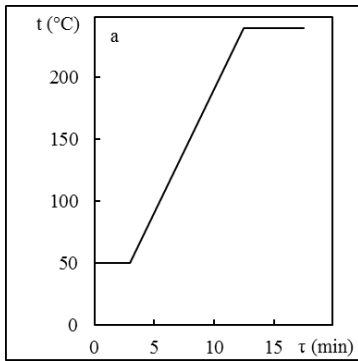
čia:  $K_p$  – pusiausvyros konstanta;  $R$  – universalioji dujų konstanta, lygi 8,314 J/(mol·K).

**3.2 lentelė.** Medžiagų termodinaminiai parametrai esant standartiniams sąlygoms [120, 121]

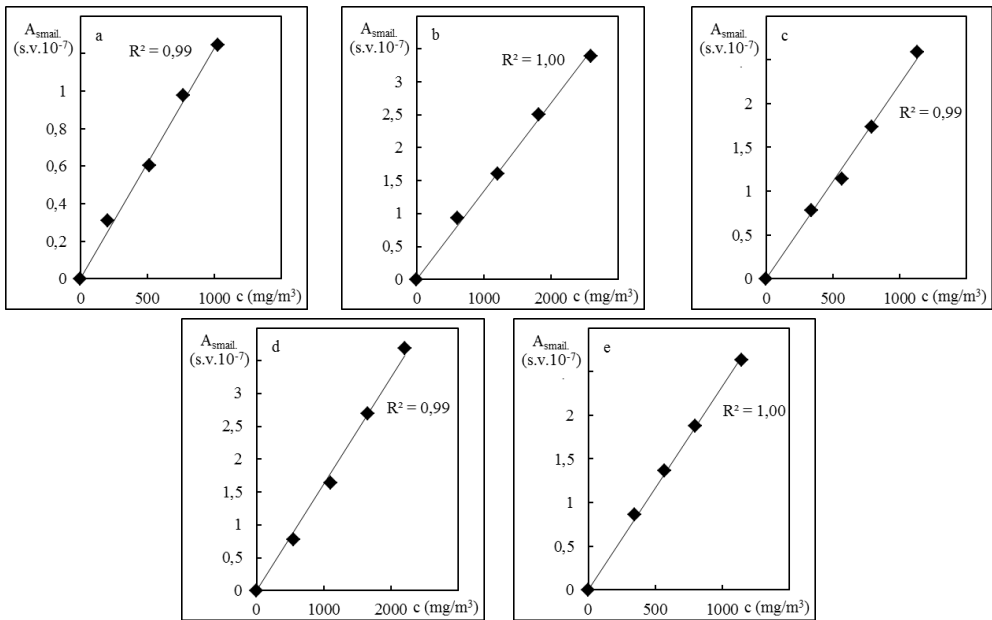
Medžiaga	Susidarymo šiluma $\Delta_r H_{298}^0$ , kJ/mol	Entropija $S_{298}^0$ , J/(mol·K)	Gibbs'o susidarymo energija $\Delta_r G_{298}^0$ , kJ/mol	Šiluminės talpos J/(mol·K) priklausomybės nuo temperatūros koeficientai			
				a	b·10 <sup>3</sup>	c·10 <sup>6</sup>	c'·10 <sup>-5</sup>
CuO	-162,00	42,63	-134,26	43,83	16,77	0	-5,88
Cu <sub>2</sub> O	-173,18	92,93	-150,56	56,57	29,29	0	0
CeO <sub>2</sub>	-1090,24	62,30	-1024,88	71,02	8,55	0	-10,48
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1798,78	148,20	-1713,72	145,77	58,66	0	-27,24
Benzenas	82,93	269,20	129,68	-21,09	400,12	-169,87	0
Toluenas	50,00	320,66	122,03	-21,59	476,85	-190,33	0
o-Ksilenas	19,00	352,75	122,09	0,04	504,59	-193,55	0
Metanolis	-201,00	239,76	-162,38	15,28	105,20	-31,04	0
Metilacetatas	-409,97	195,52	-336,03	29,12	175,03	22,50	0
CO	-110,53	197,55	-137,15	28,41	4,10	0	-0,46
CO <sub>2</sub>	-393,51	213,66	-394,37	44,14	9,04	0	-8,54
H <sub>2</sub> O	-241,81	188,72	-228,61	30,00	10,71	0,33	0

### Dujų chromatografijos ir masių spektroskopijos analizė

Tirti LOJ bei dujinėje terpėje ar katalizatorių paviršiuje susidarę tarpiniai oksidavimo produktai kokybiškai ir kiekybiškai buvo analizuojami dujų chromatografijos ir masių spektrometrijos metodais. Analizei buvo naudojamas *Perkin Elmer Clarus 500* dujinis chromatografas su masių spektrometrijos detektoriumi (GC/MS). Dujinę fazę sudarantys komponentai atskirti 30 m ilgio, 0,25 mm vidinio skersmens universalioje kapiliarinėje kolonėlėje COL-ELITE 5MS, kurios vidinis paviršius padengtas 0,25 μm storio nepolinio adsorbento sluoksniu. Skirtingų analizių metu buvo naudotos dvi kolonėlės temperatūros kėlimo programos (3.4 pav.).



**3.4 pav.** Kolonėlės temperatūros kėlimo programa: a – tirtų LOJ oksidavimo analizės atveju; b – katalizatoriaus paviršiuje susidariusių tarpinių produktų analizės atveju



**3.5 pav.** Tirtų LOJ gradavimo grafikai: a – metanolis; b – metilacetatas; c – benzenas; d – toluenas; e – o-ksilenas

Įleidimo antgalio ir sudujinimo kameros temperatūra buvo 250 °C. Dujos nešėjos – He (grynumas 99,996 %) tiekiamos pastoviu 1 ml/min srautu. Medžiagų jonizacija vykdyta elektronų smūgiu (elektronų srauto energija 70 eV), susidarant teigiamam molekuliniam jonui ar kitiems skilimo fragmentams. Masių spektrometre buvo registruojami masių fragmentai, kurių m/z buvo tarp 10 ir 500. Medžiagų koncentracijos buvo nustatomos absoliutaus gradavimo grafiko metodu (3.5 pav.). Naudotų ir susidariusių medžiagų kokybinei analizei naudota kompiuterinė duomenų bazė „NIST 95“ (National Institute of Standards and Technology). Matavimų tikslumas  $10^{-12}$  g/m<sup>3</sup>.

## CO ir CO<sub>2</sub> koncentracijos nustatymas

LOJ katalizinio oksidavimo metu susidariusių CO ir CO<sub>2</sub> koncentracija buvo matuojama dujų analizatoriumi *TESTO 445*. Šių medžiagų analiziniai zondai buvo integruoti išmetamųjų dujų linijoje po reaktoriaus. CO ir CO<sub>2</sub> koncentracija buvo matuojama tiesiogiai proceso metu. CO ir CO<sub>2</sub> analizinių zondu matavimo ribos ir tikslumai pateikti 3.3 lentelėje.

### 3.3 lentelė. *TESTO 445* analizinių zondu charakteristikos

<i>TESTO 445</i> analizinis zondas	Matavimo ribos	Matavimo tikslumas
CO <sub>2</sub>	0-10000 m.d.	± 50 m.d. (0-5000 m.d.) ± 100 m.d. (5001-10000 m.d.)
CO	0-500 m.d.	± 5 m.d. (0-100 m.d.) ± 2 % (100-500 m.d.)

### Dujinių bandinių paėmimas analizei

Iš pradinio ir reakcijos produktų dujų srauto bandiniai buvo siurbiami analiziniu pulsiniu siurbliu (MiDan Co.) ir surenkami polivinilfluoridiniuose Tedlar® 1 dm<sup>3</sup> talpos maišeliuose. Bandiniai buvo imami 1 min.

### Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (RSDA) buvo atliekama difraktometru *DRON-6*. Naudota Cu  $K_{\alpha}$  spinduliuotė, kurios bangos ilgis  $\lambda = 0,154056$  nm. Cu  $K_{\beta}$  spinduliuotei pašalinti naudotas Ni filtras. Matavimo kampo žingsnis –  $0,02^{\circ}$ , intensyvumas žingsnyje matuotas 0,5 s. Anodinė įtampa  $U_a = 30$  kV, srovės stipris  $I = 20$  mA. Kristalitų dydžiui  $D$  (nm) nustatyti buvo naudota Scherrer lygtis [122, 123]:

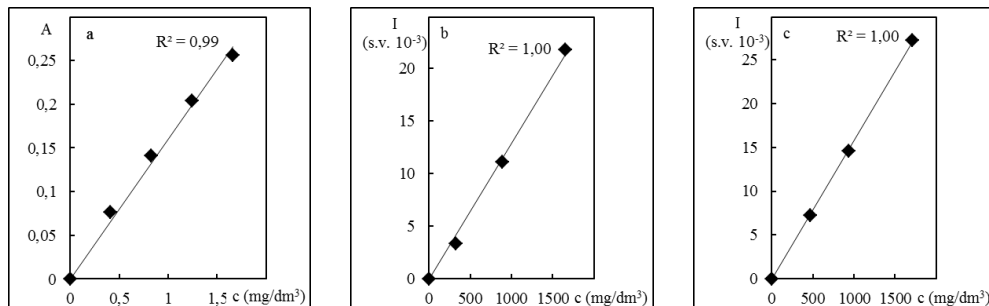
$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (3.19)$$

čia:  $K$  – Scherrer lygties konstanta, šiame darbe 0,94;  $\lambda$  – rentgeno spinduliuotės bangos ilgis, nm;  $B$  – būdingos smailės pusplotis, radianais;  $\theta$  – Brego difrakcijos kampas, laipsniais.

### Atominė absorbcinė ir atominė emisinė spektrinė analizė

Atominė absorbcinė (AAS) ir atominė emisinė (AES) spektrinė analizė buvo atlikta *Perkin Elmer AAnalyst 400* prietaisu. Vario kiekis buvo nustatytas AAS metodu. Optinis tankis matuotas esant 324,75 nm bangos ilgiui. Spinduliuotės šaltinis buvo tuščiaavidurio katodo lempa. Atomizacija vykdyta liepsnoje, naudojant acetileno-oro mišinį. Ce ir La kiekiai nustatyti AES metodu. Ce atveju elektromagnetinės spinduliuotės emisija matuota esant 569,90 nm bangos ilgiui, o La – 550,13 nm. Atomizacija ir sužadimas vyko acetileno-azoto suboksido mišinio liepsnoje. Cerio kiekis buvo nustatytas susmulkintus katalizatorius ištirpdžius vandenilio peroksido (35 %) ir azoto rūgšties (65 %) tirpale, kuriame HNO<sub>3</sub> ir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

tūrių santykis buvo lygus 1:1. Vario ir lantano kiekiai buvo nustatyti susmulkintus katalizatorius ištirpdžius 20 % druskos rūgšties tirpale. Visi aktyvieji katalizatorių komponentai yra oksidų pavidalo. Prieš analizę buvo patikrintas grynų CuO, CeO<sub>2</sub> ir La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tirpumas naudotuose tirpaluose. Buvo pastebėta, kad šie metalų oksidai tirpaluose visiškai ištirpo. Metalų kiekiai nustatyti gradavimo grafiko metodu (3.6 pav.) ir atitinkamai perskaičiuoti į jų oksidus.



3.6 pav. AAS ir AES metodais nustatytų metalų koncentracijų gradavimo grafikai :  
a – vario; b – cerio; c – lantano

### Vienalaikė terminė analizė

Vienalaikė terminė analizė (VTA) atlikta *NETZSCH STA 409 PC LuXX* prietaisu. Analizės metu buvo užrašytos termogravimetrinės (TG) ir diferencinės skenuojančios kalorimetrijos (DSK) kreivės. Naudoti platinos tigliai, kuriuose patalpinama ~20-30 mg medžiagos. Matavimai atlikti inertinėje azoto atmosferoje. Temperatūros didinimo greitis 10 °C/min.

### IR spektroskopija

Infraraudonųjų (IR) spindulių spektrinė analizė atlikta *Perkin Elmer FT-IR System* spektrometru. Analizei buvo naudojamos iš optiškai švaraus KBr (200 mg) ir analizuojamo bandinio (1 mg) paruoštos tabletės. Analizė atlikta pagrindiniame IR spektro diapazone, kurio bangos skaičius buvo nuo 4000 iki 400 cm<sup>-1</sup>.

### Savitojo paviršiaus charakteristikų analizė

Katalizatorių savitojo paviršiaus savybės nustatytos pagal gautas azoto adsorbcijos izoterms 77 K temperatūroje. Adsorbcijos-desorbcijos matavimai atlikti *COSTECH Instruments* firmos *Sorptometer Kelvin 1042* prietaisu. Savitojo paviršiaus plotai buvo nustatyti Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu, kurio matematinė išraiška aprašyta 3.20 lygtimi [124-126].

$$\frac{1}{V \cdot (p_0/p - 1)} = \frac{c-1}{V_m \cdot c} \cdot \left( \frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{V_m \cdot c} \quad (3.20)$$

čia: p/p<sub>0</sub> – azoto santykinis slėgis; V – adsorbuotas azoto tūris, esant santykiniam azoto slėgiui p/p<sub>0</sub>, cm<sup>3</sup>; V<sub>m</sub> – adsorbuotas azoto tūris vienmolekuliniame sluoksnyje, cm<sup>3</sup>; c – BET lygties konstanta.

Eksperimentiniai duomenys atidedami tiesinėse koordinatėse:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{1}{V \cdot (p_0/p - 1)} \quad (3.21)$$

Intervale, kai azoto santykinis slėgis yra lygus nuo 0,05 iki 0,35, gaunama tiesė, kurios polinkio kampo su abscisių ašimi tangentas lygus:

$$S = \operatorname{tg} \alpha = \frac{c-1}{V_m \cdot c} \quad (3.22)$$

Ordinačių ašyje atkertamos atkarpos ilgis lygus:

$$I = \frac{1}{V_m \cdot c} \quad (3.23)$$

Panaudojus 3.21 ir 3.22 lygis, apskaičiuojamas adsorbuoto azoto tūris, kuris adsorbento paviršių padengia vienmolekuliniu sluoksniu:

$$V_m = \frac{1}{S + I} \quad (3.24)$$

Bandinio paviršiaus plotas  $S_t$  ( $\text{m}^2$ ) yra apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$S_t = \frac{V_m \cdot N \cdot A_{\text{ad}}}{22400} \quad (3.25)$$

čia:  $V_m$  – adsorbuotas azoto tūris vienmolekuliniame sluoksnyje,  $\text{cm}^3$ ;  $N$  – Avogadro skaičius ( $6,022 \cdot 10^{23}$ );  $A_{\text{ad}}$  – adsorbuotos azoto molekulės skerspjūvio plotas 77 K temperatūroje,  $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ .

Savitojo paviršiaus plotas  $S_{\text{BET}}$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) buvo apskaičiuotas pagal lygtį:

$$S_{\text{BET}} = \frac{S_t}{m} \quad (3.26)$$

čia:  $m$  – bandinio masė, g.

Pagamintų katalizatorių porų tūriai ir porų skersmenų pasiskirstymas pagal užimamą porų turį buvo nustatyti pagal C. Orr bei J.M. Dalla Valle ir BJH metodus [127].

### Optinė mikroskopija

Adsorbento-katalizatoriaus  $\text{CuO-CeO}_2/\text{NaX}$  granulės skerspjūvio mikroskopinė analizė atlikta optiniu mikroskopu *Zeiss Axio Imager.Z2m*. Nuotraukos buvo padarytos bei katalizatoriaus aktyviųjų komponentų sluoksnio storis nustatytas esant 50, 100, 200 ir 400 kartų didinimams.

## 4. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

### 4.1. Nešiklių parinkimas dvigubo veikimo katalizatorių sintezei

Pirmojo tyrimų etapo tikslas buvo parinkti tinkamą nešiklį adsorbento-katalizatoriaus sintezei. Katalizatoriaus nešiklis turi būti atsparus terminiam bei mechaniniam poveikiui ir turėti didelį savitąjį paviršiaus plotą. Šiuos reikalavimus dažniausiai atitinka kataliziniuose procesuose naudojami granuliuotos formos  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ar ceolitiniai nešikliai. Aktyvintųjų anglių panaudojimo galimybes sumažina mažas terminis stabilumas oksiduojančioje atmosferoje. Pirmoji adsorbentinio-katalizinio LOJ oksidavimo stadija yra nuklenksminamos medžiagos adsorbicija ir sukcentravimas iš reaktorių pratekančio valomo oro srauto. Todėl, be anksčiau minėtų keliamų reikalavimų, adsorbento-katalizatoriaus nešiklis turi pasižymėti didele adsorbicijos geba nuklenksminamų LOJ atžvilgiu. Regeneracijos metu nešiklio paviršiuje adsorbuoti junginiai turi desorbuotis temperatūroje, kuri būtų artima arba aukštesnė negu oksidavimo reakcijos pradžios temperatūra. Esant tokioms sąlygoms, bus užtikrintas mažesnis nesureagavusių LOJ kiekis. Darbe buvo nustatyti 7 nešiklių adsorbicijos-desorbicijos rodikliai. Pagal šiuos rodiklius buvo įvertinta, kurie nešikliai labiau tinkami adsorbentų-katalizatorių arba tradicinių katalizatorių gamybai.

Palyginimui naudotų adsorbentų-nešiklių bandiniams priskirti numeriai pateikiami 4.1 lentelėje, kurioje taip pat nurodyta bandinio kilmė arba paruošimo metodas.

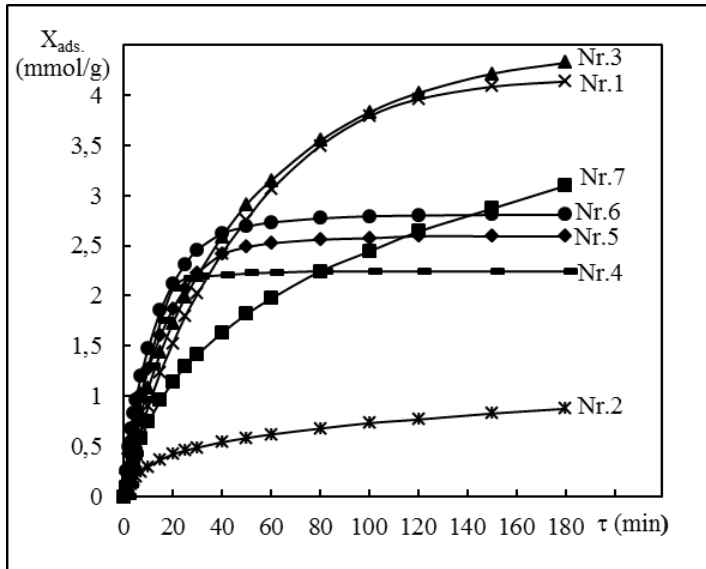
#### 4.1 lentelė. Palyginimui naudoti adsorbentai-nešikliai

Bandinio Nr.	Adsorbentas-nešiklis	Pradinės medžiagos ir paruošimo metodas
1	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , NaOH, nusodinimo reakcija, nemišant
2	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , NaOH, nusodinimo reakcija, nemišant
3	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , NaOH, nusodinimo reakcija, intensyviai maišant
4	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , karbamidas, zolių-gelių metodu
5	Ceolitas NaX	Sintetinis, granuliuotas, paruoštas naudojimui
6	Ceolitas NaA	Sintetinis, granuliuotas, paruoštas naudojimui
7	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	Sintetinis, granuliuotas, paruoštas naudojimui

Pirmiausia buvo nustatyta visų bandinių adsorbicijos geba benzeno garams. Benzenas – dažnai naudojama medžiaga adsorbentų charakteristikoms nustatyti. Tyrimai vykdyti statinėmis izoterminėmis sąlygomis, esant 25°C temperatūrai 3 valandas. Šiomis sąlygomis pagal Antoine lygtį (3.12) apskaičiuota benzeno sočiųjų garų koncentracija yra lygi 393,4 g/m<sup>3</sup>.

Pagal gautas eksperimentines kinetines kreives matyti, kad adsorbicijos pusiausvyra buvo pasiekta naudojant bandinius Nr.4-6 (sintetiniai ceolitai ir  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  gautas zolių-gelių metodu). Adsorbuotas benzeno garų kiekis nusistovi ir nebekinta nuo 80 minutės. Kiti naudoti nešiklių bandiniai po 3 valandų dar nebuvo visiškai

prisetinti. Iš gautų kinetinių kreivių nustatytos bandinių adsorbcijos geba benzeno garams pateiktos (po 3 val.) 4.2 lentelėje.



4.1 pav. Benzeno garų adsorbcijos kinetinės kreivės, naudojant skirtingus nešiklius

4.2 lentelė. Tirtų katalizatorių nešiklių adsorbcijos geba benzeno garams

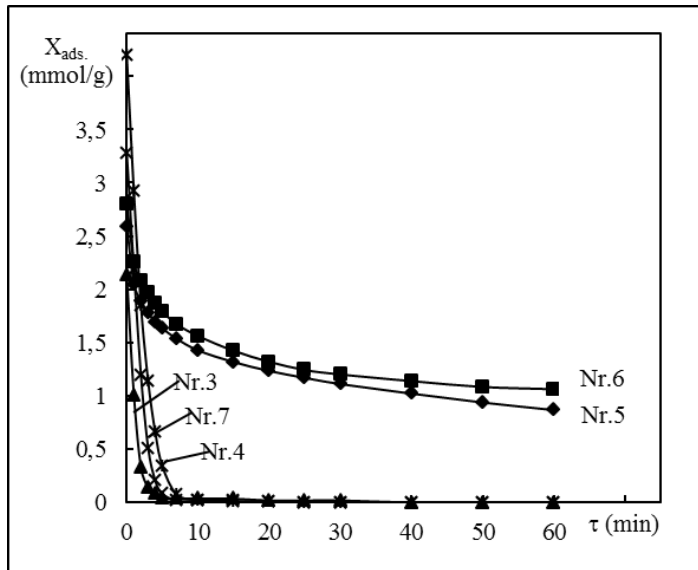
Bandinio Nr.		1	2	3	4	5	6	7
Adsorbcijos geba, $X_m$	mg/g	322 (334)*	68 (90)*	337 (349)*	175	202	219	242 (275)*
	mmol/g	4,13 (4,28)*	0,88 (1,15)*	4,32 (4,47)*	2,24	2,59	2,81	3,10 (3,53)*

\* – apskaičiuota adsorbcijos geba, ekstrapoliuojant kinetines kreives pagal nykstančios eksponentės funkciją

Pagal gautus rezultatus matyti, kad bandinių adsorbcijos geba priklauso nuo paruošimo metodo ir naudotų pradinių medžiagų kilmės. Daugiausiai benzeno garų adsorbavo  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (bandiniai Nr.1 ir Nr.3), paruoštas nusodinimo būdu iš  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Intensyvus maišymas nusodinimo metu apsaugo nuo didesnių aglomeratų susiformavimo, dėl to bandinys Nr.3 buvo gautas su galimai didesniu savituoju paviršiaus plotu ir pasižymėjo didesne adsorbcijos geba benzeno garams. Panašia geba pasižymėjo ceolitiniai nešikliai (Nr.5 ir Nr.6), granuliuotas  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Nr.7) ir  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  paruoštas zolių-gelių metodu (Nr.4). Tuo tarpu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Nr.2), paruoštas nusodinimo būdu iš  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , adsorbavo mažiausiai benzeno garų. Tolimesniems tyrimams buvo naudoti Nr.3-7 bandiniai. Bandinys Nr.1 tolimesniuose tyrimuose nenaudotas, kadangi  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  paruoštas nusodinimo būdu iš  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  intensyviai maišant benzeno garų adsorbavo daugiau. Iš  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  paruoštas nešiklis toliau nebuvo tyrinėjamas dėl mažos adsorbcijos gebos, lyginant su kitais naudotais nešikliais.



Benzeno desorbcijos tyrimai atlikti izoterminėmis sąlygomis (150 °C), desorberijoje palaikant azoto dujų aplinkoje. Desorbcijos kinetinės kreivės (4.2 pav.) sudarytos matuojant masės pokytį laike, kai regeneruoti bandiniai benzeno garais buvo prisotinti tris valandas.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bandiniai (Nr.3, Nr.4 ir Nr.7) jau po 10 minučių desorbavo daugiau nei 99% adsorbuotų benzeno garų. Ceolitų NaX ir NaA paviršiuje po vienos valandos vis dar buvo likę adsorbuoto benzeno, kurio kiekis atitinkamai sudarė 0,87 ir 1,06 mmol/g arba 33 ir 38 % nuo visiško paviršiaus užpildymo.



4.2 pav. Benzeno garų desorbcijos nuo naudotų nešiklių bandinių kinetinės kreivės

Benzeno desorbcijos kinetiniai parametrai buvo apskaičiuoti pagal lygtį:

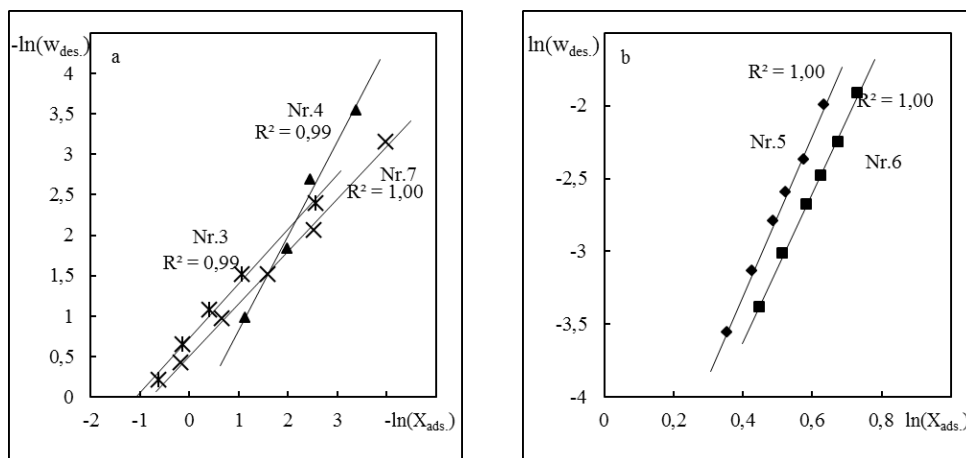
$$w_{\text{des}} = \frac{dX_{\text{des}}}{d\tau} = k_t X_{\text{ads}}^B = k_t X_{\text{ads}}^{\frac{1}{n_t}} \quad (4.1)$$

čia:  $w_{\text{des}}$  – benzeno desorbcijos greitis, mmol/(g·min);  $X_{\text{des}}$  – desorbuotas benzeno kiekis, mmol/g;  $X_{\text{ads}}$  – adsorbuotas benzeno kiekis, mmol/g;  $\tau$  – trukmė, min;  $k_t$  – tariamasis desorbcijos greičio koeficientas;  $n_t$  – tariamasis desorbcijos laipsnis.

Lygties koeficientai nustatyti iš logaritminės lygties formos:

$$\ln w_{\text{des}} = \ln \left( \frac{dX_{\text{des}}}{d\tau} \right) = \ln k + B \ln X_{\text{ads}} \quad (4.2)$$

Benzeno desorbcijos nuo naudotų nešiklių bandinių eksperimentiniai duomenys logaritminėse koordinatėse pateikiami 4.3 paveiksle.



**4.3 pav.** Benzeno garų desorbcijos greičio priklausomybė nuo adsorbuoto benzeno kiekio logaritminėse koordinatėse

Desorbcijos greičio koeficiento logaritmas ( $\ln k_t$ ) lygus ordinačių ašyje atkertamos atkarpos ilgiui, o koeficientas  $B$  lygus tiesės polinkio kampo tangentai absčių ašies atžvilgiui. Koeficientas  $k_t$  yra artimas tariamajai greičio konstantai, o koeficientas  $n_t = B^{-1}$  yra artimas desorbcijos laipsniui. Apskaičiuoti desorbcijos proceso kinetiniai parametrai pateikiami 4.3 lentelėje.

**4.3 lentelė.** Benzeno desorbcijos kinetinių skaičiavimų rezultatai

Bandinio Nr.	Tariamasis desorbcijos greičio koeficientas $k_t$	$B = n_t^{-1}$	Tariamasis desorbcijos laipsnis $n_t$
3	0,487	0,68	1,47
4	1,410	1,17	0,86
5	0,0041	5,49	0,18
6	0,0036	5,07	0,20
7	0,603	0,65	1,54

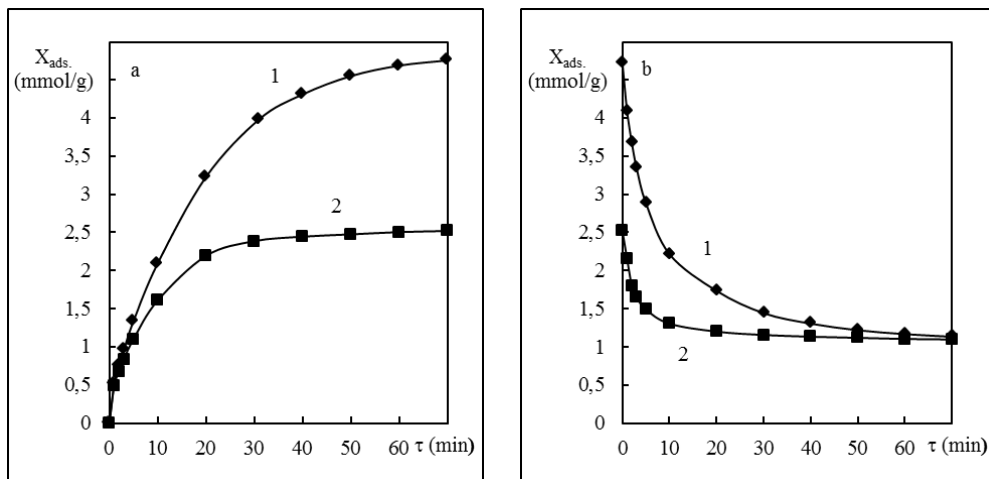
Iš gautų rezultatų matyti, kad benzeno garų desorbcija vyksta daug lėčiau nuo ceolitų paviršiaus, lyginant su  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nešiklių bandiniais. Benzenas nuo naudotų  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bandinių  $150\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje desorbuojasi  $\sim 200$  kartų greičiau negu nuo ceolitų NaX ir NaA. Naudotų  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bandinių proceso tariamasis laipsnis desorbcijos metu buvo artimas 1. Benzeno desorbcijos nuo ceolitų paviršiaus atveju, procesas greičiausiai yra limituojamas difuzijos porose ir stiprios adsorbato sąveikos su paviršiumi. Dėl šių priežasčių procesas nukrypsta nuo klasikinei desorbcijai būdingo pirmojo laipsnio.

Kadangi  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bandiniai (Nr.3 ir Nr.4) pasižymi didesne adsorbcijos geba benzeno garams, o ceolitai NaX ir NaA daug lėtesne benzeno desorbcija, kaip kriterijus pasirenkant nešiklį adsorbentų-katalizatorių sintezei buvo naudotas santykis tarp nustatytos bandinio adsorbcijos gebos  $X_m$  (mmol/g) ir tariamojo desorbcijos greičio koeficiento  $k_t$ . Šie santykiai pateikiami 4.4 lentelėje.

**4.4 lentelė.** Bandinio adsorbcijos gebos benzeno garams ir desorbcijos greičio koeficiento santykis

Bandinio Nr.	$X_m/k_t$
3	5,9
4	1,6
5	635,8
6	791,1
7	9,2

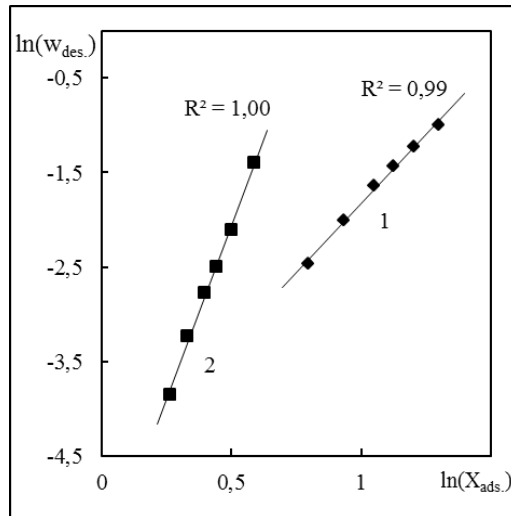
Nors adsorbcijos geba benzeno garams ir buvo didesnė naudojant  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  bandinius, tačiau dėl nepalyginamai mažesnio desorbcijos greičio nuo ceolitų paviršiaus, pastarųjų adsorbcijos gebos ir desorbcijos greičio koeficiento santykis buvo daug didesnis. Todėl galima teigti, kad ceolitai NaA ir NaX yra labiau tinkami nešikliai adsorbentų-katalizatorių gamybai bei LOJ adsorbciniam-kataliziniam nukenksminimui.



**4.4 pav.** Adsorbcijos (a) ir desorbcijos (b) kininės kreivės, naudojant adsorbentą-katalizatorių CuO/NaX: 1 – metanolis; 2 – metilacetatas

Brazlauskas ir Jaskūnas tyrinėdami alkoholių ir acetatų adsorbcinį-katalizinį oksidavimą, gavo aukštus konversijos laipsnius, kurie pirmiesiems homologinės eilės alkoholiams ir acetatams (metanolui ir metilacetatui) buvo artimi 100 % [50, 51]. Adsorbentų-katalizatoriumi buvo naudotas CuO/NaX, kuriame CuO sudarė 9,61% masės. Gautų duomenų su tirtais nešikliais palyginimui, iš adsorbcijos kinetinių kreivių (4.4a pav.) buvo nustatyta CuO/NaX adsorbcijos geba metanolio ir metilacetato garams. Didžiausias adsorbuotas metanolio ir metilacetato kiekis atitinkamai sudarė 4,72 ir 2,51 mmol/g arba 151 ir 186 mg/g. Atlikus desorbcijos tyrimus 150 °C temperatūroje (4.4b pav.), po 70 min CuO/NaX paviršiuje vis dar

buvo adsorbuota 1,13 mmol/g metanolio ir 1,10 mmol/g metilacetato. Šie kiekiai atitinkamai sudarė 24 ir 44 % nuo visiško paviršiaus užpildymo.



**4.5 pav.** Desorbcijos greičio priklausomybė nuo adsorbato kiekio logaritminėse koordinatėse: 1 – metanolis; 2 – metilacetatas

Iš desorbcijos greičio priklausomybės nuo adsorbato kiekio logaritminėse koordinatėse nustatyti metanolio ir metilacetato desorbcijos greičio koeficientai, kurie atitinkamai lygūs 0,0086 ir 0,0032. Šie koeficientai skaitine verte panašūs į benzeno desorbcijos nuo ceolitų NaA ir NaX paviršių greičio koeficientus.

Remiantis atliktų tyrimų rezultatais, tirtus nešiklius pagal panaudojimo galimybes kataliziniuose LOJ nukenksminimo procesuose galima suskirstyti į dvi grupes.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nešikliai tinkamesni tradiciniam kataliziniam LOJ oksidavimui, kai įkaitintą įkrovą prateka pastovus valomo oro srautas. Tokio proceso metu pageidautina, kad nukenksminamų medžiagų ir visiško oksidavimo produktų masės manai katalizatoriaus paviršiuje vyktų greitai. Dvigubo veikimo katalizatorių gamybai labiau tinka ceolitų nešikliai. Prisotintuose ceolituose adsorbatų sąveika su paviršiumi ir mikroporose apribota medžiagų difuzija sulėtina desorbcijos vyksmą. Keliant temperatūrą bus užtikrinamas didelis paviršiuje likusio LOJ kiekis. Pasiekus katalizatoriaus veikimui reikiamą temperatūrą, adsorbuoti LOJ bus suoksiduoti į  $\text{CO}_2$  ir vandens garus. Nukenksminant benzeno, tolueno ar ksileno garus, ceolitų poveikis bendram adsorbacinio-katalizinio nukenksminimo efektyvumui turėtų būti panašus kaip ir  $\text{CuO}/\text{NaX}$  adsorbente-katalizatoriuje, kuris naudotas metanolio ir metilacetato visiškam oksidavimui. Ceolitiniai nešikliai taip pat gali būti pritaikyti LOJ nukenksminimui tradiciniu kataliziniu oksidavimo būdu.

#### **4.2. $\text{CeO}_2$ ir $\text{La}_2\text{O}_3$ priedų įtaka $\text{CuO}$ katalizatorių aktyvumui LOJ oksidavimo reakcijose**

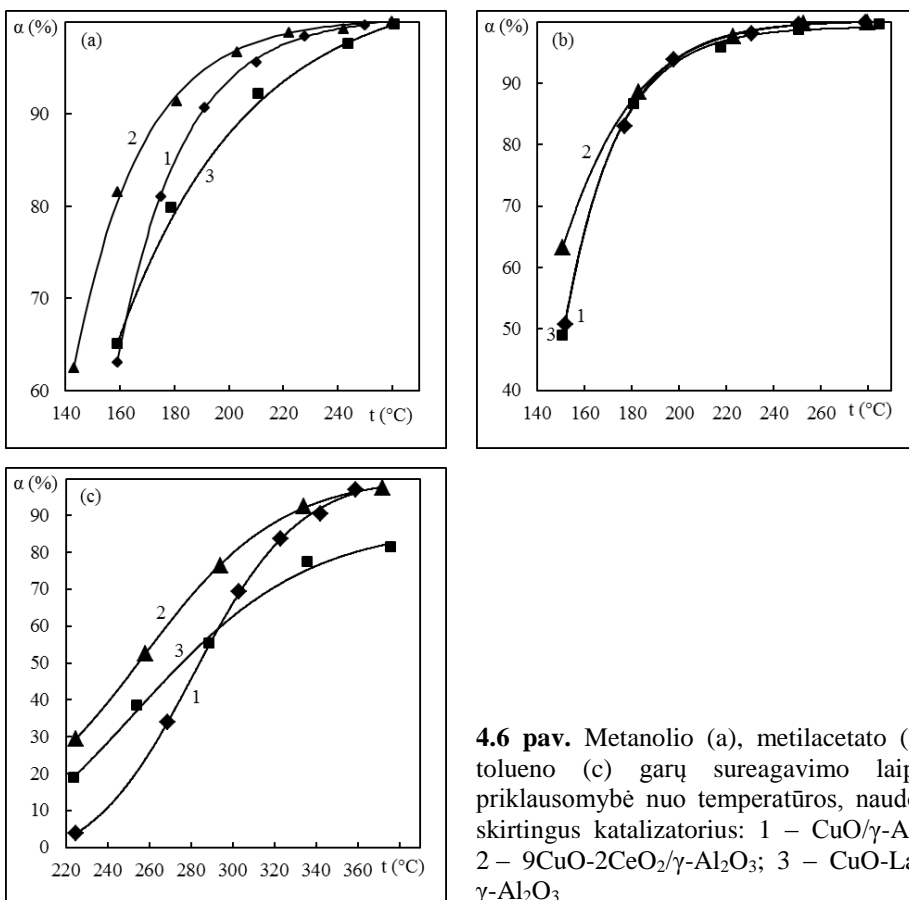
Adsorbentų-katalizatorių gamybai geresnėmis savybėmis pasižymi ceolitiniai nešikliai. Tačiau siekiant parinkti aktyviuosius komponentus ir nustatyti optimalią jų

sudėtį, kaip nešiklis buvo naudojamos mezoporinio  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  granulės. Tokį pasirinkimą lėmė žemesnėje negu 200 °C temperatūroje ceolituose vykstanti oksiduojamų LOJ adsorbcija, kuri trukdytų nustatyti katalizatorių aktyvumą žemesnėje temperatūroje. Katalizinio oksidavimo reakcijose mezoporinis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  yra inertiškas. Šio nešiklio paviršiuje oksiduojami LOJ nesiakumuliuoja. Naudojant  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nešiklį, izoliuojamas nepageidaujamas adsorbcijos vyksmas ir išvengiama paklaidų apskaičiuojant oksidavimo laipsnį ir nustatant tikrąjį katalizatoriaus aktyvumą žemesnėje nei 200 °C temperatūroje.

Remiantis literatūros analizės duomenimis ir ankstesniais KTU Fizikinės chemijos katedroje atliktais darbais [27, 47-53], kaip vienas iš aktyviausių pereinamųjų metalų oksidų, pagrindiniu katalizatoriaus komponentu buvo naudojamas CuO, kuris buvo užneštas ant  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  paviršiaus. Šio paruošto katalizatoriaus aktyvumas palygintas su CeO<sub>2</sub> ir La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifikuotų CuO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizatorių aktyvumais. Paruoštų CuO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , xCuO-yCeO<sub>2</sub>/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ir CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizatorių aktyvumas nustatytas vieno iš aromatinių BTK grupės junginių – tolueno garų visiško oksidavimo reakcijoje. Taip pat minėtų katalizatorių aktyvumas palygintas metanolio ir metilacetato garų oksidavimo reakcijose.

Pirminiai tyrimai atlikti su trimis paruoštais katalizatoriais – CuO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (CuO 13,51 %), 9CuO-2CeO<sub>2</sub>/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (CuO 9,32 %, CeO<sub>2</sub> 1,94 %) ir CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (CuO 9,56 %, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,74 %). Aktyvumas nustatomas esant pastoviam valomų dujų debitui (3 dm<sup>3</sup>/min, 3100 h<sup>-1</sup>). Metanolio, metilacetato ir tolueno koncentracija mišinyje su oru buvo palaikoma pastovi ir atitinkamai lygi 800, 3000 ir 800 mg/m<sup>3</sup>. LOJ oksidavimo metu temperatūra kito tarp 140 ir 370 °C.

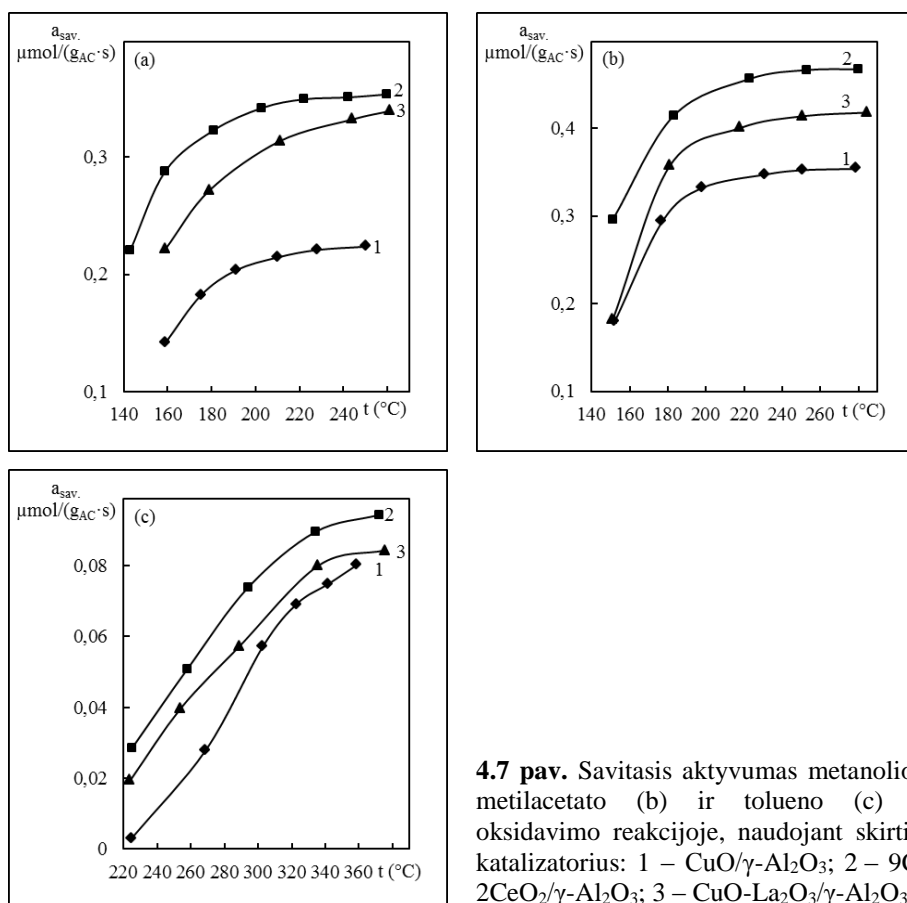
Aktyvumo nustatymo rezultatai (4.6 pav.) rodo, kad visų katalizatorių atveju jau 140-160 °C temperatūroje metanolio ir metilacetato sureagavimo laipsnis kinta ribose nuo 49 iki 64 %. Vienodomis sąlygomis atliktų visiško oksidavimo reakcijų palyginimui dažnai naudojama temperatūra ( $t_{95}$ ), kuriai esant suoksiduojama 95 % junginio. Metanolio oksidavimo metu, žemiausioje temperatūroje (192 °C) 95 % konversija buvo pasiekta naudojant 9CuO-2CeO<sub>2</sub>/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizatorių. Naudojant CuO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ir CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizatorius,  $t_{95}$  vertė buvo gauta aukštesnėse temperatūrose, kurios šiems katalizatoriams buvo atitinkamai lygios 205 ir 227 °C. Tačiau 9CuO-2CeO<sub>2</sub>/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizatorius buvo aktyvesnis už kitus katalizatorius visame tirtame temperatūrų intervale. Metilacetato oksidavimo metu,  $t_{95}$  vertė visiems katalizatoriams buvo panaši (203-206 °C). Aukštesnėje temperatūroje aktyvumas metilacetato oksidavimo reakcijoje tirtiems katalizatoriams buvo beveik vienodas. Tačiau žemoje temperatūroje (150 °C), naudojant 9CuO-2CeO<sub>2</sub>/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizatorių, metilacetato sureagavimo laipsnis buvo ~12 % didesnis negu CuO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ir CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizatorių atveju.



Tolueno, kaip sunkiau nuklenksminamo aromatinio junginio, oksidavimo reakcijos pradžios temperatūra aukštesnė negu metanolio ar metilacetato. CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatoriaus atveju, esant 225 °C temperatūrai, tolueno sureagavimo laipsnis siekė tik 3,9 %. Tačiau, esant tokiai pačiai temperatūrai, naudojant 9CuO-2CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorių, tolueno sureagavimo laipsnis buvo 29,5 %. Lyginant temperatūras, prie kurių pasiekama 95 % tolueno konversija, naudojant CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorių, ši temperatūra siekė 353 °C, naudojant 9CuO-2CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 349 °C. Nors CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatoriaus aktyvumas tolueno oksidavimo reakcijoje esant žemesnėms tirtu temperatūrų intervalo vertėms buvo didesnis negu CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tačiau didinant temperatūrą 9CuO-2CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorių efektyvumas buvo nepalyginamai didesnis. Esant 370 °C temperatūrai, tolueno sureagavimo laipsnis, naudojant 9CuO-2CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorius, buvo artimas 100 %. Tuo tarpu CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatoriaus atveju, esant tai pačiai temperatūrai, sureagavimo laipsnis siekė 82,5 %.

Visų trijų pirminiuose tyrimuose naudotų katalizatorių sudėtis tarpusavyje šiek tiek skyrėsi – suminė aktyviųjų komponentų koncentracija buvo nevienoda. Dėl šios

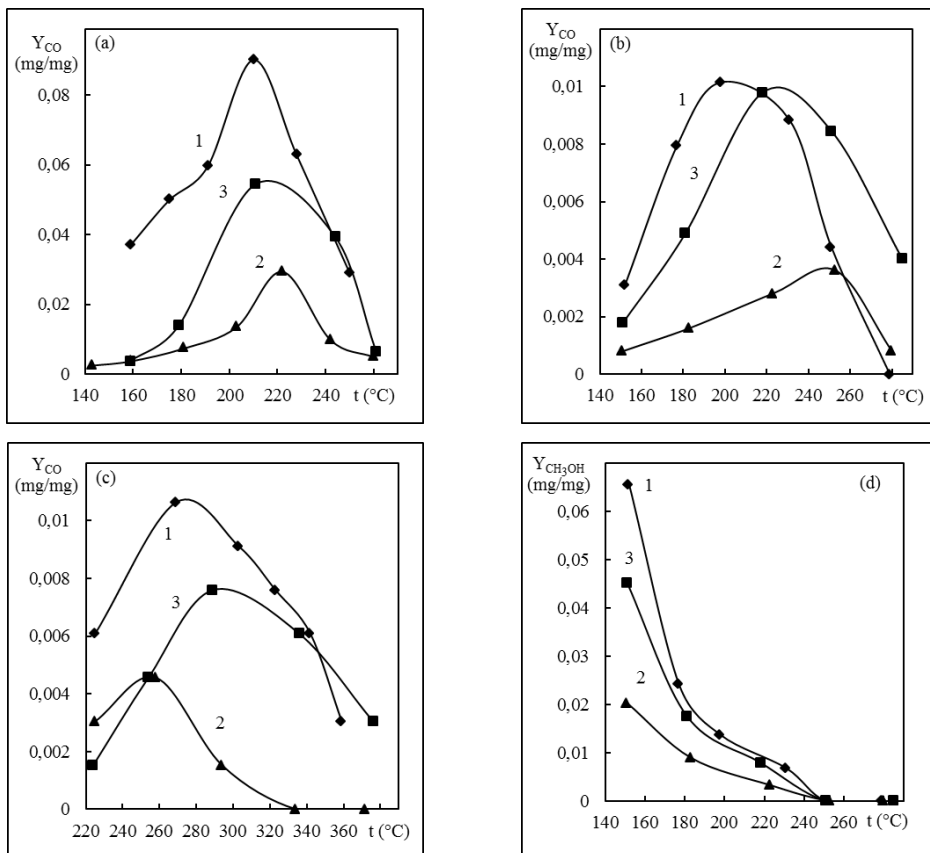
priežasties buvo tikslinga palyginti  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $9\text{CuO}-2\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ir  $\text{CuO}-\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizatorių savitąjį aktyvumą ( $a_{\text{sav.}}$ ) metanolio, metilacetato ir tolueno oksidavimo reakcijose. Savitasis aktyvumas oksidavimo reakcijoje išreiškiamas kaip sureagavusios medžiagos kiekis ( $\mu\text{mol}$ ) tenkantis vienam gramui aktyviojo katalizatoriaus komponento ( $g_{\text{AC}}$ ) per laiko vienetą (s). Katalizatorių savitojo aktyvumo metanolio, metilacetato ir tolueno oksidavimo reakcijoje priklausomybė nuo temperatūros pateikta 4.7 pav. Nors tirtų LOJ sureagavimo laipsnis buvo gautas didesnis naudojant  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , tačiau iš gautų duomenų matyti, kad  $\text{CuO}-\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizatoriaus savitasis aktyvumas metanolio, metilacetato ir tolueno oksidavimo reakcijoje visame tirtame temperatūrų intervale pranoksta  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizatorių. Vis dėlto, didžiausiu savituoju aktyvumu LOJ oksidavimo reakcijose pasižymėjo  $9\text{CuO}-2\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizatorius.



**4.7 pav.** Savitasis aktyvumas metanolio (a), metilacetato (b) ir tolueno (c) garų oksidavimo reakcijoje, naudojant skirtingus katalizatorius: 1 –  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 2 –  $9\text{CuO}-2\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 3 –  $\text{CuO}-\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Pageidautini visiško oksidavimo produktai yra  $\text{CO}_2$  ir vandens garai. Eksperimentinių tyrimų metu buvo patikrinta, ar LOJ oksidavimo metu nesusidaro kitų reakcijos produktų. Atliekant metanolio, metilacetato ir tolueno oksidavimą  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $9\text{CuO}-2\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ir  $\text{CuO}-\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizatorių įkrovose,

reakcijos produktų dujų sraute buvo aptikta nevisiško oksidavimo ir susidariusių tarpinių produktų. Visame tirtame temperatūrų intervale buvo aptiktas anglies monoksidas, o metilacetato oksidavimo metu – metanolis (4.8 pav.). Išeiga (Y) išreikšta kaip susidariusio nevisiško oksidavimo ar tarpinio produkto masė (mg), tenkanti vienam miligramui į reaktorių patenkančio nuklenksminamo junginio. Metanolio garų oksidavimo metu, naudojant visus tris katalizatorius, didžiausia anglies monoksido išeiga gauta 200-220 °C temperatūrų intervale. Metilacetato ir tolueno garų katalizinio oksidavimo metu didžiausios susidarancios CO išeigos išsibarsčiusios platesniame temperatūros intervale. Tačiau, naudojant 9CuO-2CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorių, visų tirtų LOJ oksidavimo atveju gauta CO išeiga buvo 2-3 kartus mažesnė. Didžiausios metanolio išeigos metilacetato oksidavimo metu gaunamos žemesnių temperatūrų srityje – iki 180 °C. Pasiekus 250 °C temperatūrą, reakcijos produktų dujų sraute metanolio nebuvo aptikta. Ši temperatūra sutampa su metanolio visiško oksidavimo temperatūra, naudojant visus tris paruoštus katalizatorius.



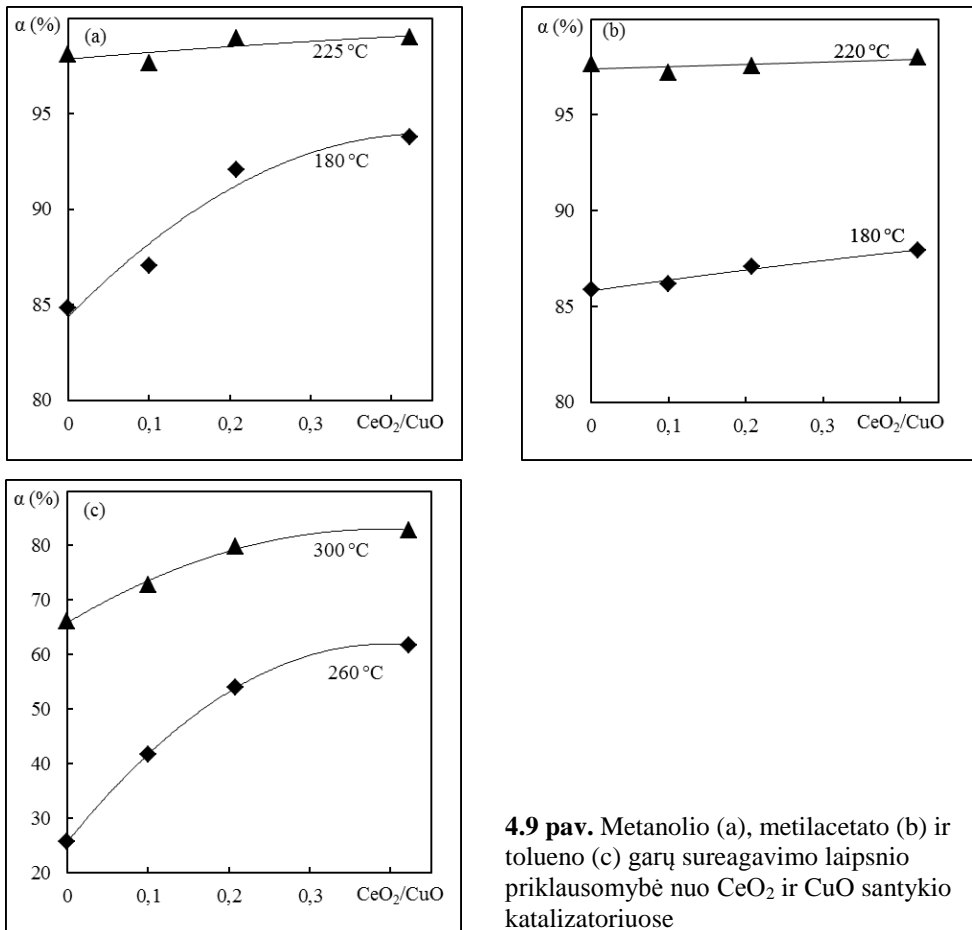
**4.8 pav.** CO išeiga (Y<sub>CO</sub>) metanolio (a), metilacetato (b) ir tolueno (c) garų oksidavimo reakcijoje ir metanolio išeiga (Y<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>) (d) metilacetato garų oksidavimo reakcijoje, naudojant skirtingus katalizatorius: 1 – CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 – 9CuO-2CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Naudojant  $9\text{CuO}-2\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizatorių, buvo pasiekti aukščiausi metanolio, metilacetato ir tolueno garų sureagavimo laipsniai. Šis katalizatorius buvo aktyvesnis žemesnėje temperatūroje, o tai yra viena iš svarbiausių savybių adsorbaciniam-kataliziniam LOJ nukenksminimui. Savitasis aktyvumas oksidavimo reakcijose visame temperatūrų intervale buvo taip pat didžiausias. Metanolio, metilacetato ir tolueno garų oksidavimo metu susidarė mažiausias nevisiško oksidavimo ar tarpinių produktų kiekis. Todėl galima teigti, kad kataliziniam LOJ oksidavimui  $\text{CuO}-\text{CeO}_2$  katalizatorius pranašesnis negu pavienio  $\text{CuO}$  ar  $\text{CuO}-\text{La}_2\text{O}_3$  katalizatoriai.

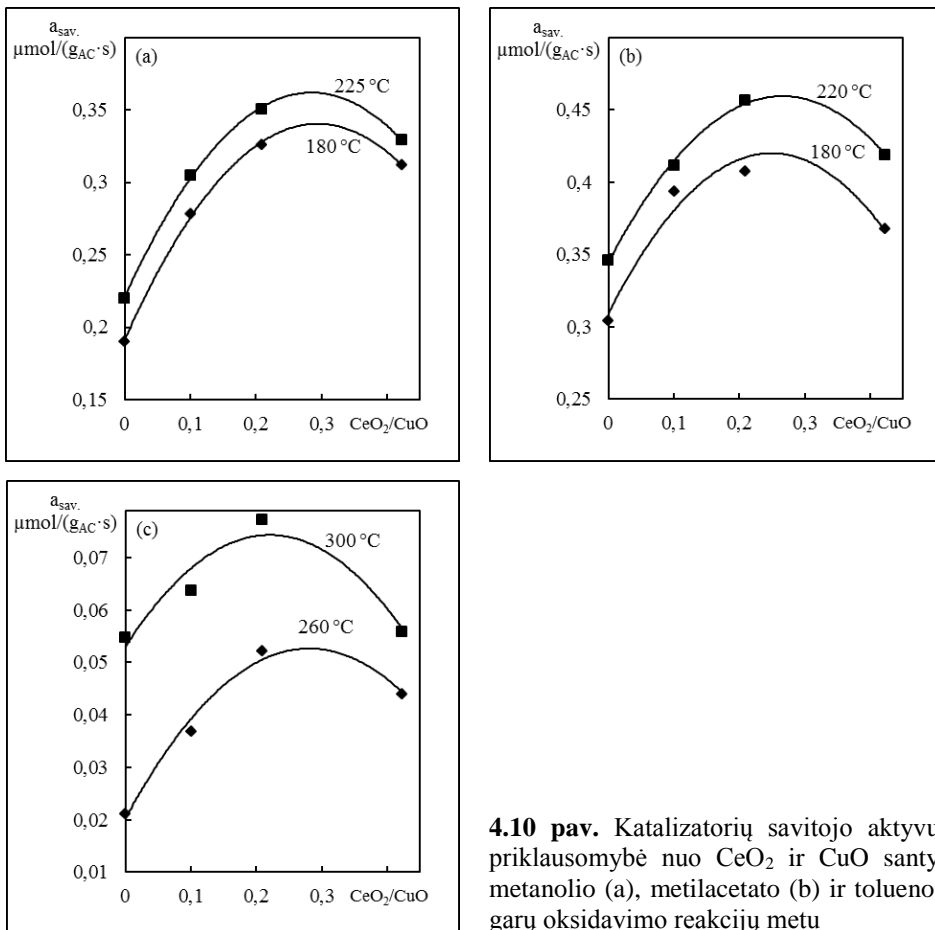
### 4.3. $\text{CeO}_2$ ir $\text{CuO}$ sudėties įtaka katalizatorių aktyvumui LOJ oksidavimo reakcijose

Siekiant nustatyti optimalų  $\text{CeO}_2$  ir  $\text{CuO}$  santykį katalizatoriuje, buvo atlikti papildomi metanolio, metilacetato ir tolueno garų katalizinio oksidavimo tyrimai. Tyrimai atlikti dvejose skirtingose temperatūrose: artimoje visiškam LOJ sureagavimui ir žemesnėje, kuomet dar nepasireiškia difuziniai apribojimai.



**4.9 pav.** Metanolio (a), metilacetato (b) ir tolueno (c) garų sureagavimo laipsnio priklausomybė nuo  $\text{CeO}_2$  ir  $\text{CuO}$  santykio katalizatoriuose

Tuo tikslu buvo naudoti  $11\text{CuO}-1\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (CuO 11,39 %, CeO<sub>2</sub> 1,14 %),  $9\text{CuO}-2\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (CuO 9,32 %, CeO<sub>2</sub> 1,94 %),  $9\text{CuO}-4\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (CuO 9,32 %, CeO<sub>2</sub> 1,94 %) pagaminti katalizatoriai, kurių aktyvumas palygintas su CeO<sub>2</sub> sudėtyje neturinčiu CuO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizatoriumi. 4.9 paveiksle pateikta metanolio, metilacetato ir tolueno garų sureagavimo laipsnio priklausomybė nuo katalizatorių sudėties, kuri išreikšta CeO<sub>2</sub> ir CuO procentinės sudėties santykiu. Metanolio ir metilacetato oksidavimo atveju, atitinkamai esant 225 ir 220 °C temperatūrai, sureagavimo laipsnis, priklausomai nuo metalų oksidų santykio, didėja nežymiai, kadangi ši temperatūra artima šių junginių visiško oksidavimo temperatūrai. Tačiau žemesnėje temperatūroje (180 °C) išryškėja didesnį CeO<sub>2</sub> ir CuO santykį turinčių katalizatorių pranašumas. Tolueno oksidavimo atveju abiejose temperatūrose (260 ir 300 °C) matyti akivaizdi CeO<sub>2</sub> ir CuO santykio įtaka konversijos laipsniui. Didžiausi oksiduojamų medžiagų sureagavimo laipsniai pasiekiami, kai CeO<sub>2</sub> ir CuO santykis katalizatoriuose kinta nuo 0,2 iki 0,4. Dar daugiau didinti šių metalų oksidų santykį yra netikslinga, kadangi sureagavimo laipsnio vertės mažai kinta ir kreivės pradeda linkti abscisių ašies link.

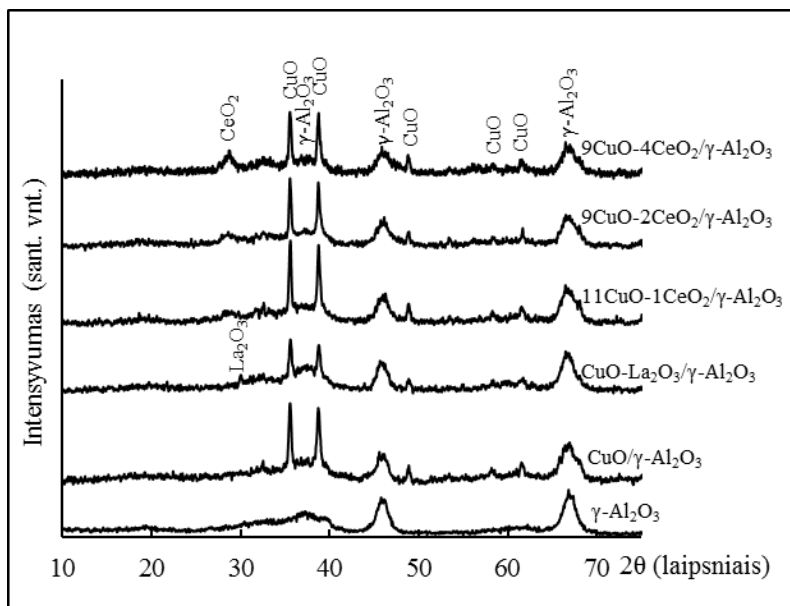


**4.10 pav.** Katalizatorių savitojo aktyvumo priklausomybė nuo CeO<sub>2</sub> ir CuO santykio metanolio (a), metilacetato (b) ir tolueno (c) garų oksidavimo reakcijų metu

Nustačius aktyviųjų komponentų santykio įtaką savitajam aktyvumui LOJ oksidavimo reakcijose (4.10 pav.), gautos parabolės formos kreivės. Parabolės viršūnė atitinka geriausią katalizatoriaus sudėtį. Pagal gautus rezultatus nustatytas optimalus CeO<sub>2</sub> ir CuO santykis katalizatoriuose turėtų kisti tarp 0,2-0,3.

#### 4.4. CeO<sub>2</sub> ir La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> priedų įtaka CuO katalizatorių struktūrai ir savitojo paviršiaus rodikliams

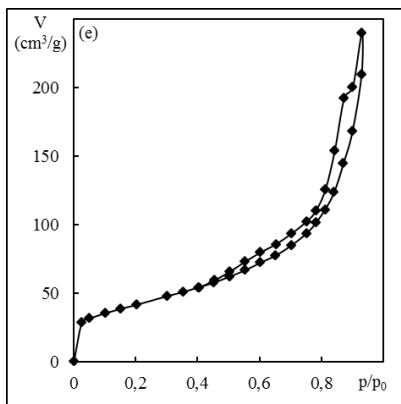
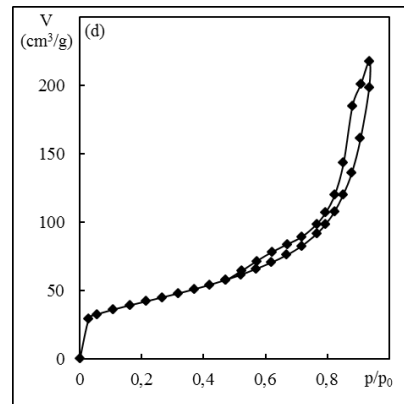
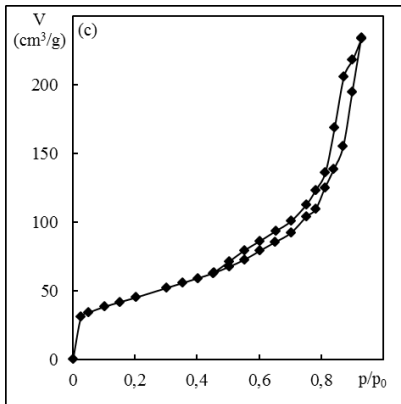
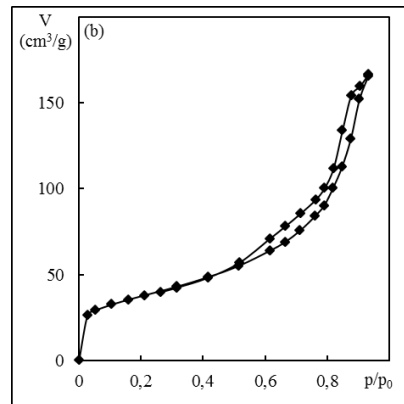
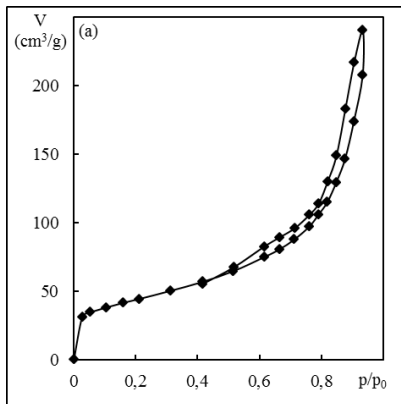
Naudotiems CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir  $x$ CuO- $y$ CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatoriams bei  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nešikliui gautos rentgeno spindulių difrakcinės analizės kreivės pateiktos 4.11 paveiksle. Iš gautų duomenų matyti, kad RSDA kreivėse atsiradusios CuO, CeO<sub>2</sub> ir La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> būdingos smailės patvirtina aktyviųjų komponentų susiformavimą  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nešiklio struktūroje.  $x$ CuO- $y$ CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorių difraktogramose matyti intensyviausių CuO (35,46°,  $d=0,252$  nm ir 38,74°,  $d=0,232$  nm) ir CeO<sub>2</sub> (28,49°,  $d=0,312$  nm) smailių santykio kitimas, kuris sutampa su skirtinga katalizatorių sudėtimi, nustatyta AAS ir AES metodais (4.5 lentelė). Difraktogramose didėjant CeO<sub>2</sub> smailės intensyvumui, CuO būdingų smailių intensyvumai mažėja. Nors CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatoriuje aktyviųjų komponentų sudėtis ir jų tarpusavio santykis labai panašus kaip ir 9CuO-2CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatoriuje, tačiau matyti, kad CuO būdingų smailių intensyvumas žymiai mažesnis. Kaip minėta literatūros apžvalgoje, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pagerina kitų metalų oksidų dispersiškumą nešiklio paviršiuje. Todėl galima teigti, kad būtent dėl šio efekto būdingų CuO smailių intensyvumas gaunamas mažesnis. Iš intensyviausios smailės (35,46°,  $d=0,252$  nm) pagal Scherrer lygtį apskaičiuavus vidutinį CuO kristalitų dydį (4.5 lentelė), buvo nustatyta, kad CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatoriuje jis buvo mažiausias.  $x$ CuO- $y$ CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatoriuose CuO kristalitai buvo didesni negu nemonifikuotame CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatoriuje.



4.11 pav. Naudotų katalizatorių ir  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rentgeno spindulių difrakcinės analizės kreivės

#### 4.5 lentelė. Naudotų katalizatorių sudėtis

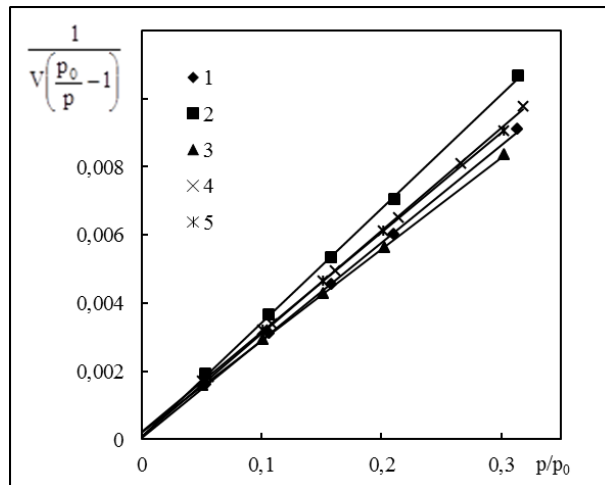
Katalizatorius	Koncentracija, %			Vidutinis CuO kristalitų dydis, nm
	CuO	CeO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,51	–	–	53,4
CuO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,56	–	1,74	50,0
11CuO-1CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,39	1,14	–	60,2
9CuO-2CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,32	1,94	–	60,6
9CuO-4CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,59	3,63	–	57,6



**4.12 pav.** Azoto adsorbcijos-desorbcijos izotermės 77 K temperatūroje katalizatoriams: a – CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; b – CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; c – 11CuO-1CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; d – 9CuO-2CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; e – 9CuO-4CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir xCuO-yCeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorių paviršiaus charakteristikos nustatytos pagal azoto adsorbcijos rodiklius 77 K temperatūroje. Pagamintų katalizatorių azoto adsorbcijos-desorbcijos izotermės pateiktos 4.12 paveiksle. Pagal IUPAC klasifikaciją gautas azoto adsorbcijos izotermės galima priskirti IV tipui, kuris būdingas daugeliui mezoporinių medžiagų. Pagal izotermėse matomas adsorbcijos-desorbcijos metu gautų histerezės kilpų formas, jas galima priskirti H1 klasifikacijai. Tokios formos kilpos gaunamos, kai paviršiaus struktūrą sudaro cilindrinės formos poros.

Pagamintų katalizatorių savitasis paviršiaus plotas buvo nustatytas BET metodu. Skaičiavimai atlikti, kai azoto santykinis slėgis p/p<sub>0</sub> buvo ribose tarp 0,05 ir 0,35. BET lygties koordinatėse azoto adsorbcijos izotermės gaunamos tiesės, kurių reikšmingumo koeficientai R<sup>2</sup> lygūs 1, todėl galima teigti, kad šis modelis patikimai įvertina eksperimentiškai gautus rezultatus.

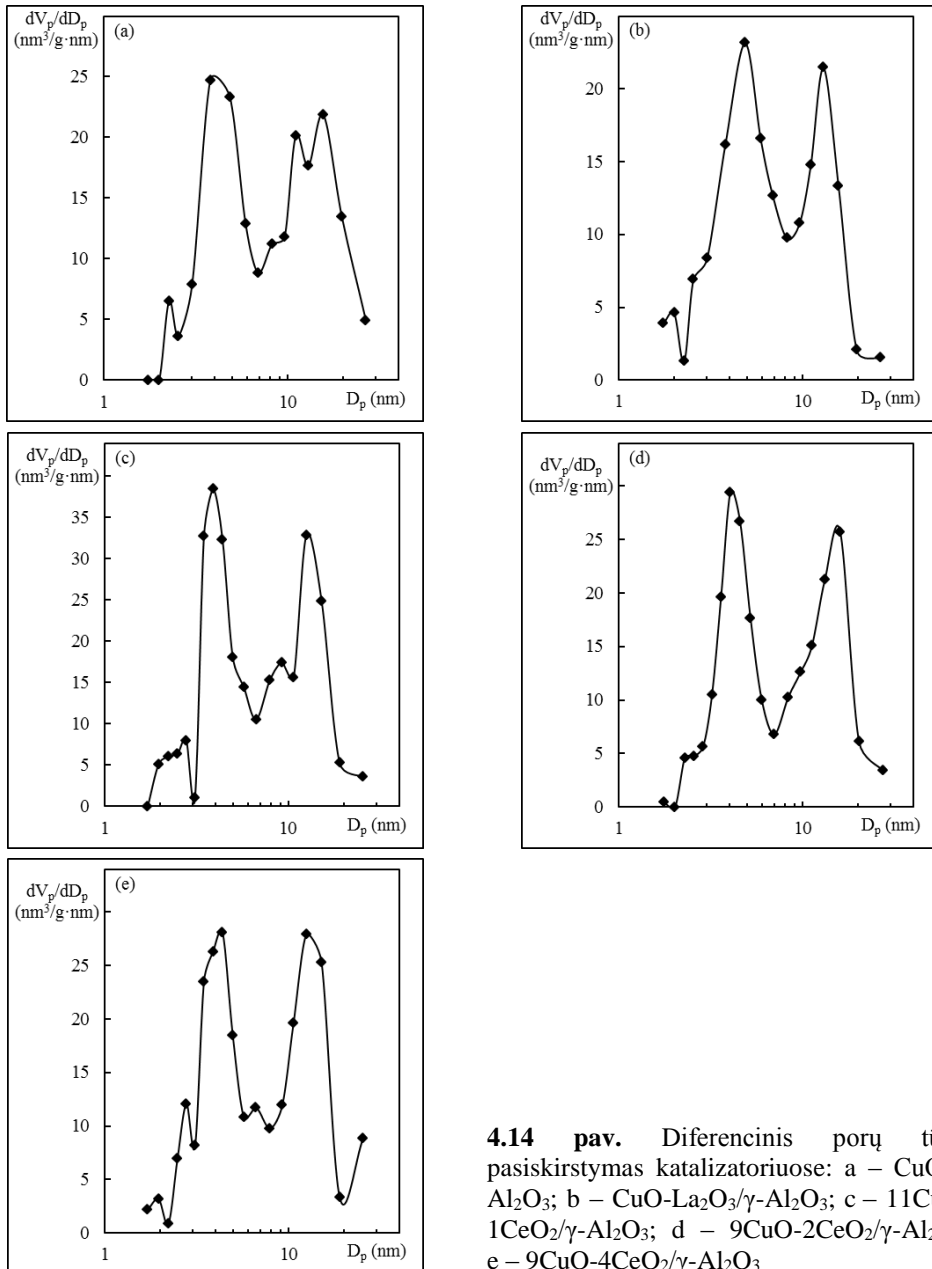


**4.13 pav.** Azoto adsorbcijos izotermės BET lygties koordinatės: 1 – CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 – CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – 11CuO-1CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 – 9CuO-2CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5 – 9CuO-4CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 4.6 lentelė. BET skaičiavimų rezultatai

Katalizatorius	Tiesės polinkio kampo tangentas S·10 <sup>2</sup>	Ordinačių ašyje atkertamos atkarpos ilgis I·10 <sup>4</sup>	Porų tūris V <sub>p</sub> , cm <sup>3</sup> /g	Konstanta C <sub>BET</sub>	Savitasis paviršiaus plotas S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g	R <sup>2</sup>
CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,79	1,43	0,371	195,8	156,6	1,00
CuO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,24	2,00	0,257	163,0	134,5	1,00
11CuO-1CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,68	2,13	0,362	127,1	162,3	1,00
9CuO-2CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,97	1,52	0,336	195,8	147,2	1,00
9CuO-4CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,92	2,16	0,370	136,1	149,2	1,00

Pagal gautus BET lygties skaičiavimo rezultatus (4.6 lentelė) matyti, kad  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ir  $x\text{CuO}-y\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizatorių savitasis paviršiaus plotas yra panašus ir tarpusavyje skiriasi 5,7 iki 9,4  $\text{m}^2/\text{g}$ .  $\text{CuO}-\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizatoriaus savitojo paviršiaus plotas buvo mažiausias. Šis katalizatorius, dėl aukštesnės  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  skilimo temperatūros, paruošimo metu buvo iškaitintas 600 °C temperatūroje. Todėl savitojo paviršiaus ploto sumažėjimą galėjo lemti terminis porų sukepinimas.



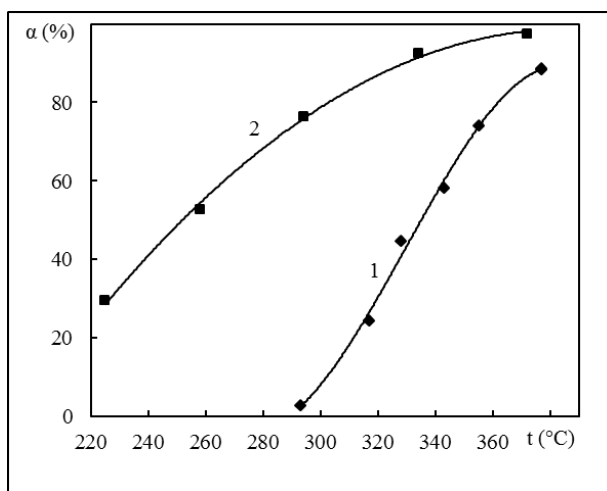
**4.14 pav.** Diferencinis porų tūrio pasiskirstymas katalizatoriuose: a –  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; b –  $\text{CuO}-\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; c –  $11\text{CuO}-1\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; d –  $9\text{CuO}-2\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; e –  $9\text{CuO}-4\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Barret-Joyner-Halenda metodu nustatyto diferencinio porų tūrio pasiskirstymo pagal jų skersmenis rezultatai pateikti 4.14 paveiksle. Iš šių rezultatų matyti, kad katalizatoriuose dominuoja dviejų skersmenų poros. Didžiausią katalizatoriuose užimamą tūrį sudaro 3-5 ir 10-11 nm skersmens poros.

Visų CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir xCuO-yCeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorių savitojo paviršiaus charakteristikos buvo panašios. Tačiau iš visų kitų katalizatorių labiau išsiskyrė CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pastarojo katalizatoriaus savitasis paviršiaus plotas S<sub>BET</sub> buvo mažiausias, o CuO kristalitiškai buvo smulkesni ir tikėtina geriau disperguoti  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> paviršiuje, tačiau šis katalizatorius nepasižymėjo išskirtiniu aktyvumu LOJ oksidavimo reakcijose. Pagal gautus rezultatus matyti, kad xCuO-yCeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorių savitasis paviršiaus plotas, porų tūrio pasiskirstymas pagal jų skersmenis ar CuO kristalitų dydis savo vertėmis buvo labai panašūs. Todėl galima teigti, kad pagrindinis rodiklis, lemiantis didesnę aktyvumą metanolio, metilacetato ir tolueno oksidavimo reakcijose, yra patys aktyvieji katalizatorių komponentai (CuO ir CeO<sub>2</sub>) bei jų koncentracija ir tarpusavio santykis nešiklio paviršiuje.

#### 4.5. CuO-CeO<sub>2</sub>/(NaA, NaX) katalizatoriai BTK oksidavimo reakcijose

Nustatyta, kad metanolio, metilacetato ir tolueno garų oksidavimo metu geriausi rezultatai buvo gauti, kai CeO<sub>2</sub> ir CuO santykis, naudojant  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nešiklį, kito ribose tarp 0,2 ir 0,3. Parenkant nešiklį adsorbento-katalizatoriaus sintezei nustatyta, kad vienas iš geriausių bandinių pagal benzeno adsorbcijos ir desorbcijos charakteristikas buvo NaA ceolitas. Todėl, susiejus šias išvadas, impregnavimo būdu buvo paruoštas CuO-CeO<sub>2</sub>/NaA katalizatorius, kuriame CeO<sub>2</sub> ir CuO koncentracijos, išreikštos masės procentais, buvo atitinkamai lygios 3,82 ir 12,71 %. Aktyviųjų komponentų tarpusavio santykis (CeO<sub>2</sub>/CuO) lygus 0,3. Šio katalizatoriaus aktyvumas buvo nustatytas tolueno garų (800 mg/m<sup>3</sup>) oksidavimo reakcijoje, pro įkrovą pratekant pastoviam valomo oro srautui (4.15 pav.).



4.15 pav. Tolueno garų sureagavimo laipsnio priklausomybė nuo temperatūros, naudojant CuO-CeO<sub>2</sub>/NaA (1) ir 9CuO-2CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) katalizatorius

Nors literatūros duomenimis NaA ceolitas turi didelį savitąjį paviršiaus plotą (~450 m<sup>2</sup>/g) [128], tačiau CuO-CeO<sub>2</sub>/NaA katalizatorius nėra pakankamai aktyvus tolueno oksidavimo reakcijoje. Tolueno sureagavimo laipsnis 377 °C temperatūroje buvo lygus 88,6 %. Naudojant 9CuO-2CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorių su panašia sudėtimi, tolueno sureagavimo laipsnis 372 °C temperatūroje buvo 97,5 %. Tačiau 293 °C temperatūroje, CuO-CeO<sub>2</sub>/NaA katalizatoriaus atveju, toluenas beveik neoksiduojamas, o tokioje pat temperatūroje 9CuO-2CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> paviršiuje sureagoja net 76 % tolueno garų.

Mažas CuO-CeO<sub>2</sub>/NaA katalizatoriaus aktyvumas gali būti paaiškinamas NaA ceolito porų struktūra. Pagrindinę ir didžiausią dalį sudarančių NaA ceolito porų skersmuo yra 0,41 nm dydžio [129, 130]. Tolueno molekulės kinetinis skersmuo yra 0,59 nm, o adsorbcijos ir desorbcijos tyrimuose naudoto benzeno molekulės kinetinis skersmuo lygus 0,39 nm [131]. Tokiu būdu toluenas negali efektyviai patekti į CuO-CeO<sub>2</sub>/NaA katalizatoriaus poras. Aukštesnėje temperatūroje katalizatoriaus aktyvumas greičiausiai priklauso tik nuo geometriniam paviršiuje ar didesnio skersmens porose disperguotų aktyviųjų komponentų. Todėl vėlesniuose tyrimuose CuO-CeO<sub>2</sub>/NaA katalizatorius nebuvo naudojamas.

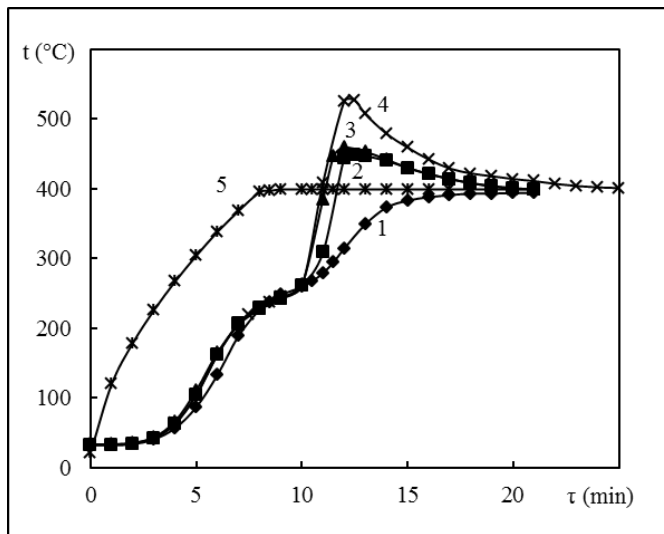
Alkoholių ir acetatų adsorbcinį-katalizinį oksidavimą, naudojant CuO/NaX adsorbentą katalizatorių, savo darbuose tyrinėjo Brazlauskas ir Jaskūnas [27, 28, 50, 51]. Šių medžiagų sureagavimo laipsniai, esant mažiems adsorbento-katalizatoriaus prisotinimo laipsniams, buvo artimi 100 %. Taip pat Jaskūnas atliko preliminarius tolueno adsorbcinio-katalizinio nukenksminimo tyrimus, tačiau šio junginio sureagavimo laipsnis siekė 72,9 %. Pagal benzeno adsorbcijos ir desorbcijos metu nustatytas charakteristikas NaX ceolitas buvo labai panašus į NaA. Tačiau NaX ceolitas skiriasi savo porų struktūra. Porų skersmuo šio tipo medžiagoje yra didesnis negu daugelio LOJ, tame tarpe ir benzeno, tolueno ar ksilenų (0,7-0,73 nm). Tokiu būdu dauguma LOJ gali būti adsorbuoti dinaminėmis sąlygomis ir nukenksminti ant porose disperguotų aktyviųjų komponentų.

Skirtingai nei Brazlausko ir Jaskūno [49, 50] naudotas adsorbentas-katalizatorius, kuriame aktyvusis komponentas buvo CuO, šiame darbe NaX ceolito paviršiuje impregnavimo būdu buvo užnešti dviejų metalų oksidai – CuO ir CeO<sub>2</sub>. Tokiu būdu buvo gautas CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX adsorbentas-katalizatorius, kuriame CeO<sub>2</sub> ir CuO koncentracija, išreikšta masės procentais, buvo atitinkamai lygi 3,53 ir 12,51 %. Aktyviųjų komponentų masių santykis (CeO<sub>2</sub>/CuO) lygus 0,28. Toks aktyviųjų komponentų santykis pasirinktas, kadangi, esant tokiai sudėčiai, katalizatorius, kurio nešikliu naudotas γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, metanolio, metilacetato ir tolueno oksidavimo reakcijose buvo aktyviausias. Taip pat šių reakcijų metu susidarė mažiausias nevisiško oksidavimo ar tarpinių produktų kiekis. Benzeno, tolueno ir o-ksileno garai šiame darbo etape buvo nukenksminami adsorbciniu-kataliziniu oksidavimo būdu.

Pirmiausiai nustatyti tolueno adsorbcinio-katalizinio oksidavimo rodikliai esant skirtingam adsorbento-katalizatoriaus CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX prisotinimo laipsniui adsorbatu (2, 6, 7 ir 10 mg/g) ir pastoviam regeneracinio oro debitui (3 dm<sup>3</sup>/min). Pirminė šio ciklinio proceso stadija buvo tolueno garų adsorbcija iš reaktorių pratekančio valomo oro srauto. Tolueno koncentracija (800 mg/m<sup>3</sup>) ir



srautas ( $3 \text{ dm}^3/\text{min}$ ) adsorbento-katalizatoriaus prisotinimo metu buvo palaikomi pastovūs. Pasiekus užsiduotą įkrovos prisotinimo laipsnį, tolueno srautas buvo nutraukiamas, paliekant tik katalizinio oksidavimo stadijos metu reikalingą oro srautą. Po tolueno adsorbcijos, antroji ciklinio proceso stadija yra adsorbato oksidavimas ir adsorbento-katalizatoriaus regeneravimas. Ši stadija inicijuojama įjungus kaitinimo kamerą, kurioje įmontuotas pirminis oro šildytuvas ir reaktorius. Kaitinimo kameros ir vidinė reaktoriaus temperatūra tolueno adsorbcinio-katalizinio nukensminimo metu pateikta 4.16 paveiksle.

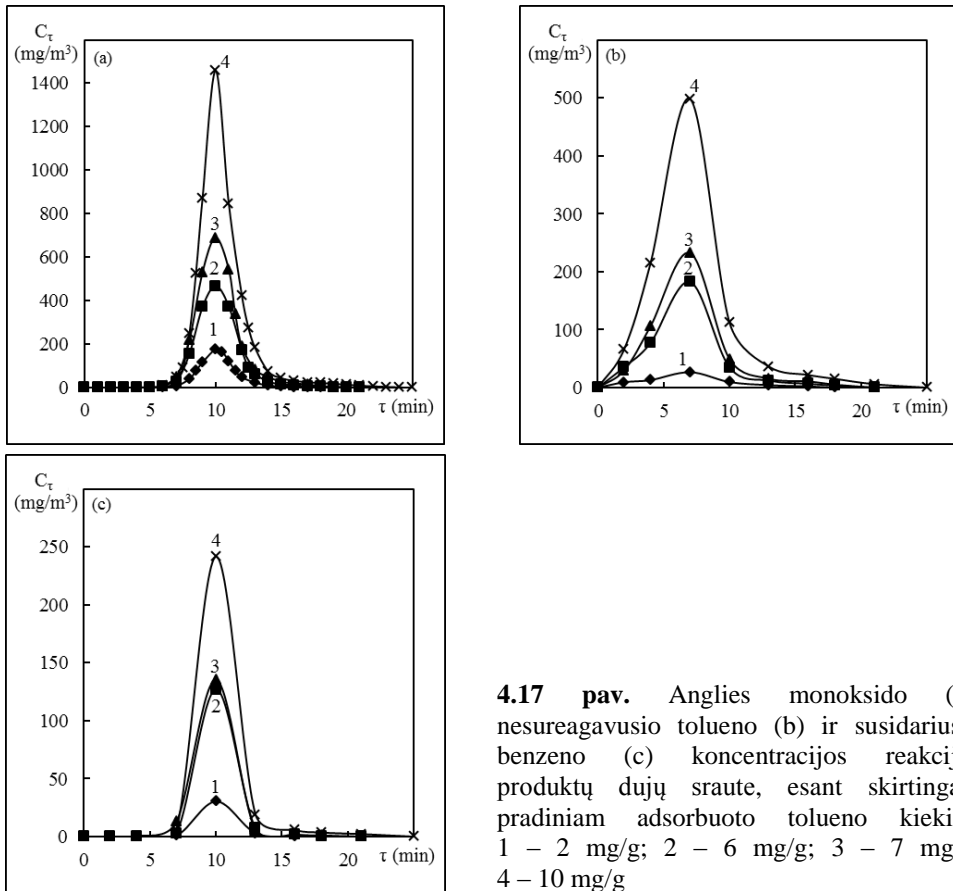


**4.16 pav.** Reaktoriaus temperatūros kitimo kreivės adsorbcinio-katalizinio oksidavimo metu, esant skirtingam adsorbuotam tolueno kiekiui: 1 – 2 mg/g; 2 – 6 mg/g; 3 – 7 mg/g; 4 – 10 mg/g; 5 – kaitinimo kameros temperatūra

Iš temperatūros kreivių matyti, kad  $\text{CuO-CeO}_2/\text{NaX}$  adsorbento-katalizatoriaus autoterminio veikimo temperatūra yra  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , kuri proceso metu pasiekama 10 minutę. Šiuo laiko momentu katalizinė tolueno oksidavimo reakcija vyksta intensyviausiai. Dėl išsiskyrusio šilumos kiekio reaktoriaus temperatūra pradeda sparčiai kilti. Reaktoriuje pasiekama temperatūra priklauso nuo pradinio adsorbento-katalizatoriaus prisotinimo laipsnio. Kuo labiau adsorbentas-katalizatorius prisotintas toluenu, tuo didesnis reakcijos metu išsiskiriantis šilumos kiekis ir tuo aukštesnė reaktoriuje pasiekama temperatūra.

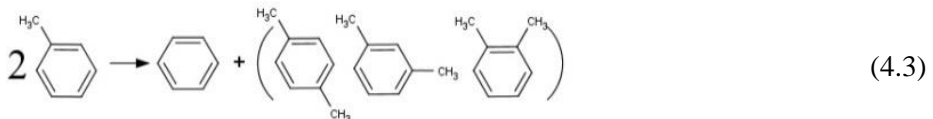
Rezultatai, pateikti 4.17 paveiksle, atspindi tolueno adsorbcinio-katalizinio oksidavimo metu iš reaktoriaus ištekantiame sraute esančių medžiagų koncentracijas. Kaip nevisiško angliavandenilių oksidavimo produktas susidaręs anglies monoksidas yra prasidėjusios oksidavimo reakcijos indikatorius. Matyti, kad toluenas pradeda oksiduotis reaktoriuje pasiekus  $160\text{-}170 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrą (7 min.). Didžiausia anglies monoksido koncentracija susidaro reaktoriuje pasiekus  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrą. Paveiksle 4.17b matyti, kad adsorbento-katalizatoriaus regeneracijos metu daugiausiai nesureagavusio tolueno desorbuojama iki 10 minutės, kol  $\text{CuO-CeO}_2/\text{NaX}$  adsorbentas-katalizatorius dar nebūna pasiekęs autoterminio

veikimo temperatūros. Nesureagavusio desorbuoto tolueno koncentracija priklauso nuo pradinio prisotinimo laipsnio – esant didesniam prisotinimo laipsniui, nuo CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX adsorbento-katalizatoriaus desorbuojasi didesnis tolueno kiekis.



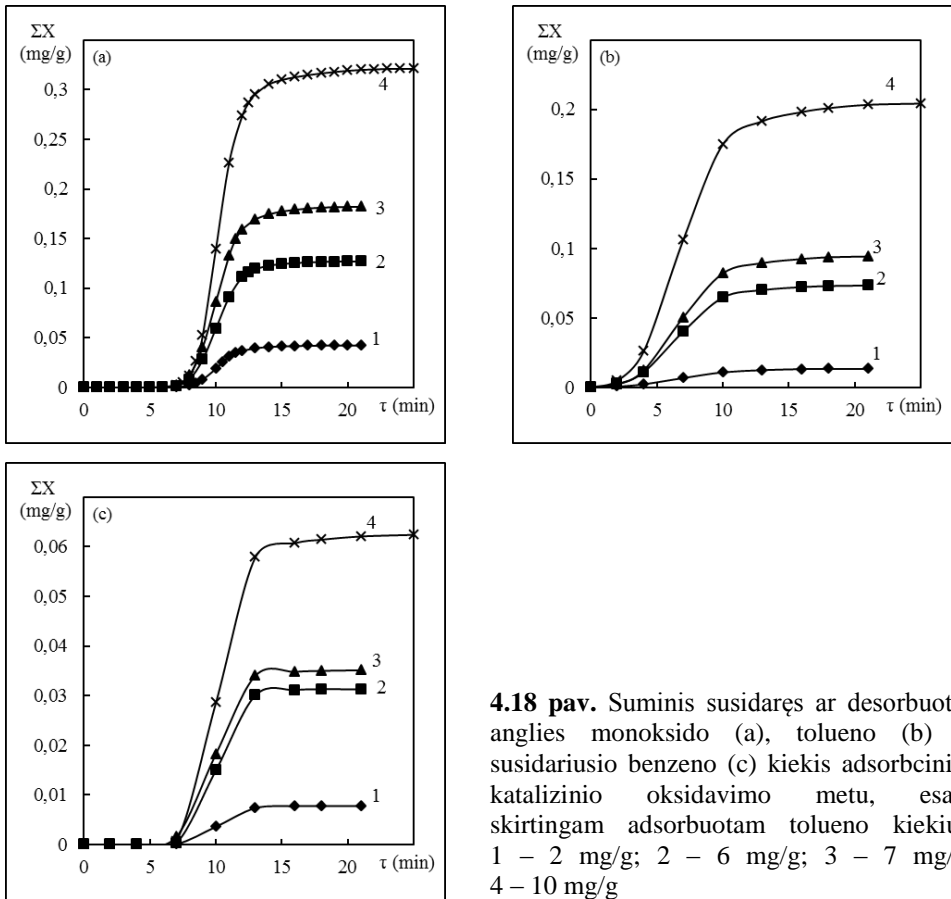
**4.17 pav.** Anglies monoksido (a), nesureagavusio tolueno (b) ir susidariusio benzeno (c) koncentracijos reakcijos produktų dujų sraute, esant skirtingam pradiniam adsorbuoto tolueno kiekiui: 1 – 2 mg/g; 2 – 6 mg/g; 3 – 7 mg/g; 4 – 10 mg/g

Tolueno adsorbicinio-katalizinio oksidavimo metu, šalia nesureagavusio tolueno ir susidariusio anglies monoksido, taip pat buvo aptiktas benzenas, kurio koncentracijos sraute, priklausomai nuo pradinio prisotinimo, pateiktos 4.17c paveiksle. Didžiausios benzeno koncentracijos gaunamos, kai adsorbentas-katalizatorius pasiekia savaiminio veikimo temperatūrą, t. y. 250 °C. Benzenas gali būti tolueno terminio skilimo produktas arba vienas iš tolueno disproporcionavimo reakcijos (4.3) produktų [132]:



Tačiau nei vienas iš šios reakcijos produktų (o, m arba p-ksilenas) po reaktoriaus esančiame sraute nebuvo aptiktas.

Suminis desorbuoto nesureagavusio tolueno ir adsorbcinio-katalizinio oksidavimo metu susidariusio anglies monoksido bei benzene kiekis ( $\Sigma X$ ) pateiktas 4.18 paveiksle.

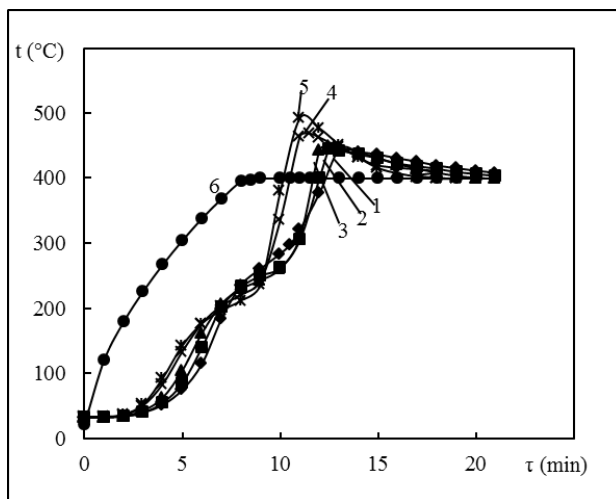


**4.18 pav.** Suminis susidaręs ar desorbuotas anglies monoksido (a), tolueno (b) ir susidariusio benzene (c) kiekis adsorbcinio-katalizinio oksidavimo metu, esant skirtingam adsorbuotam tolueno kiekiui: 1 – 2 mg/g; 2 – 6 mg/g; 3 – 7 mg/g; 4 – 10 mg/g

**4.7 lentelė.** Tolueno visiško oksidavimo rezultatai, esant skirtingam pradiniam adsorbuotam kiekiui

Koncentracija sraute, mg/m <sup>3</sup>	Adsorbicijos trukmė, min	Pradinis adsorbuotas kiekis, mg/g	Regeneracinio oro debitas, dm <sup>3</sup> /min	Nesureagavęs desorbuotas kiekis, mg/g	Nevisiško oksidavimo produktų kiekis, mg/g		Visiško oksidavimo laipsnis, %
					Benzenas	CO	
800	33	2	3	0,013	0,008	0,042	98,6
	100	6		0,073	0,032	0,127	98,0
	117	7		0,094	0,035	0,182	97,8
	167	10		0,204	0,062	0,321	96,9

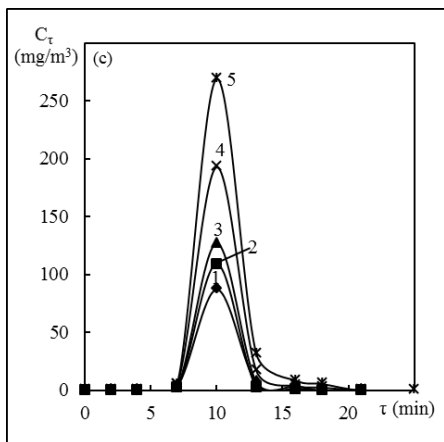
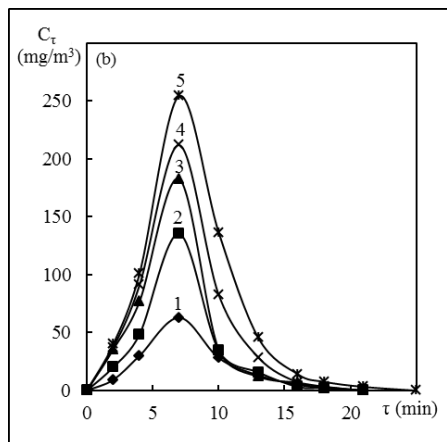
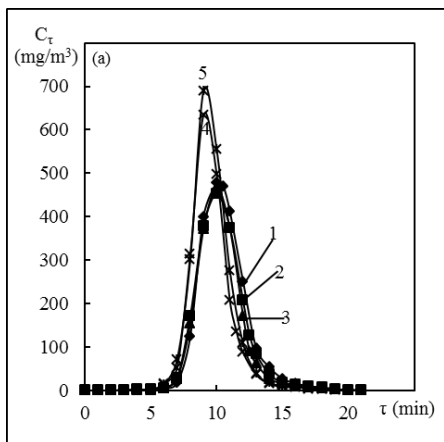
Didinant pradinį CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX prisotinimą toluenu, suminis desorbuotas nesureagavusio tolueno kiekis taip pat didėja. Pagal gautus rezultatus nustatyta: kuomet CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX paviršiuje buvo adsorbuota nuo 2 iki 10 mg/g tolueno, sureagavimo laipsnis siekė 98,0-99,3 %. Tačiau sureagavimo laipsnis atvirkščiai proporcingas pradiniam adsorbuotam tolueno kiekiui – didėjant prisotinimui, sureagavimo laipsnis mažėja. Suminis susidariusio anglies monoksido ir benzeno kiekis (4.18a ir c pav.) atspindi proceso atrankumą tolueno oksidavimo metu. Susidarę nevisiško oksidavimo ar tarpiniai produktai mažina išeigą į tikslinius visiško oksidavimo produktus – CO<sub>2</sub> ir H<sub>2</sub>O garus. Tačiau susidariusio anglies monoksido ir benzeno kiekiai yra pakankamai maži, kadangi, priklausomai nuo prisotinimo laipsnio, tolueno visiško oksidavimo laipsniai siekia nuo 96,9 iki 98,6 % (4.7 lentelė).



**4.19 pav.** Reaktoriaus temperatūros kitimo kreivės tolueno adsorbicinio-katalizinio oksidavimo metu, esant skirtingam regeneracinio oro srauto debitui: 1 – 1 dm<sup>3</sup>/min; 2 – 2 dm<sup>3</sup>/min; 3 – 3 dm<sup>3</sup>/min; 4 – 4 dm<sup>3</sup>/min; 5 – 5 dm<sup>3</sup>/min; 6 – kaitinimo kameros temperatūra

Siekiant nustatyti regeneracinio oro debito įtaką adsorbato oksidavimo rodikliams, matavimai buvo atlikti esant pastoviam įkrovos prisotinimui (6 mg/g). Regeneracijos metų į reaktorių buvo tiekiamas skirtingo debito regeneracinis oras (nuo 1 iki 5 dm<sup>3</sup>/min).

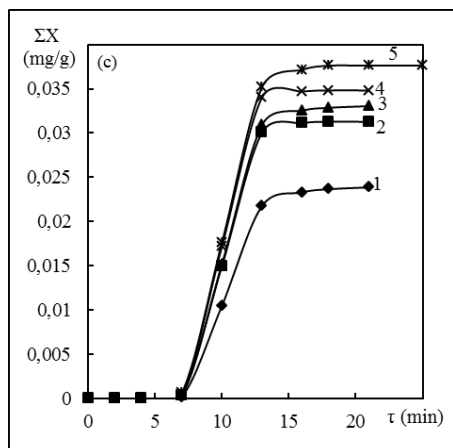
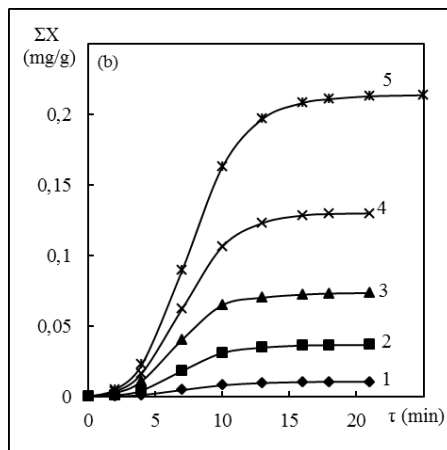
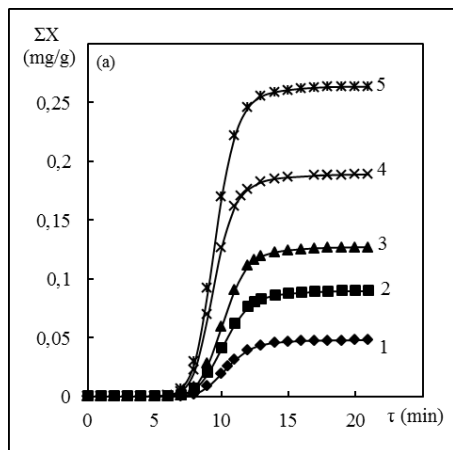
Šiuo atveju iš temperatūros kitimo kreivių (4.19 pav.) matyti, kad reaktoriuje pasiekus ~250 °C temperatūrą, toliau oksidavimo reakcija vyksta autotermiškai. Reaktoriuje yra stebimas staigus temperatūros didėjimas. Nors CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX paviršiuje buvo adsorbuotas vienodas tolueno kiekis, didžiausia reaktoriuje pasiekiamą temperatūrą buvo nevienoda. Didinant regeneracinio oro debitą nuo 1 iki 5 dm<sup>3</sup>/min, didžiausių temperatūrų skirtumas siekė 48 °C.



**4.20 pav.** Anglies monoksido (a), nesureagavusio tolueno (b) ir susidariusio benzeno (c) koncentracijos reakcijos produktų dujų sraute, esant skirtingam regeneracinio oro srauto debitui: 1 – 1 dm<sup>3</sup>/min; 2 – 2 dm<sup>3</sup>/min; 3 – 3 dm<sup>3</sup>/min; 4 – 4 dm<sup>3</sup>/min; 5 – 5 dm<sup>3</sup>/min

Tolueno adsorbicinio-katalizinio oksidavimo metu mažinant regeneracinio oro debitą nuo 5 iki 1 dm<sup>3</sup>/min reakcijos produktų dujų sraute nesureagavusio tolueno koncentracijos mažėjo nuo 254 iki 63 mg/m<sup>3</sup> (4.20b pav.). Atitinkamai mažėjo ir didžiausios susidarančių anglies monoksido (nuo 690 iki 478 mg/m<sup>3</sup>) (4.20a pav.) bei benzeno (nuo 269 iki 87 mg/m<sup>3</sup>) (4.20c pav.) koncentracijos. Mažinant pro reaktorių pratekančio oro debitą, mažėja ir linijinis srauto greitis. Todėl šis reiškinys gali būti siejamas su ilgesniu ore esančio deguonies kontakto laiku katalizatoriaus paviršiuje, kuris, mažinant debitą nuo 5 iki 1 dm<sup>3</sup>/min, didėja nuo 0,293 iki 1,463 s.

Nors anglies monoksido koncentracijų kreivės, kai regeneracinio oro debitas yra nuo 1 iki 3 dm<sup>3</sup>/min, buvo labai panašios, tačiau suminis susidaręs kiekis, mažėjant srauto debitui, taip pat mažėja (4.21a pav.). Esant 1 dm<sup>3</sup>/min srauto debitui, susidaręs suminis benzeno kiekis buvo gautas mažiausias (4.21c pav.). Pagal nustatytą suminį desorbuoto tolueno kiekį (4.21b pav.), tolueno sureagavimo laipsnis, priklausomai nuo srauto debito, siekė nuo 96,4 iki 99,8 %. Susidaręs anglies monoksidas ir benzenas sumažina atrankumą į tikslinius visiško oksidavimo produktus. Todėl pagal anglies balansą tolueno visiško oksidavimo laipsniai taip pat sumažėja ir siekia nuo 95,2 iki 99,3 %.

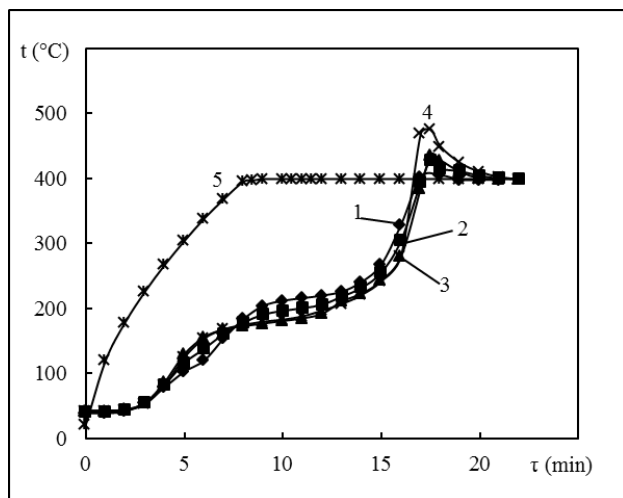


**4.21 pav.** Suminis anglies monoksido (a), tolueno (b) ir susidariusio benzeno (c) kiekis adsorbicinio-katalizinio oksidavimo metu, esant skirtingam regeneracinio oro srauto debitui: 1 – 1 dm<sup>3</sup>/min; 2 – 2 dm<sup>3</sup>/min; 3 – 3 dm<sup>3</sup>/min; 4 – 4 dm<sup>3</sup>/min; 5 – 5 dm<sup>3</sup>/min

**4.8 lentelė.** Tolueno visiško oksidavimo rezultatai, esant skirtingam regeneracinio oro debitui

Koncentracija sraute, mg/m <sup>3</sup>	Adsorbcijos trukmė, min	Pradinis adsorbuotas kiekis, mg/g	Regeneracinio oro debitas, dm <sup>3</sup> /min	Nsureagavęs desorbuotas kiekis, mg/g	Nevisiško oksidavimo produktų kiekis, mg/g		Visiško oksidavimo laipsnis, %
					Benzenas	CO	
800	100	6	1	0,011	0,024	0,048	99,3
			2	0,037	0,031	0,090	98,6
			3	0,073	0,032	0,127	98,0
			4	0,130	0,035	0,189	96,8
			5	0,213	0,038	0,263	95,2

Adsorbicinio-katalizinio o-ksileno oksidavimo rodikliai buvo nustatyti taip pat dviem atvejais: esant skirtingam pradiniam adsorbuotam kiekiui (3-9 mg/g) ir vienodam regeneracinio oro debitui (3 dm<sup>3</sup>/min) bei esant vienodam pradiniam adsorbuotam kiekiui (6 mg/g) ir skirtingam regeneracinio oro debitui (1-4 dm<sup>3</sup>/min).

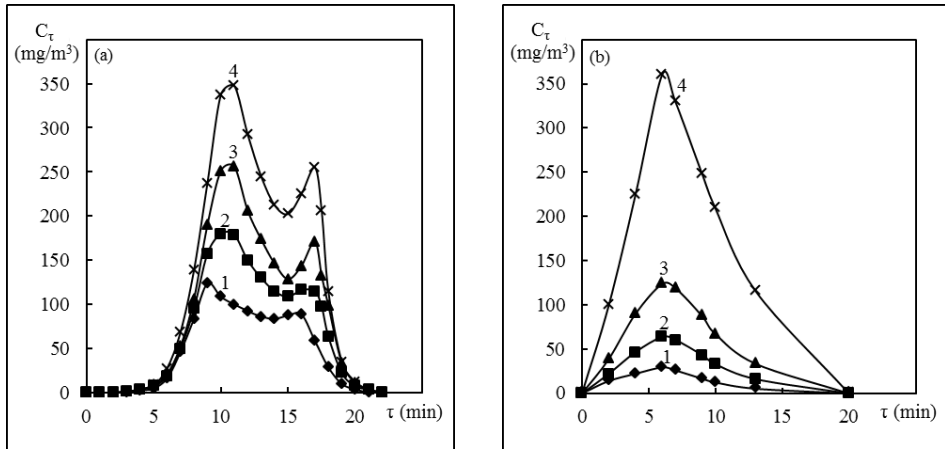


**4.22 pav.** Reaktoriaus temperatūros kitimo kreivės adsorbicinio-katalizinio oksidavimo metu, esant skirtingam adsorbuotam o-ksileno kiekiui: 1 – 3 mg/g; 2 – 4,5 mg/g; 3 – 6 mg/g; 4 – 9 mg/g; 5 – kaitinimo kameros temperatūra

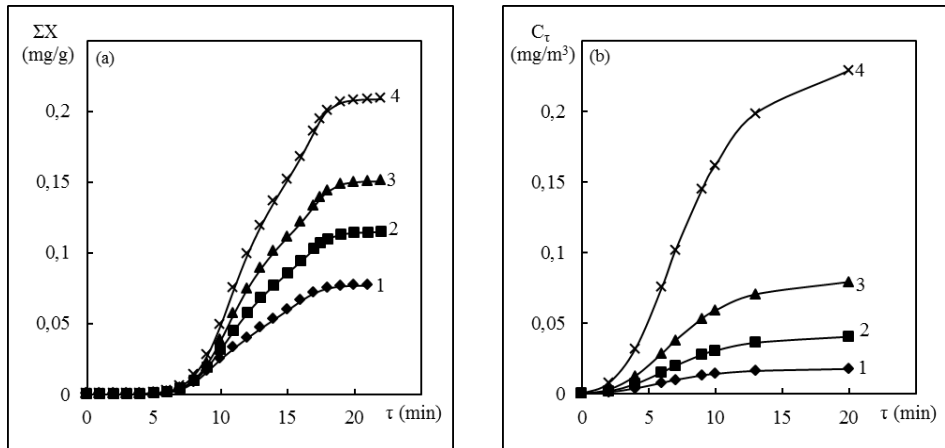
Iš rezultatų matyti, kad reaktoriuje pasiekus 250 °C temperatūrą, vėliau temperatūra pradeda sparčiai kilti (4.22 pav.). Tačiau, skirtingai nei tolueno oksidavimo atveju, 250 °C temperatūra pasiekama 15 minutę, t. y. 5 minutėmis vėliau. Šis reiškinys gali būti paaiškinamas tuo, kad o-ksileno adsorbicijos šiluma yra didesnė lyginant su toluenu. Pirmoje adsorbicinio-katalizinio proceso stadijoje, adsorbuojant LOJ garus, temperatūra reaktoriuje pradeda kilti. Todėl galima teigti, kad LOJ adsorbicija CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX adsorbento-katalizatoriaus paviršiuje yra egzoterminis procesas. Tolueno adsorbicijos metu reaktoriaus vidinė temperatūra pakilo iki 33-34 °C, o o-ksileno adsorbicijos metu – iki 41-43 °C, kai aplinkos temperatūra eksperimentinėmis sąlygomis kito nuo 20 iki 22 °C. Didesnė temperatūra o-ksileno adsorbicijos metu yra indikatorius, kad o-ksileno adsorbicijos šiluma yra didesnė nei tolueno. Todėl adsorbento-katalizatoriaus regeneracijos metu sunaudojamas didesnis šilumos kiekis, kurio reikia o-ksileno desorbicijai, o pats reaktorius su adsorbento-katalizatoriaus įkrova kaista lėčiau. Huang su bendraautoriais tyrinėjo n-heptano, tolueno ir o-ksileno adsorbiciją ant ceolitų [133]. Šie autoriai taip pat patvirtino, kad visų naudotų adsorbentų atveju o-ksileno adsorbicijos šiluma buvo didesnė negu tolueno. Taip pat negali būti atmesta tarpinių produktų susidarymo galimybė. Dėl CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX adsorbento-katalizatoriaus paviršiuje galimai vykstančios endoterminės tarpinių produktų susidarymo reakcijos reaktoriaus temperatūros kilimas gali sulėtėti.

Adsorbicinio-katalizinio o-ksileno oksidavimo metu benzenas nebuvo aptiktas. Vienintelis, be nesureagavusio o-ksileno, nevisiško oksidavimo produktas – anglies

monoksidas, kurio proceso metu susidaranti koncentracijos pateiktos 4.23a paveiksle. Didžiausia CO koncentracija susidaro, kai temperatūra reaktoriuje pasiekia  $\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (10 min.). o-Ksileno oksidavimo atveju anglies monoksido koncentracijų kreivėje matyti dvi smailės. Pirmoji anglies monoksido koncentracijos smailė gaunama, kai prasideda o-ksileno oksidacija. Antroji smailė gaunama, kai reaktoriuje pasiekama adsorbento-katalizatoriaus autoterminio veikimo temperatūra ( $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Pastarosios smailės atsiradimas siejamas su adsorbento-katalizatoriaus paviršiuje galimai susidariusių tarpinių produktų oksidacija.



**4.23 pav.** Anglies monoksido (a) ir o-ksileno (b) koncentracijos reakcijos produktų dujų sraute, esant skirtingam adsorbuotam o-ksileno kiekiui: 1 – 3 mg/g; 2 – 4,5 mg/g; 3 – 6 mg/g; 4 – 9 mg/g



**4.24 pav.** Suminis anglies monoksido (a) ir o-ksileno kiekis adsorbentini-katalizini oksidavimo metu, esant skirtingam adsorbuotam o-ksileno kiekiui: 1 – 3 mg/g; 2 – 4,5 mg/g; 3 – 6 mg/g; 4 – 9 mg/g

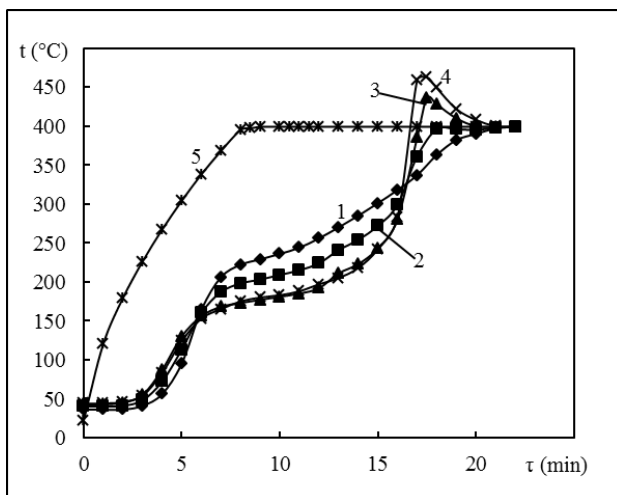


Taip pat matyti, kad susidaranti anglies monoksido ir desorbuoto nesureagavusio o-ksileno koncentracijos priklauso nuo pradinio adsorbento-katalizatoriaus prisotinimo. Didėjant adsorbuotam o-ksileno kiekiui, didėja jo ir anglies monoksido koncentracija reakcijos produktų dujų sraute.

Nustačius suminį desorbuotą nesureagavusio o-ksileno ir susidariusio anglies monoksido kiekį (4.24 pav.), pagal anglies balansą apskaičiuoti o-ksileno visiško oksidavimo laipsniai siekė nuo 97,2 iki 99,1 %. Esant mažesniai pradiniam adsorbuoto o-ksileno kiekiui, gauti didesni visiško oksidavimo laipsniai.

**4.9 lentelė.** o-Ksileno visiško oksidavimo rezultatai, esant skirtingam pradiniam adsorbuotam kiekiui

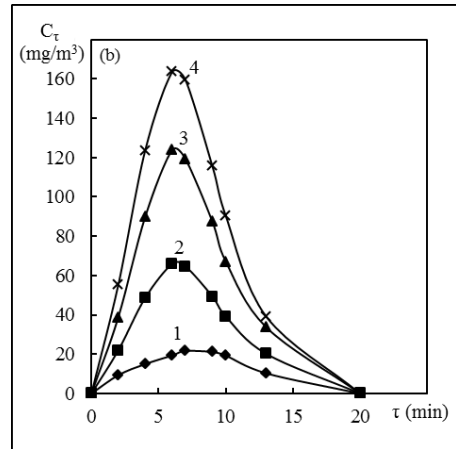
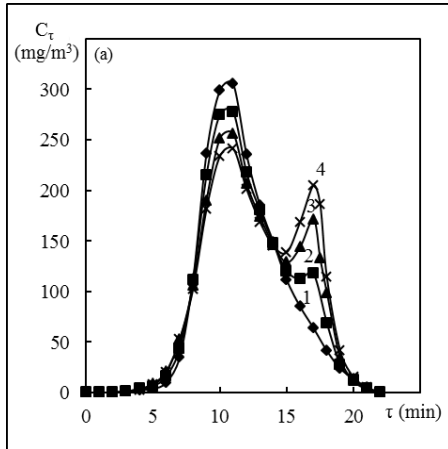
Koncentracija sraute, mg/m <sup>3</sup>	Adsorbcijos trukmė, min	Pradinis adsorbuotas kiekis, mg/g	Regeneracinio oro debitas, dm <sup>3</sup> /min	Nesureagavęs desorbuotas kiekis, mg/g	Susidaręs CO kiekis, mg/g	Visiško oksidavimo laipsnis, %
450	89	3	3	0,018	0,077	99,1
	133	4,5		0,040	0,115	98,8
	178	6		0,079	0,151	98,4
	267	9		0,229	0,209	97,2



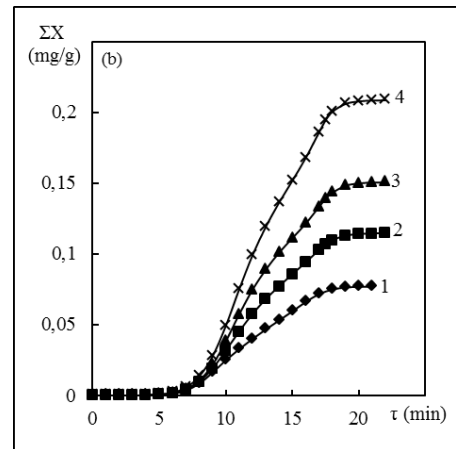
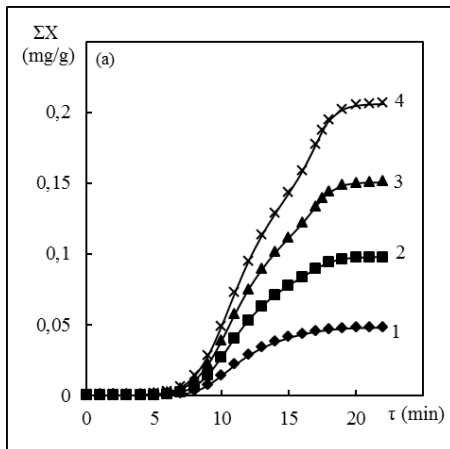
**4.25 pav.** Reaktoriaus temperatūros kitimo kreivės o-ksileno adsorbicinio-katalizinio oksidavimo metu, esant skirtingam regeneracinio oro srauto debitui: 1 – 1 dm<sup>3</sup>/min; 2 – 2 dm<sup>3</sup>/min; 3 – 3 dm<sup>3</sup>/min; 4 – 4 dm<sup>3</sup>/min; 5 – kaitinimo kameros temperatūra

Adsorbicinio-katalizinio o-ksileno oksidavimo rodikliai buvo nustatyti esant pastoviam pradiniam adsorbuotam o-ksileno kiekiui (6 mg/g). Regeneracijos stadijos metu oro debitas buvo keičiamas nuo 1 iki 4 dm<sup>3</sup>/min. Eksperimento metu gautos reaktoriaus temperatūros kreivės pavaizduotos 4.25 paveiksle. Iš šių rezultatų matyti, kad didžiausia temperatūra reaktoriuje pasiekama ~17 minutę ir priklauso nuo regeneracinio oro debito. Esant didesniai debitui, temperatūra reaktoriuje buvo

aukštesnė ir siekė 463 °C. Tačiau, esant mažesniai debitui, matyti, kad 7-15 minučių laiko intervale reaktoriuje temperatūra kyla sparčiau. Apie 6 minutę prasidėjus egzoterminei o-ksileno oksidacijos reakcijai, esant mažesniai debitui (1 ir 2 dm<sup>3</sup>/min) iš reaktoriaus išnešamas mažesnis šilumos kiekis. Dėl geresnės šilumos akumuliacijos reaktorius kaista greičiau.



**4.26 pav.** Anglies monoksido (a) ir o-ksileno (b) koncentracijos reakcijos produktų dujų sraute, esant skirtingam regeneracinio oro srauto debitui: 1 – 1 dm<sup>3</sup>/min; 2 – 2 dm<sup>3</sup>/min; 3 – 3 dm<sup>3</sup>/min; 4 – 4 dm<sup>3</sup>/min



**4.27 pav.** Suminis anglies monoksido (a) ir o-ksileno (b) kiekis adsorbcinio-katalizinio oksidavimo metu, esant skirtingam regeneracinio oro debitui: 1 – 1 dm<sup>3</sup>/min; 2 – 2 dm<sup>3</sup>/min; 3 – 3 dm<sup>3</sup>/min; 4 – 4 dm<sup>3</sup>/min

Iš rezultatų, kurie pateikti 4.26 ir 4.27 paveiksluose, matyti, kad didžiausios susidarančios anglies monoksido ir nesuragavusio o-ksileno koncentracijos bei suminiai kiekiai priklauso nuo regeneracinio oro debito. Didžiausias anglies monoksido (0,206 mg/g) ir desorbuoto o-ksileno (0,139 mg/g) kiekis buvo gautas per reaktorių pratekant didžiausiam tirtam regeneracinio oro debitui (4 dm<sup>3</sup>/min).

Mažinant regeneracinio oro debitą nuo 4 iki 1 dm<sup>3</sup>/min, anglies monoksido koncentracijų kreivėse santykis tarp antros ir pirmos smailės mažėja. Kai regeneracinio oro debitas buvo lygus 1 dm<sup>3</sup>/min, antroji smailė CO koncentracijos kreivėje visai išnyko. Šis efektas gali būti siejamas su tuo, kad o-ksilenas ir galimai adsorbento-katalizatoriaus paviršiuje susidarę tarpiniai junginiai suoksiduojami vienalaikiai, kadangi šiomis sąlygomis užtikrinamas ilgesnis ore esančio deguonies kontakto laikas su CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX adsorbentu-katalizatoriumi. Mažinant regeneracinio oro debitą nuo 4 iki 1 dm<sup>3</sup>/min, nustatyti o-ksileno visiško oksidavimo laipsniai didėjo ir atitinkamai siekė nuo 97,3 iki 99,8 % (4.10 lentelė).

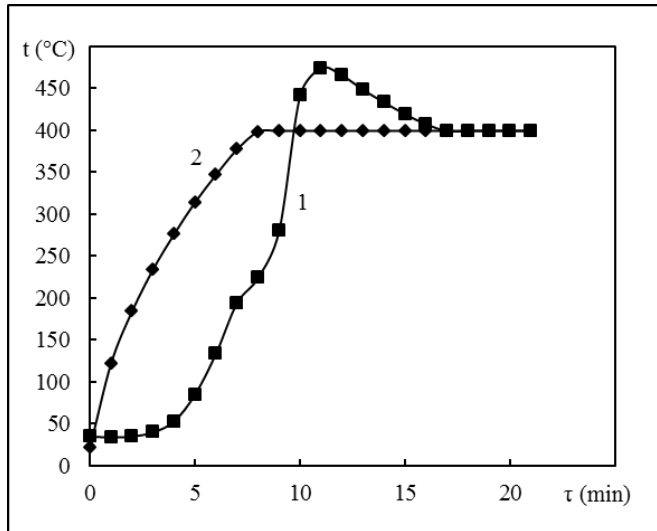
**4.10 lentelė.** o-Ksileno visiško oksidavimo rezultatai, esant skirtingam regeneracinio oro debitui

Koncentracija sraute, mg/m <sup>3</sup>	Adsorbcijos trukmė, min	Pradinis adsorbuotas kiekis, mg/g	Regeneracinio oro debitas, dm <sup>3</sup> /min	Nesureagavęs desorbuotas kiekis, mg/g	Susidaręs CO kiekis, mg/g	Visiško oksidavimo laipsnis, %
450	178	6	1	0,006	0,048	99,8
			2	0,030	0,098	99,3
			3	0,079	0,151	98,4
			4	0,139	0,206	97,3

Apibendrinant gautus tolueno ir o-ksileno oksidavimo rezultatus galima pastebėti, kad didžiausi visiško oksidavimo laipsniai gaunami esant mažiausiam pradiniam adsorbuotos medžiagos kiekiui ir mažiausiam regeneracinio oro debitui. Didesnį pradinį adsorbtyvo kiekį riboja egzoterminės oksidavimo reakcijos metu prasidedantis staigus temperatūros kilimas ir didesnis desorbuotas nesureagavusių medžiagų kiekis. CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX adsorbentas-katalizatorius paruošimo metu buvo iškaitintas 450 °C temperatūroje. Aukštesnėje temperatūroje CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX gali prarasti savo savybes dėl terminio aktyviųjų komponentų ar paties ceolitinio nešiklio sukepimo. Norint pasiekti didesnę nei 98 % visiško oksidavimo laipsnį ir neviršyti katalizatoriaus paruošimo temperatūros, pradinis adsorbuotas tolueno ir o-ksileno kiekis neturėtų būti didesnis nei 6 mg/g. Tirtų medžiagų adsorbpcija buvo vykdoma per adsorbcinį reaktorių pratekant 3 dm<sup>3</sup>/min valomo oro debitui. Didžiausi visiško oksidavimo laipsniai buvo gauti esant 1 dm<sup>3</sup>/min srautui. Jeigu nukenksminamų LOJ koncentracijos pakankamai mažos, tradicinio katalizinio oksidavimo metu siekiant palaikyti reikiamą temperatūrą, visas srautas turi būti pastoviai kaitinamas. Tuo tarpu adsorbcinio-katalizinio nukenksminimo metu tas pats oro srautas išvalomas aplinkos oro sąlygomis, o oksidavimo stadijos metu turi būti įkaitinamas tik regeneracijai reikalingas mažesnio debito srautas. Adsorbciniu-kataliziniu būdu išvalant tokį patį užteršto oro tūrį reikalingas mažesnis šilumos kiekis ir pats procesas tampa energetiškai pranašesniu negu tradicinis katalizinis oksidavimas.

Atsižvelgiant į tolueno ir o-ksileno oksidavimo metu gautus geriausius rezultatus, benzeno adsorbcinio-katalizinio oksidavimo rodikliai nustatyti sąlygomis,

kai pradinis įkrovos prisotinimo laipsnis siekė 6 mg/g, o oro debitas regeneracijos metu buvo lygus 1 dm<sup>3</sup>/min.

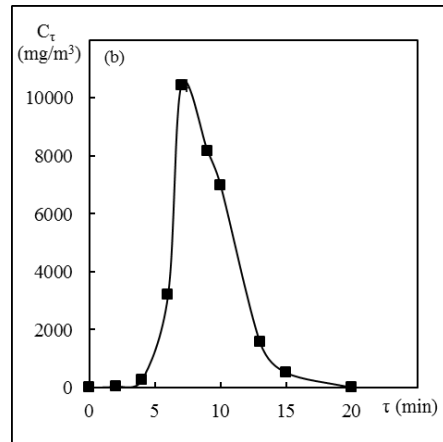
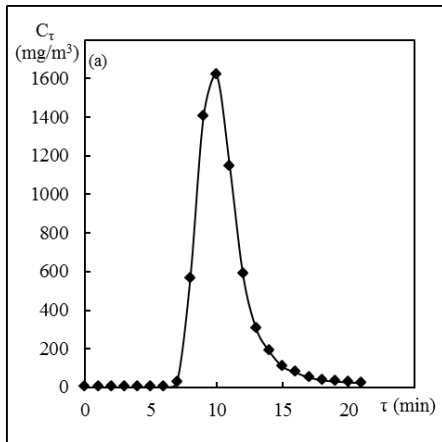


**4.28 pav.** Reaktoriaus temperatūra (1) benzeno adsorbicinio-katalizinio oksidavimo metu, kai pradinė adsorbtyvo koncentracija 6 mg/g, o regeneracinio oro srauto debitas 1 dm<sup>3</sup>/min; kaitinimo kameros temperatūra (2)

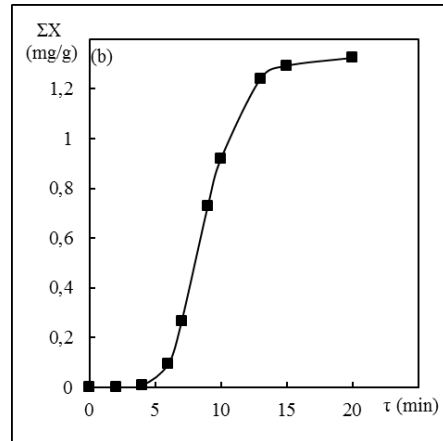
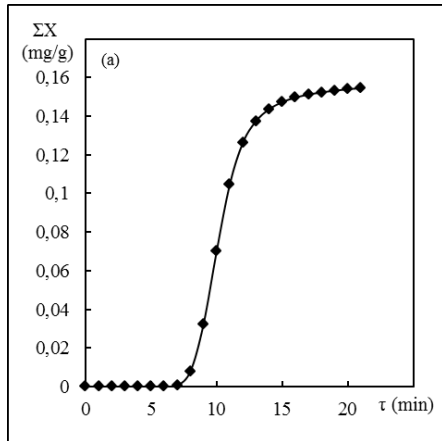
Iš rezultatų, kurie pateikti 4.28 paveiksle, matyti, kad benzeno oksidavimo metu adsorbento-katalizatoriaus autoterminio veikimo temperatūra (250 °C) pasiekama 10 minutę. Tada matomas staigus temperatūros kilimas dėl egzoterminės reakcijos metu išsiskyrusios šilumos. Lyginant tolueno ir o-ksileno tomis pačiomis oksidavimo sąlygomis gautus rezultatus, benzeno oksidavimo atveju, didžiausia susidaranti anglies monoksido koncentracija (4.29a pav.) buvo nuo 3 iki 5 kartų didesnė. Beveik visas nesureagavusio benzeno kiekis yra desorbuojamas tarp 5 ir 15 minučių. Tačiau adsorbicinio-katalizinio oksidavimo proceso metu iš reaktoriaus ištekančiame sraute benzeno koncentracijos (4.29b pav.) buvo daug (nuo ~200 iki ~500 kartų) didesnės nei tolueno ar o-ksileno atveju. Atitinkamai, suminis susidariusio anglies monoksido ir desorbuoto nesureagavusio benzeno kiekis (4.30 pav.) buvo lygūs 0,16 ir 1,33 mg/g. Iš gautų rezultatų pagal anglies balansą apskaičiuotas benzeno visiško oksidavimo laipsnis buvo lygus 77,5 %.

Tarpusavyje lyginant tolueno, o-ksileno ir benzeno visiško oksidavimo rezultatus, šiuos LOJ pagal nukenksminimo efektyvumą galima išdėstyti tokioje eilėje: o-Ksilenas > Toluenas > Benzenas.

Kaip matyti iš šios aromatinių LOJ eilės, nukenksminimo efektyvumas priklauso nuo metilo grupių skaičiaus molekulėje, todėl oksidavimo reakcijų metu svarbu nustatyti vykstantį mechanizmą.



**4.29 pav.** Anglies monoksido (a) ir benzeno (b) koncentracijos reakcijos produktų dujų sraute, kai pradinė adsorbtvyvo koncentracija 6 mg/g, o regeneracinio oro srauto debitas 1 dm<sup>3</sup>/min



**4.30 pav.** Suminis anglies monoksido (a) ir benzeno (b) kiekis adsorbentini-katalizinio oksidavimo metu, kai pradinė adsorbtvyvo koncentracija 6 mg/g, o regeneracinio oro srauto debitas 1 dm<sup>3</sup>/min

#### 4.6. Benzeno, tolueno ir o-ksileno oksidavimo reakcijų kinetika ir mechanizmas, naudojant CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX adsorbentą-katalizatorių

Tolueno ir o-ksileno katalizinio oksidavimo kinetiniai parametrai apskaičiuoti pagal eksperimentinius rezultatus, kurie gauti esant pastoviam regeneracinio oro srauto debitui (3 dm<sup>3</sup>/min) ir skirtingam pradiniam adsorbuotam LOJ kiekiui. Skaičiavimai atlikti nuo oksiduojamų junginių reakcijos pradžios temperatūros, kuri toluenui atitinka 7, o o-ksilenui – 6 proceso minutę. Todėl tolueno ir o-ksileno oksidavimo trukmė atitinkamai lygi 780 ir 840 sekundžių. Iš viso procesas abiem medžiagoms trunka 20 min. Pradiniai duomenys, reikalingi atlikti kinetiniams skaičiavimams pateikti 4.11 lentelėje.

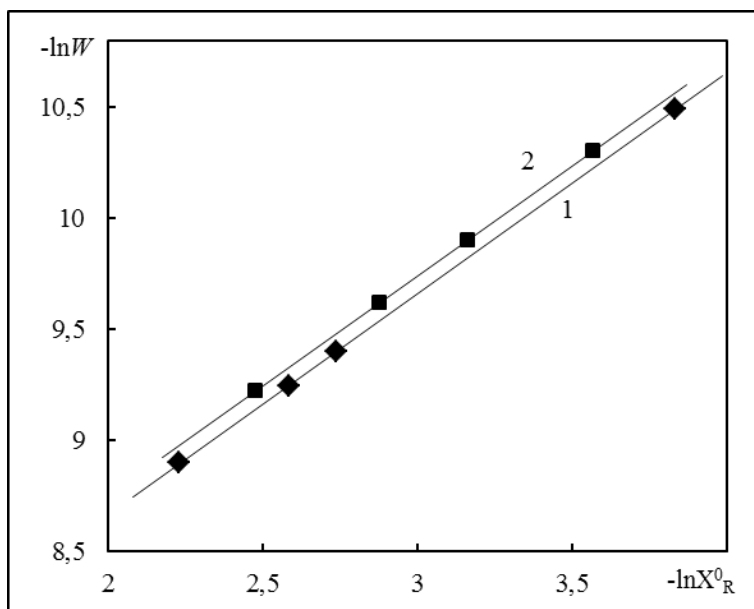
**4.11 lentelė.** Tolueno ir o-ksileno katalizinio oksidavimo duomenys kinetiniams skaičiavimams

Pradinis adsorbato kiekis $\Sigma X_{ads}$	Desorbuotas adsorbato kiekis iki reakcijos pradžios temp. $\Sigma X_{des}$	Reakcijos pradžioje likęs ant CuO-CeO <sub>2</sub> /NaX adsorbato kiekis ( $\Sigma X_{ads} - \Sigma X_{des}$ ) = $X_R^0$	Nsureagavęs adsorbato kiekis nuo reakcijos pradžios, $\Sigma X_N$	Sureagavęs adsorbato kiekis, ( $\Sigma X_{ads} - \Sigma X_{des} - \Sigma X_N$ ) = $\Sigma X_S$	Adsorbato oksidavimo trukmė, $\tau$	Vidutinis reakcijos greitis $w = \Sigma X_S / \tau$	$\ln w$	$\ln X_R^0$
10 <sup>2</sup> , mmol/g	10 <sup>4</sup> , mmol/g	10 <sup>2</sup> , mmol/g	10 <sup>4</sup> , mmol/g	10 <sup>2</sup> , mmol/g	s	10 <sup>5</sup> , mmol/(g·s)		
Toluenas								
2,17	0,75	2,16	0,71	2,15	780	2,77	-10,49	-3,83
6,52	4,38	6,48	3,60	6,44	780	8,26	-9,40	-2,74
7,61	5,49	7,55	4,76	7,51	780	9,62	-9,25	-2,58
10,87	11,55	10,75	10,65	10,65	780	13,65	-8,90	-2,23
o-Ksilenas								
2,83	0,73	2,82	0,93	2,81	840	3,35	-10,30	-3,57
4,25	1,43	4,23	2,38	4,21	840	5,01	-9,90	-3,16
5,66	2,70	5,63	4,77	5,59	840	6,65	-9,62	-2,88
8,49	7,12	8,42	14,46	8,27	840	9,85	-9,23	-2,47

Tolueno ir o-ksileno kinetiniai rodikliai (tariamasis reakcijos laipsnis  $n_t$  ir greičio konstanta  $k_t$ ) apskaičiuoti pagal 4.4 lygtį:

$$\ln \frac{\Sigma X_S}{\tau} = \ln k_t + n_t \ln X_R^0 \quad (4.4)$$

Kaip matyti iš rezultatų, kurie pateikti 4.31 paveiksle, logaritminėse koordinatėse vidutinio reakcijos greičio priklausomybė nuo reakcijos pradžioje likusio ant CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX adsorbuoto tolueno ar o-ksileno kiekio yra tiesės pobūdžio. Šiose koordinatėse ordinačių ašyje atkertamas atkarpos dydis yra lygus  $\ln k_t$ , o tiesės polinkio kampo tangentas sutampa su tariamuoju reakcijos laipsniu  $n_t$ .



**4.31 pav.** Tolueno (1) ir o-ksileno (2) oksidavimo greitis logaritminėse koordinatėse

Apskaičiuoti tolueno ir o-ksileno katalizinio oksidavimo kinetiniai parametrai pateikti 4.12 lentelėje. Gautos tolueno ir o-ksileno tariamosios greičio konstantos yra panašaus dydžio, o tariamieji reakcijos laipsniai pagal abi oksiduotas medžiagas yra labai artimi vienetui. Tai reiškia, kad reakcijos greitis yra tiesiogiai proporcingas reakcijos pradžioje likusio adsorbato koncentracijai.

**4.12 lentelė.** Tolueno ir o-ksileno katalizinio oksidavimo kinetiniai parametrai

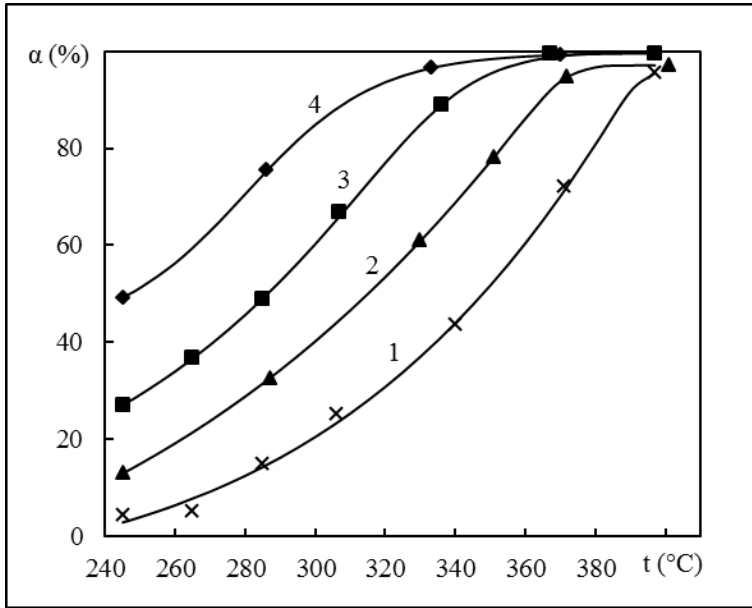
$\ln k_t$	Tariamoji greičio konstanta $k_t \cdot 10^3$ , $s^{-1}$	Tariamasis reakcijos laipsnis $n_t$	Reikšmingumo koeficientas $R^2$
Toluenas			
-6,69	1,243	0,996	1,00
o-Ksilenas			
-6,78	1,136	0,987	1,00

Benzeno nukenksminimui taikant adsorbicinį-katalizinį oksidavimo metodą, gautas visiško oksidavimo laipsnis sudarė 77,5 %. Todėl benzeno nukenksminimui labiau tinkamas tradicinio katalizinio oksidavimo būdas, kuomet valomas oras prateka pro įkaitintą katalizatoriaus įkrovą. Kinetiniams rodikliams apskaičiuoti, benzeno katalizinio oksidavimo tyrimai atlikti pastovios koncentracijos ( $750 \text{ mg/m}^3$ ) srautui per  $\text{CuO-CeO}_2/\text{NaX}$  katalizatoriaus įkrovą pratekant skirtingu debitu (2, 3, 4 ir  $5 \text{ dm}^3/\text{min}$ ) (4.32 pav.). Esant tokiam debitui, apskaičiuotas benzeno kontakto laikas su katalizatoriumi buvo nuo 0,293 ik  $0,732 \text{ s}$ . Šių rezultatų pagrindu atlikti benzeno oksidavimo reakcijos kinetiniai skaičiavimai ir įvertinta benzeno

oksidavimo reakcijos aktyvacijos energija. Benzeno oksidavimo reakcijos greitis pagal veikiančiųjų masių dėsnį išreiškiamas lygtimi:

$$r_B = -k C_B^m C_{O_2}^n \quad (4.5)$$

čia:  $r_B$  – benzeno reakcijos greitis;  $k$  – reakcijos greičio konstanta;  $C_B$  ir  $C_{O_2}$  – benzeno ir deguonies koncentracijos;  $m$  ir  $n$  – daliniai reakcijos laipsniai.



**4.32 pav.** Benzeno sureagavimo laipsnio priklausomybė nuo temperatūros, esant skirtingam kontakto laikui: 1 – 0,293 s; 2 – 0,366 s; 3 – 0,488 s; 4 – 0,732 s

Kadangi deguonies koncentracija yra daug didesnė nei benzeno, skaičiavimų metu ji gali būti priimta kaip konstanta ir benzeno oksidavimo reakcijos greitis nuo jos nepriklausys. Todėl 4.6 lygtis gali būti perrašyta pseudo-pirmo reakcijos laipsnio pavidalu:

$$r_B = -k C_B = \frac{dC_B}{dt} \quad (4.6)$$

Integruotoje formoje 4.6 lygtis įgauna tokį pavidalą [134, 135]:

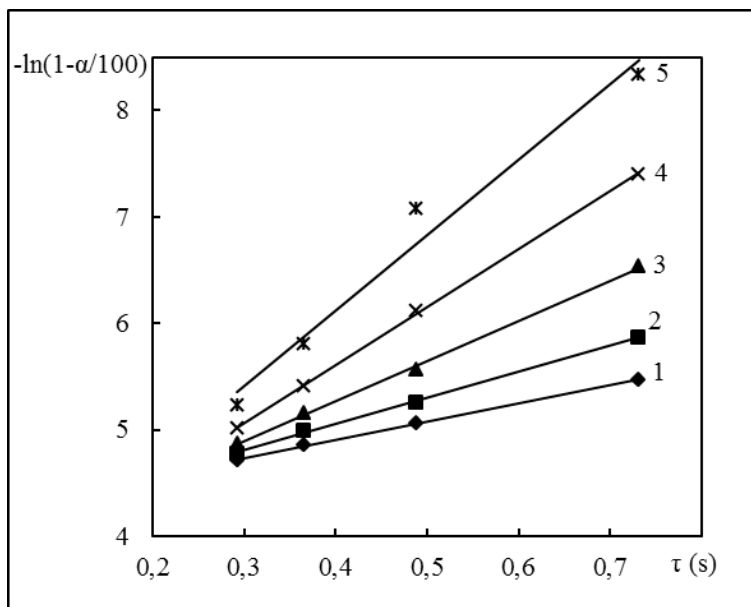
$$\ln\left(1 - \frac{\alpha}{100}\right) = -k\tau \quad (4.7)$$

Benzeno koncentracija šioje lygtyje išreikšta per sureagavimo laipsnį  $\alpha$  (%). Kontakto su katalizatoriumi laikas  $\tau$  (s) apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$\tau = (1 - \varepsilon) \cdot \frac{V_{\text{geom}}}{V_B} \quad (4.8)$$



čia:  $\varepsilon$  – katalizatoriaus įkrovos porėtumas (0,58) nustatytas Archimedo principu;  $V_{\text{geom}}$  – geometrinis katalizatoriaus tūris (58,05),  $\text{cm}^3$ ;  $V_B$  – benzeno ir oro mišinio debitas,  $\text{cm}^3/\text{s}$ .



**4.33 pav.** Benzeno oksidavimo kinetiniai duomenys pusiau logaritminėse koordinatėse, esant skirtingai temperatūrai: 1 – 260 °C; 2 – 280 °C; 3 – 300 °C; 4 – 320 °C; 5 – 340 °C

Benzeno oksidavimo kinetiniai duomenys pusiau logaritminėse koordinatėse, esant skirtingai temperatūrai, pateikti 4.33 paveiksle. Tiesės polinkio kampo su abscisių ašimi tangentas atitinka vidutinę reakcijos greičio konstantos vertę. 260-340 °C temperatūrų intervale, 20 °C žingsniu apskaičiuotos vidutinės benzeno oksidavimo reakcijos greičio konstantos pateiktos 4.13 lentelėje.

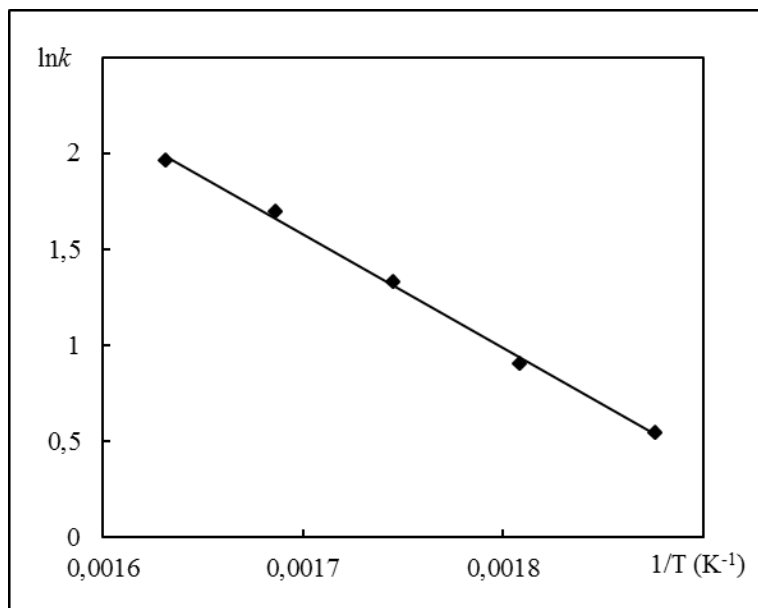
**4.13 lentelė.** Vidutinės benzeno oksidavimo reakcijos greičio konstantos

Temperatūra, °C	$k, \text{s}^{-1}$	$\ln k$	Reikšmingumo koeficientas $R^2$
260	1,72	0,543	1,00
280	2,46	0,900	1,00
300	3,77	1,326	1,00
320	5,44	1,694	1,00
340	7,09	1,958	0,97

Atidėjus gautus rezultatus Arenijaus lygties koordinatėse  $f(1/T) = \ln k$  (4.34 pav.), buvo apskaičiuota benzeno aktyvacijos energija  $E_{\text{akt}}$  (J/mol) pagal žemiau pateiktą formulę:

$$\tan \beta = \frac{E_{\text{akt}}}{R} \quad (4.9)$$

čia:  $\beta$  – tiesės polinkio kampas su abscisių ašimi;  $R$  – universalioji dujų konstanta lygi  $8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ .



**4.34 pav.** Benzeno oksidavimo kinetiniai duomenys Arenijaus lygties koordinatėse

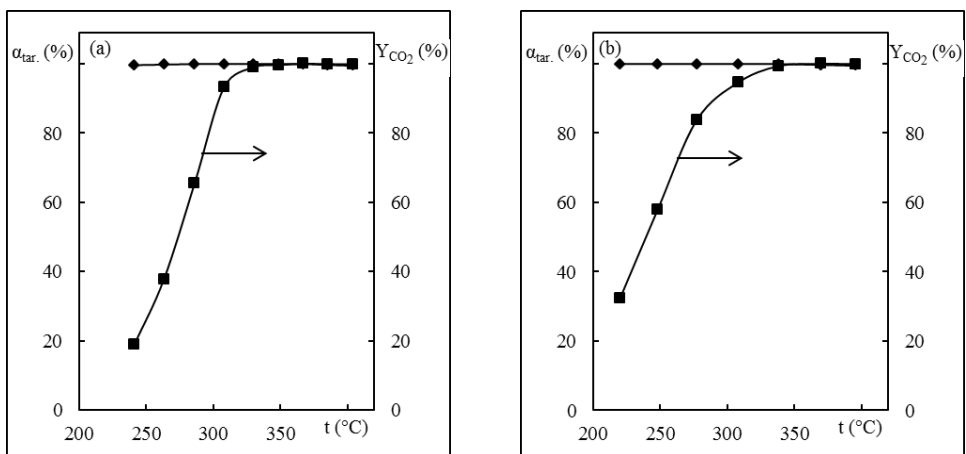
Dydis, kurį tiesė atkerta ordinačių ašyje lygus Arenijaus lygties priešeksponentės natūriniam logaritmui  $\ln A$ . Pagal gautus rezultatus apskaičiuota Arenijaus lygties priešeksponentė lygi  $1,16 \cdot 10^5$ , o benzeno aktyvacijos energija oksidavimo reakcijoje –  $49,3 \text{ kJ/mol}$ . Arenijaus lygtis patikimai aprašo gautus rezultatus, kadangi reikšmingumo koeficientas  $R^2$  lygus  $1,0$ . Pagal šiuos rezultatus galima apskaičiuoti benzeno oksidavimo reakcijos greičio konstantą kitose temperatūrose. Palyginimui su kitų autorių atliktais darbais, 4.11 lentelėje pateiktos benzeno aktyvacijos energijos vertės oksidavimo reakcijoje gautos naudojant skirtingus katalizatorius

**4.14 lentelė.** Benzeno aktyvacijos energija oksidavimo reakcijoje, naudojant skirtingus katalizatorius

Katalizatorius	Aktyvacijos energija $E_{akt}$ , kJ/mol	Publikacijos metai	Literatūros šaltinis
CuO-CeO <sub>2</sub> /NaX	49,3	2014	Šiame darbe
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	25,9-35,8	2014	[134]
Au/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	55-70	2014	[9]
Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97,4-101	2002	[136]

Tolueno ir o-kisileno tradicinio katalizinio oksidavimo metu gauti rezultatai buvo skirtingi negu benzeno oksidavimo atveju. Šių aromatinių LOJ tradicinio oksidavimo rodikliai buvo nustatyti temperatūrų intervale nuo  $220$  iki  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Tolueno ir o-kisileno oksidavimo metu pastovios koncentracijos srautas buvo

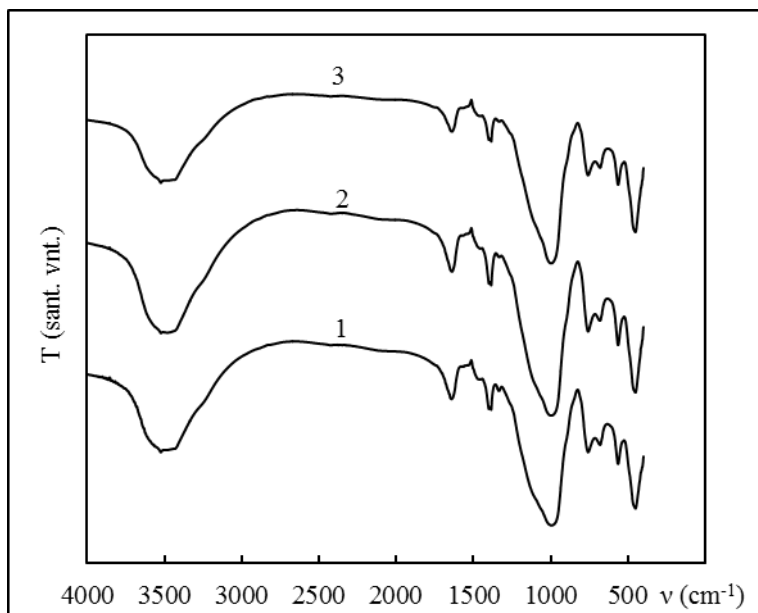
1 valandą leidžiamas per įkaitintą CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX katalizatoriaus įkrovą. Matavimai atlikti nuo didžiausios temperatūros (400 °C), kas 1 valandą ją mažinant, kol buvo pasiekta žemiausia užsiduota temperatūra (220 °C). Šio eksperimento metu buvo nustatoma tolueno ir o-ksileno koncentracija reakcijos produktų dujų sraute ir reakcijos metu išsiskyrusio anglies dioksido išėiga. Idealiu atveju, nesusidarant nevysiško oksidavimo ar tarpiniams produktams, sureagavimo laipsnio ir CO<sub>2</sub> išėigos kreivės turi sutapti savo forma (4.35 pav). Eksperimento metu (tolueno – 9 val., o-ksileno – 7 val.), visame tirtame temperatūros intervale iš reaktoriaus ištekančiame sraute tolueno, o-ksileno ar kitų organinių produktų aptikta nebuvo. Kadangi grafikuose abiejų minėtų kreivių pobūdis nesutampa, gaunamas tariamasis tolueno ir o-ksileno sureagavimo laipsnis. Kaip matyti, abiejų medžiagų atveju 100 % CO<sub>2</sub> išėiga gaunama reaktoriuje esant 340 °C ir aukštesnei temperatūrai. Žemesnėje nei 340 °C temperatūroje CO<sub>2</sub> išėiga pradeda kristi, kai tariamasis sureagavimo laipsnis nekinta ir yra lygus 100 %. Toks reiškinys gali būti siejamas su tuo, kad toluenas ir o-ksilenas akumuliuojasi adsorbento-katalizatoriaus CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX paviršiuje jų pačių arba galimai susidariusių tarpinių produktų pavidalu, o visiškai suoksiduojami aukštesnėje nei 340 °C temperatūroje.



**4.35 pav.** Tolueno (a) ir o-ksileno (b) tradicinio katalizinio oksidavimo metu gauti sureagavimo laipsniai ir anglies dioksido išėiga

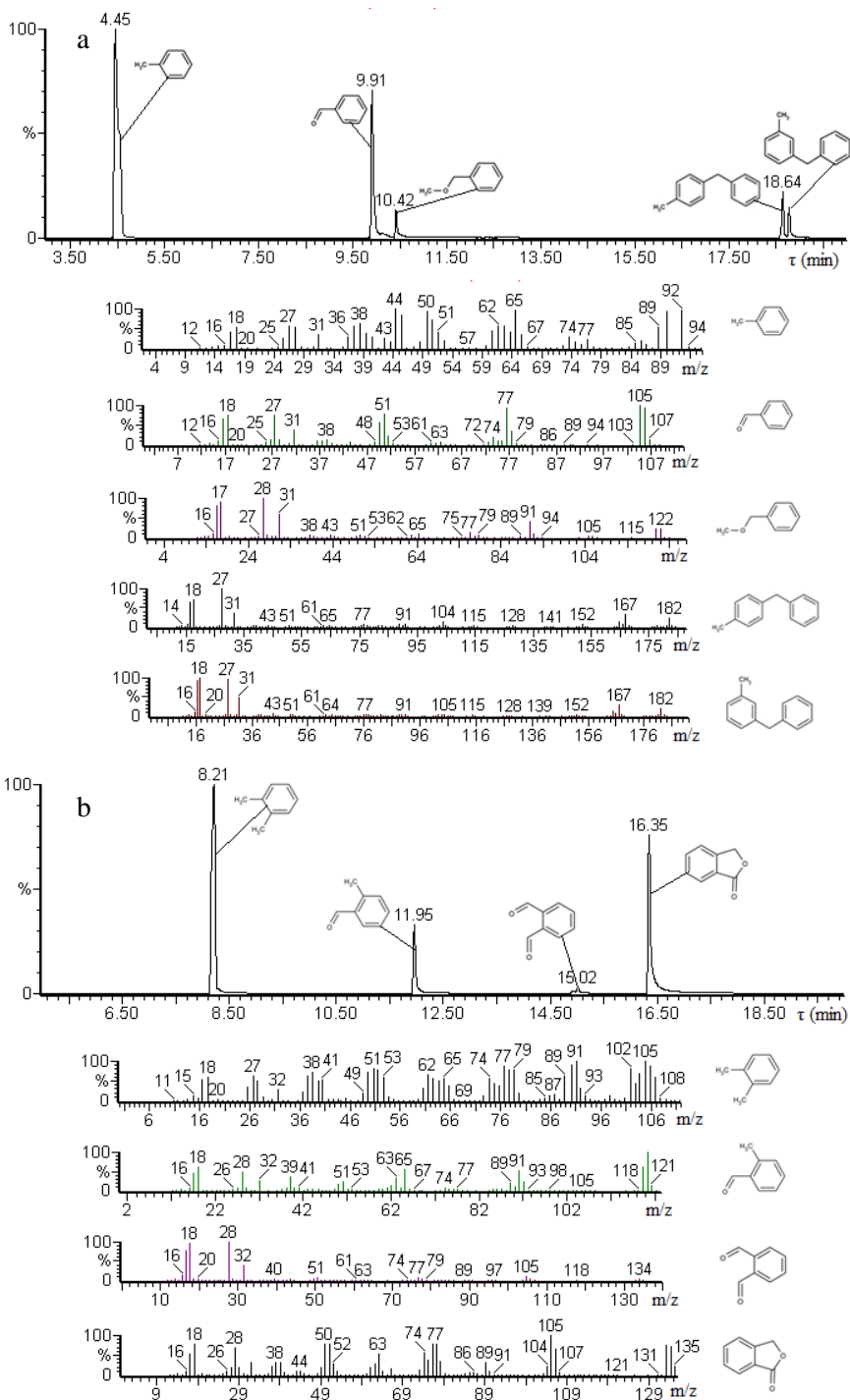
Tyrinédami tolueno oksidavimą ceolito NaX paviršiuje Lee su bendraautoriais nustatė, kad proceso metu susidaro anglis [137]. Infraraudonųjų spindulių absorbcijos spektro 1400-1590 cm<sup>-1</sup> srityje buvo matomos trys smailės, kurios buvo priskirtos C–C ryšio vibracijai. Šie mokslininkai, atlikę naudoto NaX ceolito termoprogramuojamos oksidacijos tyrimus, pastebėjo, kad masių spektre buvo matomas tik vienas fragmentas – 44 m/z, kuris yra priskiriamas anglies dioksidui. Pasak šių mokslininkų, vandens susidarymas eksperimento metu nebuvo pastebėtas. Tai reiškia, kad paviršiuje nebuvo organinių junginių, kurie sudaryti iš anglies ir vandenilio atomų. Siekiant nustatyti, ar CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX adsorbento katalizatoriaus paviršiuje susidaro anglis, tolueno oksidavimas atliktas 300 °C temperatūroje. Į „U“ formos kaitinamą kvarcinį reaktorių buvo patalpinta 0,5 g CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX

adsorbento-katalizatoriaus, kuris buvo vieną valandą apipučiamas didelės koncentracijos tolueno ( $\sim 39 \text{ g/m}^3$ ) ir oro mišiniu. Po vienos valandos, siekiant sustabdyti tolueno oksidavimo reakciją, CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX buvo greitai atvėsintas azoto dujų srautu. Paveiksle 4.36 pateikti pagaminto CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX, CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX, kuriame mechaniškai įmaišyta 5 % anglies, ir panaudoto adsorbento-katalizatoriaus infraraudonųjų spindulių pralaidumo spektrai. Iš pateiktų rezultatų matyti, kad visi trys spektrai yra identiški ir juose nematyti atsiradusių naujų smailių. Adsorbento-katalizatoriaus paviršiuje susidariusių tarpinių junginių koncentracija gali būti maža arba jų smailės persidengia su CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX smailėmis. Dėl šios priežasties infraraudonųjų spindulių absorbcinės spektrinės analizės pagalba tarpinių junginių aptikti nepavyko.



**4.36 pav.** Infraraudonųjų spindulių pralaidumo spektrai: 1 – pagamintas CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX; 2 – CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX su 5 % anglies; 3 – CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX po 1 val. tolueno oksidavimo

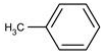

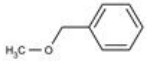
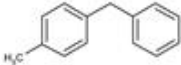
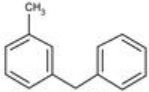
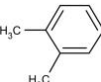
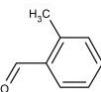
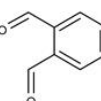
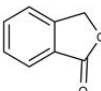
Todėl kitame darbo etape benzeno ( $\sim 37 \text{ g/m}^3$ ), tolueno ( $\sim 39 \text{ g/m}^3$ ) ir o-ksileno ( $\sim 21 \text{ g/m}^3$ ) oksidavimas atliktas 200, 300 ir 400 °C temperatūroje, naudojant tokią pačią metodiką. Po vienos valandos aromatinių LOJ oksidavimo, azoto sraute atvėsinti CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX bandiniai (0,5 g) buvo ekstrahuojami metanolium (3 ml), o gautas ekstraktas iširtas dujų chromatografijos-masių spektroskopijos metodu.



**4.37 pav.** Tolueno (a) ir o-kisileno (b) katalizinio oksidavimo metu (300 °C) CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX paviršiuje susidariusių junginių chromatogramos ir masių spektrai

Paveiksle 4.37 pateiktos tolueno ir o-ksileno katalizinio oksidavimo metu aptiktų junginių chromatogramos ir masių spektrogramos, kai šie junginiai buvo oksiduojami 300 °C temperatūroje. Oksidavimo metu 400 °C temperatūroje adsorbento-katalizatoriaus paviršiuje nebuvo aptikta jokių organinių junginių. Tolueno katalizinio oksidavimo metu tarpiniai junginiai susidaro 200°C ir žemesnėje temperatūroje (4.15 lentelė). o-Ksileno katalizinio oksidavimo atveju tarpiniai junginiai susidaro aukštesnėje temperatūroje. Adsorbento-katalizatoriaus CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX paviršiuje oksiduojantis tolueniui, daugiausiai susidaro benzaldehido. Kartu su benzaldehidu taip pat buvo aptikti nedideli metoksimetilbenzeno, 1-metil-4-(fenilmetil)-benzeno ir 1-metil-3-(fenilmetil)-benzeno kiekiai. Oksiduojantis o-ksilenui – susidaro 2-metilbenzaldehydas. Susioksidavus 2-metilbenzaldehydo metilo grupei, susidaro o-ftalaldehidas. Susidaręs 2-benzofuran-1(3H)-onas yra o-ftalaldehido transformacijos produktas.

**4.15 lentelė.** Skirtingose temperatūrose tolueno ir o-ksileno katalizinio oksidavimo metu susidariusių ir iš adsorbento-katalizatoriaus CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX paviršiaus ekstrahuotų junginių sudėtis

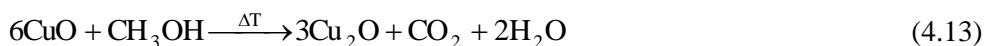
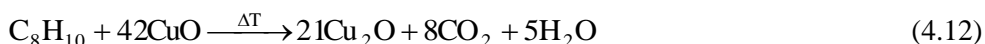
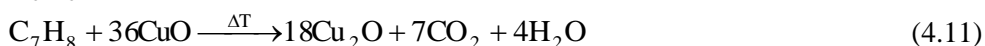
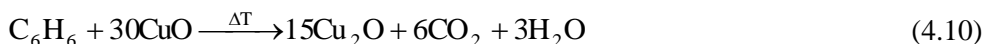
LOJ	Pavadinimas (IUPAC)	Struktūrinė formulė	Nsureagavusių ir tarpinių junginių sudėtis, %	
			200 °C	300 °C
Toluenas	Metilbenzenas		89,6	84,2
	Benzaldehidas		9,1	10,4
	Metoksimetilbenzenas		–	1,2
	1-metil-4-(fenilmetil)-benzenas		0,8	2,6
	1- metil-3-(fenilmetil)-benzenas		0,5	1,6
o-Ksilenas	1,2-dimetilbenzenas		100	71,3
	2-metilbenzaldehydas		–	9,4
	o-ftalaldehidas		–	0,3
	2-benzofuran-1(3H)-onas		–	19,0

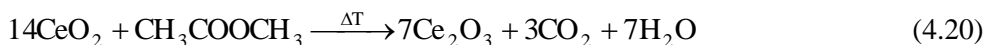
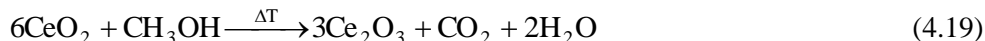
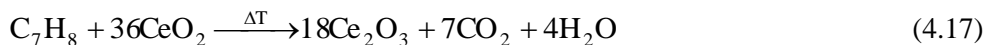
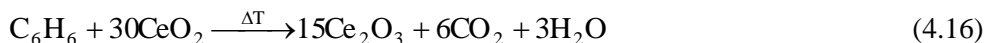
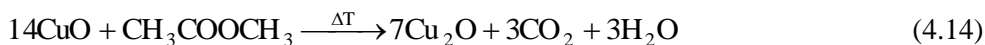
o-Ksileno adsorbicinio-katalizinio oksidavimo metu gautos dvi anglies monoksido smailės gali būti paaiškintos tuo, kad oksidavimo reakcija vyksta pagal lygiagrečiai nuoseklų mechanizmą. Iš o-ksileno oksidacijos metu susidarant tarpiniams junginiams anglis nėra oksiduojama, dėl to nesusidaro anglies monoksidas ar anglies dioksidas. Tuo tarpu CO atsiradimas ~160-170 °C temperatūroje (6 min.) patvirtina prasidėjusią o-ksileno oksidavimo reakciją, kurioje oksiduojasi ir anglies, ir vandenilio atomai, iš kurių sudaryta pradinės medžiagos molekulė. Antroji anglies monoksido smailė gali būti susieta su adsorbento-katalizatoriaus paviršiuje susidariusio 2-benzofuran-1(3H)-ono, kurio kiekis paviršiuje santykinai didelis (19 %), oksidacija.

Visi tolueno ir o-ksileno oksidavimo metu aptikti tarpiniai junginiai yra mažiau lakūs nei oksiduojami pirminiai LOJ. Todėl gauti aukšti tolueno ir o-ksileno visiško oksidavimo laipsniai gali būti paaiškinami tuo, kad susidarę tarpiniai junginiai sulėtina tolueno ir o-ksileno difuziją adsorbento-katalizatoriaus porose. Tokiu būdu užtikrinama, kad toluenas ir o-ksilenas liks adsorbuoti, kol bus pasiekta adsorbento-katalizatoriaus autoterminio veikimo temperatūra ir šie LOJ bus visiškai suoksiduoti.

Benzeno oksidavimo mechanizmas skiriasi nuo tolueno ir o-ksileno, kadangi katalizinio oksidavimo metu 200, 300 ir 400 °C temperatūroje CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX paviršiuje tarpinių junginių aptikta nebuvo. Dėl šios priežasties, benzenas yra tiesiogiai oksiduojamas į anglies dioksidą ir vandens garus, kartu susidarant nedideliame anglies monoksido kiekiui. Adsorbicinio-katalizinio oksidavimo metu, be CuO ir CeO<sub>2</sub> aktyviųjų komponentų, nuklenksminimo efektyvumą lemia stiprūs adsorbicijos ryšiai su ceolitu NaX. Dėl to tomis pačiomis sąlygomis, kuriomis buvo atliktas tolueno ir o-ksileno oksidavimas, gautas benzeno visiško oksidavimo laipsnis buvo mažesnis.

Vykstant įvairiems kataliziniams procesams svarbu nustatyti galimą adsorbuojamų medžiagų ir katalizatoriaus aktyviojo komponento sąveiką. Tokiu būdu galima teoriškai įvertinti, ar LOJ oksidavimo reakcija galėtų vykti pagal Mars-van Krevelen (MvK) mechanizmą, kurio metu oksiduojama medžiaga reaguoja su deguonies atomu iš oksido kristalų gardelės. Vėliau redukuota kristalų gardelė oksiduojama oro deguonimi grįžta į pradinę būklę. Todėl buvo apskaičiuota teoriškai galimų reakcijų (4.10-4.21) Gibbs'o energija, kuri yra reakcijų spontaniškumo rodiklis. Šiose reakcijose benzenas, toluenas, o-ksilenas, metanolis, metilacetatas ir nevisiškos oksidacijos produktas anglies monoksidas yra oksiduojami CuO ir CeO<sub>2</sub> kristalinės gardelės deguonimi, o patys oksidai redukuojami iki mažesnio oksidacijos laipsnio oksidų – Cu<sub>2</sub>O ir Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kartu susidarant H<sub>2</sub>O ir CO<sub>2</sub>:





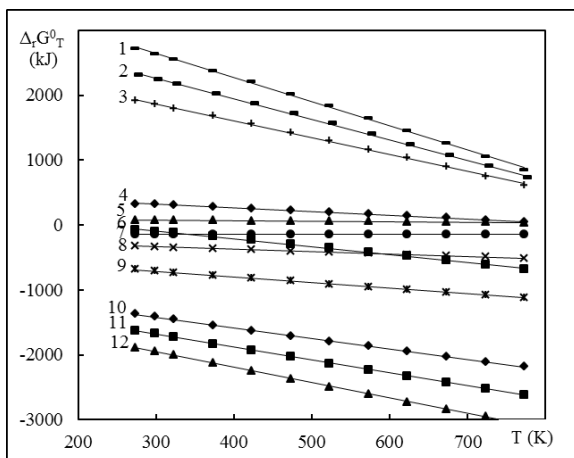
#### 4.16 lentelė. Reakcijų standartiniai termodinaminiai potencialai

Reakcija	Reakcijos šilumos pokytis $\Delta_r H^0_{298}$ , kJ/mol	Entropijos pokytis $\Delta S^0_{298}$ , J/(mol·K)	Reakcijos Gibbs'o energijos pokytis $\Delta_r G^0_{298}$ , kJ/mol	Šiluminės talpos J/(mol·K) priklausomybės nuo temperatūros koeficientai			
				$\Delta_r a$	$\Delta_r b \cdot 10^3$	$\Delta_r c \cdot 10^6$	$\Delta_r c' \cdot 10^{-5}$
4.10	-907,12	1693,97	-1412,33	-90,42	-377,50	170,86	125,16
4.11	-1057,05	2067,90	-1673,78	-109,05	-447,23	191,65	151,90
4.12	-1208,91	2461,20	-1942,94	-149,81	-467,97	195,20	178,64
4.13	-223,67	374,35	-335,33	-4,41	-87,49	3,76	26,74
4.14	-440,26	1065,31	-707,19	-24,33	-145,53	-1,26	56,70
4.15	-132,16	23,83	-139,26	-15,36	0,69	0	3,68
4.16	2556,08	1932,92	1858,87	431,88	309,65	170,86	-145,44
4.17	3098,79	2354,64	2251,66	517,71	377,35	191,65	-172,82
4.18	3639,57	2795,73	2636,74	581,41	494,04	195,20	-200,20
4.19	468,97	422,14	318,91	100,05	49,94	3,76	-27,38
4.20	208,67	1931,70	-95,07	339,41	217,98	0,06	-69,58
4.21	98,72	39,76	78,82	19,46	46,50	0	-14,36

Pagal reakcijų standartinius termodinامينius potencialus (4.16 lentelė) 273-773 K temperatūros intervale apskaičiuotų teoriškai galimų reakcijų Gibbs'o energija pavaizduota 4.38 paveiksle. Visų reakcijų, kuriose dalyvauja CuO, Gibbs'o energijos vertė yra neigiama. Todėl benzenas, toluenas, o-kislenas, metanolis, metilacetatas ir anglies monoksidas skaičiuotame temperatūros intervale galėtų spontaniškai reaguoti su CuO. Tačiau tirtiems lakiesiems organiniams junginiams ir CO reaguojant su CeO<sub>2</sub>, visų, išskyrus 4.20, reakcijų Gibbs'o energijos reikšmės gaunamos teigiamos. Nors, reakcijose dalyvaujant CuO, jos gali vykti spontaniškai,



iš apskaičiuotų reakcijų Gibbs'o energijų visumos negali būti teigiama, kad oksidavimo reakcijos vyksta pagal MvK mechanizmą.



**4.38 pav.** Tirtų LOJ ir CO reakcijų su CuO ir CeO<sub>2</sub> Gibbs'o energijos priklausomybė nuo temperatūros: 1 – reakcija 4.18; 2 – 4.17; 3 – 4.16; 4 – 4.19; 5 – 4.21; 6 – 4.20; 7 – 4.15; 8 – 4.13; 9 – 4.14; 10 – 4.10; 11 – 4.11; 12 – 4.12

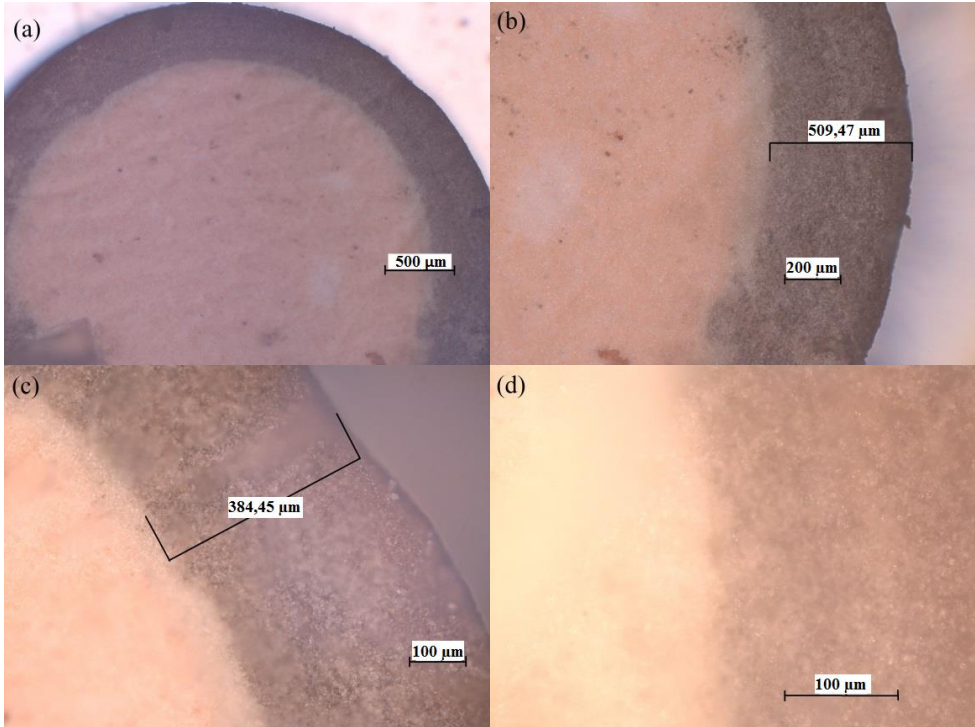
Pagal teorinių reakcijų spontaniškumo skaičiavimus cerio(IV) oksidas dviejų oksidų CuO-CeO<sub>2</sub> sistemą turėtų veikti neigiamai. Vienus metalų oksidus legiruojant kitais skirtingo valentingumo metalų oksidais, paviršiuje susiformuoja papildomos vakansijos, kuriose gali vykti disociatyvi deguonies adsorbcija. Šiuos teiginius patvirtina kitų autorių atlikti tyrimai su šių metalų oksidais (CuO-CeO<sub>2</sub>) [138, 139]. Todėl metalų oksidų mišinio aktyvumas LOJ oksidavimo reakcijose gaunamas didesnis nei pavienių metalų oksidų, o pačios reakcijos, labiau tikėtina, vyksta pagal Langmuir-Hinshelwood arba Eley-Rideal mechanizmą.

#### 4.7. CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX adsorbento-katalizatoriaus charakteristikos

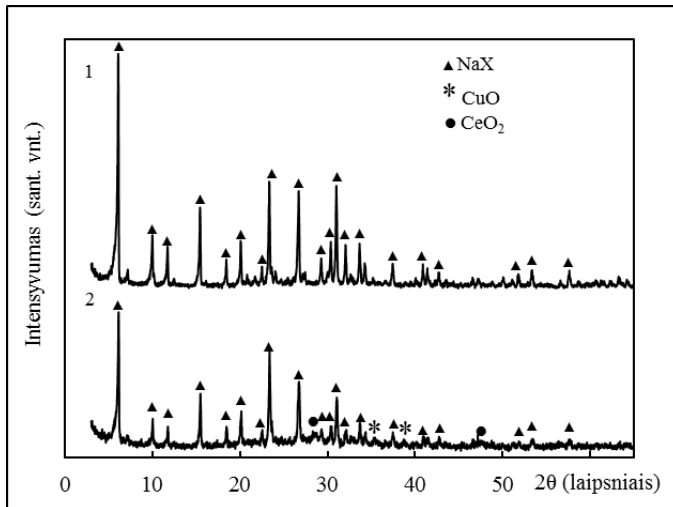
Adsorbentas-katalizatorius CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX buvo pagamintas tradiciniu impregnavimo būdu. Inertinėje azoto dujų atmosferoje iškaitintas ceolitas NaX 2 valandas buvo impregnuojamas Cu<sup>2+</sup> 50 g/dm<sup>3</sup> ir Ce<sup>3+</sup> 10 g/dm<sup>3</sup> tirpalu, 2 valandas džiovintas 120 °C ir 6 valandas kaitintas 450 °C temperatūroje. Po džiovinimo ir kaitinimo stadijų, atlikus kiekybinę metalų analizę, buvo nustatyta, kad CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX adsorbente-katalizatoriuje buvo 2,87 % cerio ir 10,03 % vario. Nustatytas vario ir cerio santykis (Ce/Cu = 1:3,5) skyrėsi nuo eksperimentinio santykio impregnavimo tirpaluose (Ce/Cu = 1:5). Šis reiškinys gali būti paaiškintas skirtinga ceolito NaX adsorbcijos geba skirtingiems metalų katijonams.

Tokiu būdu paruoštame adsorbente-katalizatoriuje CuO ir CeO<sub>2</sub> aktyvieji komponentai pasiskirsto išoriniame granulės sluoksnyje. Paveiksle 4.39 pavaizduotos CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX adsorbento-katalizatoriaus granulės skerspjūvio nuotraukos. Esant skirtingiems didinimams (50, 100, 200 ir 400 kartų), šiose nuotraukose yra matoma aiški skiriamoji riba tarp sluoksnių, kuriuose susiformavę aktyvieji komponentai ir kur jų nėra. Nustatyta, kad CuO ir CeO<sub>2</sub> aktyvieji komponentai pasiskirstę išoriniame ~400-500 μm granulės sluoksnio storiuje. Toks

adsorbentas-katalizatorius veikia kaip „mikrokonteineris“, kuriame adsorbuoti LOJ desorbicijos metu, kertant granulės paviršiuje esantį aktyviųjų komponentų sluoksnį, suoksiduojami į nekenksmingus produktus.



**4.39 pav.** Adsorbento-katalizatoriaus CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX granulės skerspjūvio optinės mikroskopijos nuotraukos, esant skirtingiems didinimams: a – 50 kartų; b – 100 kartų; c – 200 kartų; d – 400 kartų



**4.40 pav.** Ceolito NaX (1) ir adsorbento-katalizatoriaus CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX (2) rentgeno spindulių difrakcinės analizės kreivės

Paveiksle 4.40 pavaizduotos ceolito NaX ir pagaminto adsorbento-katalizatoriaus CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX rentgeno spindulių difrakcinės analizės kreivės. CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX kreivėje, lyginant su pradiniu ceolitu NaX, matomas naujų smailių, kurios yra būdingos adsorbento-katalizatoriaus aktyviesiems komponentams – CuO (35,46°,  $d=0,252$  nm ir 38,74°,  $d=0,232$  nm) ir CeO<sub>2</sub> (28,49°,  $d=0,312$  nm ir 47,46°,  $d=0,191$  nm), atsiradimas.

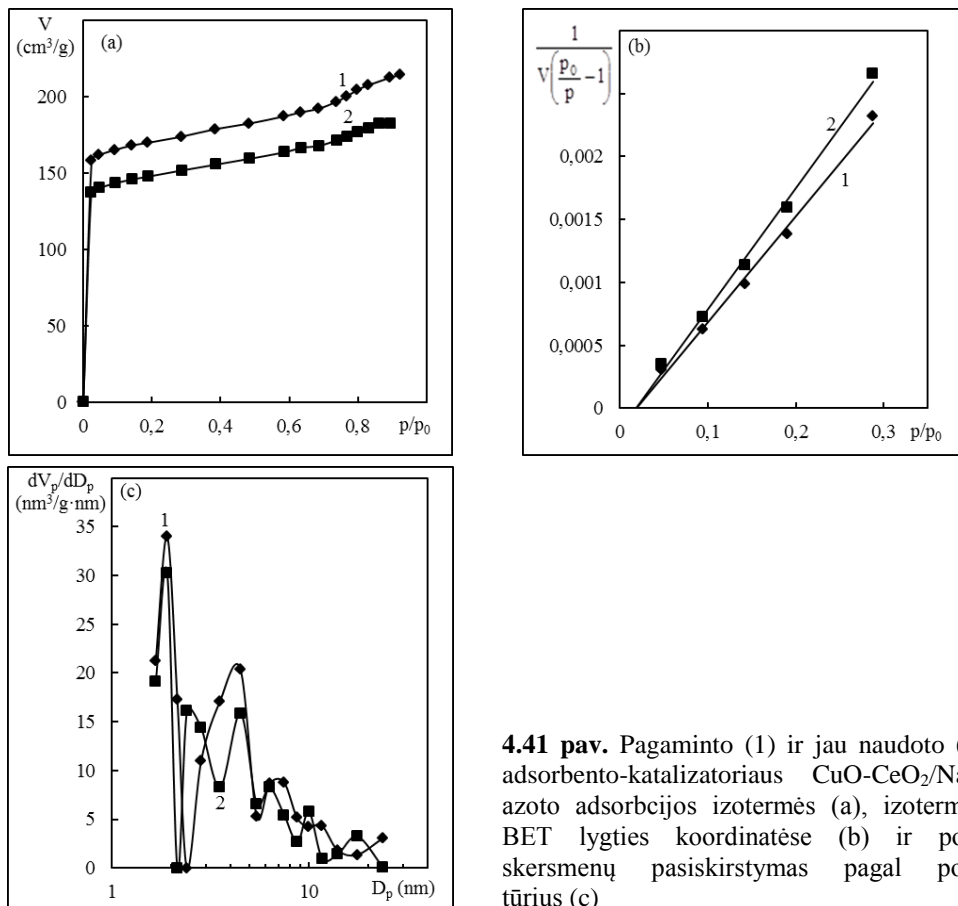
**4.17 lentelė.** Ceolito NaX ir CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX intensyviausių difrakcinių smailių charakteristikos

Komponentas	2 $\theta$ , laipsniais	Atstumas tarp atominų plokštumų $d$ , nm	Milerio indeksai			Ceolitas NaX	CuO- CeO <sub>2</sub> /NaX
			h	k	l	Intensyvumas	
NaX	6,00	1,450	1	1	1	817	584
	9,94	0,884	2	2	0	226	156
	11,64	0,756	3	1	1	169	122
	15,38	0,574	3	3	1	292	264
	20,03	0,442	4	4	0	184	179
	23,34	0,381	5	3	3	417	401
	31,06	0,288	7	5	1	374	297
CuO monoklininis	35,46	0,252	1	1	-1	–	61
	38,74	0,232	1	1	1	–	42
CeO <sub>2</sub> kubinis	28,49	0,312	1	1	1	–	63
	47,46	0,191	2	2	0	–	16

Kaip matyti iš gautų rezultatų (4.17 lentelė), pradinio ceolito NaX smailės yra intensyvesnės negu NaX būdingos smailės adsorbente-katalizatoriuje. Šis efektas gali būti paaiškintas tuo, kad po CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX sintezės ceolito NaX masės dalis katalizatoriuje sumažėja. Todėl, dėl skirtingos kiekybinės sudėties, adsorbente-katalizatoriuje esančio ceolito NaX būdingos smailės gaunamos mažesnio intensyvumo. Taip pat yra pastebimas skirtingas NaX ceolitui būdingų smailių intensyvumų santykis. Šis reiškinys gali būti siejamas su NaX ceolito dehidracija adsorbento-katalizatoriaus paruošimo metu, jį iškaitinant 450 °C temperatūroje. Šie duomenys sutampa su dehidratuoto ir paprasto ceolito NaX rentgeno spindulių difraktogramomis, kurios pateikiamos literatūroje [140].

Siekiant palyginti rezultatus, buvo nustatyti benzeno, tolueno ir o-ksileno oksidavimo reakcijose naudoto ir pagaminto adsorbento-katalizatoriaus CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX savitojo paviršiaus rodikliai. Paveiksle 4.41a pateiktos azoto adsorbcijos izotermės naudojant pagamintą ir eksploatuotą adsorbentą-katalizatorių CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX 77 K temperatūroje. Gautos izotermės pagal IUPAC klasifikaciją gali būti priskirtos I izotermių tipui, kuris būdingas mikroporėms medžiagoms. Kai santykinis azoto slėgis  $p/p_0$  pasiekia 0,05 vertę, abiejų katalizatorių poros yra beveik užpildytos adsorbatu (azotu). Klasikiniu mikroporių medžiagų atveju, adsorbato kiekis toliau turėtų nedidėti, tačiau tiek paruoštame, tiek ir naudotame katalizatoriuje yra didesnio skersmens porų, kurios užsipildo adsorbatu esant didesniam

santykiniam azoto slėgiui. Tačiau matyti, kad pagamintas adsorbentas-katalizatorius pasižymi didesne adsorbcijos geba negu naudotas.



**4.41 pav.** Pagaminto (1) ir jau naudoto (2) adsorbento-katalizatoriaus CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX azoto adsorbcijos izotermės (a), izotermės BET lygties koordinatėse (b) ir porų skersmenų pasiskirstymas pagal porų tūrius (c)

Azoto santykinio slėgio ribose nuo 0,05 iki 0,35 iš BET lygties koordinatėse gautų tiesių (4.41b pav.) apskaičiuoti pagaminto ir naudoto adsorbento-katalizatoriaus CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX savitieji paviršiaus plotai, kurie tarpusavyje skiriasi 67 m<sup>2</sup>/g (4.18 lentelė).

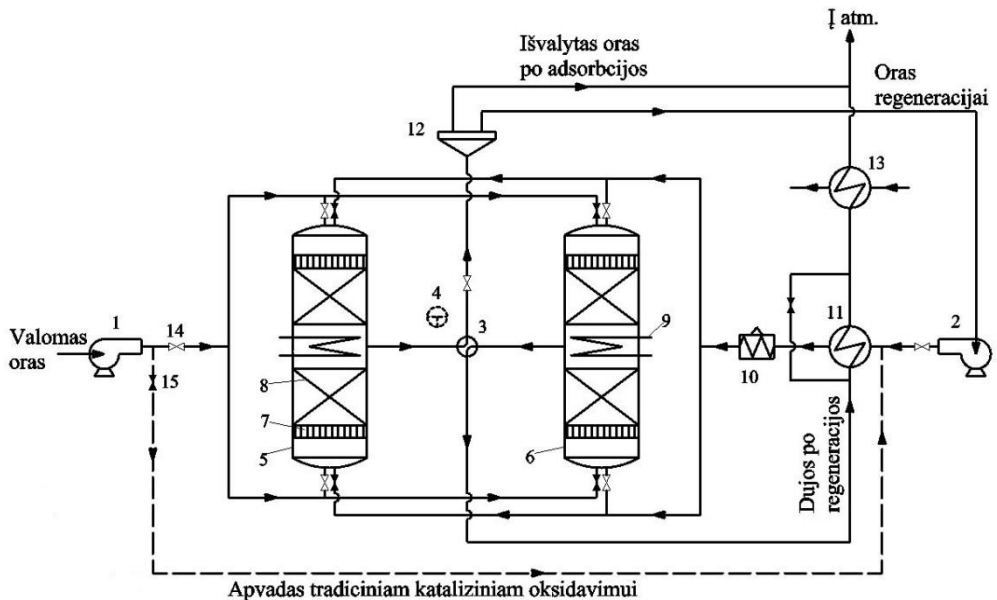
**4.18 lentelė.** BET skaičiavimų rezultatai

CuO-CeO <sub>2</sub> /NaX	Tiesės polinkio kampo tangentas S · 10 <sup>2</sup>	Ordinačių ašyje atkertamos atkarpos ilgis I · 10 <sup>4</sup>	Porų tūris V <sub>p</sub> , cm <sup>3</sup> /g	Konstanta C <sub>BET</sub>	Savitasis paviršiaus plotas S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g	R <sup>2</sup>
Pagamintas	0,84	-1,55	0,347	53,2	531,6	0,99
Naudotas	0,96	-1,71	0,304	55,3	464,6	0,99

Savitojo paviršiaus ploto sumažėjimas naudotame katalizatoriuje gali būti paaiškintas porų struktūros pokyčiu, kuris įvyksta dėl reaktoriuje nuolat kintančios temperatūros. Tačiau  $464,6 \text{ m}^2/\text{g}$  savitojo paviršiaus plotas yra pakankamai didelis efektyviam adsorbento-katalizatoriaus veikimui, kadangi katalizatoriaus aktyvumas nepakito. Iš adsorbento-katalizatoriaus  $\text{CuO-CeO}_2/\text{NaX}$  porų tūrio pasiskirstymo pagal jų skersmenis (4.41c pav.) matyti, kad be didžiausią tūrį užimančių mažesnio nei 2 nm skersmens porų, adsorbente-katalizatoriuje vyrauja ir didesnio skersmens poros. Tačiau po eksploataavimo pastebima, kad adsorbente-katalizatoriuje sumažėjo  $\sim 4 \text{ nm}$  skersmens porų, o 2-3 nm skersmens porų padaugėjo.

## 5. TECHNOLOGINĖS REKOMENDACIJOS BTK OKSIDAVIMUI

Remiantis gautų tyrimų rezultatais, tolueno ir o-ksileno oksidavimas gali būti atliktas adsorbentiniu-kataliziniu būdu. Benzene nukenksminimui labiau tinkamas tradicinis katalizinis oksidavimas. Paveiksle 5.1 pateikta principinė technologinė schema, pagal kurią katalizinio oksidavimo reaktoriai gali veikti abiem būdais.



**5.1 pav.** Principinė BTK oksidavimo schema: 1, 2 – valomo ir regeneracinio oro ventiliatoriai; 3, 4 – srauto krypties keitikliai; 5, 6 – adsorbentiniai reaktoriai; 7 – srauto paskirstymo įrenginys; 8 – katalizatoriaus įkrova; 9 – paleidimo šilumokaitis; 10 – papildomas kaitintuvas; 11 – rekuperacinis šilumokaitis; 12 – srauto dalintuvas; 13 – papildomas šilumokaitis; 14 – atidaryta srauto valdymo sklendė; 15 – uždaryta srauto valdymo sklendė

Adsorbentiniu-kataliziniu būdu nukenksminant tolueno ar o-ksileno garus, valomas oras ventiliatoriumi (1) tiekiamas į adsorbentinį reaktorių (5). Į adsorbentinį reaktorių patekęs valomas oras prateka pro adsorbento-katalizatoriaus  $\text{CuO-CeO}_2/\text{NaX}$  įkrovą, kurioje adsorbuojami ir sukonzentruojami LOJ. Išvalytas oras per

srauto krypties keitiklį (3) patenka į srauto dalintuvą (12), iš kurio dalis oro išmetama į atmosferą, o kita dalis tiekama į kitą adsorbicinį reaktorių, kuriame vykdoma adsorbento-katalizatoriaus įkrovos regeneracija. Regeneracinis oras, pratekęs per rekuperacinį šilumokaitį (11), iki reikiamos temperatūros įkaitinamas papildomame kaitintuve (10). Įkaitintas oras patenka į antrąjį adsorbicinį reaktorių (6), kuriame adsorbentas-katalizatorius CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX prisotintas tolueno ar o-ksileno garais. Adsorbento-katalizatoriaus CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX įkrova kaitinama paleidimo šilumokaičiu (9). Antrajame adsorbiciniame reaktoriuje, įvykdžius adsorbento katalizatoriaus regeneraciją, regeneracinio oro srautas su tolueno ar o-ksileno oksidavimo produktais (CO<sub>2</sub> ir H<sub>2</sub>O) per srauto krypties keitiklį (3) patenka į rekuperacinį šilumokaitį (11), kuriame atiduoda šilumą, ir yra išmetamas į atmosferą. Po LOJ oksidavimo stadijos adsorbento-katalizatoriaus įkrova aušinama į adsorbicinį reaktorių toliau tiekiant regeneracinį orą. Nuo įkrovos išilęs regeneracinis oras pratekėdamas per rekuperacinio šilumokaičio (11) apvadą, patenka į papildomą šilumokaitį, kuriame aušinamos įkrovos šiluma gali būti panaudota kitoms reikmėms. Vėliau adsorbicinių reaktorių veikimo seka pasikeičia.

**5.1 lentelė.** Adsorbento-katalizatoriaus CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX ir jį sudarančių komponentų savitosios šilumos talpos

Medžiaga	Sudėtis, %	C <sub>p</sub> , kJ/(kg·K)
CuO	12,51	0,358
CeO <sub>2</sub>	3,53	0,529
NaX	83,96	0,963
CuO-CeO <sub>2</sub> /NaX	100	0,887

Išvalyti 10000 m<sup>3</sup>/h oro srautą, kuriame tolueno ar o-ksileno koncentracija siekia 100 mg/m<sup>3</sup>, viename reaktoriuje reikalinga 1000 kg (1,451 m<sup>3</sup>) CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX adsorbento-katalizatoriaus įkrova. Adsorbicijos ir LOJ koncentravimo stadiją vykdant 6 valandas, adsorbentas-katalizatorius bus prisotintas 6 g/kg tolueno arba o-ksileno garų. Pagal eksperimentinių tyrimų rezultatus, norint pasiekti didesnę nei 99 % visiško oksidavimo laipsnį, adsorbento-katalizatoriaus įkrovą svarbu įkaitinti iki aukštesnės negu autoterminės katalizinės oksidavimo reakcijos pradžios temperatūros, kuri lygi 250 °C. Kaitinimo trukmė neturi būti ilgesnė nei 10 minučių. Šilumos kiekis Q<sub>kat.</sub>, reikalingas įkaitinti katalizatoriaus įkrovai nuo 25 iki 270 °C, apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$Q_{\text{kat.}} = m_{\text{kat.}} \cdot C_{p,\text{kat.}} \cdot (T_{\text{gal.}} - T_{\text{prad.}}) = 1000 \cdot 0,887 \cdot (543 - 298) = 217315 \text{ kJ} \quad (5.1)$$

čia: m<sub>kat.</sub> – CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX masė, kg; C<sub>p, kat.</sub> – CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX savitoji šilumos talpa, apskaičiuota pagal 5.1 lentelės duomenis, kJ/(kg·K); T<sub>prad.</sub> ir T<sub>gal.</sub> – pradinė ir galutinė temperatūra, K.

Per 10 min., esant 1000 h<sup>-1</sup> apkrovai, per adsorbento katalizatoriaus įkrovą pratekės 250 m<sup>3</sup> (323 kg) regeneracinio oro. Šilumos kiekis Q<sub>regen.</sub>, reikalingas įkaitinti regeneracinį orą nuo 25 iki 270 °C, apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$Q_{\text{regen.}} = G_{\text{or.}} \cdot C_{p,\text{or.}} \cdot (T_{\text{gal.}} - T_{\text{prad.}}) = 323 \cdot 1,006 \cdot (543 - 298) = 79622 \text{ kJ} \quad (5.2)$$

čia:  $G_{or}$  – regeneracinio oro masė, kg;  $C_{p, or}$  – regeneracinio oro savitoji šilumos talpa, kJ/(kg·K);  $T_{prad}$ . Ir  $T_{gal}$ . – pradinė ir galutinė temperatūra, K.

Kai gamtinių dujų degimo šiluma lygi 35,435 MJ/m<sup>3</sup>, ekvivalentinis gamtinių dujų tūris  $V_{GD}$ , reikalingas regeneraciniam orui įkaitinti nuo 25 iki 270 °C, bus:

$$V_{GD} = Q_{regen.} / Q_{GD,deg.} = 79622 / 35435 = 2,2 \text{ m}^3 \quad (5.3)$$

Gamtinių dujų tūrio ekvivalentas adsorbento-katalizatoriaus įkrovai įkaitinti nuo 25 iki 270 °C:

$$V_{GD} = Q_{kat.} / Q_{GD,deg.} = 217315 / 35435 = 6,1 \text{ m}^3 \quad (5.4)$$

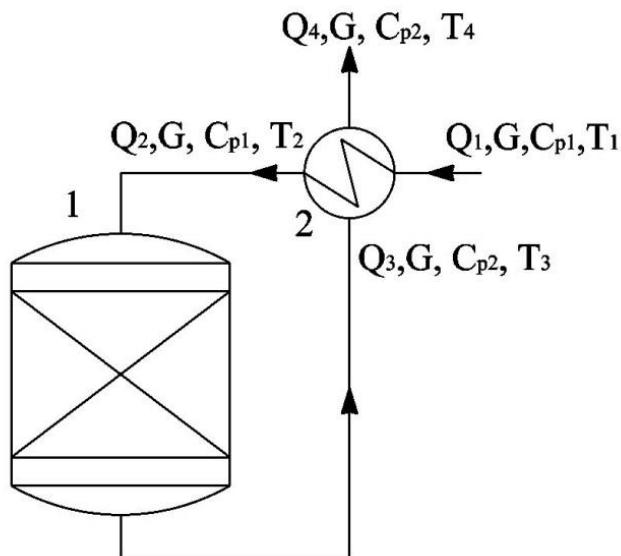
čia:  $Q_{regen.}$  ir  $Q_{kat.}$  – šilumos kiekis reikalingas regeneracinio oro ir adsorbento-katalizatoriaus įkrovos įkaitinimui, kJ;  $Q_{GD, deg.}$  – gamtinių dujų degimo šiluma, kJ/m<sup>3</sup>.

Regeneracinio oro ( $P_{regen.}$ ) ir adsorbento-katalizatoriaus įkrovos ( $P_{kat.}$ ) įkaitinimui reikalinga galia:

$$P_{regen.} = Q_{regen.} / \tau = 79622 / 600 = 133 \text{ kW} \quad (5.5)$$

$$P_{kat.} = Q_{kat.} / \tau = 217315 / 600 = 362 \text{ kW} \quad (5.6)$$

Tradicinio katalizinio oksidavimo būdu nukenksminant benzeną, tolueną ir o-ksileną, užterštas oras į abu reaktorius tiekiamas per apvadą, kuris 5.1 paveiksle pažymėtas punktyrine linija. Schemoje srauto krypties keitiklis (3) pakeičiamas kitokios konfigūracijos keitikliu (4), kuris iš abiejų katalizinio oksidavimo reaktorių ištekantį srautą nukreipia į rekuperacinį šilumokaitį (11).



5.2 pav. Supaprastinta BTK tradicinio katalizinio oksidavimo schema: 1 – katalizinio oksidavimo reaktorius, 2 – rekuperacinius šilumokaitis

Kai viename reaktoriuje CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX masė sudaro 1000 kg, veikiant 3100 h<sup>-1</sup> apkrovos režimu, gali būti išvalomas 4500 m<sup>3</sup>/h (25 °C) oro srautas. Toluenas ir o-ksilenas, veikiant tokiu režimu, bus visiškai suoksiduotas aukštesnėje nei 340 °C, o benzenas – 370 °C temperatūroje. Į reaktorių tiekiamo valomo oro temperatūra turi būti artima visiško oksidavimo temperatūrai. Skaičiavimuose į reaktorių įtekančio oro srauto temperatūra tolueno ir o-ksileno atveju buvo 320 °C, o benzeno – 350 °C.

Savaiminis tradicinio katalizinio oksidavimo procesas įmanomas tik tada, kai reakcijos produktų dujų srautas iki reikiamos temperatūros gali įkaininti į reaktorių patenkančią valomo oro srautą. Taikant šį nukenksminimo metodą savaiminio proceso vyksmas priklausys nuo LOJ koncentracijos valomame ore ir rekuperacinio šilumokaščio ploto. Procesui nevykstant autoterמיškai, pririks papildomo šilumos šaltinio. Atliktuose skaičiavimuose benzeno, tolueno ir o-ksileno koncentracija valomame ore sraute buvo nuo 1 iki 8 g/m<sup>3</sup>. Skaičiavimai atlikti pagal supaprastintą tradicinio katalizinio oksidavimo schemą, pateiktą 4.40 paveiksle.

Šilumos kiekis ΔQ<sub>21</sub> (kJ/s), reikalingas rekuperaciniame šilumokaityje įkaininti į reaktorių patenkančiam valomam orui, apskaičiuotas pagal 5.7 lygtį, o rezultatai pateikti 5.2 lentelėje.

$$\Delta Q_{21} = Q_2 - Q_1 = G \cdot C_{p1} \cdot T_2 - G \cdot C_{p1} \cdot T_1 \quad (5.7)$$

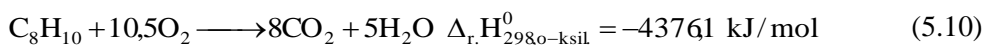
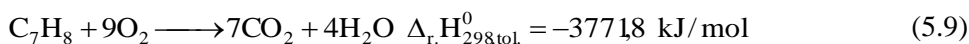
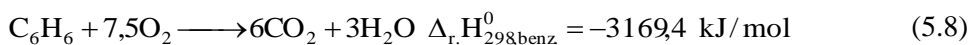
čia: G – valomo oro debitas, kg/s; C<sub>p1</sub> – valomo oro savitoji šilumos talpa, kJ/(kg·K); T<sub>1</sub> ir T<sub>2</sub> – pradinė ir pašildyto valomo oro temperatūra, K.

**5.2 lentelė.** Šilumos kiekio, reikalingo rekuperaciniame šilumokaityje įkaininti į reaktorių patenkančiam valomam orui, priklausomybė nuo BTK koncentracijos pradiniame sraute

LOJ koncentracija į reaktorių įtekančiame sraute C <sub>LOJ</sub> , g/m <sup>3</sup>	ΔQ <sub>21</sub> , kJ/s		
	Benzenas	Toluenas	o-Ksilenas
1	484,43	439,78	439,85
2	484,60	440,00	440,15
3	484,77	440,22	440,44
4	484,94	440,44	440,73
5	485,11	440,65	441,02
6	485,29	440,87	441,31
7	485,46	441,09	441,60
8	485,63	441,31	441,89

Benzeno, tolueno ir o-ksileno oksidavimo reakcijos šiluma Δ<sub>r</sub>·H<sub>298,LOJ</sub><sup>0</sup> apskaičiuota naudojant Kirchhoff'o dėsnį (3.15) pagal 5.8-5.10 reakcijos lygtis:





Momentinis oksidavimo reakcijos metu išsiskyręs šilumos kiekis  $Q_{oks.}$  (kJ/s) apskaičiuotas pagal lygtį:

$$Q_{oks.} = \Delta_r.H_{298,LOJ}^0 \cdot G_{LOJ} \quad (5.11)$$

čia:  $G_{LOJ}$  – benzeno, tolueno ar o-ksileno debitas, kg/s;  $\Delta_r.H_{298,LOJ}^0$  – benzeno, tolueno ir o-ksileno oksidavimo reakcijos šiluma, kJ/kg.

Į reaktorių įnešamo šilumos kiekio  $Q_2$  ir oksidavimo reakcijos metu išsiskyrusio šilumos kiekio  $Q_{oks.}$  skaičiavimų rezultatai pateikti 5.3 lentelėje.

**5.3 lentelė.** Į reaktorių įnešamo šilumos kiekio ir oksidavimo reakcijos metu išsiskyrusio šilumos kiekio priklausomybė nuo BTK koncentracijos pradiniam sraute

LOJ koncentracija į reaktorių įtekančiame sraute $C_{LOJ}, \text{g/m}^3$	Į reaktorių tiekiamo srauto įnešamas šilumos kiekis $Q_2$ , kJ/s			Oksidavimo reakcijos metu išsiskyrusi šiluma $Q_{oks.}$ , kJ/s		
	Benzenas	Toluenas	o-Ksilenas	Benzenas	Toluenas	o-Ksilenas
1	521,70	477,05	477,13	50,25	50,70	51,06
2	521,88	477,29	477,45	100,42	101,32	102,03
3	522,06	477,52	477,76	150,51	151,86	152,92
4	522,25	477,52	478,08	200,51	202,31	203,72
5	522,43	478,00	478,40	250,43	252,67	254,44
6	522,61	478,00	478,71	300,26	302,95	305,07
7	522,80	478,47	479,03	350,01	353,15	355,62
8	522,98	478,71	479,34	399,68	403,27	406,08

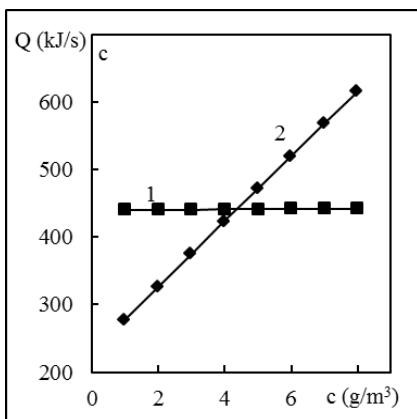
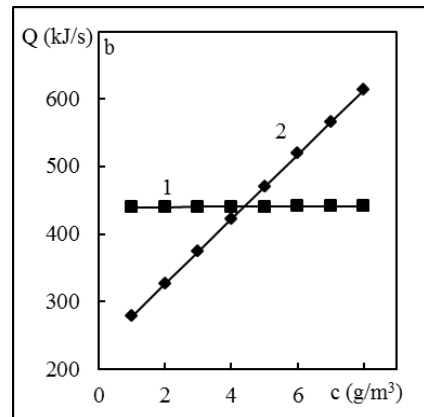
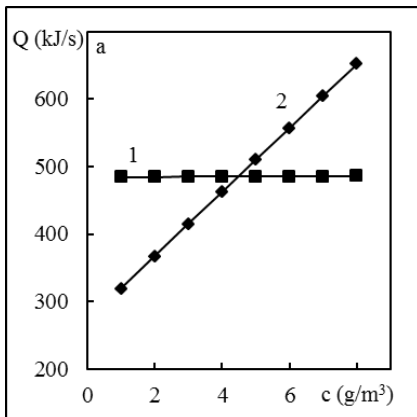
Iš reaktoriaus ištekančių dujų temperatūra  $T_3$  (K) apskaičiuojama pagal lygtį:

$$T_3 = \frac{Q_3 \cdot n}{C_{p2} \cdot G} = \frac{(Q_2 + Q_{oks.}) \cdot \eta}{C_{p2} \cdot G} \quad (5.12)$$

čia:  $\eta$  – šilumos nuostolius įvertinantis koeficientas, skaičiavimuose lygus 0,95;  $G$  – iš reaktoriaus ištekančių dujų debitas, kg/s;  $C_{p2}$  – iš reaktoriaus ištekančių dujų savitoji šilumos talpa, kJ/(kg·K).

**5.4 lentelė.** Reakcijos produktų dujų srauto temperatūros  $T_3$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) priklausomybė nuo BTK koncentracijos pradiniam valomo oro sraute

LOJ koncentracija į reaktorių įtekančiame sraute $C_{\text{LOJ}}$ , $\text{g}/\text{m}^3$	Reakcijos produktų dujų srauto temperatūra $T_3$ , $^{\circ}\text{C}$		
	Benzenas	Toluenas	o-Ksilenas
1	364,4	336,2	336,4
2	396,1	368,2	368,7
3	427,8	400,1	400,9
4	459,3	431,9	432,9
5	490,8	463,6	464,9
6	522,1	495,2	496,7
7	553,4	526,7	528,4
8	584,5	558,0	559,9



**5.3 pav.** Šilumos kiekis  $\Delta Q_{21}$  (1), reikalingas pašildyti valomam orui su benzenu (a), toluenu (b) ir o-ksilenu (c) ir šilumos kiekis  $\Delta Q_{34}$  (2), suteikiamas rekuperaciniame šilumokaityje

Katalizinio oksidavimo procesas be papildomo šilumos šaltinio (autoterמיškai) gali veikti tik tuomet, kai yra tenkinama tokia sąlyga –  $\Delta Q_{34} (Q_3 - Q_4) > \Delta Q_{21} (Q_2 - Q_1)$ . Kai rekuperacinio šilumokaityčio temperatūra  $T_4$  yra didesnė už oksidavimo

reakcijos metu susidariusio vandens kondensacijos temperatūrą ir lygi 150 °C, šilumos kiekių  $Q_{3-4}$  ir  $Q_{2-1}$  priklausomybės nuo pradinės benzeno, tolueno ir o-ksileno koncentracijos valomo oro sraute atvaizduotos 5.3 paveiksle. Pagal gautus rezultatus nustatyta, kad be papildomo šilumos šaltinio benzeno, tolueno ir o-ksileno katalizinio oksidavimo reakcija gali vykti, kai atitinkamai šių junginių koncentracijos į reaktorių įtekančiame sraute sudaro 4,48, 4,40 ir 4,37 g/m<sup>3</sup>. Esant didesnėms šių junginių koncentracijoms (5-8 g/m<sup>3</sup>), preliminarus rekuperacinio šilumokaičio šilumos mainų paviršiaus plotas  $S$  (m<sup>2</sup>) apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$S = \frac{\Delta Q_{21}}{U \cdot \Delta T} = \frac{\Delta Q_{21}}{U \cdot \left( \frac{(T_3 - T_2) - (T_4 - T_1)}{\ln((T_3 - T_2)/(T_4 - T_1))} \right)} \quad (5.13)$$

čia:  $\Delta T$  – logaritminis vidutinis temperatūrų skirtumas rekuperaciniame šilumokaityje, K;  $U$  – šilumos perdavimo koeficientas, skaičiavimuose 20 W/(m<sup>2</sup>·K).

**5.5 lentelė.** Šilumos mainų paviršiaus ploto priklausomybė nuo BTK koncentracijos pradiniame sraute

LOJ koncentracija į reaktorių įtekančiame sraute $C_{LOJ}$ , g/m <sup>3</sup>	Šilumos mainų paviršiaus plotas $S$ , m <sup>2</sup>		
	Benzenas	Toluenas	o-Ksilenas
5	182,7	164,3	163,7
6	164,7	148,3	147,7
7	150,7	135,8	135,3
8	139,5	125,7	125,4

Esant mažesnėms BTK koncentracijoms (1-4 g/m<sup>3</sup>), teršalų nukenksminimui reikės papildomo šilumos šaltinio, kuris pakaitintų į reaktorių patenkančią srautą. Kai šilumokaitos paviršiaus plotas benzeno, tolueno ir o-ksileno nukenksminimo atveju atitinkamai lygus 182,7, 164,3 ir 163,7 m<sup>2</sup>, reikalingas papildomas šilumos kiekis ( $Q_{pap.}$ ) ir gamtinių dujų tūrio ekvivalentas ( $V_{GD}$ ) tam šilumos kiekiui gauti, pateiktas 5.6 lentelėje.

**5.6 lentelė.** BTK nukenksminimui reikalingas papildomas šilumos kiekis ir ši šilumos kiekį atitinkantis gamtinių dujų tūris

LOJ koncentracija į reaktorių įtekančiame sraute $C_{LOJ}$ , g/m <sup>3</sup>	Papildomas šilumos kiekis $Q_{pap.}$ , kJ/s			Gamtinių dujų tūrio ekvivalentas $V_{GD}$ , m <sup>3</sup> /h		
	Benzenas	Toluenas	o-Ksilenas	Benzenas	Toluenas	o-Ksilenas
1	190,11	191,81	193,58	19,3	19,5	19,7
2	142,54	143,78	145,08	14,5	14,6	14,7
3	94,91	95,79	96,62	9,6	9,7	9,8
4	47,49	47,87	48,36	4,8	4,9	4,9

## IŠVADOS

1. Nustatyta, kad geriausi dvigubo veikimo katalizatorių nešikliai yra ceolitai NaX ir NaA, nes jiems benzeno garų adsorbcijos gebos ir desorbcijos greičio koeficientų santykiai ( $X_m/k_t$ ) atitinkamai lygūs 635,8 ir 791,1. Tuo tarpu visi tirti  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nešikliai tinkami tradicinio oksidavimo technologijos katalizatorių gamybai. Minėtas santykis ( $X_m/k_t$ ) pastariesiems nešikliams kinta nuo 1,6 iki 9,2 ir yra daug mažesnis nei NaX ir NaA ceolitams.
2. Metanolio, metilacetato ir tolueno oksidavimo reakcijose 150-400 °C temperatūroje aktyviausias buvo CeO<sub>2</sub> (1,94 %) priedu modifikuotas CuO (9,32 %) katalizatorius, nes naudojant šį katalizatorių tirtų LOJ sureagavimo laipsniai buvo didžiausi bei susidarė mažiausias nevisiško oksidavimo ar tarpinių produktų kiekis. Tokiomis pat sąlygomis La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,74 %) priedu modifikuoto CuO (9,56 %) katalizatoriaus ir pavienio CuO (13,51 %) katalizatoriaus aktyvumas buvo mažesnis.
3. Nustatyta, kad optimalus CeO<sub>2</sub>/CuO masių santykis užneštiniuose katalizatoriuose lygus 0,2-0,3, nes naudojant tokios sudėties katalizatorių, 180-300 °C temperatūrose gautas didžiausias tirtų LOJ sureagavimo laipsnis ir savitasis aktyvumas.
4. Katalizatoriuose nešikliu naudojant  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nustatyta, kad 1,94 % CeO<sub>2</sub> priedas, išlaikant panašią suminę aktyviųjų komponentų sudėtį (~11-13 %), CuO katalizatoriaus savitojo paviršiaus rodiklius keičia nežymiai: savitojo paviršiaus plotas  $S_{BET}$  sumažėja nuo 156,6 iki 147,2 m<sup>2</sup>/g, porų tūris  $V_p$  sumažėja nuo 0,371 iki 0,336 cm<sup>3</sup>/g, katalizatoriuose vyrauja 3-5 ir 10-11 nm skersmens poros.
5. Naudojant CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX adsorbentą-katalizatorių tolueno ir o-ksileno garų adsorbcinio-katalizinio oksidavimo technologijose optimalūs rodikliai yra: oksidavimo temperatūra 350-400 °C, įkrovos kaitinimo greitis 25 °C/min, pradinis prisotinimas adsorbatu – iki 6 mg/g, regeneracinio oro tūrinis greitis – 1033 h<sup>-1</sup>, tolueno ir o-ksileno garų visiško oksidavimo laipsnis atitinkamai lygus 99,3 ir 99,8 %. Benzeno garų visiško oksidavimo laipsnis yra mažesnis ir lygus 77,5 %. Naudojant CuO-CeO<sub>2</sub>/NaA katalizatorių, 377 °C temperatūroje tolueno garų sureagavimo laipsnis lygus 88,6 %. Mažą šio katalizatoriaus aktyvumą lemia ribota tolueno difuzija NaA ceolito porose.
6. Toluenas ir o-ksilenas CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX katalizatoriaus paviršiuje oksiduojamas pagal lygiagrečiai nuoseklų mechanizmą. Esant žemesnei nei 340 °C temperatūrai, šie junginiai oksiduojami į CO<sub>2</sub> ir vandens garus bei nedidelį kiekį CO, kartu paviršiuje susidarant tarpiniams oksidavimo produktams. Pastarieji visiškai suoksiduojami aukštesnėje – 340-400 °C temperatūroje. Benzeno oksidavimo metu tarpinių produktų nerasta. Benzenas CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX adsorbento-katalizatoriaus paviršiuje oksiduojamas tiesiogiai į galutinius reakcijos produktus (CO, CO<sub>2</sub> ir H<sub>2</sub>O garus). Tolueno ir o-ksileno adsorbcinio-katalizinio oksidavimo tariamosios reakcijos greičio konstantos ( $k_t \cdot 10^3$ ) atitinkamai lygios 1,243 ir 1,136 s<sup>-1</sup>. Benzeno oksidavimo reakcijos tariamoji greičio konstanta 260-340 °C temperatūros ribose kinta nuo 1,72 iki 7,09 s<sup>-1</sup>, o aktyvacijos energija lygi 49,3 kJ/mol.

7. Adsorbciniu-kataliziniu oksidavimo būdu išvalyti 10000 m<sup>3</sup>/h oro srautą, kuriame tolueno ar o-ksileno koncentracija lygi 100 mg/m<sup>3</sup>, dviejų reaktorių technologinėje schemoje reikalinga 2000 kg adsorbento-katalizatoriaus įkrova. Adsorbcijos stadiją vykdant 6 valandas, adsorbentas-katalizatorius CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX prisotinamas 6 g/kg tolueno arba o-ksileno garų. Užtikrinus pradinį 25 °C/min įkrovos kaitinimo greitį, tolueno ar o-ksileno visiško oksidavimo laipsniai yra didesni nei 99 %. Tradiciniu katalizinio oksidavimo būdu nukenksminant benzeną, tolueną ir o-ksileną, autoterminis proceso vyksmas įmanomas, kai šių junginių koncentracijos sraute atitinkamai didesnės nei 4,48, 4,40 ir 4,37 g/m<sup>3</sup>.

## LITERATŪROS ŠALTINIAI

1. *Indoor Air Quality: Organic Pollutants*. 1989, World Health Organization: Berlin.
2. *Volatile Organic Compounds (VOCs) An Introduction to Indoor Air Quality (IAQ)* [Interaktyvus] [žiūrėta 2013-10-29]. Prieiga per internetą: [http://www.epa.gov/iaq/voc.html#Health\\_Effects](http://www.epa.gov/iaq/voc.html#Health_Effects).
3. *Non-methane volatile organic compounds (NMVOC) emissions* [Interaktyvus] [žiūrėta 2013-03-29]. Prieiga per internetą: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-non-methane-volatile-1/assessment-2>.
4. *Dėl aplinkos oro kokybės ir švaresnio oro Europoje*, Europos parlamentas ir Europos sąjungos taryba, 2008.
5. *Chemical summary for toluene* [Interaktyvus] [žiūrėta 2014-03-04]. Prieiga per internetą: [http://www.epa.gov/chemfact/s\\_toluen.txt](http://www.epa.gov/chemfact/s_toluen.txt).
6. *Technical Factsheet on: Xylenes* [Interaktyvus] [žiūrėta 2014-03-04]. Prieiga per internetą: <http://www.epa.gov/safewater/pdfs/factsheets/voc/tech/xylenes.pdf>.
7. *Technical Factsheet on: Benzene* [Interaktyvus] [žiūrėta 2014-03-04]. Prieiga per internetą: <http://www.epa.gov/ogwdw/pdfs/factsheets/voc/tech/benzene.pdf>.
8. Joung, H., *et al.* Catalytic oxidation of VOCs over CNT-supported platinum nanoparticles. *Applied Surface Science*. 2014, 290, p. 267-273.
9. Liu, Y., *et al.* Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-supported gold nanocatalysts: Highly active for the oxidation of carbon monoxide, benzene, toluene, and o-xylene. *Journal of Catalysis*. 2014, 309, p. 408-418.
10. Abbasi, Z., *et al.* Synthesis and physicochemical characterizations of nanostructured Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts for total oxidation of VOCs. *Journal of Hazardous Materials*. 2011, 186(2-3), p. 1445-1454.
11. Fan, X., *et al.* Removal of low-concentration BTX in air using a combined plasma catalysis system. *Chemosphere*. 2009, 75(10), p. 1301-1306.
12. Fan, X., *et al.* Effects of humidity on the plasma-catalytic removal of low-concentration BTX in air. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, 180(1-3), p. 616-621.
13. Kim, S., *et al.* Influence of physicochemical treatments on spent palladium based catalyst for catalytic oxidation of VOCs. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, 141(1), p. 305-314.
14. Kim, S.; Shim, W. Recycling the copper based spent catalyst for catalytic combustion of VOCs. *Applied Catalysis B-Environmental*. 2008, 79(2), p. 149-156.
15. Shim, W.; Lee, J.; Kim, S. Analysis of catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported palladium catalyst with different pretreatments based on heterogeneous adsorption properties. *Applied Catalysis B-Environmental*. 2008, 84(1-2), p. 133-141.

16. Shim, W.; Kim, S. Heterogeneous adsorption and catalytic oxidation of benzene, toluene and xylene over spent and chemically regenerated platinum catalyst supported on activated carbon. *Applied Surface Science*. 2010, 256(17), p. 5566-5571.
17. Wu, H., *et al.* Catalytic oxidation of benzene, toluene and p-xylene over colloidal gold supported on zinc oxide catalyst. *Catalysis Communications*. 2011, 12(10), p. 859-865.
18. Khan, F.; Ghoshal, A. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 2000, 13(6), p. 527-545.
19. Cabeza, I., *et al.* Biofiltration of alpha-pinene vapours using municipal solid waste (MSW) - Pruning residues (P) composts as packing materials. *Chemical Engineering Journal*. 2013, 233, p. 149-158.
20. Estrada, J., *et al.* A comparative study of fungal and bacterial biofiltration treating a VOC mixture. *Journal of Hazardous Materials*. 2013, 250, p. 190-197.
21. Munoz, R., *et al.* Hexane biodegradation in two-liquid phase bioreactors: High-performance operation based on the use of hydrophobic biomass. *Biochemical Engineering Journal*. 2013, 70, p. 9-16.
22. Chen, C.-C.; Liaw, H.-J.; Kuo, Y.-Y. Prediction of autoignition temperatures of organic compounds by the structural group contribution approach. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, 162(2-3), p. 746-762.
23. O'Reilly, A. Estimation of residence time in VOC incineration. *Process Safety and Environmental Protection*. 1997, 75(1), p. 33-42.
24. Aydin, B.; Natalieand, C.; Jafarizadeh, M. Volatile organic compounds removal methods: A review. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*. 2012, 8(4), p. 220-229.
25. *Catalyst portfolio* [Interaktyvus] [žiūrėta 2013-03-29]. Prieiga per internetą: <http://www.topsoe.com/products/CatalystPortfolio.aspx>.
26. Guillemot, A., *et al.* Volatile organic compounds (VOCs) removal over dual functional adsorbent/catalyst system. *Applied Catalysis B-Environmental*. 2007, 75(3-4), p. 249-255.
27. Brazlauskas, M.; Kitrys, S. Synthesis and properties of CuO/Zeolite sandwich type adsorbent-catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*. 2008, 29(1), p. 25-30.
28. Jaskunas, A.; Brazlauskas, M.; Kitrys, S. Study of Water Vapour Adsorption on Sandwich-type CuO/NaX Adsorbent-Catalysts. *Adsorption Science & Technology*. 2010, 28(6), p. 485-498.
29. Elmar, R. A., *et al.*, *Air Pollution*, in *Environmental Engineers' Handbook, Second Edition*. 1997, CRC Press.
30. Ertl, G., *et al.*, *Handbook of heterogeneous catalysis*. 2nd ed. 2008. 4270 p.
31. Vannice, M. An analysis of the Mars-van Krevelen rate expression. *Catalysis Today*. 2007, 123(1-4), p. 18-22.
32. He, C., *et al.* Low-temperature removal of toluene and propanal over highly active mesoporous CuCeO<sub>x</sub> catalysts synthesized via a simple self-precipitation protocol. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014, 147, p. 156-166.

33. Hu, C. Catalytic combustion kinetics of acetone and toluene over  $\text{Cu}_{0.13}\text{Ce}_{0.87}\text{O}_y$  catalyst. *Chemical Engineering Journal*. 2011, 168(3), p. 1185-1192.
34. Menon, U.; Galvita, V. V.; Marin, G. B. Reaction network for the total oxidation of toluene over  $\text{CuO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Journal of Catalysis*. 2011, 283(1), p. 1-9.
35. Hosseini, M., *et al.* Catalytic performance of core-shell and alloy Pd-Au nanoparticles for total oxidation of VOC: The effect of metal deposition. *Applied Catalysis B-Environmental*. 2012, 111, p. 218-224.
36. Huang, S.; Zhang, C.; He, H. Effect of pretreatment on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for catalytic oxidation of o-xylene at low temperature. *Journal of Environmental Sciences-China*. 2013, 25(6), p. 1206-1212.
37. Wang, L., *et al.* Design of novel Pt-structured catalyst on anodic aluminum support for VOC's catalytic combustion. *Applied Catalysis a-General*. 2008, 350(2), p. 150-156.
38. Liotta, L. Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals. *Applied Catalysis B-Environmental*. 2010, 100(3-4), p. 403-412.
39. Bedia, J., *et al.* Hydrodechlorination of dichloromethane with mono- and bimetallic Pd-Pt on sulfated and tungstated zirconia catalysts. *Journal of Catalysis*. 2012, 294, p. 207-215.
40. Fecheté, I.; Wang, Y.; Védrine, J. The past, present and future of heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*. 2012, 189(1), p. 2-27.
41. Jiratova, K., *et al.* Modification of Co-Mn-Al mixed oxide with potassium and its effect on deep oxidation of VOC. *Applied Catalysis a-General*. 2009, 361(1-2), p. 106-116.
42. Mishra, T.; Mohapatra, P.; Parida, K. Synthesis, characterisation and catalytic evaluation of iron-manganese mixed oxide pillared clay for VOC decomposition reaction. *Applied Catalysis B-Environmental*. 2008, 79(3), p. 279-285.
43. Gil, A.; Gandia, L.; Korili, S. Effect of the temperature of calcination on the catalytic performance of manganese- and samarium-manganese-based oxides in the complete oxidation of acetone. *Applied Catalysis a-General*. 2004, 274(1-2), p. 229-235.
44. Najjar, H.; Batis, H. La-Mn perovskite-type oxide prepared by combustion method: Catalytic activity in ethanol oxidation. *Applied Catalysis a-General*. 2010, 383(1-2), p. 192-201.
45. Levasseur, B.; Kaliaguine, S. Effect of the rare earth in the perovskite-type mixed oxides  $\text{AMnO}_3$  (A = Y, La, Pr, Sm, Dy) as catalysts in methanol oxidation. *Journal of Solid State Chemistry*. 2008, 181(11), p. 2953-2963.
46. Yang, P., *et al.* Enhanced catalytic activity and stability of Ce doping on Cr supported HZSM-5 catalysts for deep oxidation of chlorinated volatile organic compounds. *Chemical Engineering Journal*. 2013, 234, p. 203-210.
47. Galeckas, V., *Ventiliacijos išlakų kai kurių organinių teršalų nukenksminimo katalizatoriais ir adsorbentais tyrimai: daktaro disertacija*. 1999: Kaunas. p. 118.



48. Čičinskas, K., *Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbentai-katalizatoriai alkoholių garų šalinimo technologijose: daktaro disertacija*. 2004: Kaunas. p. 116.
49. Dabrilaitė, G., *γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C<sub>akt</sub>-Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub> adsorbentai-katalizatoriai: sintezė, savybės ir panaudojimas: daktaro disertacija*. 2004: Kaunas. p. 104.
50. Brazlauskas, M., *Sluoksningiai CuO/(NaA, NaX, CaA, CaX) adsorbentai-katalizatoriai: sintezė ir savybės: daktaro disertacija*. 2009: Kaunas. p. 98.
51. Jaskūnas, A., *Kai kurių organinių adsorbantų oksidavimas CuO/NaX adsorbento-katalizatoriaus įkrovoje: daktaro disertacija*. 2012: Kaunas. p. 115.
52. Huang, S.; Lou, J.; Lin, Y. Treatment of VOCs with molecular sieve catalysts in regenerative catalytic oxidizer. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, 183(1-3), p. 641-647.
53. Wang, C.-H. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported transition-metal oxide catalysts for catalytic incineration of toluene. *Chemosphere*. 2004, 55(1), p. 11-17.
54. Haxel, G. B.; Hedrick, J. B.; Orris, G. J. Rare earth elements: critical resources for high technology. *USGS Numbered Series*. 2002, 87(2), p. 4.
55. Pedersen, T. F.; Wiesinger, R., *Enamel coating, coated article and method of coating an article*. 2012, Electrolux Home Products Corporation N.V. (Brussel, BE): United States.
56. Denny, P. J.; Crooks, D. A., *Catalytic material*. 1976, Imperial Chemical Industries Limited (London, EN): United States.
57. Trovarelli, A. Catalytic properties of ceria and CeO<sub>2</sub>-containing materials. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*. 1996, 38(4), p. 439-520.
58. Concepción, P.; Carrettin, S.; Corma, A. Stabilization of cationic gold species on Au/CeO<sub>2</sub> catalysts under working conditions. *Applied Catalysis A: General*. 2006, 307(1), p. 42-45.
59. Kašpar, J.; Fornasiero, P.; Graziani, M. Use of CeO<sub>2</sub>-based oxides in the three-way catalysis. *Catalysis Today*. 1999, 50(2), p. 285-298.
60. Shi, S., *et al.* O-vacancy and surface on CeO<sub>2</sub>: A first-principles study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2010, 71(5), p. 788-796.
61. Krcha, M. D.; Mayernick, A. D.; Janik, M. J. Periodic trends of oxygen vacancy formation and C-H bond activation over transition metal-doped CeO<sub>2</sub> (1 1 1) surfaces. *Journal of Catalysis*. 2012, 293, p. 103-115.
62. Aboukais, A., *et al.* EPR study of ceria-silica and ceria-alumina catalysts: Localization of superoxide radical anions. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*. 2005, 260(1-3), p. 199-207.
63. Aneggi, E., *et al.* Higher activity of Diesel soot oxidation over polycrystalline ceria and ceria-zirconia solid solutions from more reactive surface planes. *Catalysis Today*. 2012, 197(1), p. 119-126.
64. Wu, Z.; Li, M.; Overbury, S. On the structure dependence of CO oxidation over CeO<sub>2</sub> nanocrystals with well-defined surface planes. *Journal of Catalysis*. 2012, 285(1), p. 61-73.
65. Heynderickx, P., *et al.* The total oxidation of propane over supported Cu and Ce oxides: A comparison of single and binary metal oxides. *Journal of Catalysis*. 2010, 272(1), p. 109-120.

66. Aranda, A., *et al.* Oxygen defects: The key parameter controlling the activity and selectivity of mesoporous copper-doped ceria for the total oxidation of naphthalene. *Applied Catalysis B-Environmental*. 2012, 127, p. 77-88.
67. Menon, U., *et al.* Nature of the active sites for the total oxidation of toluene by CuO-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis*. 2012, 295, p. 91-103.
68. Konsolakis, M., *et al.* Redox properties and VOC oxidation activity of Cu catalysts supported on Ce<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O delta mixed oxides. *Journal of Hazardous Materials*. 2013, 261, p. 512-521.
69. Chen, X., *et al.* High temperature thermal stabilization of alumina modified by lanthanum species. *Applied Catalysis a-General*. 2001, 205(1-2), p. 159-172.
70. Mokhnachuk, O.; Soloviev, S.; Kapran, A. Effect of rare-earth element oxides (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) on the structural and physico-chemical characteristics of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monolithic catalysts of nitrogen oxide reduction by methane. *Catalysis Today*. 2007, 119(1-4), p. 145-151.
71. Bogdanchikova, N., *et al.* Structural properties of Pd catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by sol-gel method. *Applied Catalysis B-Environmental*. 1998, 17(3), p. 221-231.
72. Jiang, L., *et al.* Thermally stable lanthanum-doped mesoporous alumina as a stable support for palladium in catalytic oxidation of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. *Journal of Rare Earths*. 2013, 31(11), p. 1081-1084.
73. Vazquez, A., *et al.* Synthesis, characterization and catalytic properties of Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel derived catalysts. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*. 2001, 167(1-2), p. 91-99.
74. Jiang, X., *et al.* Effect of the addition of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on TPR and TPD of CuO/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis a-General*. 1997, 150(1), p. 131-141.
75. Sun, G., *et al.* Rare earth metal modified CuO/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the CO oxidation. *Catalysis Communications*. 2011, 12(5), p. 349-352.
76. Yang, R., *et al.* Promotional effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> on Ni/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>. *Applied Catalysis a-General*. 2010, 385(1-2), p. 92-100.
77. Feng, H.; Lan, P.; Wu, S. A study on the stability of a NiO-CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> complex catalyst by La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modification for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012, 37(19), p. 14161-14166.
78. Wu, N., *et al.* Nickel nanoparticles highly dispersed with an ordered distribution in MCM-41 matrix as an efficient catalyst for hydrodechlorination of chlorobenzene. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014, 185, p. 130-136.
79. Gu, J., *et al.* Highly Dispersed Copper Species within SBA-15 Introduced by the Hydrophobic Core of a Surfactant Micelle as a Carrier and Their Enhanced Catalytic Activity for Cyclohexane Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011, 115(43), p. 21211-21217.
80. Tonbul, Y.; Zahmakiran, M.; Özkar, S. Iridium(0) nanoparticles dispersed in zeolite framework: A highly active and long-lived green nanocatalyst for the

- hydrogenation of neat aromatics at room temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014, 148-149, p. 466-472.
81. Zhang, X., *et al.* Synthesis of highly loaded and well dispersed CuO/SBA-15 via an ultrasonic post-grafting method and its application as a catalyst for the direct hydroxylation of benzene to phenol. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013, 177, p. 47-53.
  82. Zhang, R., *et al.* Mesoporous SBA-15 promoted by 3d-transition and noble metals for catalytic combustion of acetonitrile. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014, 146, p. 79-93.
  83. Huang, B.; Bartholomew, C. H.; Woodfield, B. F. Facile synthesis of mesoporous  $\gamma$ -alumina with tunable pore size: The effects of water to aluminum molar ratio in hydrolysis of aluminum alkoxides. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014, 183, p. 37-47.
  84. Huang, B.; Bartholomew, C. H.; Woodfield, B. F. Facile structure-controlled synthesis of mesoporous  $\gamma$ -alumina: Effects of alcohols in precursor formation and calcination. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013, 177, p. 37-46.
  85. Jin, L., *et al.* Preparation of activated carbon supported Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and its application for hydrogen production by catalytic methane decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013, 38(25), p. 10373-10380.
  86. Tamai, H.; Nobuaki, U.; Yasuda, H. Preparation of Pd supported mesoporous activated carbons and their catalytic activity. *Materials Chemistry and Physics*. 2009, 114(1), p. 10-13.
  87. Joshi, U. D., *et al.* Effect of nonframework cations and crystallinity on the basicity of NaX zeolites. *Applied Catalysis A: General*. 2003, 239(1-2), p. 209-220.
  88. Dong, J., *et al.* Hydrogen storage in several microporous zeolites. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007, 32(18), p. 4998-5004.
  89. Ciesla, U.; Schuth, F. Ordered mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. 1999, 27(2-3), p. 131-149.
  90. Solsvik, J.; Jakobsen, H. A. Impacts on the Reactor Performance of Intra-Particle Multicomponent Mass Diffusion Limitations: Knudsen Diffusion. *Energy Procedia*. 2012, 26, p. 116-124.
  91. Hensen, E. J. M.; Jong, A. M.; Santen, R. A., *Positron Emission Profiling: a Study of Hydrocarbon Diffusivity in MFI Zeolites*, in *Adsorption and Diffusion*, Karge, H.; Weitkamp, J., Editors. 2008, Springer Berlin Heidelberg. p. 277-328.
  92. Schuring, D., *Diffusion in Zeolites: Towards a Microscopic Understanding*. 2002: Technische Universiteit Eindhoven. 148 p.
  93. Ulrich, K., *et al.* Diffusion of aromatic guest molecules in zeolite NaX studied by pulsed field gradient NMR. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009, 120(1-2), p. 98-103.
  94. Bielanski, A.; Haber, J., *Oxygen in catalysis*. 1991, New York: Marcel Dekker Inc. 472 p.
  95. Johnson, E. B. G.; Arshad, S. E. Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review. *Applied Clay Science*. 2014, 97-98, p. 215-221.

96. Derouane, E. G., *et al.* The Acidity of Zeolites: Concepts, Measurements and Relation to Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity. *Catalysis Reviews*. 2013, 55(4), p. 454-515.
97. Yang, R. T., *Zeolites and Molecular Sieves*, in *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. 2003, John Wiley & Sons, Inc. p. 157-190.
98. Pinard, L., *et al.* Oxidation of chlorinated hydrocarbons over Pt zeolite catalysts 1-mechanism of dichloromethane transformation over PtNaY catalysts. *Journal of Catalysis*. 2003, 215(2), p. 234-244.
99. Brodu, N., *et al.* Role of Lewis acid sites of ZSM-5 zeolite on gaseous ozone abatement. *Chemical Engineering Journal*. 2013, 231, p. 281-286.
100. Díaz, E., *et al.* Catalytic combustion of hexane over transition metal modified zeolites NaX and CaA. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005, 56(4), p. 313-322.
101. Shen, Y., *et al.* A novel catalyst of CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>. *Catalysis Communications*. 2009, 11(1), p. 20-23.
102. Guo, R.-t., *et al.* Effect of preparation methods on the performance of CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013, 19(6), p. 2022-2025.
103. Fletcher, A.; Yuzak, Y.; Thomas, K. Adsorption and desorption kinetics for hydrophilic and hydrophobic vapors on activated carbon. *Carbon*. 2006, 44(5), p. 989-1004.
104. Mette, B., *et al.* Experimental and numerical investigations on the water vapor adsorption isotherms and kinetics of binderless zeolite 13X. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2014, 71, p. 555-561.
105. Tanchuk, B., *et al.* Adsorptive drying of CO<sub>2</sub> using low grade heat and humid, ambient air. *Separation and Purification Technology*. 2013, 120, p. 354-361.
106. Guillemot, M., *et al.* Mode of zeolite catalysts deactivation during chlorinated VOCs oxidation. *Applied Catalysis a-General*. 2007, 327(2), p. 211-217.
107. Ebbesen, S.; Mojet, B.; Lefferts, L. In situ ATR-IR study of CO adsorption and oxidation over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in gas and aqueous phase: Promotion effects by water and pH. *Journal of Catalysis*. 2007, 246(1), p. 66-73.
108. Guo, Y., *et al.* Promotion effect of adsorbed water/OH on the catalytic performance of Ag/activated carbon catalysts for CO preferential oxidation in excess H<sub>2</sub>. *Journal of Energy Chemistry*. 2013, 22(4), p. 591-598.
109. Caporali, R., *et al.* Critical role of water in the direct oxidation of CO and hydrocarbons in diesel exhaust after treatment catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014, 147, p. 764-769.
110. Wu, Y., *et al.* Potassium-catalyzed steam gasification of petroleum coke for H<sub>2</sub> production: Reactivity, selectivity and gas release. *Fuel Processing Technology*. 2011, 92(3), p. 523-530.
111. Wong, C. T.; Abdullah, A. Z.; Bhatia, S. Catalytic oxidation of butyl acetate over silver-loaded zeolites. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 157(2-3), p. 480-489.

112. Baek, S.-W.; Kim, J.-R.; Ihm, S.-K. Design of dual functional adsorbent/catalyst system for the control of VOC's by using metal-loaded hydrophobic Y-zeolites. *Catalysis Today*. 2004, 93-95, p. 575-581.
113. Chi-Sheng Wu, J.; Chang, T.-Y. VOC deep oxidation over Pt catalysts using hydrophobic supports. *Catalysis Today*. 1998, 44(1-4), p. 111-118.
114. Macedo, M.; Osawa, C.; Bertran, C. Sol-gel synthesis of transparent alumina gel and pure gamma alumina by urea hydrolysis of aluminum nitrate. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2004, 30(3), p. 135-140.
115. Mentus, S.; Jelic, D.; Grudic, V. Lanthanum nitrate decomposition by both temperature programmed heating and citrate gel combustion - Comparative study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007, 90(2), p. 393-397.
116. Miguel-García, I., *et al.* H<sub>2</sub> assisted decomposition of cerium nitrate to ceria with enhanced catalytic properties. *Catalysis Communications*. 2010, 11(9), p. 848-852.
117. Pathak, B.; Basu, S.; Kumar, R. Heat and mass transfer and chemical transformation in a cerium nitrate droplet. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2013, 63, p. 301-312.
118. Tochigi, K., *et al.* Prediction of Antoine constants using a group contribution method. *Fluid Phase Equilibria*. 2010, 297(2), p. 200-204.
119. Senol, A. Solvation-based vapour pressure model for (solvent+salt) systems in conjunction with the Antoine equation. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2013, 67, p. 28-39.
120. Равдель А. А.; Пономарева А. М., *Краткий справочник физико-химических величин*. Изд. 9. 1998, Санкт-Петербург. 227 p.
121. Гордиенко С. П.; Феночка Б. В.; Виксман Г. Ш., *Термодинамика соединений лантаноидов*. 1979, Киев: Наукова думка. 376 p.
122. Burton, A. W., *et al.* On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009, 117(1-2), p. 75-90.
123. Uvarov, V.; Popov, I. Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials. *Materials Characterization*. 2013, 85, p. 111-123.
124. Ladavos, A. K., *et al.* The BET equation, the inflection points of N<sub>2</sub> adsorption isotherms and the estimation of specific surface area of porous solids. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012, 151, p. 126-133.
125. Zhang, Z.; Yang, Z. Theoretical and practical discussion of measurement accuracy for physisorption with micro- and mesoporous materials. *Chinese Journal of Catalysis*. 2013, 34(10), p. 1797-1810.
126. Wang, G.; Wang, K.; Ren, T. Improved analytic methods for coal surface area and pore size distribution determination using 77 K nitrogen adsorption experiment. *International Journal of Mining Science and Technology*. 2014, 24(3), p. 329-334.
127. Hosokawa, M., *et al.*, *Nanoparticle Technology Handbook*. 1st ed. 2007, Amsterdam: Elsevier. 870 p.

128. Du, X.; Wu, E. Porosity of microporous zeolites A, X and ZSM-5 studied by small angle X-ray scattering and nitrogen adsorption. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2007, 68(9), p. 1692-1699.
129. Guo, S., *et al.* Simulation of adsorption, diffusion, and permeability of water and ethanol in NaA zeolite membranes. *Journal of Membrane Science*. 2011, 376(1-2), p. 40-49.
130. Yuan, W., *et al.* Synthesis and characterization of high performance NaA zeolite-polyimide composite membranes on a ceramic hollow fiber by dip-coating deposition. *Desalination*. 2011, 273(2-3), p. 343-351.
131. Fairén-Jiménez, D.; Carrasco-Marín, F.; Moreno-Castilla, C. Adsorption of Benzene, Toluene, and Xylenes on Monolithic Carbon Aerogels from Dry Air Flows. *Langmuir*. 2007, 23(20), p. 10095-10101.
132. Teng, H., *et al.* Silicalite-1 membrane on millimeter-sized HZSM-5 zeolite extrudates: Controllable synthesis and catalytic behavior in toluene disproportionation. *Journal of Membrane Science*. 2011, 381(1-2), p. 197-203.
133. Huang, Q., *et al.* Adsorption of n-heptane, toluene and o-xylene on mesoporous UL-ZSM5 materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006, 87(3), p. 224-234.
134. Lu, S., *et al.* Study on the decomposition of trace benzene over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-based catalysts in simulated flue gas. *Applied Catalysis B-Environmental*. 2014, 147, p. 322-329.
135. Wang, H.; Liang, H.; Chang, M. Chlorobenzene oxidation using ozone over iron oxide and manganese oxide catalysts. *Journal of Hazardous Materials*. 2011, 186(2-3), p. 1781-1787.
136. Ordonez, S., *et al.* Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, n-hexane and their binary mixtures over a platinum on gamma-alumina catalyst. *Applied Catalysis B-Environmental*. 2002, 38(2), p. 139-149.
137. Lee, J. D., *et al.* Self-oscillatory behavior in toluene oxidation on zeolite-NaX. *Applied Catalysis A: General*. 2004, 275(1-2), p. 79-86.
138. Fu, M., *et al.* Soot oxidation via CuO doped CeO<sub>2</sub> catalysts prepared using coprecipitation and citrate acid complex-combustion synthesis. *Catalysis Today*. 2010, 153(3-4), p. 125-132.
139. Wang, Z., *et al.* Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over CuO-CeO<sub>2</sub> mixed oxides prepared by surfactant-templated method. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013, 134-135, p. 153-166.
140. Treacy M. M. J.; Higgins J. B., *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. 4th ed. 2001, Amsterdam: Elsevier p. 586

## MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

### Thompson Reuters Web of Science duomenų bazės leidiniuose su citavimo indeksu

1. Urbutis, Aurimas; Kitrys, Saulius. Structure and activity of CuO catalysts promoted with CeO<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for complete oxidation of VOCs // *Chemija: mokslo darbai / Lietuvos mokslų akademija*. Vilnius: Lietuvos mokslų akademija. ISSN 0235-7216. 2013, T. 24, nr. 2, p. 111-117.
2. Urbutis, Aurimas; Kitrys, Saulius. Dual function adsorbent-catalyst CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX for temperature swing oxidation of benzene, toluene and xylene // *Central European Journal of Chemistry*. Warsaw: Versita. ISSN 1895-1066. 2014, Vol. 12, iss. 4, p. 492-501.

### Kituose recenzuojamuose mokslo leidiniuose

1. Urbutis, Aurimas; Kitrys, Saulius. Metanolio ir metilacetato garų desorbcija nuo katalizatoriaus CuO/NaX paviršiaus // *Cheminė technologija / Kauno technologijos universitetas*. Kaunas: Technologija. ISSN 1392-1231. 2010, nr. 2(55), p. 44-48.
2. Urbutis, Aurimas; Dabrilaitė-Kudžmienė, Gitana; Kitrys, Saulius. Metanolio ir metilacetato sąveika su CuO ceolito NaX paviršiuje // *Cheminė technologija / Kauno technologijos universitetas*. Kaunas: Technologija. ISSN 1392-1231. 2011, nr. 1-2(57), p. 17-22.

### Konferencijų pranešimų medžiagoje

1. Urbutis, Aurimas; Kitrys, Saulius. Adsorbatų reakcijos su CuO ceolito NaX paviršiuje // *Neorganinių medžiagų chemija ir technologija = Chemistry and technology of inorganic materials: konferencijos pranešimų medžiaga / Kauno technologijos universitetas*. Kaunas: Technologija, 2011. ISBN 9789955259817. p. 9.
2. Urbutis, Aurimas; Kitrys, Saulius. Support selection for synthesis of adsorbent-catalyst for VOC oxidation // *Chemistry and chemical technology of inorganic materials: proceedings of scientific conference chemistry and chemical technology / Kaunas university of technology*. Kaunas: Technologija. ISSN 2029-9222. 2012, p. 26-30.
3. Urbutis, Aurimas; Kitrys, Saulius. Activity of CuO, CuO-CeO<sub>2</sub>, CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems for total catalytic oxidation of VOCs // *Riga Technical University 53rd International Scientific Conference, dedicated to the 150th Anniversary and The 1st Congress of World Engineers and Riga Polytechnical Institute / RTU Alumni, 11-12 October 2012, Riga, Latvia / Riga Technical University*. Riga: Riga Publishing House, 2012. ISBN 9789934103575. p. 95.
4. Urbutis, Aurimas; Kitrys, Saulius. Activity of supported CuO, CuO-CeO<sub>2</sub>, CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for total oxidation of toluene // *Chemistry and chemical technology of inorganic materials: proceedings of scientific conference chemistry and chemical technology / Kaunas university of technology*. Kaunas: Technologija. ISSN 2029-9222. 2013, p. 59-63.

5. Urbutis, Aurimas; Kitrys, Saulius. Total oxidation of toluene over CuO-CeO<sub>2</sub>/NaX adsorbent-catalyst // EcoBalt 2013: 18th international scientific conference, October 25-27, 2013 Vilnius, Lithuania: book of abstracts. Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla, 2013. ISBN 9786094592416. p. 101.



## **CURRICULUM VITAE**

Aurimas Urbutis

Gimė 1986 m. gegužės 07 d. Klaipėdoje

1992 – 2004 m. Tauragės Žalgirių vidurinė mokykla

2004 – 2008 m. Kauno technologijos universitetas Fizikinės chemijos katedra, bakalauro studijos

2008 – 2010 m. Kauno technologijos universitetas Fizikinės chemijos katedra, magistro studijos

2010 – 2014 m. Kauno technologijos universitetas, Fizikinės chemijos katedra (nuo 2014 m. Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra), doktorantūros studijos

## **PADĖKA**

Esu labai dėkingas moksliniam vadovui prof. dr. Sauliui Kitriui už doktorantūros bei žemesnių pakopų studijų metu suteiktas žinias, vertingus patarimus ir pasiūlymus, puikų vadovavimą, perteiktą patirtį, kantrybę ir supratingumą.

Dėkoju bendradarbiams, kurie vienaip ar kitaip prisidėjo prie šio darbo įgyvendinimo, konsultavo su tyrimų tematika susijusiais klausimais ir padėjo atlikti kai kurias analizes.

Dėkoju gerbiamiems ir mylimiems Mamai, Tėčiui ir broliui Andriui už visapusišką palaikymą, siekiant savo užsibrėžto tikslo.

Ypatingą padėką išreiškiu mylimai žmonai Sandrai, nuostabiai dukrytei Austėjai ir į šį pasaulį besiruošiančiam ateiti mažyliui, kurie vis iš naujo nuspalvina ir paryškina kartais išblunkančias gyvenimo spalvas ir neleido užmiršti, kad be chemijos inžinerijos doktorantūros studijų yra ir kitų įdomių bei linksmų veiklų.

Dėkoju draugams, kurie, ne visada suprasdami ką aš veikiu, gerbė ir palaikė mano pasirinkimą ir veiklą.

## PRIEDAI

### 1 priedas. Benzeno garų kiekis nešiklių paviršiuje adsorbcijos (25 °C) metu

Adsorbcijos trukmė, min	Adsorbuotas benzeno kiekis $X_{ads.}$ , mmol/g						
	Band. Nr. 1 ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Band. Nr. 2 ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Band. Nr. 3 ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Band. Nr. 4 ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Band. Nr. 5 (NaX)	Band. Nr. 6 (NaA)	Band. Nr. 7 ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
0	0	0	0	0	0	0	0
1	0,04	0,05	0,12	0,12	0,24	0,26	0,09
2	0,11	0,09	0,23	0,24	0,43	0,50	0,16
3	0,23	0,13	0,37	0,43	0,57	0,68	0,25
4	0,35	0,17	0,50	0,58	0,70	0,83	0,34
5	0,46	0,20	0,62	0,72	0,81	0,97	0,43
7	0,65	0,24	0,83	0,96	1,02	1,20	0,57
10	0,90	0,30	1,08	1,30	1,28	1,48	0,74
15	1,24	0,37	1,44	1,74	1,61	1,85	0,96
20	1,53	0,42	1,73	2,07	1,87	2,12	1,14
25	1,80	0,46	1,99	2,17	2,07	2,31	1,29
30	2,02	0,49	2,20	2,19	2,22	2,46	1,42
40	2,42	0,54	2,59	2,21	2,41	2,62	1,63
50	2,76	0,58	2,91	2,22	2,48	2,69	1,82
60	3,06	0,62	3,15	2,23	2,52	2,73	1,97
80	3,49	0,68	3,54	2,24	2,56	2,77	2,24
100	3,79	0,73	3,83	2,24	2,57	2,79	2,44
120	3,96	0,77	4,02	2,24	2,59	2,80	2,64
150	4,08	0,83	4,21	2,24	2,59	2,81	2,87
180	4,13	0,88	4,32	2,24	2,59	2,81	3,10

### 2 priedas. Benzeno garų kiekis nešiklių paviršiuje desorbcijos (150 °C) metu

Desorbcijos trukmė, min	Likęs benzeno kiekis $X_{des.}$ , mmol/g				
	Band. Nr. 3 ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Band. Nr. 4 ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Band. Nr. 5 (NaX)	Band. Nr. 6 (NaA)	Band. Nr. 7 ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
0	4,13	2,24	2,59	2,81	3,10
1	2,92	1,01	2,05	2,26	2,18
2	1,85	0,32	1,89	2,08	1,19
3	1,14	0,14	1,78	1,97	0,51
4	0,66	0,09	1,69	1,87	0,20
5	0,34	0,03	1,63	1,79	0,08
7	0,08	0,03	1,54	1,67	0,02
10	0,02	0,03	1,43	1,56	0,01
15	0,01	0,03	1,32	1,42	0,01
20	0,01	0,02	1,23	1,32	0,01
25	0	0,02	1,17	1,24	0
30	0	0,02	1,11	1,20	0
40	0	0	1,02	1,14	0
50	0	0	0,94	1,08	0
60	0	0	0,87	1,06	0