



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

JUOZAS BUTAS

**CuO-CeO₂/hidrotalcitas katalizatorių sintezė, savybės ir
naudojimas**

Baigiamasis magistro darbas

Vadovas

lekt. dr. Andrius Jaskūnas

KAUNAS, 2018

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

**CuO-CeO₂/hidrotalcitas katalizatorių sintezė, savybės ir
naudojimas**

Baigiamasis magistro darbas

Studijų programa Cheminė technologija ir inžinerija (kodas 621H81004)

Vadovas

lekt. dr. A. Jaskūnas

(data, parašas)

Recenzentas

prof. dr. S. Kitrys

(data, parašas)

Darbą atliko

J. Butas

(data, parašas)

KAUNAS, 2018

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:
Cheminių technologijų fakulteto dekanas
Prof. E. Valatka

Suderinta:
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros vedėja
prof. dr. I. Ancutienė

Dekano įsakymas Nr. ST18-F-02-1
2018 m. balandžio mėn. 11 d.

2018 m. vasario mėn. 5 d.

MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

Išduota studentui **Juozui Butui**

1. Darbo tema: „CuO-CeO₂/hidrotalcitas katalizatorių sintezė, savybės ir naudojimas”
2. Darbo tikslas – pagamintus CuO-CeO₂/hidrotalcitas katalizatorius ištirti jų aktyvumą lakaus organinio junginio – metanolio visiško oksidavimo reakcijoje bei pasiūlyti principinę technologinę schemą oro valymui nuo metanolio. Darbo uždaviniai:
 - 2.1. Parinkti optimalias hidrotermines sąlygas CuO-CeO₂/hidrotalcitas katalizatorių sintezei.
 - 2.2. Ištirti pagamintų katalizatorių aktyvumą metanolio visiško oksidavimo reakcijoje.
 - 2.3. Identifikuoti šalutinėse reakcijose susidarantį tarpinį junginį ir nustatyti visiško katalizinio oksidavimo mechanizmą.
 - 2.4. Ištirti metanolio oksidavimo reakcijų poveikį pagamintų katalizatorių struktūrai.
 - 2.5. Išrinkus efektyviausią katalizatorių pateikti principinę technologinę schemą, skirtą oro valymui nuo metanolio.
3. Darbo sudėtinės dalys:
 - 3.1. Santrauka
 - 3.2. Turinys
 - 3.3. Įvadas
 - 3.4. Literatūros apžvalga
 - 3.5. Metodinė dalis
 - 3.6. Rezultatai ir jų analizė
 - 3.7. Išvados
 - 3.8. Bibliografinių nuorodų sąrašas
 - 3.9. Autoriaus CV

Užduoties išdavimo data 2018 m. vasario mėn. 5 d.

Užbaigto darbo pateikimo terminas 2018 m. gegužės 25 d.

Vadovas: lekt. dr. Andrius Jaskūnas
(vardas, pavardė)

2018-02-05
(parašas, data)

Užduotį gavau: Juozas Butas
(studento vardas, pavardė)

2018-02-05
(parašas, data)



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Juozas Butas

Studijų programa Cheminė technologija ir inžinerija (kodas 612H81004)

Baigiamojo darbo „CuO-CeO₂/hidrotalcitas katalizatorių sintezė, savybės ir naudojimas“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

20 _____ m. _____ d.
_____ Kaunas _____

Patvirtinu, kad mano, **Juozo Buto**, baigiamasis projektas tema „CuO-CeO₂/hidrotalcitas katalizatorių sintezė, savybės ir naudojimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(studento vardas ir pavardė, įrašyti ranka)

(parašas)

TURINYS

SANTRAUKA.....	6
PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS	8
LENTELIŲ SĄRAŠAS	9
SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS.....	10
ĮVADAS	11
1. LITERATŪROS APŽVALGA	12
1.1. Lokieji organiniai junginiai	12
1.2. Lakiųjų organinių junginių šalinimo metodai.	13
1.3. LOJ katalizinio oksidavimo mechanizmai	14
1.4. LOJ oksidavimui naudojami katalizatoriai.....	16
1.4.1. Tauriųjų metalų katalizatoriai.....	16
1.4.2. Netauriųjų metalų katalizatoriai	18
1.4.3. Netauriųjų metalų mišinių katalizatoriai	18
1.5. Užneštiniai metalų katalizatoriai.	19
1.6. Mišriųjų metalų katalizatorių gamybos būdai	20
1.6.1. Mechaninis apdirbimas.....	20
1.6.2. Impregnacija	20
1.6.3. Išsodinimo metodas	21
1.7. Sluoksniuoti dvigubi hidroksidai.....	21
2. METODINĖ DALIS.....	25
2.1. Naudotos medžiagos ir reagentai.....	25
2.2. Katalizatorių ir nešiklio paruošimo ir gamybos metodika	25
2.3. CuO/HT _{is} katalizatoriaus sintezė impregnavimo būdu.....	26
2.4. LOJ oksidavimo tyrimų aparatūra	27
2.5. Dujų chromatografijos ir masių spektroskopijos analizė	28
2.6. Atominė absorbcinė ir atominė emisinė spektrinė analizė	28
2.7. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RDA).....	30
2.8. Anglies dioksido ir anglies monoksido koncentracijos nustatymas	30
3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ ANALIZĖ	31
3.1. Tinkamiausių hidroterminės sintezės sąlygų parinkimas katalizatorių gamybai	31
3.2. Katalizatorių su CuO ir CeO ₂ aktyviaisiais komponentais ant HT _{is} nešiklio tyrimas metanolio oksidavimo reakcijoje.....	35
3.3. Susidarę tarpiniai junginiai metanolio oksidavimo reakcijoje	39
3.4. Katalizatorių stabilumo įvertinimas metanolio oksidavimo reakcijoje.....	41
Technologinės rekomendacijos metanolio oksidavimui.....	44
4. DARBUOTOJŲ SAUGA IR SVEIKATA	48
4.1. Azoto rūgštis.....	48
4.2. Cerio (III) nitrato heksahidratas	49
4.3. Vario(II) nitrato trihidratas	49
4.4. Vandensilio peroksidas	50
IŠVADOS	51
BIBLIOGRAFINIŲ NUORODŲ SĄRAŠAS	52
CV.....	55

Butas J. CuO-CeO₂/hidrotalcitas katalizatorių sintezė, savybės ir naudojimas. Chemijos inžinerijos magistro baigiamasis darbas / darbo vadovas lekt. dr. Andrius Jaskūnas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra.

Kaunas, 2018 m. 55 psl.

SANTRAUKA

Magistro baigiamajame darbe buvo ištirti trys katalizatoriai metanolio oksidacijos reakcijoje, kuriuose kaip katalizatoriaus nešiklis naudotas iškaitintas hidrotalcitas. Du katalizatoriai su CuO ir CuO–CeO₂ aktyviaisiais komponentais buvo paruošti hidroterminės sintezės būdu iš pradines hidrotalcito žaliavas įdėjus Cu(NO₃)₂•3H₂O ir Ce(NO₃)₃•6H₂O. Trečias katalizatorius gautas iškaitinto hidrotalcito nešiklį impregnuojant Cu(NO₃)₂•3H₂O tirpalu.

Literatūros apžvalgoje apibendrinti lakiųjų organinių junginių (LOJ) nukenksminimo metodai, kataliziniui oksidavimui naudojami katalizatoriai ir hidrotalcito savybės.

Tyrimų rezultatų ir jų aptarimo skyriuje įvertinti gauti duomenys tiriant katalizatorius metanolio oksidacijos reakcijoje. Remiantis gautais tyrimo rezultatais nustatyta, kad katalizatorius su CuO–CeO₂ buvo pranašesnis metanolio oksidacijos reakcijoje, nei tuo pačiu būdu paruoštas katalizatorius tik su CuO aktyviuoju komponentu. Taip pat nustatyta, kad termiškai suskaldytas hidrotalcitas yra tinkamas naudoti kaip katalizatoriaus nešiklis.

Naudojant gautus duomenis pateikta oro valymo nuo metanolio, katalizinės oksidacijos metodu, technologinės rekomendacijos ir technologinė schema. Apskaičiuotas reikalingas papildomos energijos kiekis esant skirtingoms metanolio koncentracijoms ore.

Butas J. Synthesis, properties and application of CuO-CeO₂/hydrotalcite catalyst. Master's Final Work. Supervisor lekt. dr. Andrius Jaskūnas; Kaunas University of Technology, Faculty of Chemical Technology, Department of Physical and Inorganic Chemistry. Kaunas, 2018. 55 p.

SUMMARY

In this work three catalysts, which used calcined hydrotalcite as a support were studied. Two catalysts, with CuO and CuO–CeO₂ active components, were prepared by hydrothermal synthesis method from mechanically mixed hydrotalcite precursors with Cu(NO₃)₂•3H₂O and Ce(NO₃)₃•6H₂O. Third catalyst was prepared using impregnation method from calcinated hydrotalcite and Cu(NO₃)₂•3H₂O solution.

In the first chapter of this work volatile organic compounds, their abatement methods, catalysts used for catalytic oxidation and properties of hydrotalcite were reviewed.

In the second chapter results of catalysts in methanol catalytic oxidation were evaluated. From the results it is seen, that a catalyst with CuO and CuO–CeO₂ active components was superior to a catalyst prepared by the same technic, but with only CuO component. Also, it was concluded that calcined hydrotalcite is suitable for using it as a catalyst support.

Using experimental data technological recommendations and technological scheme for methanol neutralization in the air were suggested. Extra energy required for air heating, depending on methanol concentration in the air, was calculated.

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1 pav. LOJ emisijų mažinimo būdai	13
2 pav. Benzeno oksidacijos mechanizmas ant $\text{CuO/Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ katalizatoriaus	15
3 pav. Reakcijų aktyvacijos energijos sumažėjimas naudojant katalizatorių	17
4 pav. Skirtingas metalų pasiskirstymas nešiklyje.....	20
5 pav. Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų erdvinė kristalų gardelė	22
6 pav. Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų dalinis struktūros atsistatymas	24
7 pav. Bandinių presavimo į tabletes programa.....	26
8 pav. Tyrimams naudota aparatūra.....	27
9 pav. Analizėms naudota kolonėlės temperatūros kėlimo programa	28
10 pav. 1,98 g/l koncentracijos metanolio ir oro mišinio chromatograma	29
11 pav. Gradavimo grafikas naudotas vario koncentracijos katalizatoriuose nustatymui	29
12 pav. Gradavimo grafikas naudotas cerio koncentracijos katalizatoriuje nustatymui.	30
13 pav. Iš Al_2O_3 ir $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mišinio suformuotų tablečių difraktogramos	31
14 pav. Iš Al_2O_3 , $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mišinio suformuotų tablečių difraktogramos	32
15 pav. Iš Al_2O_3 , $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mišinio suformuotų tablečių difraktogramos	33
16 pav. Iš Al_2O_3 ir $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mišinio suformuotų tablečių difraktogramos.....	34
17 pav. Iš Al_2O_3 , $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mišinio suformuotų tablečių difraktogramos	34
18 pav. Iš Al_2O_3 , $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mišinio suformuotų tablečių difraktogramos	35
19 pav. Susidariusio anglies dioksido kiekio, miligramais vienam miligramui metanolio patekusio į reaktorių, priklausomybė nuo temperatūros.	36
20 pav. Metanolio oksidacijos laipsnio α priklausomybė nuo temperatūros naudojant skirtingus katalizatorius.....	37
21 pav. Savitasis katalizatorių aktyvumas metanolio oksidacijos reakcijoje	38
22 pav. Metanolio oksidacijos mechanizmai	39
23 pav. Susidariusio anglies monoksido kiekio, miligramais vienam miligramui metanolio patekusio į reaktorių, priklausomybė nuo temperatūros	40
24 pav. Dimetil eterio, formaldehido ir metano rūgšties masių fragmentų pasiskirstymas, jų MS spektrogramose.....	40
25 pav.: Susidariusio dimetil eterio, miligramais vienam miligramui metanolio patekusio į reaktorių, priklausomybė nuo temperatūros.	41
26 pav. $16\text{CuO}/\text{HT}_{\text{is}}$ katalizatoriaus difraktogramų palyginimas	42
27 pav. $30\text{CuO}/\text{HT}_{\text{is}}$ katalizatoriaus difraktogramų palyginimas	42
28 pav. $15\text{CuO}-5\text{CeO}_2/\text{HT}_{\text{is}}$ katalizatoriaus difraktogramų palyginimas.....	43
29 pav. Metanolio katalizinio oksidavimo principinė schema	44

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1 lentelė. Organinių teršalų skirstymas.....	12
2 lentelė. LOJ šalinimo metodai	14
3 lentelė. Taurių metalų LOJ oksidavimo katalizatoriai.....	17
4 lentelė. Metalų oksidų LOJ oksidavimo katalizatoriai	18
5 lentelė. Metalų oksidų mišinių LOJ oksidavimo katalizatoriai	19
6 lentelė. Metanolio fizikinės savybės.....	36
7 lentelė. Katalizatoriai su CuO aktyviuoju komponentu tirti metanolio oksidavimui	38
8 lentelė. Katalizatorių sudarančių medžiagų savitosios šiluminės talpos.	45
9 lentelė. Iš rekuperacinio šilumokaičio (T ₂) ir iš reaktoriaus (T ₃) ištekantių dujų temperatūros esant skirtingoms metanolio koncentracijoms valomame ore.....	46
10 lentelė. Papildomas energijos kiekis reikalingas 1000 m ³ /h valomo oro pašildyti esant skirtingai metanolio koncentracijai jame.	47
11 lentelė. Rekuperacinio šilumokaičio šilumokaitos plotas esant skirtingoms metanolio koncentracijoms.	47
12 lentelė. Cerio (III) nitrato heksahidrato klasifikavimas pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 (CLP).....	49
13 lentelė. H ₂ O ₂ klasifikavimas pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 (CLP) [29].....	50

SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS

AAS – atominė absorbcinė spektrinė analizė;

AES – atominė emisinė spektrinė analizė;

DDT – dichloro-difenil-trichloroetanas;

GC – dujų chromatografija;

HT_{iš.} – termiškai į MgO ir Al₂O₃ suskaldytas hidrotalcitas;

LLOJ – labai lakūs organiniai junginiai;

LOJ – lakūs organiniai junginiai;

MS – masių spektrometrija;

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

PBB – polibromuotas bifenas;

PCB – polichlorinuotas bifenas;

PLOJ – pusiau lakūs organiniai junginiai;

RDA – rentgeno difrakcinė analizė;

SDH – sluoksniuoti dvigubi hidroksidai;

Y_{CO2} – CO₂ išeiga miligramais 1 miligramui metanolio patekusio į reaktorių.

Y_{CO} – CO išeiga miligramais 1 miligramui metanolio patekusio į reaktorių.

Y_{DME} – dimetil eterio išeiga miligramais 1 miligramui metanolio patekusio į reaktorių.

ĮVADAS

Temos aktualumas

Dėl žmogaus veiklos į aplinką patenkantys LOJ blogina aplinkos oro kokybę taip darydami žalą žmonių sveikatai ir gamtai. Dėl to LOJ išmetimas į aplinką yra griežtai kontroliuojamas ir jų neutralizacijos technologijos yra aktuali aplinkosaugos problema.

Vienas iš efektyviausių LOJ nukenksminimo būdų yra heterogeninis katalizinis oksidavimas. Vieni iš labiausiai tyrinėtų tokių katalizatorių aktyviųjų komponentų yra taurieji metalai (Pt, Pd), tačiau dėl didelės jų kainos kaip alternatyva plačiai tyrinėjami pereinamųjų Cu, Cr, Co, Mn, metalų oksidai. Kaip vienas aktyviausių metalų oksidų LOJ oksidacijos reakcijose yra CuO. Remiantis KTU Fizikinės chemijos katedroje bei kitų mokslininkų atliktais tyrimais nustatyta, kad CeO₂ priedas gali turėti teigiamą poveikį CuO katalizatorių efektyvumui.

Mišrių metalų oksidų katalizatorių gamyba dažniausiai susideda iš: nešiklio gamybos zolių gelių, jonų mainų, degimo – hidratacijos metodais; aktyviųjų komponentų užnešimo ant gauto porėto junginio; terminio apdorojimo. Tai yra sudėtingas daugiastadijinis procesas, kurio metu susidaro nemažai atliekų. Šio proceso supaprastinimas leistų sumažinti gamybos išlaidas ir susidarancių atliekų kiekį.

Mokslinis naujumas ir praktinė reikšmė

Tiriamajame darbe ištirti trys katalizatoriai, su CuO ir CeO₂ komponentais, metanolio oksidavimui, kurie kaip nešiklį naudojo iškaitintą hidrotalcitą. Du katalizatoriai buvo gauti prieš hidroterminę sintezę į hidrotalcito žaliavas įmaišius vario(II) ir cerio(III) nitratų hidratatus, trečiasis – impregnavus iškaitintą hidrotalcitą vario(II) nitrato tirpalu.

Darbo tikslas

Pagaminus CuO-CeO₂/hidrotalcitas katalizatorius ištirti jų aktyvumą lakaus organinio junginio – metanolio visiško oksidavimo reakcijoje bei pasiūlyti principinę technologinę schemą oro valymui nuo metanolio. Darbo uždaviniai:

1. Parinkti optimalias hidrotermines sąlygas CuO-CeO₂/hidrotalcitas katalizatorių sintezei.
2. Ištirti pagamintų katalizatorių aktyvumą metanolio visiško oksidavimo reakcijose.
3. Identifikuoti šalutinėse reakcijose susidarancius tarpinius junginius ir nustatyti visiško katalizinio oksidavimo mechanizmą.
4. Ištirti metanolio oksidavimo reakcijų poveikį pagamintų katalizatorių struktūrai.
5. Išrinkus efektyviausią katalizatorių pateikti principinę technologinę schemą, skirtą oro valymui nuo metanolio.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Lakieji organiniai junginiai

Lakieji organiniai junginiai (LOJ) yra organiniai cheminiai junginiai, kurie gali garuoti kambario temperatūroje esant atmosferiniam slėgiui. Europos Sąjungoje LOJ apibrėžiami kaip bet kokie organiniai junginiai, turintys virimo temperatūrą, lygią ar mažesnę nei 250 °C esant standartiniam 101,3 kPa atmosferos slėgiui. LOJ dar kartais skirstomi pagal tai kaip lengvai jie garuoja. Pavyzdžiui Pasaulinė sveikatos organizacija vidaus patalpų organinius teršalus skirsto į : labai lakius organinius junginius (LLOJ); lakius organinius junginius (LOJ); pusiau lakius organinius junginius (PLOJ) [1]. Kuo junginys lakesnis tuo didesnė tikimybė, kad jis pateks į orą.

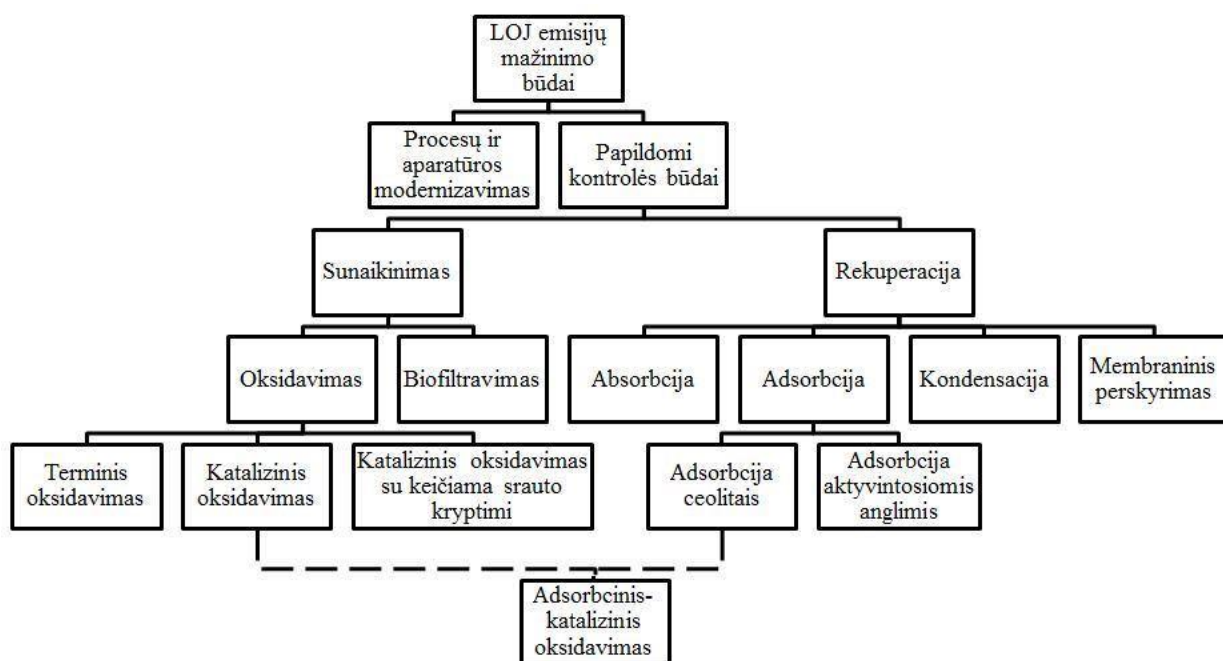
Didžioji dalis LOJ turi neigiamą efektą žmonių ir gyvūnų sveikatai: dirgina akis, nosį, kvėpavimo takus, sukelia galvos skausmą, pykinimą, svaigimą. Kai kurie LOJ yra žinomi kaip kancerogenai [2]. Saulės šviesoje LOJ gali reaguoti su azoto oksidais sudarydami ozoną, kuris kartu su smulkiomis dalelėmis ir kitais dujinės būsenos teršalais sudaro smogą [3].

1 lentelė. Organinių teršalų klasifikacija pagal jų lakumą [1]

Rūšis	Virimo temperatūros intervalas, °C	Junginių pavyzdžiai
Labai lakūs organiniai junginiai	<0 iki 50–100	Propanas, butanas, chlormetanas
Lakūs organiniai junginiai	50–100 iki 240–260	Formaldehidas, toluenas, acetonas, etanolis, izopropanolis, heksanalis
Pusiau lakūs organiniai junginiai	240–260 iki 380–400	Pesticidai (chloranas, ftalatai, DDT), antipirenai(PCB, PBB)

1.2. Lakiųjų organinių junginių šalinimo metodai.

Paprasčiausias LOJ pašalinimo būdas yra terminis oksidavimas, tačiau šis metodas turi dideles eksploatacavimo sąnaudas, nes visiškai organinių junginių oksidacijai pasiekti reikalinga 800–1200 °C temperatūra. Dalinio ar prastai kontroliuojamo oksidacijos proceso metu gaunami nepageidaujami šalutiniai produktai. Šiuo metu yra iširta keletas alternatyvių LOJ šalinimo technologijų, tačiau kiekviena iš jų turi savų trūkumų. Pavyzdžiui žemos temperatūros kondensacija reikalauja didelių energijos sąnaudų ir yra taikytina tik garuojantiems junginiams ir ekonomiškiausia esant didelėms jų koncentracijoms; biocheminiai metodai yra selektyvūs ir jautrūs koncentracijoms; adsorbcijos technologija geriausiai tinka labai praskiestų LOJ valymui, tačiau absorbuoti junginiai nėra neutralizuojami. Vienas iš efektyviausių ir ekonomiškai pritaikomų LOJ pašalinimo metodų yra katalizinis oksidavimas, nes šis metodas gali būti naudojamas mažos koncentracijos LOJ (<1% LOJ) srautui valyti gerokai žemesnėje temperatūroje nei įprastinis terminis oksidavimas. Tai pat katalizinis oksidavimas, kitaip nei absorbcijos ir kondensavimo metodai, suskaido teršalus [4]. LOJ emisijų mažinimo būdų skirstymas pavaizduotas 1 pav.



1 pav. LOJ emisijų mažinimo būdai [5]

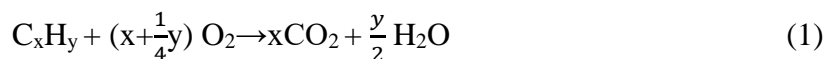
2 lentelė. LOJ šalinimo metodai [10]

Procesas	LOJ koncentracija (ppmv)	Srauto greitis (m ³ /s)	Efektyvumas (%)	Šalutiniai produktai
Adsorbicija	20–10000	0,05–3	90–99	Kietosios atliekos
Kondensacija	5000–10000	0,05–10	70–85	Kietosios atliekos, nuotekos
Absorbicija	500–5000	1–50	90–98	Kietosios atliekos, nuotekos
Membraninis perskyrimas	<20000	0,1–1	90–99	Kietosios atliekos
Biofiltravimas	10–20000	<7	60–95	Kietosios atliekos, CO ₂
Terminis oksidavimas	20–20000	0,5–250	95–99	CO ₂ , SO _x , NO _x
Katalizinis oksidavimas	100–2000	0,5–25	90–99	CO ₂ , SO _x , NO _x , kietosios atliekos

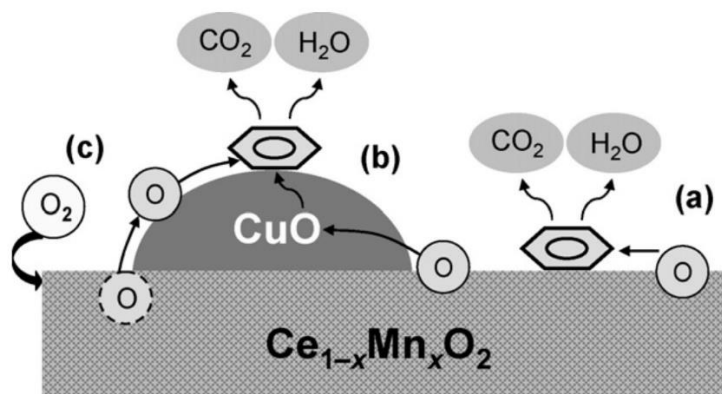
1.3. LOJ katalizinio oksidavimo mechanizmai

Nors LOJ katalizinis oksidavimas yra intensyviai tiriamas, dėl didelio LOJ kiekio, skirtingų jų savybių ir reakcijų sąlygų yra sunku visas oksidavimo reakcijas aprašyti vienu mechanizmu. Hermija ir Vigneronas nustatė koreliaciją tarp LOJ oksidavimosi ir jų molekulinės masės. Remiantis jų teigimu, kuo didesnė LOJ junginio masė tuo sunkiau jį yra oksiduoti. Ši koreliacija sutampa su Palazzolo ir Tichenoro nustatyta organinių junginių, pagal tai kaip lengvai jie oksiduojasi, eilė: alkoholiai < aldehydai < aromatiniai < ketonai < acetatai < alkanai [6].

Pakankamai aukštoje temperatūroje kataliziškai oksiduojant LOJ daugiausiai susidaro CO₂ ir H₂O pagal reakciją:



Pagrindiniai mechanizmai naudojami LOJ pilno katalizinio oksidavimo reakcijai aprašyti yra skirstomi į : Mars–van Krevelen, Langmuir-Hinshelwood, ir Eley-Rideal modelius.



2 pav. Benzeno oksidavimo mechanizmas ant CuO/Ce_{1-x}Mn_xO₂ katalizatoriaus: a) benzenas adsorbuotas ant nešiklio oksiduojamas nuo nešiklio atsiskyrusiu deguonimi; b) benzenas adsorbuotas ant CuO oksiduojamas nuo CuO atsiskyrusiu deguonimi; c) benzenas adsorbuotas ant CuO oksiduojamas nuo nešiklio atsiskyrusiu deguonimi [7]

Pagal Mars–van Krevelen modelį oksidavimo reakcija vyksta tarp adsorbuoto LOJ ir ne atmosferinio, bet katalizatoriaus atominėje gardelėje esančio deguonies. Modelis teigia, kad reakcija vyksta pagal du etapus. Pirmojo etapo metu adsorbuotas LOJ reaguoja su katalizatoriuje esančiu deguonimi, redukuodamas metalo oksidą. Antrojo etapo metu metalas reaguoja su sraute esančiu deguonimi ir yra vėl oksiduojamas. Pusiausvyros būsenoje redukcijos ir oksidacijos greičiai turi būti vienodi. Šis mechanizmas taip pat žinomas kaip redokso mechanizmas. Pagal Mars–van Krevelen mechanizmą LOJ oksidavimo greitis gali būti aprašytas lygtimi 2.

$$-r_{LOJ} = \frac{k_{O_2} k_{LOJ} P_{LOJ} P_{O_2}}{\gamma k_{LOJ} P_{LOJ} + k_{O_2} P_{O_2}} \quad (2)$$

čia: $-r_{LOJ}$ – reakcijos greitis, mol/m³/s; P_{LOJ} – dalinis LOJ slėgis; P_{O_2} – dalinis deguonies slėgis; k_{LOJ} – LOJ oksidavimo greičio konstanta; k_{O_2} – katalizatoriaus reoksidavimo greičio konstanta; γ – O₂ oksidavime stochiometrinis koeficientas.

Pagal Langmuir-Hinshelwood mechanizmą reakcija vyksta tarp adsorbuoto LOJ ir adsorbuoto deguonies. LOJ ir deguonis gali būti adsorbuoti ant panašaus tipo aktyviųjų centrų (lygtis 3) arba ant dviejų skirtingo tipo aktyviųjų centrų (lygtis 4):

$$-r_{LOJ} = \frac{k K_{O_2} K_{LOJ} P_{LOJ} P_{O_2}}{(1 + K_{LOJ} P_{LOJ} + K_{O_2} P_{O_2})^2}; \quad (3)$$

$$-r_{LOJ} = \frac{k K_{O_2} K_{LOJ} P_{LOJ} P_{O_2}}{(1 + K_{LOJ} P_{LOJ})(1 + K_{O_2} P_{O_2})}. \quad (4)$$

čia: K_{O_2} – deguonies adsorbcijos pusiausvyros konstanta; K_{LOJ} – LOJ adsorbcijos pusiausvyros konstanta.

Šio modelio pranašumas yra tai, kad jis įvertina LOJ ir deguonies adsorbciją.

Pagal Eley–Rideal mechanizmą reakcija vyksta tarp adsorbuoto deguonies ir dujinės fazės LOJ. Lygtis 5 aprašo šio modelio kinetinę išraišką:

$$-r_{LOJ} = \frac{k K_{LOJ} P_{LOJ} P_{O_2}}{(1 + K_{LOJ} P_{LOJ})}. \quad (5)$$

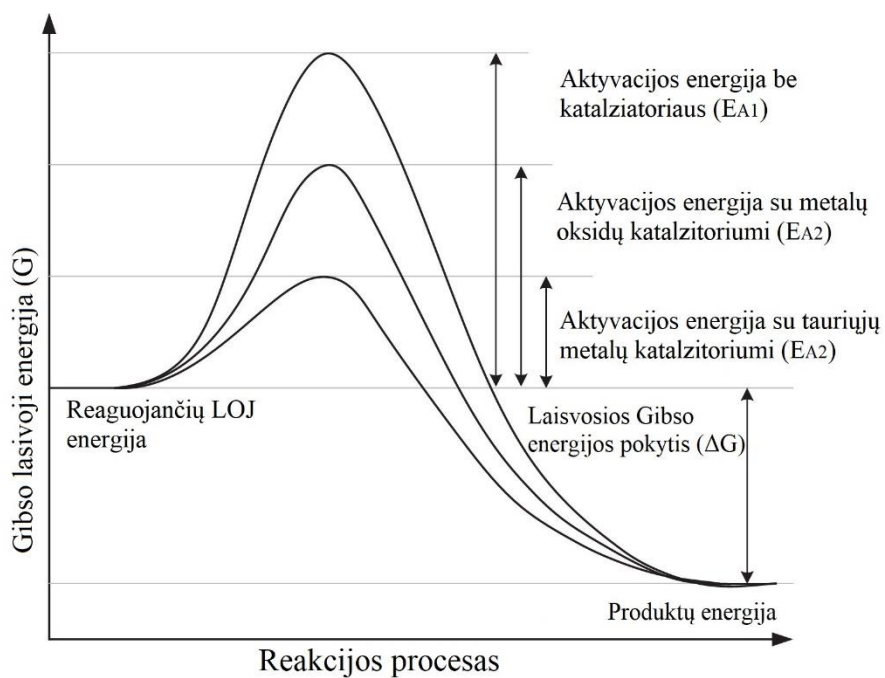
Kiekvieno modelio teisingumas labai priklauso nuo katalizatoriaus savybių ir LOJ prigimties.

1.4. LOJ oksidavimui naudojami katalizatoriai.

LOJ oksidavimui naudojami katalizatoriai gali būti suskirstyti į tris grupes: tauriųjų metalų katalizatorius, netauriųjų metalų oksidų katalizatorius ir metalų mišinių katalizatorius [6]. Tauriųjų metalų katalizatoriai yra efektyvesni ir patvaresni, nei metalų oksidų katalizatoriai, tačiau pastarieji yra pigesni ir atsparesni katalizatorių nuodams. Nešiklis taip pat turi įtakos katalizatoriaus veikimui ir plačiausiai yra naudojamas γ - Al_2O_3 . Svarbi nešiklio savybė yra jo hidrofobiškumas. Hidrofobinio nešiklio privalumas yra toks, kad atmosferoje esanti ir reakcijų metu susidariusi drėgmė nesiadsorbuoja ant katalizatoriaus [8].

1.4.1. Tauriųjų metalų katalizatoriai

Užneštiniai tauriųjų metalų katalizatoriai pasižymi dideliu efektyvumu, esant žemoms temperatūroms ir šalinant LOJ. Dažniausiai naudojami nešikliai gaminant tauriųjų metalų katalizatorius yra monolitinės ar korio struktūros keraminės medžiagos ar metalai. Šios rūšies katalizatoriai yra brangūs. Jie gali nustoti veikti dėl sukepimo ar apnuodijimo ir dažnai nėra pakankamai selektyvūs. Taip pat jie yra ne tokie stabilūs esant chloro junginiams. Chloras katalizatoriaus pradinėse medžiagose sustiprina paviršiaus rūgštines savybes ir sumažina karbonatų ir bikarbonatų adsorbciją ant nešiklio paviršiaus CO oksidavimo metu [6].



3 pav. Reakcijų aktyvacijos energijos sumažėjimas naudojant katalizatorių [10]

3 lentelė. Taurių metalų LOJ oksidavimo katalizatoriai [6]

Katalizatorius	Nešiklis	LOJ	Temperatūra, °C	Konversijos laipsnis, %
Au	CeO ₂ -ZrO ₂ -TiO ₂	Propanas	360	50
Au	CeO ₂ /Fe ₂ O ₃	Benzenas	200	100
Pd	Co ₃ O ₄	Ksilenas	249	90
Pt	Al ₂ O ₃	Toluenas	200	95
Pt	CeO ₂	n-butanolis	135	90
Pt	Al ₂ O ₃	n-butanolis	165	90
Au	CuO	Etilacetatas	311	100
Au	Fe ₂ O ₃	Etilacetatas	354	100
Au	CuO	Toluenas	315	100
Au	Fe ₂ O ₃	Toluenas	345	100
Au	MgO	Toluenas	387	100
Pt	Aktyvintosios anglys	Benzenas	112	100
Pt	Aktyvintosios anglys	Toluenas	109	100
Pt	Aktyvintosios anglys	Etilbenzens	106	100
Pt	Aktyvintosios anglys	Ksilenas	104	100
Au	Fe ₂ O ₃	Toluenas	260	90
Pd	Al ₂ O ₃	o-Ksilenas	145	90

1.4.2. Netauriųjų metalų katalizatoriai

Netauriųjų metalų katalizatoriai gali būti užneštiniai ar neužneštiniai. Užneštiniai katalizatoriai yra efektyvesni LOJ oksidavime dėl didesnės aktyviojo komponento dispersijos. Katalizatoriams dažniausiai naudojami vario, mangano, geležies, nikelio, chromo, kobalto oksidai. Nors šie katalizatoriai nėra tokie efektyvūs LOJ oksidavime kaip tauriųjų metalų katalizatoriai dėl gerokai mažesnės kainos jie yra plačiai naudojami. Netauriųjų metalų katalizatorių kiti privalumai yra: ilga eksploatavimo trukmė, nedidelis efektyvumo pokytis esant įvairiems paviršiaus ar kristalinės gardelės defektams, galimybė regeneruoti, didelis sudėties ir skirtingų formų pasirinkimas [6].

4 lentelė. Metalų oksidų LOJ oksidavimo katalizatoriai [6]

Katalizatorius	Nešiklis	LOJ	Temperatūra, °C	Konversijos laipsnis, %
Co ₃ O ₄	Molis	Acetilenas	360	100
Co ₃ O ₄	Molis	Propilenas	460	100
Co ₃ O ₄	–	1,2-Dichloretanas	350	100
Co ₃ O ₄	–	Etilacetatas	245	100
CuO	–	Etilacetatas	280	–
Co ₃ O ₄	–	Propanas	250	99
CeO ₂	Aluminio silikatas	Acetonas	200	85
Nb ₂ O ₅	–	Toluenas	400	90

1.4.3. Netauriųjų metalų mišinių katalizatoriai

Katalizatorių efektyvumą padidinti galima naudojant dviejų ar daugiau metalų oksidų mišinius. LOJ oksidacijos greitis labiausiai priklauso nuo deguonies atsiskyrimo nuo metalo greičio ir tai rodo, kad metalo oksido gebėjimas redukuotis yra svarbiausias veiksnys. Metalų oksidų redukavimosi savybės gali būti pagerintos naudojant kelis skirtingus metalų oksidus, pavyzdžiui Mn-Ce, Mn-Cu, Co-Ce, Sn-Ce, Mn-Co, Ce-Cu oksidus. Cerio turinčių katalizatorių aktyvumas labai padidinamas naudojant kitų metalų oksidus tokius kaip vario, nikelio, vanadžio. Didelis cerio katalizinis aktyvumas yra siejamas su jo dviguba oksidacine būsena (Ce³⁺ ir Ce⁴⁺), kuri palengvina deguonies prisijungimą ir pašalinimą nuo katalizatoriaus [6].

5 lentelė. Metalų oksidų mišinių LOJ oksidavimo katalizatoriai [6]

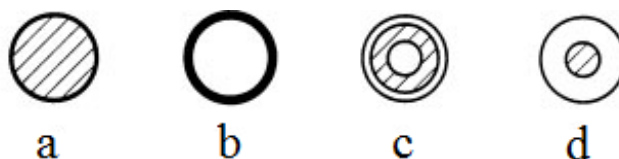
Katalizatorius	LOJ	Temperatūra, °C	Konversijos laipsnis, %
Ce-Co	Toluenas	250	100
La-Co	Toluenas	300	100
Mn-Ce	Benzenas	260	90
Mn-Ce	Toluenas	245	90
Mn-Ce	Etilacetatas	180	90
Mn _{0.5} Ce _{0.5} -O ₂	Formaldehidas	270	100
Cu-Ce	Chlorbenzenas	328	99
Cu _{0.3} Ce _{0.7} O _x	Toluenas	212	90
Cu _{0.3} Ce _{0.7} O _x	Propanolis	192	90
Mn-Co	Toluenas	250	98.7
Mn-Co	Etilbenzens	250	90
Mn-Co	Etilacetatas	194	90
Mn-Co	n-heksanas	210	90
Mn-Co	Toluenas	250	100
MnO _x -TiO ₂	Chlorbenzenas	177	90
MnO _x -TiO ₂ -SnO _x	Chlorbenzenas	177	90
Ce-Zr	1-2 Dichlorešanas	120	90

1.5. Užneštiniai metalų katalizatoriai.

Metalai įprastai turi didelę paviršiaus laisvąją energiją ir yra linkę sumažinti savo paviršiaus plotą suformuodami daleles. Katalizatorių gamyboje metalai dažniausiai yra užnešami ant didelį paviršiaus plotą turinčių nešiklių siekiant stabilizuoti mažas nanodaleles esant reakcijos sąlygomis. Tai gali būti pasiekama esant sąveikai tarp metalo dalelių ir nešiklio paviršiaus, kuri gali įtakoti dalelių elektronines savybes. Tai yra ypač aktualu vieno atomo dydžio dalelėms. Tiek elektroninės ir geometrinės metalo dalelių savybės gali įtakoti katalizatoriaus veikimą. Dalelių agregacija lemia katalizatoriaus deaktivaciją.

Bimetaliai užneštiniai katalizatoriai turi du skirtingus metalus kurie tarpusavyje gali sudaryti lydinius. Neaktyvus metalas sumažina aktyvaus metalo koncentraciją dalelėse ir tai padidina katalizatoriaus selektyvumą. Paprastai dvinarių lydinių paviršiaus sudėtis skiriasi nuo bendros sudėties. Metalas turintis mažesnę laisvąją paviršiaus energiją susikoncentruoja paviršiaus sluoksnyje. Pavyzdžiui vario koncentracija Cu–Ni lydinio paviršiuje visada bus didesnė, net ir esant mažai jo koncentracijai.

Pramoniniam naudojimui užnešiniai metalų katalizatoriai dažniausiai naudojami makroskopinių sferų ar cilindrų formos. Naudojant specialius impregnacijos metodus gali būti gaunamas skirtingas metalo pasiskirstymas ant nešiklio (4 pav.).



4 pav. Skirtingas metalų pasiskirstymas nešiklyje: a) homogeniškas pasiskirstymas; b) „kiaušinio lukšto“ tipo pasiskirstymas; c) „kiaušinio baltymo“ tipo pasiskirstymas; d) „kiaušinio trynio“ tipo pasiskirstymas [2]

Tauriųjų (Pt, Pd, Rh) ar netauriųjų (Ru, Ni, Fe, Co) metalų užneštų ant Al_2O_3 , SiO_2 ar aktyvuotos anglies katalizatoriai naudojami hidrinimo ir dehidrinimo reakcijose. Ag ant Al_2O_3 katalizatorius naudojamas eteno epoksidacijos reakcijai. Daugiametaliai Pt – Rh – Pd ant Al_2O_3 modifikuoto CeO_2 priedu katalizatoriai naudojami automobilių išmetamųjų dujų valymui. Pt užneštos ant chlorinto Al_2O_3 katalizatoriai naudojami kataliziniam reformingui, kuro frakcijų izomerizacijai [2].

1.6. Mišrių metalų katalizatorių gamybos būdai

1.6.1. Mechaninis apdirbimas

Mechaninio apdirbimo metu katalizatoriaus aktyvios fazės pradinis junginys yra mechaniškai suminkomas su nešikliu. Šiuo metodu gaminami nikelio užnešto ant diatomito ir kartais MoO_3 užnešto ant Al_2O_3 katalizatoriai. Vis dėlto kartais aktyvios fazės pasiskirstymas nėra pakankamas. Geresni rezultatai gaunami su mechaniniu apdirbimu kartu naudojant terminį apdorojimą, kuris leidžia metalų oksidams tolygiau padengti nešiklio paviršių, pvz. MoO_3 ant Al_2O_3 nešiklio ar V_2O_5 ant Al_2O_3 ar TiO_2 nešiklio.

1.6.2. Impregnacija

Nešiklio porų užpildymas aktyviaja faze dažnai naudojamas gamybos metodas užnešiniams katalizatoriams. Šio metodo tikslas yra užpildyti nešiklio poras aktyviosios fazės pirmtaku, pavyzdžiui tam tikros koncentracijos metalo druska, kad būtų gautas norimas aktyvios fazės–nešiklio masės santykis. Jei reikalingas didelis aktyvios fazės santykis nešiklyje, impregnavimas išdžiovinus ir iškaitinus tarpinį produktą yra kartojamas.

Yra išskiriami du impregnacijos metodai. Pirmasis – kai naudojamas tirpalo perteklius, antrasis – kai naudojamas tirpalo tūris yra lygus nešiklio porų tūriui. Dažniausiai vandens tirpalas drėkina nešiklį ($\theta < 90^\circ$) ir jis įsigeria į poras spontaniškai. Jei vanduo nedrėkina nešiklio gali būti naudojamas mažiau poliški tirpikliai, pavyzdžiui etanolis ar 2–propanolis, bet druskų tirpumas juose dažnai yra mažesnis [3].

Šiuo metodu gali būti gaunami Ni ar Co ant $Al_2O_3 - MoO_3$, MoO_3 ant aliuminio silikatų įskaitant ceolitus, Ni ar Ag ant α -aliuminio oksido, tauriųjų metalų ant aktyvuotos anglies ir kiti katalizatoriai.

1.6.3. Išsodinimo metodas

Naudojant šį metodą aktyvaus komponento tirpalas ir dažniausiai miltelių pavidalo nešiklis yra sumaišomi. Gerai tirpūs metalų nitratai, chloridai ar sulfidai sumaišomi su šarminiu reagentu, pavyzdžiui šarminio metalo karbonatu ar hidroksidu. Susidarę metalų hidroksidai ar karbonatai yra mažai tirpūs ir didžioji dalis aktyviosios fazės pirmtako išsikristalizuoja. Šiuo metodu gali būti pasiekta 70 % ir didesnė metalo masės dalis katalizatoriuje.

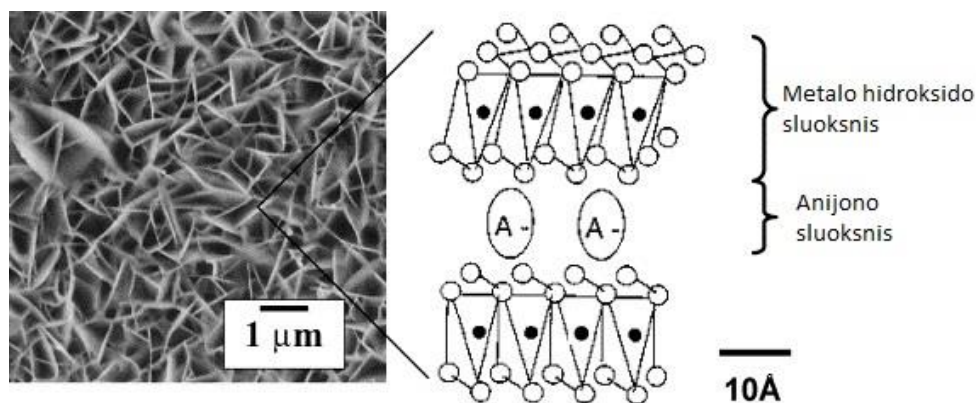
Išsodinimo metodu gali būti gaminami tokie katalizatoriai kaip Ni– Al_2O_3 garų reformingui, Fe – Cu(K) Fišerio – Tropšo sintezei, Cu – ZnO – Al_2O_3 metanolio sintezei.

Vienodesnis nusodinimas gali būti gautas vietoje įprastų šarmų naudojant karbamidą. Į metalo druskos ir nešiklio suspensiją kambario temperatūroje pridedamas reikiamas kiekis karbamido ir mišinys maišant šildomas. 87 °C temperatūroje karbamidas iš lėto skyla į NH_3 ir CO_2 ir aktyvusis komponentas tolygiai išsikristalizuoja ant nešiklio dalelių paviršiaus ir jų porose [9].

1.7. Sluoksniuoti dvigubi hidroksidai

Sluoksniuoti dvigubi hidroksidai (SDH), dar žinomi kaip hidrotalcito tipo junginiai, yra anijoninės molinės medžiagos. Lyginant su silikatinės kilmės katijoniniais moliais, kurių didžioji dalis yra natūraliai randami gamtoje, buvo rasta tik keletas natūraliai egzistuojančių anijoninių molių. Tačiau, dažniausiai nesunkiai, jie gali būti susintetinami laboratorijoje. Ši molių grupė yra plačiai tyrinėjama mokslininkų dėl potencialiai plataus pritaikymo pradinėse ar iš pradinių išgautose formose, kaip katalizatoriai farmacijos pramonėje ir organinėje sintezėje ar anijonų absorbcijoje. Pastaraisiais metais šios medžiagos ypač intensyviai tyrinėjamos, kaip katalizatoriai ir katalizatorių nešikliai organinėje sintezėje, organinių medžiagų atliekų skaidyme, šiltnamio dujų emisijų mažinimui ir vandenilio dujų gamyboje [11].

Sluoksniuoti dvigubi hidroksidai yra aprašomi chemine formule $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{m-})_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, kur M^{2+} ir M^{3+} yra divalentis ir trivalentis metalo katijonai, A^{m-} yra m-valentis anijonas ir x reikšmė apytiksliai svyruoja tarp 0,25 ir 0,33 [12]. Tarpinis sluoksnis jungiantis teigiamą krūvį turinčius metalų hidroksidų sluoksnius, yra sudarytas iš anijonų ir vandens molekulių.



5 pav. Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų erdvinė kristalų gardelė [14]

Pagrindinis šio junginių grupės mineralas yra hidrotalcitas – $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Hidrotalcito sluoksniuota struktūra yra artima brusito – $\text{Mg}(\text{OH})_2$ struktūrai. Dvidimensiniai brusito sluoksniai sudaryti iš susijungusių oktaedronų, kurių centre yra vienas Mg^{2+} katijonas ir šeši OH^- anijonai viršūnėse. Dalinis Mg^{2+} jonų pakeitimas Al^{3+} jonais hidrotalcite suteikia brusito tipo sluoksniui teigiamą krūvį, kuris yra išlyginamas karbonato anijonų išsidėsčiusių tarpiniame sluoksnyje tarp dviejų magnio aliuminio hidratų sluoksnių [11]. Silpnas cheminis ryšys tarp metalų hidroksidų ir juos jungiančių anijonų leidžia hidrotalcitui pasižymėti geromis jonų mainų savybėmis [12].

SDH junginių sintezei yra žinoma keletas metodų: bendro nusodinimo, karbamido hidrolizės, zolių–gelių, mikrobangų iradiacijos, šarminių metalų metodas, hidroterminė sintezė [18].

Dažniausiai SDH junginiai sintetinami bendrojo nusodinimo metodu. Šis metodas dar skirstomas į nusodinimą esant pastoviam pH ir nusodinimą pH reikšmei kintant. Nusodinant jonus kai pH reikšmė kinta tirpalas, kuriame ištirpintos divalenčių ir trivalenčių katijonų druskos, yra supilamas į bazinį tirpalą kuris turi į tarp sluoksnį norima įterpti anijoną. Nusodinant esant pastoviai pH reikšmei ištirpintų divalenčių ir trivalenčių katijonų, tarp sluoksninio anijono ir bazinis tirpalai yra sumaišomi vienu metu. Nusodinant esant pastoviai pH reikšmei reikalingi sudėtingesni įrenginiai, tačiau gaunamos vienesnės dalelės. Didėjant pH reikšmei katijonai reaguoja su OH^- ir CO_3^{2-} anijonais suformuojant hidrotalcitui, kuris yra mažai tirpus ir dėl to nusėda iš tirpalo. Šios

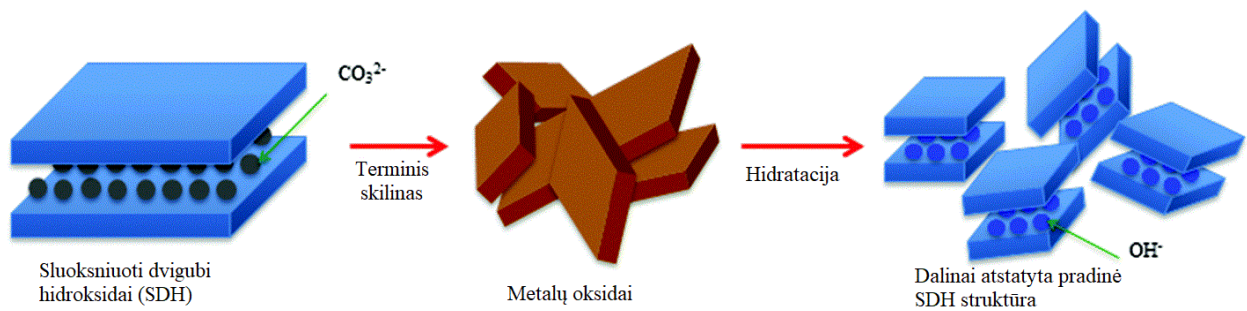
reakcijos yra atliekamos intensyviai maišant. Pašalinių jonų pašalinimui iš hidrotalcito reikalingi papildomi gryninimo metodai [19].

Karbamido hidrolizės metode karbamidas yra naudojamas kaip nusodinimo agentas vietoje natrio hidroksido. Hidrolizės greitis gali būti nesunkiai reguliuojamas keičiant reakcijos temperatūrą. Karbamidui hidrolizuojantis vandenyje susidaro amonio cianatas arba, jei hidrolizė vykdoma ilgą laiką, amonio karbonatas ar amoniakas ir anglies dioksidas. Vienas iš šio metodo privalumų yra lengvas pašalinių jonų išvalymas iš nusodinto hidrotalcito [20].

Hidroterminė sintezė dažniausiai vykdoma autoklavuose 60–200 °C temperatūrose sočiųjų vandens garų aplinkoje ir tos temperatūros sočiųjų garų slėgyje. Sintezės laikas gali svyruoti nuo kelių valandų iki dienų. Kaitinant pradines medžiagas aukšto slėgio vandens garų terpėje galima gauti didesnio dydžio ir kristališkumo SDH daleles, tačiau hidroterminė sintezė gali pareikalauti daugiau laiko ir papildomų pastangų lyginant su kitais SDH sintezės metodais [19,21].

SDH tarpiniame sluoksnyje turi daug hidroksilo grupių ir katijonų, kurių daugelį galima nesunkiai pašalinti ar oksiduoti iki metalų oksidų pakaitinus iki didesnės kaip 350 °C temperatūros. SDH struktūra dažniausiai suardoma temperatūrose iki 500 °C [16]. Šis procesas gali būti suskirstytas į dvi dalis. Kaitinant 70–200 °C temperatūrų intervale pašalinamas vanduo esantis medžiagos paviršiuje ir tarp sluoksnyje. 300–580 °C temperatūrų intervale SDH struktūra yra visiškai suardoma iš tarp sluoksnių pasišalinant anijonams ir susidarant mišriems metalų oksidams [13].

Šiems junginiams gautiems iškaitinus SDH yra būdingas „atminties efektas“. Šis efektas oksidams patekus į vandenį, dėl sudėtingų fizikinių ir cheminių efektų, leidžia iš dalies atkurti buvusią SDH struktūrą prieš iškaitinimą. Hidratacijos proceso intensyvumas priklauso nuo hidratacijos sąlygų ir kokioje temperatūroje prieš tai buvo apdorotas SDH junginys. Dalinis SDH tipo junginio struktūros atkūrimas yra galimas dėl nepilno pradinių medžiagų terminio skilimo. Struktūrinis „atminties efektas“ yra galimas kol medžiagų terminio apdorojimo metu nėra pasiekama kritinė temperatūros reikšmė. Per aukštą temperatūrą leidžia susiformuoti stabiliems metalų oksidams ir špinelio kristalams iš kurių hidratacijos metu pradinė SDH struktūra nėra atstatoma [17].



6 pav. Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų dalinis struktūros atsistatymas [15]

Hidrotalcito tipo junginiai susilaukia daug dėmesio kaip katalizatoriai ar katalizatorių nešikliai plačiame spektre katalizuojamų cheminių reakcijų, tokių kaip: metano konversijoje vandens garais, alkoholių sintezėje, aromatinių junginių reakcijose, azoto oksidų redukcijai (DeNO_x), amoniako oksidacijai, N₂O redukcijai [22,23]. Taip pat paskutiniu metu padidėjo susidomėjimas šių junginių panaudojimui visiškai LOJ oksidacijai. Skirtingų LOJ oksidacijai didžiausiu aktyvumu pasižymi hidrotalcito junginiai su mangano, kobalto, vario oksidais ir jų mišiniais [23].

2. METODINĖ DALIS

2.1. Naudotos medžiagos ir reagentai

Darbe naudotos medžiagos buvo chemiškai arba analitiškai grynai reagentai:

1. γ - Al_2O_3 , kuris gautas $\text{Al}(\text{OH})_3$ („Stanchem“, Lenkija, grynumas 99 %, „Lach – Ner“, Čekija, grynumas > 99 %) iškaitinus 5 h 475 °C temperatūroje;
3. $(\text{MgCO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ („Reachem“, Slovakija), grynumas 99 %;
4. $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, Vokietija, 99 %;
5. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Penta, Čekija, 99 %;
6. CH_3OH , , Reachem, Slovakija, 99,5 %;
7. HNO_3 , Penta, Čekija, 65%;
8. H_2O_2 , Reachem, Slovakija, 35 %.

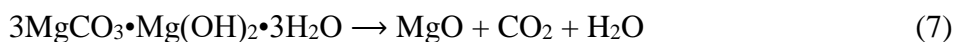
2.2. Katalizatorių ir nešiklio paruošimo ir gamybos metodika

Šiame darbe aprašomiems tyrimams buvo naudojami trys skirtingi katalizatoriai. Du iš jų, su vario(II) oksido ($\text{CuO}/\text{HT}_{\text{is.}}$) ir vario(II) oksido ir cerio(IV) oksido ($\text{CuO}-\text{CeO}_2/\text{HT}_{\text{is.}}$) aktyviais komponentais, buvo gauti hidroterminės sintezės metu, kartu su hidrotalcitu. Trečias katalizatorius ($\text{CuO}/\text{HT}_{\text{is.}}$) buvo pagamintas ant hidroterminės sintezės metu gauto ir termiškai suskaldyto hidrotalcito nešiklio ($\text{HT}_{\text{is.}}$) impregnavimo būdu užnešant vario aktyvųjį komponentą.

Katalizatorių gamybai buvo naudojami Al_2O_3 , $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mišiniai. Amorfinio aliuminio oksido milteliai buvo gauti iškaitintus aliuminio hidroksido miltelius 475 °C temperatūroje keturias valandas.



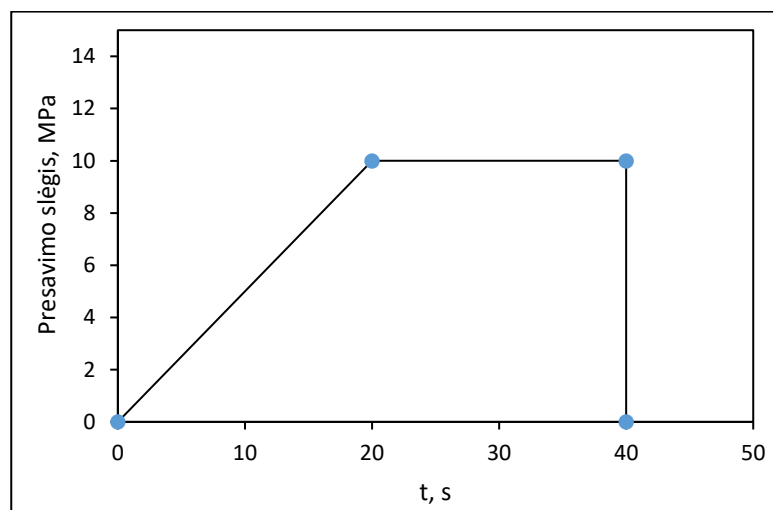
$3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ milteliai buvo iškaitinti 1000 °C temperatūroje vieną valandą, kad būtų nustatyta tiksli mišinio cheminė sudėtis.



$\text{CuO}/\text{HT}_{\text{is.}}$, $\text{CuO}-\text{CeO}_2/\text{HT}_{\text{is.}}$ katalizatorių ir hidrotalcito nešiklio sintezei buvo paruošti trys mišiniai. Nešiklio sintezei – 27,13 g Al_2O_3 buvo sumaišyta su 72,87 g $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mišinio. $\text{CuO}/\text{HT}_{\text{is.}}$ katalizatoriaus sintezei mišinys paruoštas iš 24,95 g Al_2O_3 , 67,05 g $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ir 24,31 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. $\text{CuO}-\text{CeO}_2/\text{HT}_{\text{is.}}$ katalizatoriaus sintezei mišinys paruoštas iš 24,41 g Al_2O_3 , 65,59 g $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 24,31 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

ir 5,29 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Mišiniai buvo maišomi dvi valandas maišyklėje naudojant keraminius malimo rutulius.

Iš gautų mišinių FORM+TEST presavimo mašina naudojant 10 MPa presavimo slėgį buvo suformuotos 10g tabletės. Gautos trys skirtingų sudėčių tabletės buvo patalpinamos į hidroterminės sintezės reaktorių.

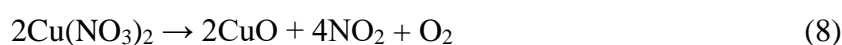


7 pav. Bandinių presavimo į tabletes programa

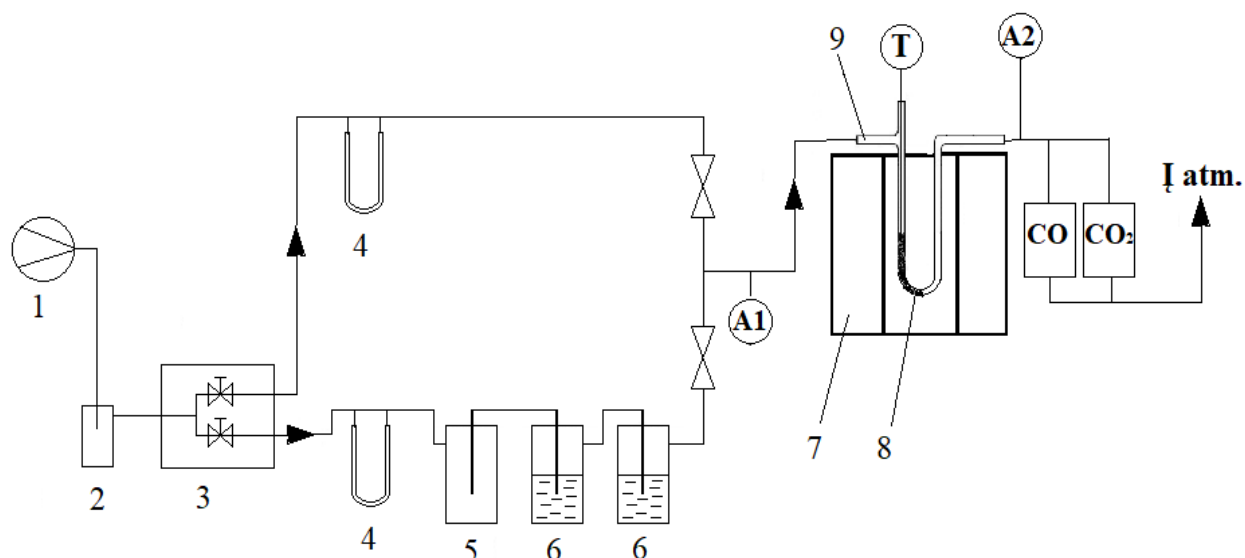
Norint nustatyti tinkamiausią hidroterminės sintezės trukmę hidrotalcito susidarymui, sintezė su iš pradinių mišinių suformuotomis tabletėmis buvo vykdyta 3, 8, 24, 48 ir 72 valandas 200 °C temperatūroje ir šios temperatūros sočiųjų vandens garų slėgyje. Po hidroterminės sintezės tabletės buvo džiovinamos 120 °C temperatūroje 2 valandas ir naudojant rentgeno difrakcinę analizę (RDA) nustatyta jų kristalinė sudėtis.

2.3. $\text{CuO}/\text{HT}_{\text{is}}$ katalizatoriaus sintezė impregnavimo būdu.

Pasirinktas HT_{is} nešiklis buvo susmulkintas ir atskirta 2–3 mm didžio frakcija, kuri naudota tyrimams. Gautos nešiklio granulės buvo impregnuojamos 1,5 valandos vario(II) nitrato tirpale (Cu^{+2} koncentracija 64 g/dm³). Po impregnavimo nešiklis buvo 2 valandas džiovinamas 120 °C temperatūroje ir 4 valandas kaitinamas 550 °C temperatūroje. Kaitinant vario(II) nitratas suskilo į vario(II) oksidą:



2.4. LOJ oksidavimo tyrimų aparatūra



8 pav. Tyrimams naudota aparatūra: 1 – oro kompresorius; 2 – buferinis slėgio indas; 3 – slėgio reguliavimo blokas; 4 – reometrai; 5 – apsauginis persipylimo indas; 6 – skruberiai su metanoliu; 7 – vamzdinė krosnis; 8 – tiriamas katalizatorius; 9 – kvarcinio stiklo reaktorius; A1 – dujinių bandinių paėmimas analizei prieš reaktorių; A2 – dujinių bandinių paėmimas analizei po reaktoriaus; T – termopora; CO ir CO₂ – anglies monoksido ir anglies dioksido matavimo zondai iš reaktoriaus išeinančiame sraute

LOJ oksidavimo tyrimams skirtą įrangą sudarė oro kompresorius, slėgio reguliavimo blokas, skruberiai su metanoliu, kvarcinio stiklo U formos reaktorius, kuris buvo užpildomas apie 3 cm³ tiriamo katalizatoriaus, „Nabertherm B180“ vamzdinė krosnis ir iš reaktoriaus iš tekančių dujų analizės sistema. Oro ir metanolio mišinio patenkančio į reaktorių debitas buvo apie 1 dm³/min. Metanolio garų koncentracija mišinyje buvo apie 3 g/m³. Pro bandinių analizei paėmimo tašką A1 buvo imami bandiniai metanolio koncentracijai dujų mišinyje prieš reaktorių nustatyti, pro tašką A2–iš reaktoriaus iš tekančių dujų sudėčiai nustatyti. Dujų bandiniai buvo imami naudojant „Midan Co.“ analizinį pulsinį siurbį. Dujos buvo surenkamos į iš polivinilfluorido pagamintus maišelius. Bandiniai buvo imi 10 minučių.

. Naudotos tyrimų aparatūros principinė schema pateikiama 8 pav. Metanolio sureagavimo laipsnis oksidacijos metu α (%) buvo apskaičiuotas pagal formulę:

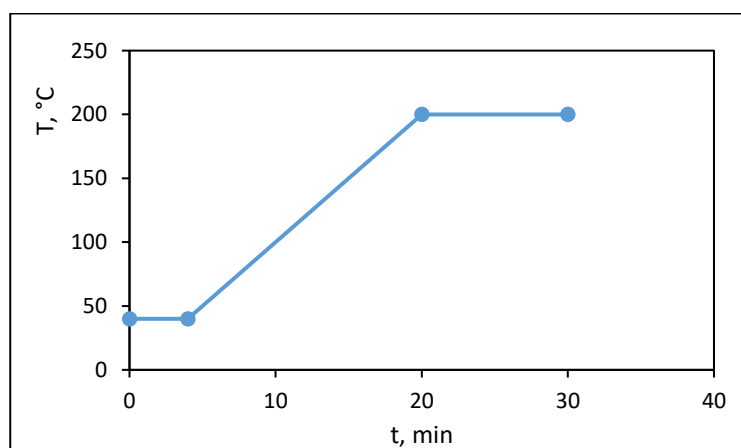
$$\alpha = \frac{c_0 - c_{lik.}}{c_0} \cdot 100\% \quad (9)$$

čia: c_0 – pradinė metanolio koncentracija, g/m³; $c_{lik.}$ – metanolio koncentracija iš reaktoriaus išeinančių dujų sraute, g/m³.

2.5. Dujų chromatografijos ir masių spektroskopijos analizė

Į reaktorių įtekančių ir iš reaktoriaus ištekančių dujų sudėčiai nustatyti buvo naudojama dujų chromatografijos (GC) ir masių spektrometrijos (MS) analizinis prietaisas „Perkin Elmer Clarus 500“. Analizuojamos dujos išskirstytos 30 m ilgio, 0,25 mm vidinio skersmens kapiliarinėje kolonėlėje, kurios vidinis paviršius padengtas 0,25 mm nepolinio adsorbento sluoksniu. Įleidimo kameros temperatūra buvo 250 °C, kaip dujos nešėjos naudotas helis (grynumas – 99,996 %). Analizės metu naudota kolonėlės temperatūros kėlimo programa pateikta 8 pav.

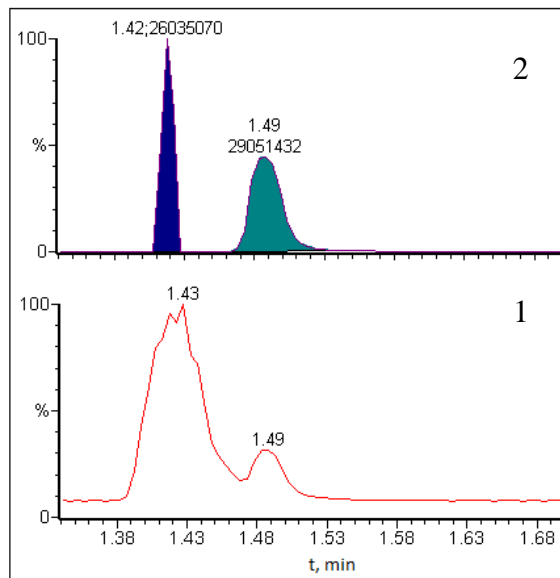
Masių spektrai buvo gauti elektronų jonizacijos būdu naudojant standartinę 70 eV elektronų srauto energiją. Masių spektrometre fiksuoti masių fragmentai kurių m/z buvo tarp 8 ir 200. Kaip etalonas metanolio koncentracijai nustatyti išanalizuotas 1,98 mg/l koncentracijos metanolio bandinys (pav. 9). Tirtų dujinių bandinių chromatogramos masės fragmento – 31 m/z smailės plotas buvo lyginamas su etalono masės fragmento 31 m/z smailės plotu.



9 pav. Analizėms naudota kolonėlės temperatūros kėlimo programa

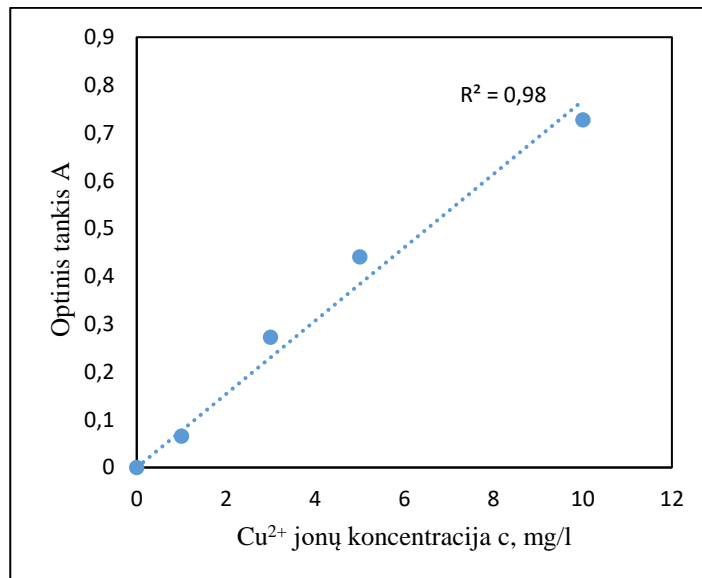
2.6. Atominė absorbcinė ir atominė emisinė spektrinė analizė

Atominė absorbcinė (AAS) ir atominė emisinė spektrinė (AES) analizės buvo atliekamos naudojant „Perkin Elmer AAnalyst 400“ prietaisą. Vario kiekis buvo nustatytas naudojant AAS metodą, optinį tankį matuojant esant 324,75 nm bangos ilgiui. Atomizacija vykdyta oro – acetileno mišinyje, kaip spinduliuotės šaltinis naudota tuščiavidurė katodo lempa. Cerio kiekis buvo nustatytas naudojant AES, spinduliuotės emisija matuota esant 569,90 nm bangos ilgiui. Atomizacija ir sužadinimas vyko acetileno – azoto suboksido mišinio liepsnoje.



10 pav. 1,98 g/l koncentracijos metanolio ir oro mišinio chromatograma. 1 – chromatograma; 2 – 31 m/z fragmento suintegruoti smailių plotai

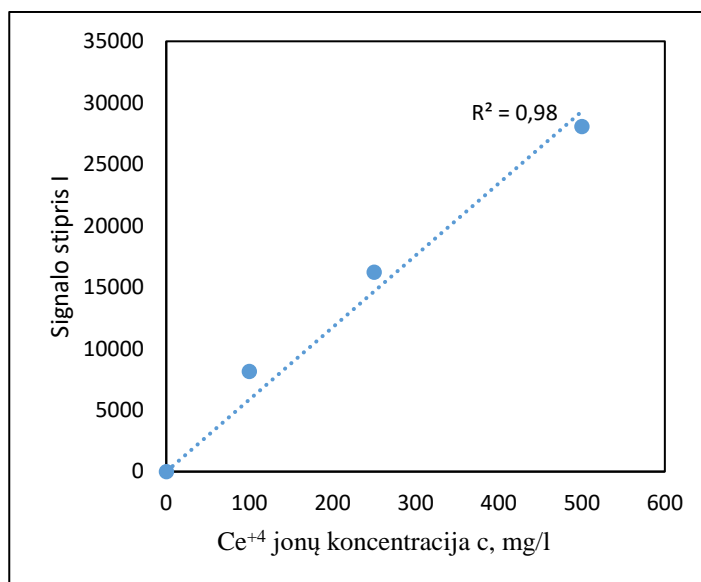
Vario kiekiui nustatyti 1 g katalizatoriaus buvo susmulkinta ir ištirpinta 50 ml (65 %) koncentracijos azoto rūgštyje. Cerio kiekio nustatymui 1 g katalizatoriaus buvo ištirpinta 100 ml azoto rūgšties (65 %) ir vandenilio peroksido (30 %) mišinio, kuriame komponentų tūrių santykis 1:1. Metalų kiekiai buvo nustatyti naudojant gradavimo grafikų metodą ir perskaičiuoti į jų oksidus.



11 pav. Gradavimo grafikas naudotas vario koncentracijos katalizatoriuose nustatymui

2.7. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RDA)

Susintetintų katalizatorių sudėtis buvo nustatyta naudojant *D8 Advance* (Bruker'io AXS, Karlsruhe, Vokietija) difraktometrą. Analizei naudota CuK_α spinduliuotė, kurios bangos ilgis $\lambda = 0,1542$ nm. Detektoriaus judėjimo žingsnis – $0,02^\circ$, anodinė įtampa $U_a = 40$ kV, srovės stiprumas $I = 40$ mA.



12 pav. Gradavimo grafikas naudotas cerio koncentracijos katalizatoriuje nustatymui

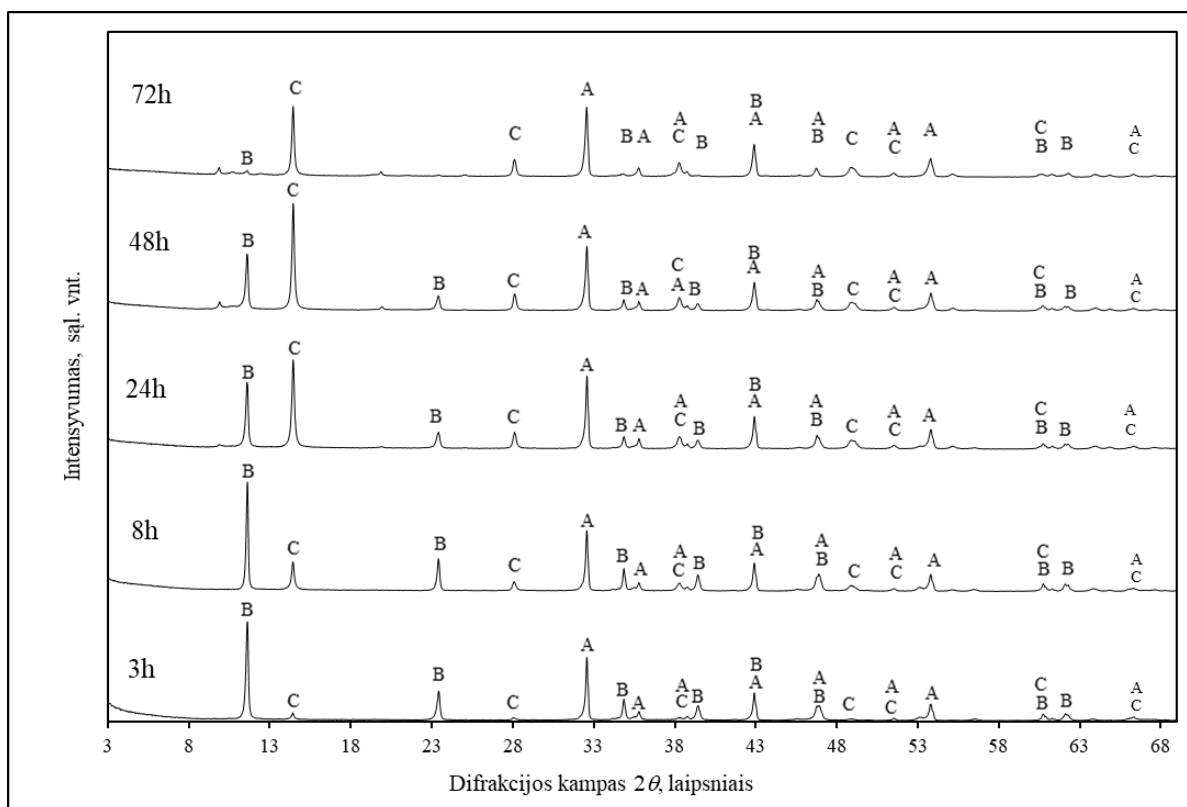
2.8. Anglies dioksido ir anglies monoksido koncentracijos nustatymas

Metanolio oksidavimo metu susidariusių CO_2 ir CO koncentracijos buvo matuojamos naudojant dujų analizatorių TESTO 445. Analizės zondai buvo įtaisyti po reaktoriaus išmetamųjų dujų linijoje. CO_2 zondo matavimo ribos 0–10000 m.d. tikslumas ± 50 m.d. CO zondo matavimo ribos 0–500 m.d. tikslumas ± 5 m.d.

3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ ANALIZĖ

3.1. Tinkamiausių hidroterminės sintezės sąlygų parinkimas katalizatorių gamybai

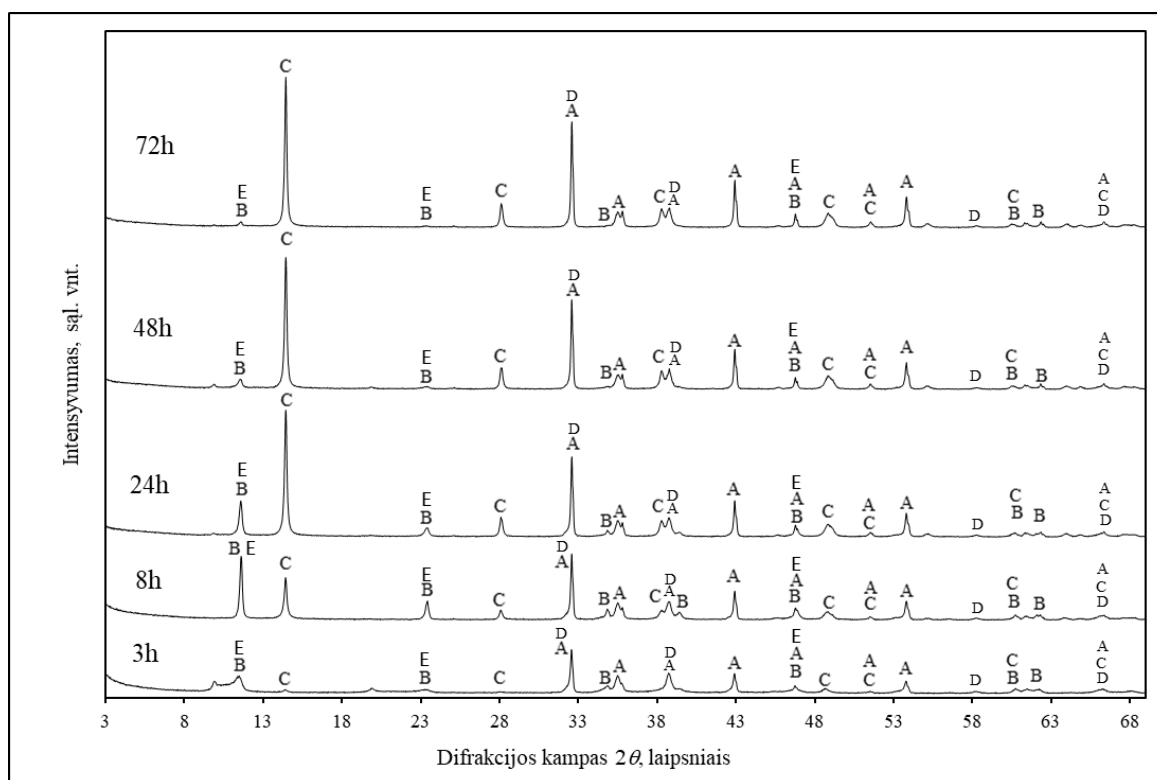
Išanalizavus po RDA gautus rezultatus buvo nustatyta, kad iš $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ir Al_2O_3 mišinio suformuotų bandinių hidroterminės sintezės metu susidarė magnezitas (MgCO_3), bemitas ($\text{AlO}(\text{OH})$) ir hidrotalcitas ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), kurio būdingų difrakcinių maksimumų atstumai tarp atominių plokštumų d yra lygūs 0,763, 0,381, 0,257, 0,192, 0,153, 0,151, 0,149 nm (13 pav.). Lyginant iš šio mišinio paruoštų bandinių po hidroterminės sintezės RDA rezultatus matoma, kad hidrotalcito junginiui būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumai didžiausią reikšmę pasiekia po 8 valandų sintezės ir toliau didinant sintezės trukmę pradeda mažėti. Tuo tarpu bemito difrakcinių maksimumų intensyvumai didinant sintezės trukmę – didėja.



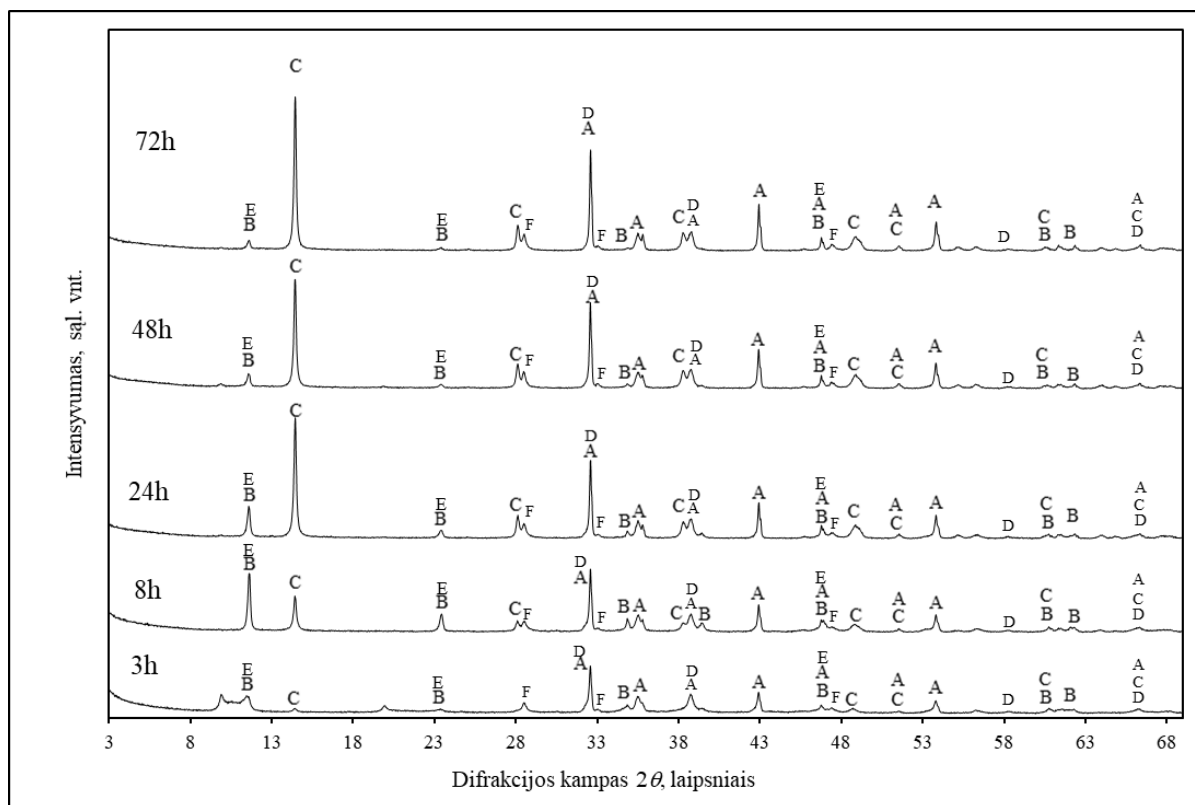
13 pav. Iš Al_2O_3 ir $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mišinio suformuotų tablečių difraktogramos po 3, 8, 24, 48 ir 72 valandų trukmės hidroterminės sintezės. Čia A – MgCO_3 ; B – $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; C – $\text{AlO}(\text{OH})$

Iš Al_2O_3 , $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mišinio suformuotų bandinių 14 pav. hidroterminės sintezės metu susidarė magnezitas, hidrotalcitas, bemitas, tenoritas (CuO) ir SDH junginių tipui priklausantis vario (II) aliuminio (III) karbonato hidroksido tetrahidratas ($\text{Cu}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Kaip ir pirmame bandinyje hidrotalcitui būdingų difrakcinių maksimumų didžiausios reikšmės matomos po 8 valandų hidroterminės sintezės, o bemitu difrakcinių maksimumų reikšmės ilgėjant sintezės trukmei didėjo. Skylant $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ susidarė CuO , kurio būdingų difrakcinių maksimumų atstumai tarp atominių plokštumų d yra lygūs 0,275, 0,232, 0,158, 0,141 nm.

Iš Al_2O_3 , $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mišinio suformuotų bandinių susidarė magnezitas, hidrotalcitas, bemitas, tenoritas, vario (II) aliuminio (III) karbonato hidroksido tetra hidratas ir cerio oksidas (CeO_2), kurio kurio būdingų difrakcinių maksimumų atstumai tarp atominių plokštumų d yra lygūs 0,313, 0,271, 0,192, 14 pav. Hidrotalcitui ir bemitui būdingų difrakcinių maksimumų reikšmės kito pagal tas pačias tendencijas kaip ir kitų sudėčių bandiniuose.



14 pav. Iš Al_2O_3 , $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mišinio suformuotų tablečių difraktogramos po 3, 8, 24, 48 ir 72 valandų trukmės hidroterminės sintezės. Čia A – MgCO_3 ; B – $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; C – $\text{AlO}(\text{OH})$; D – CuO ; E – $\text{Cu}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



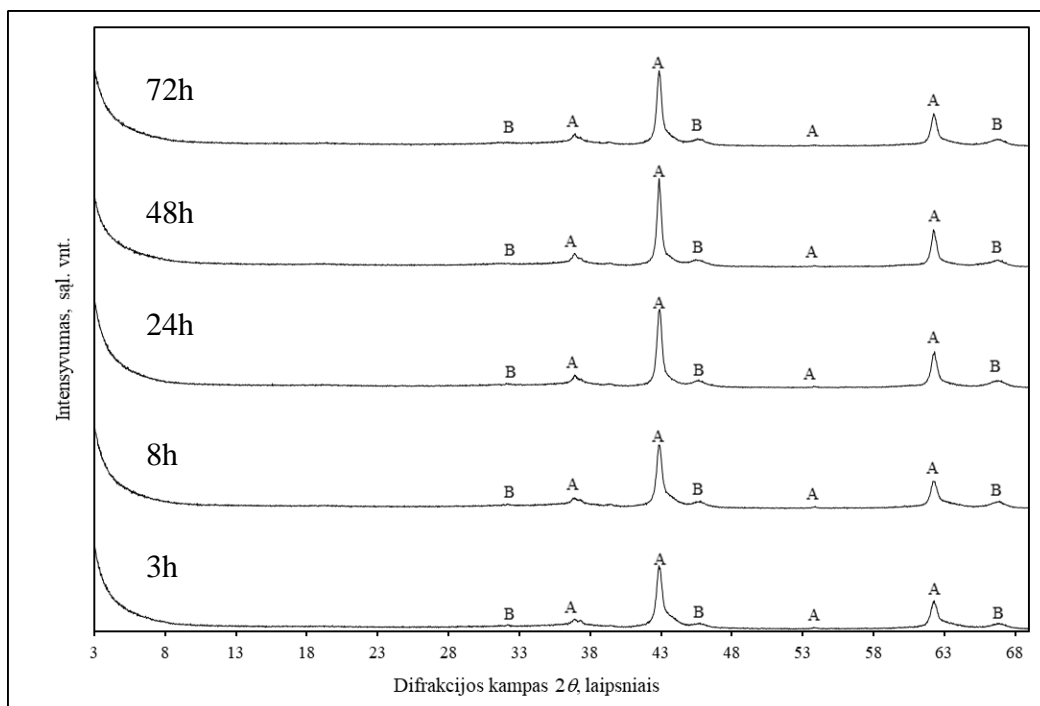
15 pav. Iš Al_2O_3 , $3MgCO_3\cdot Mg(OH)_2\cdot 3H_2O$, $Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$ ir $Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ mišinio suformuotų tablečių difraktogramos po 3, 8, 24, 48 ir 72 valandų trukmės hidroterminės sintezės. Čia A – $MgCO_3$; B – $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}\cdot 4H_2O$; C – $AlO(OH)$; D – CuO ; E – $Cu_6Al_2CO_3(OH)_{16}\cdot 4H_2O$; F– CeO_2

Po hidroterminės sintezės gauti bandiniai buvo iškaitinti $700\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 24 valandas, nuo kambario iki $700\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros kėlimo trukmė buvo 4 valandos. Iš RDA analizės matoma, kad po iškaitinimo visi junginiai suskilo į oksidines formas:

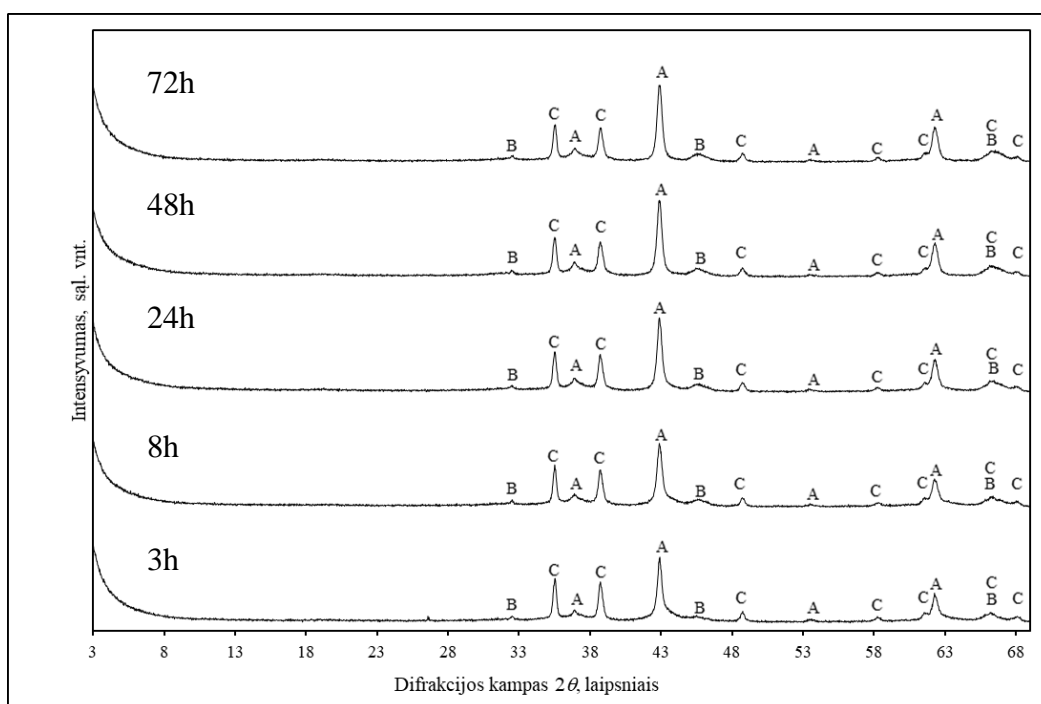


Gautų junginių difrakcinių maksimumų intensyvumai skirtingos sintezės trukmės bandiniuose kito nežymiai.

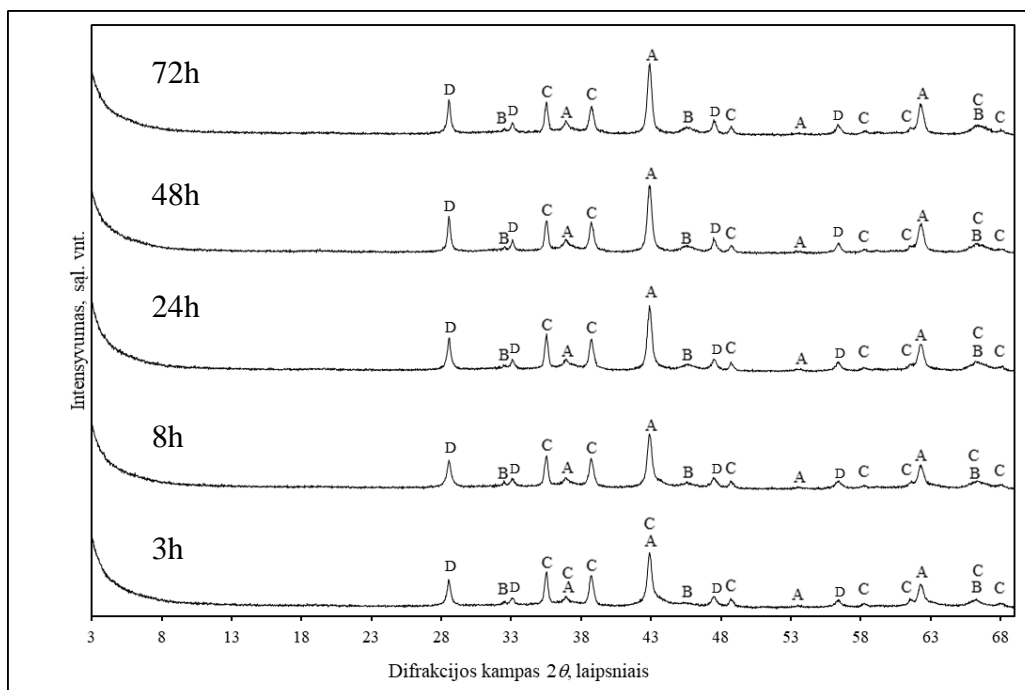
Kadangi visuose skirtingų sudėčių bandiniuose po 8 valandų trukmės hidroterminės sintezės buvo gautas didžiausias hidrotalcitui būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumas, šie katalizatoriai ir nešiklis buvo pasirinkti tolimesniems tyrimams.



16 pav. Iš Al_2O_3 ir $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mišinio suformuotų tablečių difraktogramos po 3, 8, 24, 48 ir 72 valandų trukmės hidroterminės sintezės 200 °C temperatūroje ir 24 valandų iškaitinimo 700 °C temperatūroje. Čia A – MgO; B – Al_2O_3



17 pav. Iš Al_2O_3 , $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mišinio suformuotų tablečių difraktogramos po 3, 8, 24, 48 ir 72 valandų trukmės hidroterminės sintezės 200 °C temperatūroje ir 24 valandų iškaitinimo 700 °C temperatūroje. Čia A – MgO; B – Al_2O_3 ; C – CuO



18 pav. Iš Al_2O_3 , $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mišinio suformuotų tablečių difraktogramos po 3, 8, 24, 48 ir 72 valandų trukmės hidroterminės sintezės $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje ir 24 valandų iškaitinimo $700\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Čia A – MgO; B – Al_2O_3 ; C – CuO; D – CeO_2

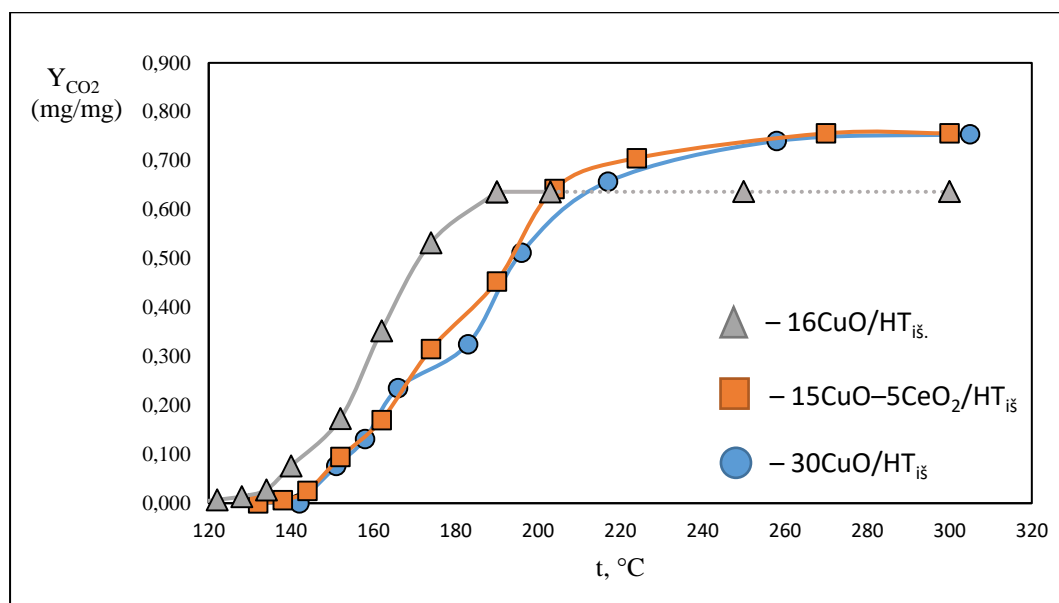
3.2 Katalizatorių su CuO ir CeO_2 aktyviaisiais komponentais ant HT_{iš} nešiklio tyrimas metanolio oksidavimo reakcijoje

Tyrimui buvo naudoti trys susintetinti katalizatoriai – hidroterminės sintezės metu kartu su hidrotalcitu gauti $16\text{CuO}/\text{HT}_{i\text{š}}$ (CuO 15,99%), $15\text{CuO}-5\text{CeO}_2/\text{HT}_{i\text{š}}$ (CuO 15,43, CeO_2 5,23%) ir $30\text{CuO}/\text{HT}_{i\text{š}}$ (CuO 29,62 %) katalizatorius, kuris gautas ant HT_{iš} nešiklio impregnavimo metodu užnešus vario aktyvųjį komponentą. Susintetintų katalizatorių efektyvumas buvo nustatytas oksiduojant metanolio garus oro sraute. Tyrimo metu buvo naudojamas $\sim 1\text{ dm}^3/\text{min}$ valomųjų dujų, tiekiamų į reaktorių su katalizatoriaus įkrova, debitas. Kaip LOJ tyrimams, dėl didelio garų slėgio virš skysčio kambario temperatūroje ir palyginti žemos oksidacijos temperatūros, buvo pasirinktas metanolis. Jo fizikinės savybės pateiktos 6 lentelėje. Metanolio koncentracija valomųjų dujų mišinio sraute tyrimų metu svyravo tarp $2,85 - 3,26\text{ g}/\text{m}^3$.

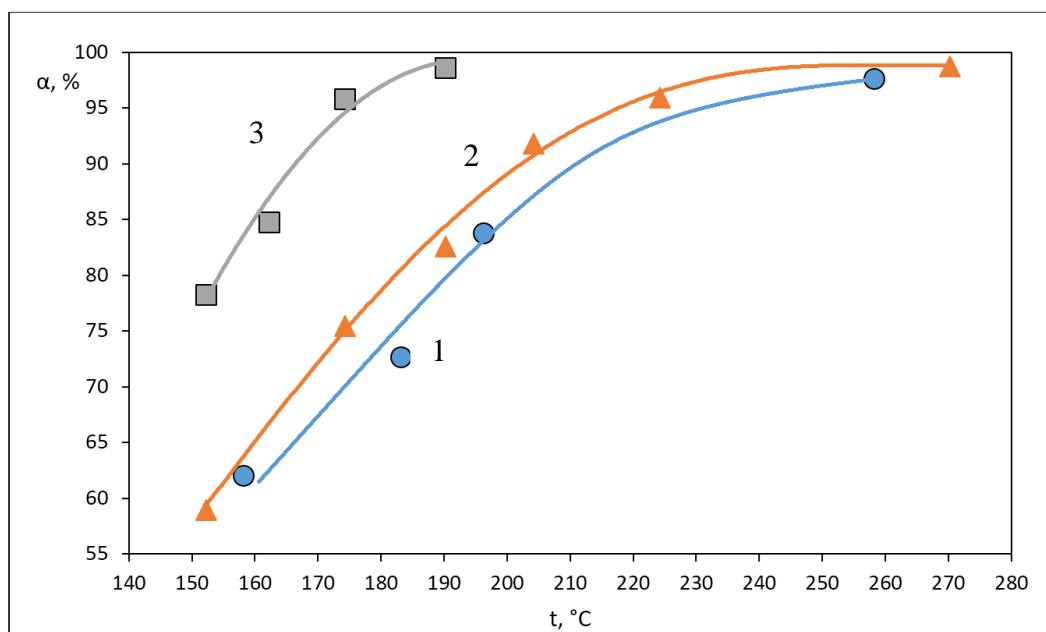
6 lentelė. Metanolio fizikinės savybės [24]

Tankis (25°C), g/cm	0.787
Virimo temperatūra, °C	64,7
Garų slėgis (20 °C), kPa	12.3
Savaiminio užsiliepsnojimo temperatūra, °C	464
Degimo šiluma, kJ/mol	726,1

Apie metanolio oksidavimo reakcijos pradžią galima spręsti pagal anglies monoksido ir dioksido koncentracijos pokytį iš reaktoriaus ištekanciose dujose. Hidroterminės sintezės metodu iš mechaniškai sumaišytų komponentų paruoštiems katalizatoriams reakcijos pradžios temperatūros viršutiniame katalizatoriaus sluoksnyje buvo gautos: 16CuO/HT_{iš} – 142 °C ir 15CuO–5CeO₂/HT_{iš} – 138 °C. Impregnavimo būdu paruošto 30CuO/HT_{iš} metanolio oksidavimo reakcija prasidėjo 122 °C temperatūroje.



19 pav. Susidariusio anglies dioksido kiekio, miligramais vienam miligramui metanolio patekusio į reaktorių, priklausomybė nuo temperatūros



20 pav. Metanolio oksidacijos laipsnio α priklausomybė nuo temperatūros naudojant skirtingus katalizatorius. 1 – 16CuO/HT_{iš}; 2 – 15CuO–5CeO₂; 3 – 30CuO/HT_{iš}.

Išanalizavus GC ir MS metodu dujinius mėginius paimtus tiriant 16CuO/HT_{iš} katalizatorių buvo pastebėta, kad jis yra linkęs adsorbuoti metanolio garus. Dėl šios priežasties analizuojant dujų išeinančių iš reaktoriaus mėginius, kurie yra paimti vykstant adsorbicijai, juose nustatytas metanolio kiekis gaunamas mažesnis nei realiai sureagavęs ir todėl metanolio sureagavimo laipsnis apskaičiuojamas didesnis nei yra iš tikro. Šiai problemai spręsti mėginiai galėtų būti pradėti imti esant pakankamai aukštai temperatūrai, kai adsorbicijos procesas nevyksta ir ją palaipsniui mažinant. Tačiau naudotai vamzdiniai krosniai Nabertherm B180 šis būdas yra nepatogus. Siekiant sumažinti metanolio adsorbicijos įtaką gautiems rezultatams, tiriant kitus katalizatorius, prieš paimant pirmąjį dujų mėginį per reaktorių buvo dvi valandas leidžiamas valomųjų dujų mišinys.

20 pav. pateikiami tirtų katalizatorių metanolio sureagavimo priklausomybės nuo temperatūros rezultatai. 15CuO–5CeO₂/HT_{iš}. 95 % metanolio sureagavimo reaktoriuje katalizatoriaus viršutinio sluoksnio temperatūra gauta šiek tiek mažesnė nei 16CuO/HT_{iš}, atitinkamai 218 °C – 15CuO–5CeO₂/HT_{iš} ir 225 °C – 16CuO/HT_{iš}. Impregnavimo būdu gauto 30CuO/HT_{iš}. 95 % metanolio sureagavimo temperatūra gauta gerokai žemesnė, nei kitų dviejų katalizatorių ir yra lygi 173 °C.

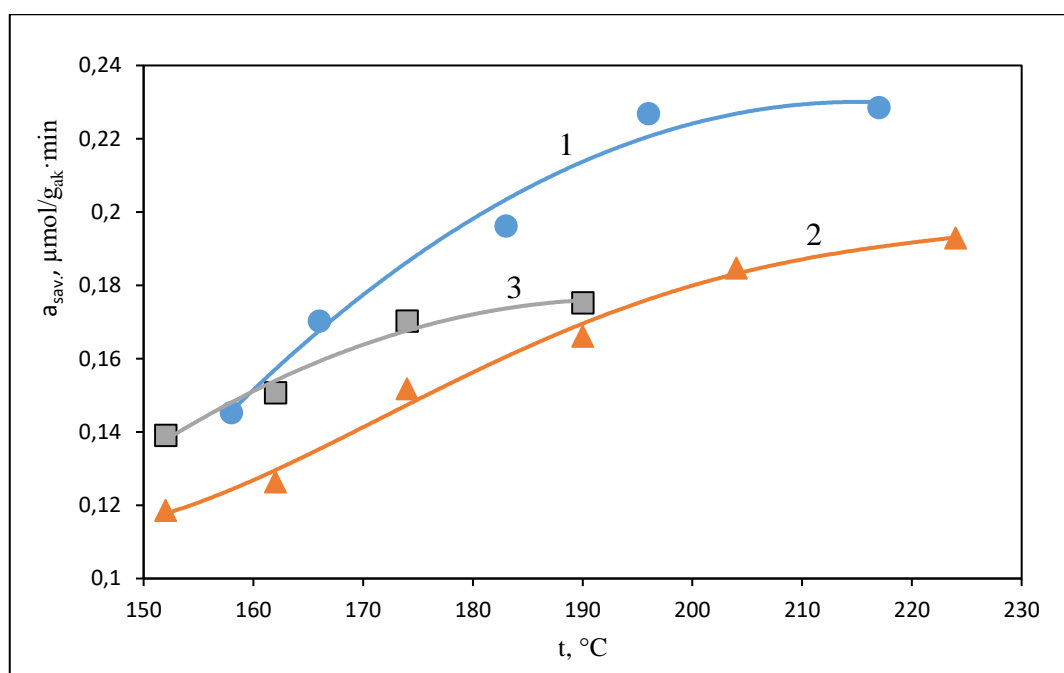
Lyginant gautas metanolio 95 % konversijos temperatūras, įvertinta, kad dujos tekančios per katalizatoriaus įkrovą dar nėra pasiekusios pusiausvyros temperatūros su reaktoriaus sienele.

16CuO/HT_{iš}. ir 15CuO–5CeO₂/HT_{iš}. gauti metanolio oksidavimo rezultatai yra panašūs su kitų mokslininkų gautais rezultatais tiriant CuO–HT_{iš} katalizatorius susintetintus jonų nusodinimo

metodu [30,31]. Tuo tarpu impregnavimo metodu gautas 30CuO/HT_{iš.} yra panašaus aktyvumo kaip tokiu pat metodu susintetintas CuO–Al₂O₃ katalizatorius [5].

7 lentelė. Katalizatoriai su CuO aktyviuoju komponentu tirti metanolio oksidavimui

Katalizatorius	CuO kiekis katalizatoriuje, %	T, °C	CH ₃ OH suregavimo laipsnis, %	Šaltinis
CuO–HT _{iš.}	5	275	90	[30]
CuO–HT _{iš.}	15	260	90	[31]
CuO–Al ₂ O ₃	14	205	95	[5]



21 pav. Savitasis katalizatorių aktyvumas metanolio oksidavimo reakcijoje: 1 – 16CuO/HT_{iš.}; 2– 15CuO–5CeO₂/HT_{iš.}; 3 – 30CuO/HT_{iš.}.

Lyginant katalizatorių savitąjį aktyvumą ($a_{sav.}$) (21 pav.) kuris išreiškiamas kaip sureagavusio metanolio kiekis tenkantis vienam gramui aktyviojo katalizatoriaus komponento ($g_{ak.}$) per laiko vienetą, 16CuO/HT_{iš.} katalizatorius buvo aktyviausias. Tačiau šis palyginimas nėra visiškai teisingas, nes tik dalis katalizatoriuose esančio CuO ir CeO₂ dalyvauja katalizės reakcijoje.

Lyginant gautus tyrimų rezultatus matyti, kad impregnacijos būdu gautas 30CuO/HT_{iš.} katalizatorius yra žymiai efektyvesnis metanolio oksidacijos reakcijoje už iš mišinių gautus katalizatorius. Viena iš priežasčių dėl mažesnio 15CuO–5CeO₂/HT_{iš.} ir 16CuO/HT_{iš.} katalizatorių aktyvumo yra maža aktyviųjų komponentų koncentracija katalizatoriaus paviršiuje. Visas katalizinis procesas daugiausiai vyksta ant katalizatoriaus paviršiaus ir paviršiuje esančiose porose. 30CuO/HT_{iš.} vario(II) oksidas yra susikongravęs išoriniame katalizatoriaus sluoksnyje

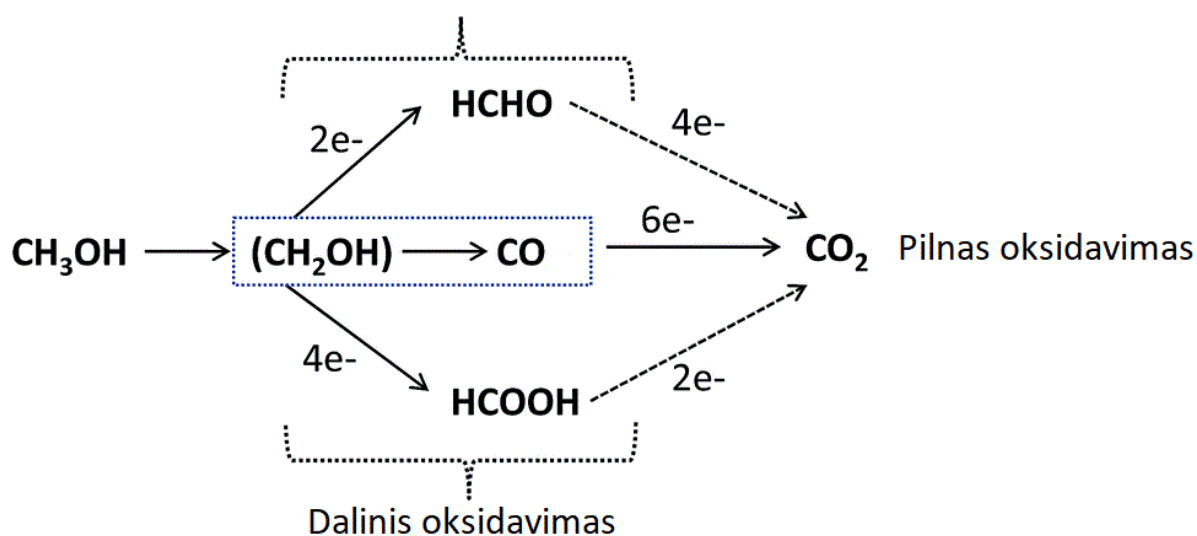
ir jo bendra koncentracija yra dvigubai didesnei nei kituose tirtuose katalizatoriuose. Tačiau tik pačiame paviršiuje esanti jo dalis dalyvauja reakcijose ir norint nustatyti optimalią CuO koncentraciją reikėtų atlikti daugiau tyrimų.

15CuO–5CeO₂/HT_{iš} ir 16CuO/HT_{iš} katalizatoriuose vario(II) ir cerio(IV) oksidai yra tolygiai pasiskirstę visame katalizatoriaus tūryje. Norint padidinti šių katalizatorių LOJ oksidacijos efektyvumą į pradinius mišinius, iš kurių jie gaminami, reikėtų įdėti didesnę kiekį aktyviuosius komponentus sudarančių medžiagų.

3.3. Susidarę tarpiniai junginiai metanolio oksidavimo reakcijoje

Susidariusio anglies monoksido koncentracija organinio junginio katalizinio oksidavimo metu leidžia spręsti apie katalizatoriaus veikimo efektyvumą. Kuo katalizatorius efektyvesnis, tuo gautų šalutinių oksidacijos produktų kiekis turėtų būti mažesnis.

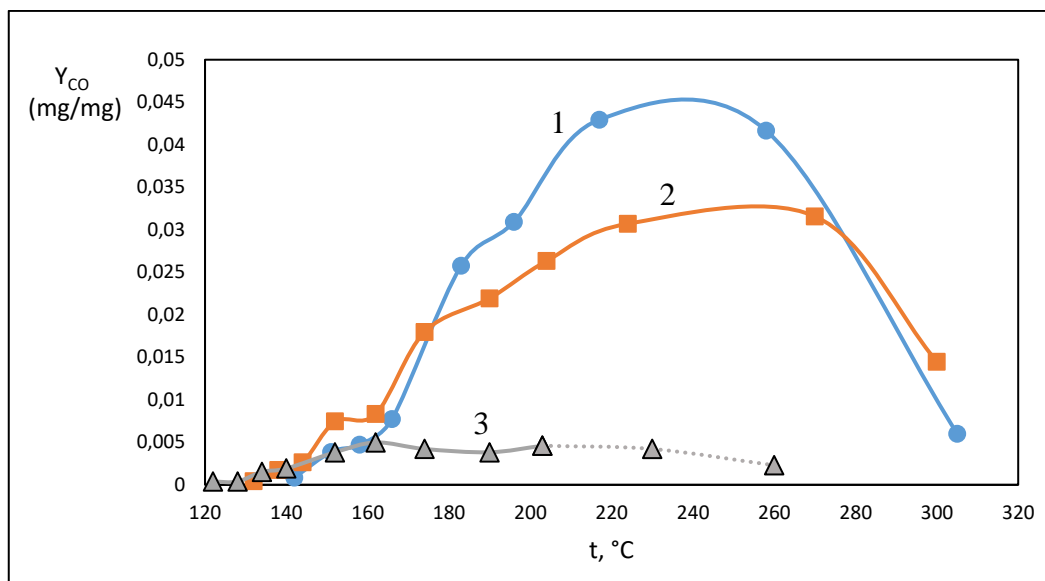
Vykstant neviseškai metanolio oksidacijai gali susidaryti tokie tarpiniai produktai kaip: metanalis, metano rūgštis, anglies monoksidas. Galimi metanolio oksidavimo mechanizmai pateikiami 22 pav.



22 pav. Metanolio oksidacijos mechanizmai [25]

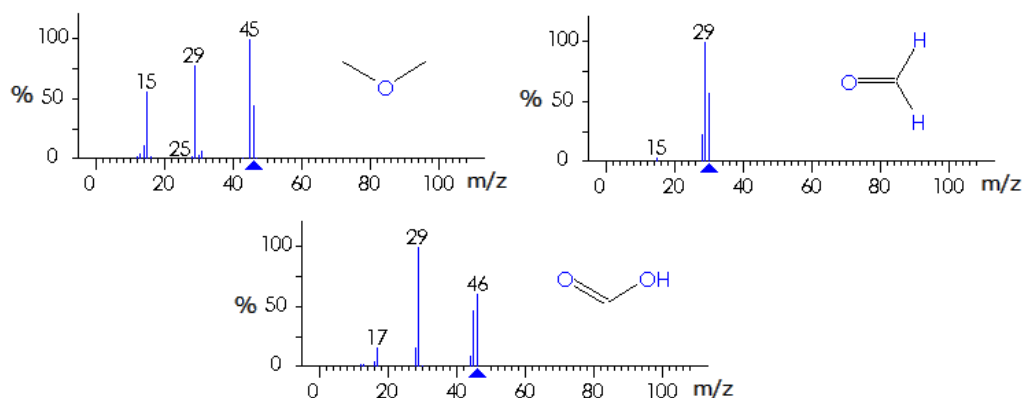
Visų katalizatorių veikimo metu buvo aptikti nedideli kiekiai anglies monoksido. Jo susidarymas reiškia, kad dalis metanolio nebuvo visiškai oksiduota iki anglies dioksido. 16CuO/HT_{iš} katalizatoriui didžiausia anglies monoksido koncentracija išmatuota 217–258 °C temperatūrų intervale ir siekė 97–100 ppm (20 pav.) arba 0,042 – 0,043 mg vienam miligramui metanolio patenkančiam į reaktorių (23 pav.). Naudojant 15CuO–5CeO₂/HT_{iš} katalizatorių

didžiausias kiekis CO susidarė 224–270 °C temperatūrų intervale ir jo koncentracija buvo 70–72 ppm (21 pav.) arba 0,031–0,032 mg/mg metanolio (23 pav.).



23 pav. Susidariusio anglies monoksido kiekio, miligramais vienam miligramui metanolio patekusio į reaktorių, priklausomybė nuo temperatūros. 1 – 16CuO/HT_{iš}; 2 – 15CuO–5CeO₂/HT_{iš}; 3 – 30CuO/HT_{iš}.

Lyginant 15CuO–5CeO₂/HT_{iš} ir 16CuO/HT_{iš} katalizatorių veikimo metu susidariusį anglies monoksido kiekį toje pačioje temperatūroje matoma, kad naudojant katalizatorių su cerio(IV) oksido priedu gaunamas maksimalus CO kiekis yra apie 30 % mažesnis. Atliekant tyrimą su 30CuO/HT_{iš} katalizatoriumi išmatuota maksimali CO koncentracija buvo gerokai mažesnė, nei su kitais tirtais katalizatoriais ir 152–203 °C temperatūrų intervale kito tarp 0,004–0,005 mg/mg metanolio (23 pav.).



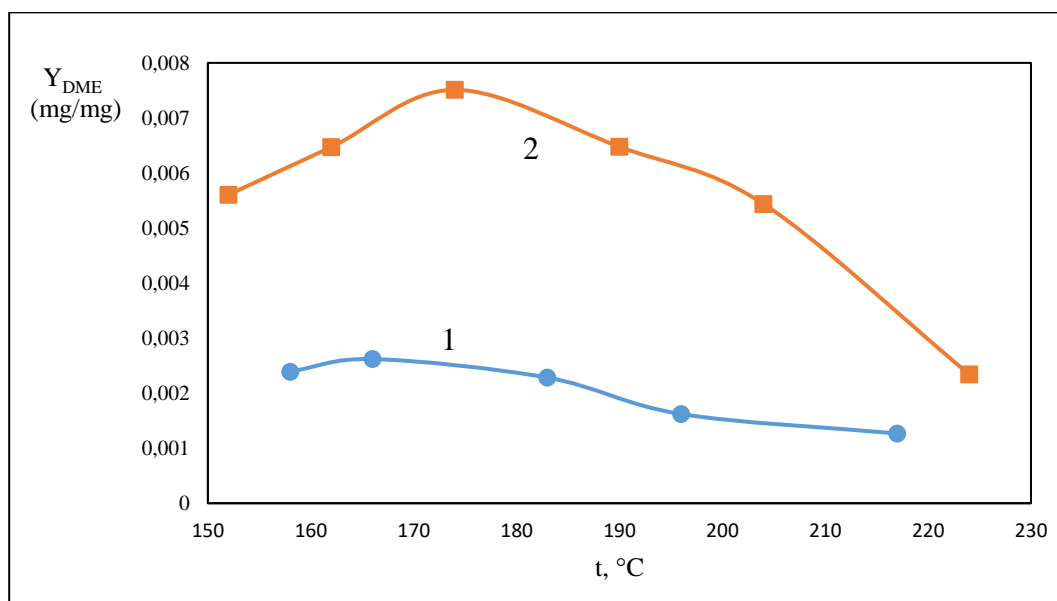
24 pav. Dimetil eterio, formaldehido ir metano rūgšties masių fragmentų pasiskirstymas, jų MS spektrogramose

Iš MS masių spektrogramų pagal 45 ir 46 m/z masių fragmentus buvo nustatyta, kad naudojant 15CuO–5CeO₂/HT_{iš} ir 16CuO/HT_{iš} katalizatorius susidarė mažas kiekis dimetilo eterio. Jo apytikslė koncentracija (pav. x) buvo apskaičiuota pagal metanolio MS spektrogramą. Dimetilo eteris susidaro pagal reakciją:



Iš 25 pav. matoma, kad 14 reakcija jau vyksta prieš prasidedant metanolio oksidavimui. Didžiausias dimetil eterio kiekis susidarė 165 – 180 °C temperatūrų intervale ir naudojant 15CuO–5CeO₂/HT_{iš} katalizatorių buvo beveik tris kartus didesnis (0,0075 mg/mg metanolio) nei naudojant 16CuO/HT_{iš} katalizatorių (0,0026 mg/mg metanolio).

Nustatyti ar metanolio oksidavimo metu susidarė formaldehidas iš MS masių spektrų yra sudėtinga, nes susidarę intensyviausi masės fragmentai sutampa su metanolio intensyviausiais masių fragmentais. Bet, kadangi metano rūgštis, kuri yra tolimesnės formaldehido dalinės oksidacijos produktas nebuvo aptikta, formaldehidas taip pat greičiausiai nesusidarė.



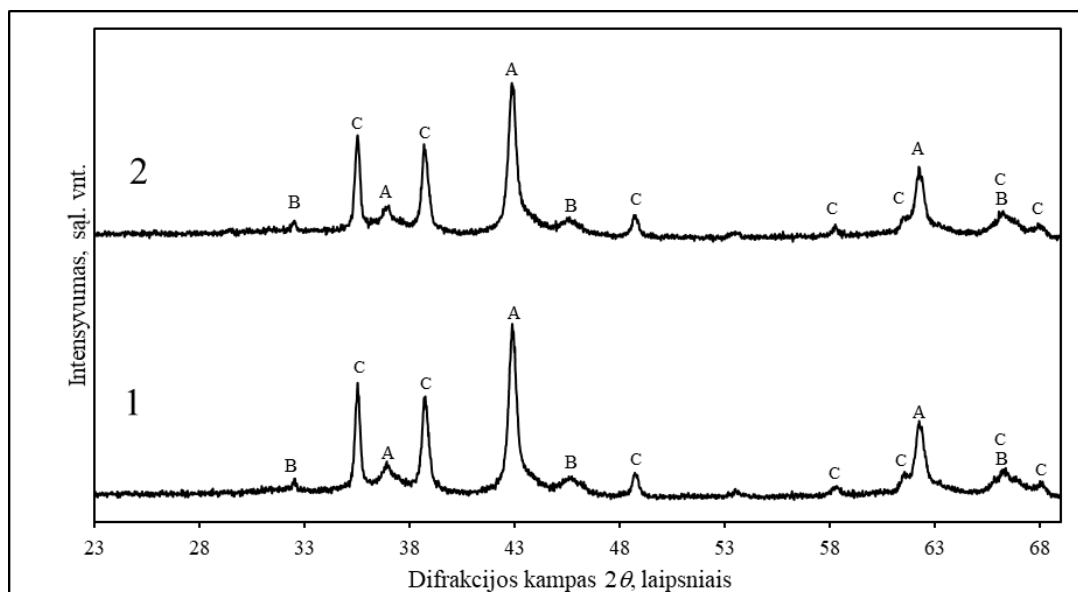
25 pav. Susidariusio dimetil eterio, miligramais vienam miligramui metanolio patekusio į reaktorių, priklausomybė nuo temperatūros: 1 – 16CuO/HT_{iš}; 2 – 15CuO–5CeO₂/HT_{iš}.

3.4. Katalizatorių stabilumo įvertinimas metanolio oksidavimo reakcijoje.

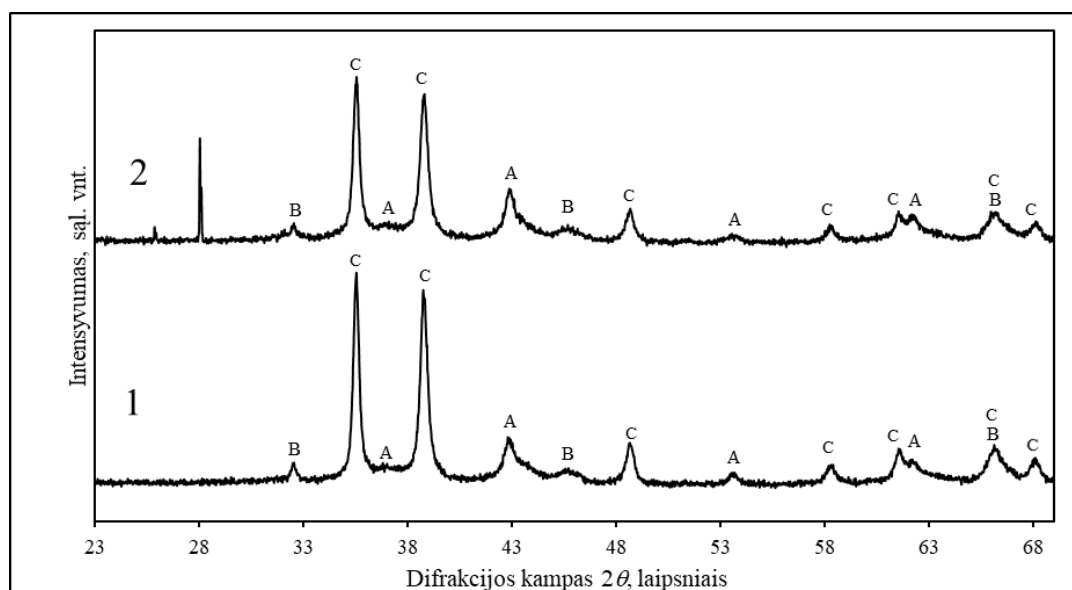
Kadangi termiškai suskaldytas hidrotalcitas kontaktuojant su vandeniu gali dalinai atstatyti pradinę savo struktūrą, buvo svarbu nustatyti ar po metanolio oksidavimo katalizatoriai pakeitė

struktūrą. Tam buvo palyginti katalizatorių RDA spektrogramos prieš katalizinį oksidavimą ir po jo.

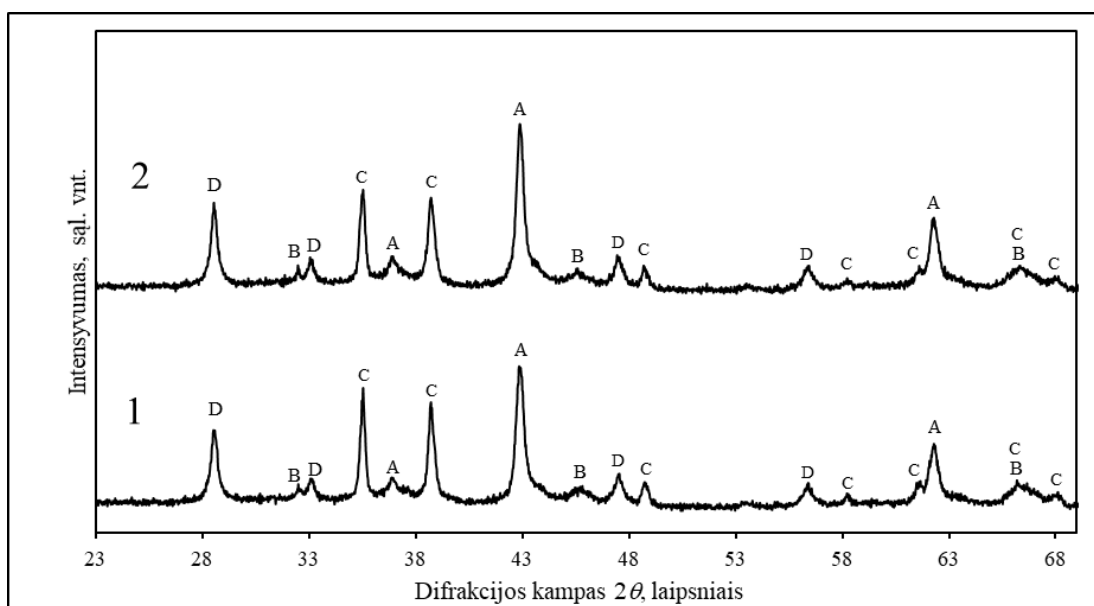
Lyginant 16CuO/HT_{iš.} ir 15CuO–5CeO₂/HT_{iš.} katalizatorių kristalines sudėtis prieš atliekant tyrimus ir po jų (pav. 25, 27) didesnių struktūros pokyčių nepastebėta. Lyginant 30CuO/HT_{iš.} katalizatoriaus difraktogramas pastebėtos dvi naujos smailės atsiradusios po bandymų ($d = 0,317; 0,344$ nm), kurios greičiausiai priklauso naudotai termoizoliacinei medžiagai – kaolino vatai, kurios nedideli kiekiai galėjo susimaišyti su katalizatoriumi jį išimant iš reaktoriaus.



26 pav. 16CuO/HT_{iš.} katalizatoriaus difraktogramų palyginimas: 1 – prieš atliekant tyrimą; 2 – po metanolio oksidacijos tyrimo. Čia A – MgO; B – Al₂O₃; C – CuO.



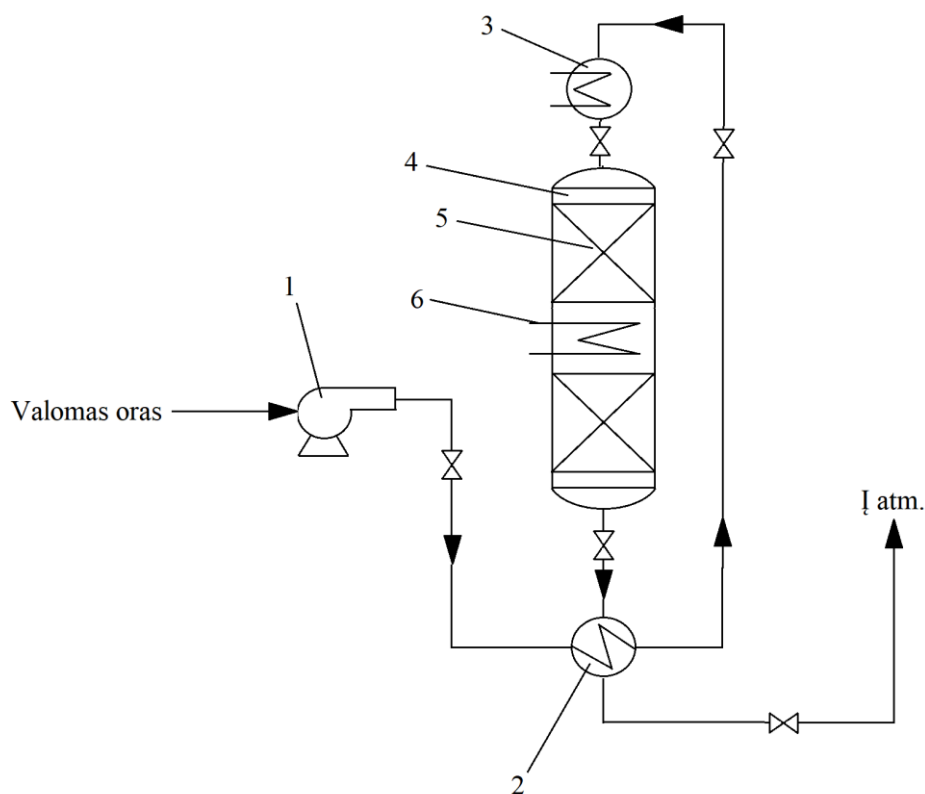
27 pav. 30CuO/HT_{iš.} katalizatoriaus difraktogramų palyginimas: 1 – prieš atliekant tyrimą; 2 – po metanolio oksidacijos tyrimo. Čia A – MgO; B – Al₂O₃; C – CuO.



28 pav. 15CuO–5CeO₂/HTi₃ katalizatoriaus difraktogramų palyginimas: 1 – prieš atliekant tyrimą; 2 – po metanolio oksidacijos tyrimo. Čia A – MgO; B – Al₂O₃; C – CuO; D– CeO₂.

Technologinės rekomendacijos metanolio oksidavimui

Remiantis iš atlikto tyrimo gautais duomenimis metanolio valymui iš oro katalizinio oksidavimo metodu skaičiavimams buvo pasirinktas $30\text{CuO}/\text{HT}_{\text{is}}$ katalizatorius. Oro valymo nuo metanolio garų sistemos principinė schema pateikta 29 pav.



29 pav. Metanolio katalizinio oksidavimo principinė schema: 1 – valomo oro ventiliatorius; 2 – rekuperacinis šilumokaitis; 3 – šilumokaitis dujų pašildymui; 4 – reaktoriaus korpusas; 5 – katalizatoriaus įkrova; 6 – šilumokaitis katalizatoriaus pašildymui

Valant orą nuo metanolio katalizinio oksidavimo metodu $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ oras (T_1) ventiliatoriumi (1) tiekiamas į reaktorių pro rekuperacinį šilumokaitį (2), kuriame yra pašildomas iki T_2 iš reaktoriaus išsiskiriantų dujų, kurių temperatūra T_3 . Jei valomose dujose metanolio koncentracija yra nepakankama reaktoriui veikti be papildomos energijos, jos gali būti papildomai pašildomos šilumokaityje (3). Reaktoriaus paleidimo metu katalizatoriaus įkrova įkaitinama iki reikiamos temperatūros šilumokaičiu (6). Iš reaktoriaus išsiskiriantis išvalytas oras atidavęs sukauptą šilumą šilumokaityje (2) ir atvėsęs iki $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_4) išmetamas į atmosferą.

Išvalyti $1000\text{ m}^3/\text{h}$ oro esant reaktoriaus apkrovai 6000 h^{-1} reikalinga 111 kg ($0,167\text{ m}^3$) įkrova. Katalizatoriaus įkrovai iššildyti paleidimo metu reikalinga energija apskaičiuota pagal lygtį:

$$Q_{kat.} = m_{kat.} \cdot C_{p,kat.} \cdot (T_1 - T_2) = 111 \cdot 0,724 \cdot (473 - 293) = 14466 \text{ kJ} \quad (15)$$

čia: $m_{kat.}$ – 30CuO/HT_{iš.} katalizatoriaus masė, kg; $C_{p, kat.}$ – 30CuO/HT_{iš.} savitoji šilumos talpa apskaičiuota pagal 10 lentelės duomenis, kJ/(kg·K); T_1 ir T_2 – pradinė ir galutinė temperatūra, K.

8 lentelė. Katalizatorių sudarančių medžiagų savitosios šiluminės talpos.

Medžiaga	C_p , kJ/(kg·K)	Kiekis katalizatoriuje, %
Al ₂ O ₃	0,88	0,1760
MgO	0,877	0,5279
CuO	0,358	0,2962

Skaičiavimuose valomo oro tiekiamo į reaktorių temperatūra yra 200 °C. Energija reikalinga 1000 m³/h valomo oro pašildyti rekuperaciniame šilumokaityje apskaičiuojama pagal lygtį:

$$Q_1 = G_{oro} \cdot C_p \cdot (T_1 - T_2) = 1204 \cdot 1,006 \cdot (473 - 293) = 218020 \text{ kJ/h} \quad (16)$$

čia: G_{oro} – valomo oro debitas, kg/h; C_p – valomo oro savitoji šilumos talpa, kJ/(kg·K); T_1 ir T_2 – pradinė ir pašildyto valomo oro temperatūra, K.

Visiškai oksiduojantis 1 moliui metanolio išsiskiria 726 kJ energijos. Iš reaktoriaus išeinantis šilumos kiekis esant skirtingai metanolio koncentracijai ore apskaičiuojamas:

$$Q_2 = T_1 \cdot G_{oro} \cdot C_p + (Q_1 + H_{CH_3OH} \cdot C_{CH_3OH} \cdot V_{oro}) \cdot \eta_{reakt.} \quad (17)$$

Čia $\eta_{reakt.}$ – reaktoriaus šilumos nuostolių koeficientas, kuris lygus 0,95; H_{CH_3OH} – energijos kiekis išsiskiriantis visiškai oksiduojantis 1 g metanolio, kJ; C_{CH_3OH} – metanolio koncentracija g/m³; V_{oro} – valomo oro debitas, m³/h

Iš reaktoriaus išėjusio oro temperatūra T_3 apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$T_3 = \frac{Q_2}{C_p \cdot G_{oro}} \quad (18)$$

Kai rekuperaciniame šilumokaityje $T_1 - T_2 = 40$ °C ir $T_3 - T_4 = 40$ °C norint reaktoriui veikti autotermiškai šilumokaičio šilumos mainų plotas apskaičiuojamas:

$$S = \frac{Q_1}{K \cdot \Delta T_{vid}} \quad (19)$$

čia: S – šilumokaičio plotas; m²; K – šilumos perdavimo koeficientas, kuris lygus 20 W/m²K, Q_1 – šilumos srautas gaunamas iš šildančiojo agento, W; ΔT_{vid} – vidutinis temperatūrų skirtumas [K].

ΔT_{vid} apskaičiuojamas pagal formules:

$$\text{jei, } \frac{\Delta T_{max}}{\Delta T_{min}} \leq 2, \text{ tai } \Delta T_{vid} = \frac{\Delta T_{max} + \Delta T_{min}}{2} \quad (20)$$

$$\text{jei, } \frac{\Delta T_{max}}{\Delta T_{min}} > 2, \text{ tai } \Delta T_{vid} = \frac{\Delta T_{max} - \Delta T_{min}}{\ln \frac{\Delta T_{max}}{\Delta T_{min}}} \quad (21)$$

čia: ΔT_{max} – maksimalus temperatūrų skirtumas tarp šildančio agento ir šildomos terpės;

$$T_{max} = T_3 - T_2 \quad (22)$$

ΔT_{min} – minimalus temperatūrų skirtumas tarp šildančio agento ir šildomos terpės;

$$\Delta T_{min} = T_4 - T_1 \quad (23)$$

Tada rekuperacinio šilumokaičio šilumokaitos plotas lygus:

$$S = \frac{218020}{20 \cdot 40} = 75,70 \text{ m}^2 \quad (24)$$

9 lentelė. Iš rekuperacinio šilumokaičio (T_2) ir iš reaktoriaus (T_3) ištekantių dujų temperatūros esant skirtingoms metanolio koncentracijoms valomame ore.

Metanolio koncentracija, g/m ³	T ₂ , °C	T ₃ , °C
0,25	155,4	195,4
0,5	159,9	199,9
1	168,8	208,8
2	186,6	226,6
3	204,4	244,4
4	222,2	262,2
5	240,0	280,0

Metanolio koncentracija norint reaktoriui veikti autotermiškai apskaičiuojama:

$$C_{CH_3OH} = \frac{(T_3 - T_2) \cdot C_p \cdot G_{oro}}{(H_{CH_3OH} \cdot V_{oro}) \cdot \eta_{reakt.}} = \frac{40 \cdot 1,006 \cdot 1204}{22,69 \cdot 1000 \cdot 0,95} = 2,25 \text{ g/m}^3 \quad (17)$$

Papildomas energijos kiekis reikalingas T_2 temperatūrai reaktoriuje palaikyti 200 °C valant 1000 m³ oro, kai metanolio koncentracija valomame ore yra mažesnė nei 2,25 g/m³ reikės papildomos energijos. Reikalingos energijos kiekio skaičiavimai, kai metanolio koncentracija ore 0,25 – 2 g/m³ pateikiami 10 lentelėje.

10 lentelė. Papildomas energijos kiekis reikalingas 1000 m³/h valomo oro pašildyti esant skirtingai metanolio koncentracijai jame

Metanolio koncentracija, g/m ³	Papildomas energijos kiekis, kJ/h
0,25	42777
0,5	37105
1	25761
2	3074

Rekuperacinio šilumokaičio plotai, kai valomame ore metanolio koncentracija yra 3 – 6 g/m³ pateikiami 11 lentelėje.

11 lentelė. Rekuperacinio šilumokaičio šilumokaitos plotas esant skirtingoms metanolio koncentracijoms valomame ore

Metanolio koncentracija ore g/m ³	Šilumokaičio plotas, m ²
3	71.77
4	59.27
5	50.48
6	46.85

4. DARBUOTOJŲ SAUGA IR SVEIKATA

4.1. Azoto rūgštis

Azoto rūgštis (HNO_3) yra nedegi, tačiau turi oksidacinių savybių, todėl gali reaguoti su daugeliu lengvai užsidegančių medžiagų (mediena, medvilne, šiaudais) ir intensyvinti jų degimą. Gaisro metu azoto rūgštis skyla išsiskiriant toksiškoms (NO_x) dujoms. Azoto rūgščiai liečiantis su metalais (plienu, cinkuotais gaminiais, aliuminiu) vyksta jų korozija ir išsiskiria labai degios vandenilio dujos. Ji gali sprogti nuo sąlyčio su stipriomis redukuojančiomis medžiagomis.

Darbo vietoje būtina užtikrinti tinkamą ventiliaciją (uždarose patalpose). Naudoti tik medžiagas, atsparias rūgštims bei tvarkingą siurbimo, krovimo/iškrovimo įrangą. Vengti bet kokio tiesioginio sąlyčio su produktu, neįkvėpti garų. Skiesti ar neutralizuoti lėtai, nes vyksta labai smarki egzoterminė reakcija. Skiedžiant visada pilti rūgštį į vandenį, bet ne atvirkščiai.

Cheminės medžiagos, preparato komponento ilgalaikio poveikio ribinis dydis: $1,3 \text{ mg/m}^3$ (0,5 ppm). Trumpalaikio poveikio ribinė vertė: $2,6 \text{ mg/m}^3$ (1 ppm).

Akių apsaugai užtikrinti privaloma dėvėti chemiškai atsparius hermetiškus apsauginius akinius pvz., EN 166 arba pilną kaukę EN 402. Odos ir kūno apsaugai reikia naudoti chemikalams atsparų apsauginį kostiumą (EN 14605). Rankų apsaugai naudoti apsaugines pirštines atitinkančias EN 374 reikalavimus. Pirštinių medžiaga turi būti nepralaidi ir atspari rūgščiai, plyšimams. Pasirenkant pirštines turi būti įsitikinama, kad jos yra pagamintos iš tinkamos medžiagos, yra pakankamo storio ir nemažesnio, nei reikalaujama, atsparumo prasiskverbimui. Baigus darbą pirštines, prieš jas nusimaunant, turi būti gerai išvalomos ir nuplaunamos. Panaudotos pirštines turi būti saugomos gerai ventiliuojamoje vietoje. Turi būti skiriamas pakankamas dėmesys rankų odos priežiūrai. Odos apsauginiai kremai nuo azoto rūgšties pakankamai neapsaugo. Rankų apsaugai visiškai netinka iš tekstilės ar odos pagamintos pirštines. Pirštinių viduje negali būti pudros kuri gali sukelti rankų odos alergiją.

Dirbant su 50 –65 % koncentracijos azoto rūgšties vandeniniais tirpalais:

Fluoro anglies gumos –FKM, ne mažesnio kaip 0,4 mm storio (prasiskverbimo laikas ≥ 8 val.). Naudojant apsaugines pirštines, pagamintas iš vienos iš žemiau nurodytų medžiagų, leidžiama dirbti ne ilgiau kaip 2 valandas: Polichloropreno –CR, ne mažesnio kaip 0,5 mm storio (prasiskverbimo laikas ≥ 2 val.); Butilo gumos – ne mažesnio kaip 0,5 mm storio (prasiskverbimo laikas ≥ 2 val.); Polivinilo chlorido –PVC, ne mažesnio kaip 0,5 mm storio (prasiskverbimo laikas ≥ 2 val.). Dirbant su 50 –65 % koncentracijos azoto rūgšties vandeniniais tirpalais netinka pirštines, pagamintos iš natūralaus kaučiuko, natūralaus latekso, nitrilo gumos arba nitrilo latekso, nes

veikiant tokios koncentracijos azoto rūgšties tirpalams šios medžiagos neišlieka stabilios: skyla, deformuojasi, neužtikrina pakankamos apsaugos [26].

4.2. Cerio (III) nitrato heksahidratas

Cerio (III) nitrato heksahidratas yra nedegi, netoksiška (prarijus LD₅₀ žiurkei 4.200 mg/kg), tačiau dirginanti akis ir kvėpavimo takus medžiaga. Jam termiškai skylant susidaro nuodingas azoto dioksidas. Kontaktuojant su degiomis medžiagomis gali sukelti gaisrą. Dirgina akis ir kvėpavimo takus.

Įprastai naudojant kvėpavimo apsaugos priemonės nėra būtinos. Akių apsaugai privaloma dėvėti apsauginius akinius su gaubtais iš šonų. Rankų apsaugai naudoti tinkamas apsaugines pirštines [27].

12 lentelė. Cerio (III) nitrato heksahidrato klasifikavimas pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 (CLP) [27]

Skirsnis	Pavojingumo klasė	Pavojaus klasė ir kategorija	Pavojingumo frazė
2.14	Oksiduojančiosios kietosios medžiagos	(Ox. Sol. 2)	H272
3.3	Smarkus akių pažeidimas/akių dirginimas	(Eye Dam. 1)	H318

4.3. Vario(II) nitrato trihidratas

Vario(II) nitrato trihidratas kaip ir cerio (III) nitrato heksahidratas yra nedegi, tačiau oksidacinėmis savybėmis pasižyminti medžiaga. Žalinga prarijus (LD₅₀ žiurkei 940 mg/kg), dirgina akis ir odą, labai toksiška vandens organizmams. Jai termiškai skylant susidaro nuodingos azoto dioksido dujos.

Įprastai naudojant kvėpavimo apsaugos priemonės nėra būtinos. Akių apsaugai privaloma dėvėti apsauginius akinius su gaubtais iš šonų. Rankų apsaugai naudoti tinkamas apsaugines pirštines [28].

4.4. Vandenilio peroksidas

Vandenilio peroksidas stipriai dirgina kvėpavimo takus, odą ir akis, gali sukelti nudegimus. Patekus ant odos sukelia paraudimą, nudegimus. Smarkiai pažeidžia akis, būdingi simptomai: paraudimas, ašarojimas, padidėjęs jautrumas šviesai, ragenos, tinklainės pažeidimai, akių skausmas. Prarijus gali sudirginti ir pažeisti gleivinę, virškinamąjį traktą.

Skylant vandenilio peroksidui išsiskiriantis atominis deguonis skatina kitų medžiagų degimą. Jo išsiskyrimas greitėja, kylant temperatūrai.

13 lentelė. H₂O₂ klasifikavimas pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 (CLP) [29]

Skirsnis	Pavojingumo klasė	Pavojaus klasė ir kategorija	Pavojingumo frazė
3.10	Ūmus toksiškumas (prarijus)	(Acute Tox. 4)	H302
3.2	Odos ėsdinimas/dirginimas	(Skin Irrit. 2)	H315
3.3	Smarkus akių pažeidimas/akių dirginimas	(Eye Dam. 1)	H318
3.8R	Specifinis toksiškumas konkrečiam organui - vienkartinis poveikis (kvėpavimo takų sudirginimas)	(STOT SE 3)	G335

Kvėpavimo takų apsauginės priemonės: apsaugojimui nuo garų turi būti naudojamos puskaukės su filtru SA pagal LST EN 141. Rankų ir odos apsauginės priemonės: apsauginės pirštinės, iš natūralios, neopreninės ar nitrilinės gumos, PVC, atsparios rūgščių poveikiui pagal LST EN 374-1. Turi būti įvertinamas gamintojo nurodomas pirštinių praskverbimo laikas. Akių apsauginės priemonės: apsauginiai akiniai, veidą dengiantys skydeliai pagal LST EN 166 [29].

IŠVADOS

1. Nustatyta, kad esant MgO/Al₂O₃ masės santykiui – 3 palankiausios hidroterminės sintezės sąlygos hidrotalcito susidarymui yra: izoterminio išlaikymo temperatūra – 200 °C, izoterminio išlaikymo trukmė – 8 valandos.

2. Metanolio oksidacijos reakcijoje aktyviausias buvo CuO (29,62 %) katalizatorius gautas vario(II) nitratu impregnuojant iškaitintą hidrotalcitą.

3. Visų katalizatorių veikimo metu oksiduojant metanolį susidarė nedideli kiekiai anglies monoksido. Veikiant hidroterminės sintezės metodu susintetintiems CuO/HT_{iš} ir CuO- CeO₂/HT_{iš} susidarė maži kiekiai dimetil eterio.

4. Susintetintų katalizatorių struktūra metanolio oksidavimo reakcijoje nepakito.

5. Atlikti oro valymo nuo metanolio naudojant impregnavimo metodu gautą CuO/HT_{iš} katalizatorių technologiniai skaičiavimai.

BIBLIOGRAFINIŲ NUORODŲ SĄRAŠAS

1. EPA, *Technical Overview of Volatile Organic Compounds*. [žiūrėta 2017-08-18] prieiga per internetą: <<https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds#8>>
2. EPA, *Volatile Organic Compounds' Impact on Indoor Air Quality* [žiūrėta 2018-05-18] prieiga per internetą: <<https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality>>
3. Government of Hong Kong, *Volatile Organic Compounds and Smog* [žiūrėta 2017-05-18]. Prieiga per internetą: <http://www.epd.gov.hk/epd/english/environmentinhk/air/prob_solutions/vocs_smog.html>
4. W.B. Li, J.X. Wang, H. Gong, *Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts*, 2009.
5. A.Urbutis, *Katalizatorių CuO-(CeO₂, La₂O₃)/nešiklis sintezė, savybės ir taikymas lakiųjų aromatinių junginių šalinimo technologijose: daktaro disertacija*, 2014
6. . Muhammad Shahzad Kamal, Shaikh A. Razzak, Mohammad M. Hossain, *Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – A review*.
7. Ting-Yi Li, Shu-Jen Chiang, Biing-Jye Liaw, Yin-Zu Chen, *Catalytic oxidation of benzene over CuO/Ce_{1-x}Mn_xO₂ catalysts*, 2011.
8. J. Tsou, P. Magnoux, M. Guisnet, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, *Catalytic oxidation of volatile organic compounds: Oxidation of methyl-isobutyl-ketone over Pt/zeolite catalysts*.
9. Zhixiang Zhang, Zheng Jiang, Wenfeng Shangguan, *Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review*, 2015.
10. Vera Patrícia da Costa Oliveira Santos, *Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds*, Porto University, 2010.
- 11 Zhi Ping Xu, Jia Zhang, Moses O.Adebajo, Hong Zhang Chunhui Zhou, *Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives*, 2011
12. Ying Wang, Jiuhui Qu, Huijuan Liu, Cheng Zhi Hu, *Adsorption and reduction of nitrate in water on hydrotalcite-supported Pd-Cu catalyst*, 2007.
13. Agnė Bankauskaitė *Hidrokalcito hidroterminė sintezė, savybės ir panaudojimas*, 2014, Kaunas.
14. F.Wong, R.G.Buchheit, *Utilizing the structural memory effect of layered double hydroxides for sensing water uptake in organic coatings*, 2004.

15. Willinton Y. Hernández, Jeroen Lauwaert, Pascal Van Der Voort, An Verberckmoes, *Recent advances on the utilization of layered double hydroxides (LDHs) and related heterogeneous catalysts in a lignocellulosic-feedstock biorefinery scheme*, 2017.
16. Kai Yan, Yuqian Liu, Yiran Lu, Jiajue Chai, Lianpeng Sun, *Catalytic application of layered double hydroxide-derived catalysts for the conversion of biomass-derived molecules*, 2017.
17. Paweł Kowalik, Marcin Konkol, Małgorzata Kondracka, Wiesław Próchniak, Robert Bicki, Paweł Wiercioch, *Memory effect of the CuZnAl-LDH derived catalyst precursor—In situ XRD studies*, 2013.
18. L. Theiss, *Synthesis and Characterisation of Layered Double Hydroxides and their Application for Water Purification*, 2012.
19. Khadijeh Shekoochi, Fatemeh Sadat, Hosseini Amir Hossein, Haghghi Atefe Sahrayian, *Synthesis of some Mg/Co-Al type nano hydrotalcites and characterization*, 2017.
20. Eleonora Conterposito, Valentina Gianotti, Luca Palin, Enrico Boccaleri, Davide Viterbo, Marco Milanese, *Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques*, 2017.
21. *Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: a review*, 2009.
22. Yu Tung Tsai, Xunhua Mo, Andrew Campos, James G. Goodwin, James J. Spivey, *Hydrotalcite supported Co catalysts for CO hydrogenation*.
23. Lucjan Chmielarz, Zofia Piwowarska, Małgorzata Rutkowska, Magdalena Wojciechowska, Barbara Dudek, Stefan Witkowski, Marek Michalik, *Total oxidation of selected mono-carbon VOCs over hydrotalcite originated metal oxide catalysts*, 2012
24. Methanol [žiūrėta 2018-05-18]. Prieiga per internetą: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/methanol>
25. Kenneth Ikechukwu Ozoemena, *Nanostructured platinum-free electrocatalysts in alkaline direct alcohol fuel cells: catalyst design, principles and applications*, 2016, South Africa.
26. Nekoncentruotos azoto rūgšties AB “Achema” Saugos duomenų lapas pagal reglamento Nr. 1907/2006/EB (REACH), priedą Nr. II su visais vėlesniais pakeitimais bei papildymais ir komisijos reglamentą (ES) Nr. 2015/830
27. Cerio(III) nitrato heksahidrato saugos duomenų lapas pagal reglamentą (EB) Nr 1907/2006 (REACH), pakeista 2015/830/ES.
28. Vario(II) nitrato trihidrato Saugos duomenų lapas pagal 1907/2006/EB.
29. Vandeniilio peroksido (35 %) saugos duomenų lapas pagal reglamentą (EB) Nr 1907/2006 (REACH), pakeista 2015/830/ES.

30. Magdalena Jabłońska, Lucjan Chmielarz, Agnieszka Węgrzyn, Kinga Góra, Marek Zofia, Piwowarska Stefan, Witkowski Ewa, Bidzińska Piotr, Kuśtrowski Anna, Wach Dorota Majda, *Hydrotalcite derived (Cu, Mn)–Mg–Al metal oxide systems doped with palladium as catalysts for low-temperature methanol incineration*, 2014.

31. Lucjan Chmielarz, Zofia Piwowarska, Małgorzata Rutkowska, Magdalena Wojciechowska, Barbara Dudek, Stefan Witkowski, Marek Michalik *Total oxidation of selected mono-carbon VOCs over hydrotalcite originated metal oxide catalysts*, 2015.

CV

Vardas	Juozas
Pavardė	Butas
Gimimo data	1993 – 11 – 20
Gimimo vieta	Kybartai
Mokykla	1999 – 2000 m. Kybartų mokykla – darželis Ažuoliukas, 2000 – 2003 m. Vilkaviškio pagrindinė mokykla, 2003 – 2009 m. Vilkaviškio Salomėjos Nėries vidurinė mokykla, 2009 – 2012 m. Vilkaviškio Aušros gimnazija
Studijos	2012 – 2016 Kauno technologijos universitetas, cheminės technologijos fakultetas, bakalauro studijos. 2016–2018 m. Kauno technologijos universitetas, cheminės technologijos fakultetas, magistro studijos.