

Monolitni katalizatori i reaktori: osnovne značajke, priprava i primjena

KUI 30/2004
Prispjelo 5. prosinca 2003.
Prihvaćeno 12. veljače 2004.

V. Tomašić

Zavod za reakcijsko inženjerstvo i katalizu,
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb

Prema nekim autorima razvoj monolitnih katalizatora i reaktora je jedno od najvećih dostignuća u području heterogene katalize i katalitičkog reakcijskog inženjerstva. Svrha ovog rada je ukazati na prednosti monolitnih katalizatora odnosno reaktora u odnosu na tradicionalne izvedbe, s posebnim naglaskom na integralni pristup pri izvedbi katalizatora i dizajniranju reaktora.

Rad se sastoji od četiri dijela. U prvom dijelu dane su osnovne definicije, opisana je podjela monolitnih katalizatora s obzirom na kemijski sastav odnosno s obzirom na njihovu osnovnu izvedbu. Također je navedeno koji su čimbenici prethodili razvoju i primjeni monolitnih struktura. Istaknuto je da su monolitni katalizatori odnosno reaktori primjer sustava u kojem nestaju uobičajene razlike između katalizatora i reaktora s obzirom na razinu djelovanja. Priprava monolitnih katalizatora opisana je u drugom, a njihova primjena u trećem dijelu rada. U završnom dijelu teksta istaknuta su predviđanja o budućim primjenama monolita te su navedeni ciljevi daljnjih istraživanja, čiji rezultati će, vjerujemo i omogućiti ostvarenje takvih predviđanja.

Ključne riječi: *Monolitni katalizatori odnosno reaktori, značajke, priprema, primjena*

Uvod

U zadnjem desetljeću 20-tog stoljeća u kemijskoj industriji se pojavljuju novi trendovi usmjereni prema razvoju održivih tehnologija.¹⁻³ Razvoj održivih tehnologija uglavnom se zasniva na unapređenju postojećih kao i na razvoju novih kemijskih procesa koji omogućavaju proizvodnju željenih proizvoda uz neznatno nastajanje sporednih produkata. To se, među ostalim, može postići uporabom novih, visoko selektivnih (bio)katalizatora. S druge strane, integriranjem različitih procesnih jedinica (povezivanjem i istodobnim provođenjem procesa kao što su: kemijska reakcija, separacija, prijenos topline, prijenos količine gibanja i dr.) smanjuje se ukupni broj procesnih jedinica, a samim time ostvaruje se ušteda prostora, sirovina, energije i kapitala. Takvo povezivanje različitih procesnih jedinica moguće je postići primjenom višenamjenskih reaktora, kao što su monolitni reaktori, membranski reaktori, destilacijske kolone uz istovremenu reakciju i dr. Monolitni katalizatori odnosno reaktori su primjer sustava u kojem nestaju uobičajene razlike između katalizatora i reaktora s obzirom na razinu djelovanja.^{1,4-7} Cilj ovog rada je ukazati na značajke monolitnih sustava te na njihovu važnost pri razvoju tehnologija prihvatljivih za okoliš.

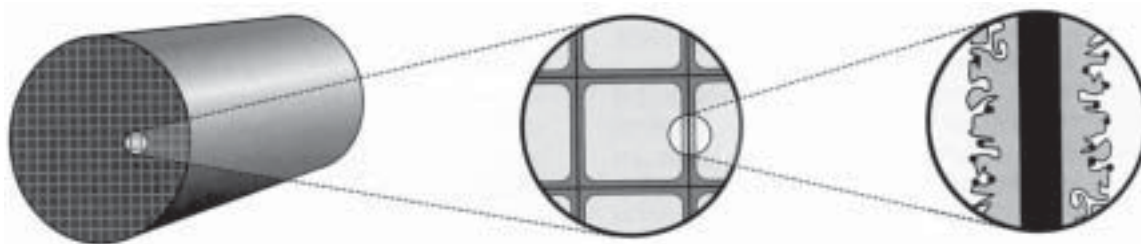
Monoliti

Osnovne definicije i podjela monolita

Riječ **monolit** potječe od grčkih riječi koje u prijevodu znače *mono*-jedan i *lithos* – kamen.⁸ Kao sinonim za monolitnu strukturu ponekad se rabi pojam "*honeycomb structure*"

(eng. honeycomb – saće meda),⁹ iako u specijaliziranom tehničkom smislu pojam "monolit" ima mnogo šire značenje. Općenito, u tehničkoj literaturi pojam monolit odnosi se na tvorevine pravilne i nepromjenjive geometrije, koje uglavnom služe kao nosači katalitički aktivne komponente odnosno kao katalizatori (u slučaju kad je katalitička komponenta integralni dio monolitne strukture).

Monoliti se s obzirom na osnovni konstrukcijski materijal dijele na keramičke i metalne monolite.⁴⁻¹⁴ Prema tome, monoliti se izrađuju od keramičkih materijala, odnosno od nerđajućeg čelika ili od odgovarajućih slitina metala (Fe, Cr, Al i dr.). Monolitni katalizator uglavnom se dobiva tako da se na (ili unutar) stijenke osnovne, najčešće inertne, monolitne strukture (keramičke ili metalne) nanese sloj katalitički aktivne komponente odnosno odgovarajući nosač (npr. Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , C, zeoliti i dr.), koji sadrži jednu ili više katalitički aktivnih komponenti (Pt, Pd, Rh, zeoliti i sl.). Shematski prikaz keramičkog monolitnog katalizatora dan je na slici 1.¹⁵ Točan kemijski sastav nosača katalitički aktivne komponente uglavnom je strogo čuvana tajna vodećih proizvođača monolitnih katalizatora. U većini slučajeva nosač se sastoji od smjese Al_2O_3 , CeO_2 i ZrO_2 kao glavnih komponenata te od neznatnih količina ostalih komponenata (CaO, MgO, oksidi rijetkih zemalja i dr.). Pri nanošenju nosača katalitički aktivne komponente bitno je postići njegovo dobro prianjanje za osnovnu inertnu monolitnu strukturu, što se postiže primjenom odgovarajućih aditiva u slučaju keramičkih monolita odnosno primjenom odgovarajućih postupaka obrade metalne površine. Postoje različite metode nanošenja nosača na keramičku monolitnu strukturu: a) primjenom koloidne otopine odgovarajućeg nosača (nosač se nalazi u obliku suspendiranih čestica); b) primjenom sol-gel metode (nosač je u tekućoj fazi);

Slika 1 – Shematski prikaz sačastog monolitnog katalizatora¹⁵Fig. 1 – Schematic representation of a honeycomb monolith catalyst¹⁵

c) primjenom odgovarajućih suspenzija i drugim postupcima.^{11,12,16} U sljedećim koracima na tako pripremljen nosač nanosi se sama katalitički aktivna komponenta primjenom uobičajenih metoda za pripremu katalizatora (impregnacija, ionska izmjena, (ko)precipitacija i dr.)¹⁷⁻²⁰ te primjenom metoda kao što su "in situ" kristalizacija zeolita na stijenka inertne monolitne strukture²¹⁻²³ i dr. U nekim slučajevima katalitički aktivna komponenta i nosač nanose se istodobno na osnovnu monolitnu strukturu da bi se postigla zadovoljavajuća poroznost, mehaničke značajke te odgovarajući stupanj disperzije katalitički aktivne komponente. Kod pripreme metalnih monolita primjenjuju se toplinski, kemijski i elektrokemijski postupci za nanošenje nosača i katalitički aktivne komponente na metalnu monolitnu strukturu.

Keramički monoliti se s obzirom na poroznost stijenki dijele na porozne i neporozne, dok su metalni monoliti uglavnom neporozni. Postoji i treća skupina monolitnih katalizatora s obzirom na njihovu izvedbu. Primjerice, to se odnosi na monolitne katalizatore koji se u cijelosti sastoje od katalitički aktivne komponente odnosno od odgovarajućih smjesa katalitički aktivnih komponenata (V_2O_5/TiO_2 , zeoliti, kombinacije kao što su TiO_2 , V_2O_5 i WO_3 , $VO_x/TiO_2/SiO_2$ i dr.)^{10,12,24,25} Takve izvedbe monolitnih katalizatora često se primjenjuju za obradu ispušnih plinova iz velikih stacionarnih izvora (npr. pri selektivnoj redukciji dušikovih oksida (NO_x) s amonijakom kao reducensom),^{24,25} a njihova je osnovna prednost u odnosu na ranije opisane izvedbe, uz uvjet zadovoljavajuće poroznosti, veća specifična površina.

Osnovne značajke monolita

Općenito, monolitna struktura katalizatora ima brojne prednosti u odnosu na tradicionalne izvedbe katalizatora, kao što su velika specifična površina, malen pad tlaka, dobar prijenos tvari između različitih faza, u većini slučajeva neznan otpor prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom kroz katalitički sloj (koji je uglavnom vrlo tanak), dobre toplinske i mehaničke značajke, jednostavno prenošenje na veće mjerilo (eng. scale up) te druge prednosti koje ih čine gotovo neusporedivim s tradicionalnim izvedbama katalizatora.^{1,9,11-14,26}

Monolitni katalizatori, da bi bili učinkoviti, moraju ispunjavati čitav niz zahtjeva; moraju imati mali toplinski kapacitet, veliku toplinsku i mehaničku stabilnost te kemijsku inertnost, veliku otpornost na djelovanje visokih temperatura i vibracija kao i otpornost na različite nečistoće prisutne u ispušnim plinovima.^{9-12,14,26} Također je prijeko potrebno da

imaju odgovarajuću toplinsku vodljivost da bi se omogućilo brzo zagrijavanje katalizatora na radnu temperaturu pri kojoj se postiže zadovoljavajuća aktivnost. Nadalje, nužno je da koeficijent toplinskog rastezanja katalitičkog sloja bude jednak ili približno jednak koeficijentu toplinskog rastezanja inertne monolitne strukture, jer u protivnom može doći do pucanja katalitičkog sloja i do njegovog odnošenja sa strujom ispušnih plinova.

Osnovna monolitna struktura, ovisno o namjeni, može biti različite dimenzija i oblika (najčešće ovalni i kvadratni oblik).^{1,12} Kanali monolita također mogu biti različitog oblika i promjera, a stijenke kanala različitih debljina. Značajke monolita, kao što su oblik i veličina kanala, debljina stijenki, poroznost stijenki kanala te debljina katalitičkog sloja ovise o specifičnim zahtjevima procesa u kojima se primjenjuju.^{5,9,12}

Pri donošenju odluke o primjeni keramičkih monolitnih katalizatora potrebno je sagledati i njihove nedostatke. Općenito, nedostaci keramičkih monolitnih katalizatora su sljedeći:^{1,11,12}

a) kod monolita s neporoznim stjenkama kanala nema mogućnosti radijalnog prijenosa tvari između susjednih kanala monolita, a radijalni prijenos topline moguće je provesti jedino vođenjem kroz stijenku i kanal;

b) uglavnom nema mogućnosti izmjene topline s okolinom zbog male toplinske vodljivosti keramike te su zbog toga reakcije koje se provode u keramičkim monolitima uglavnom adijabatske (iznimno je moguće predgrijavanje ulazne smjese);

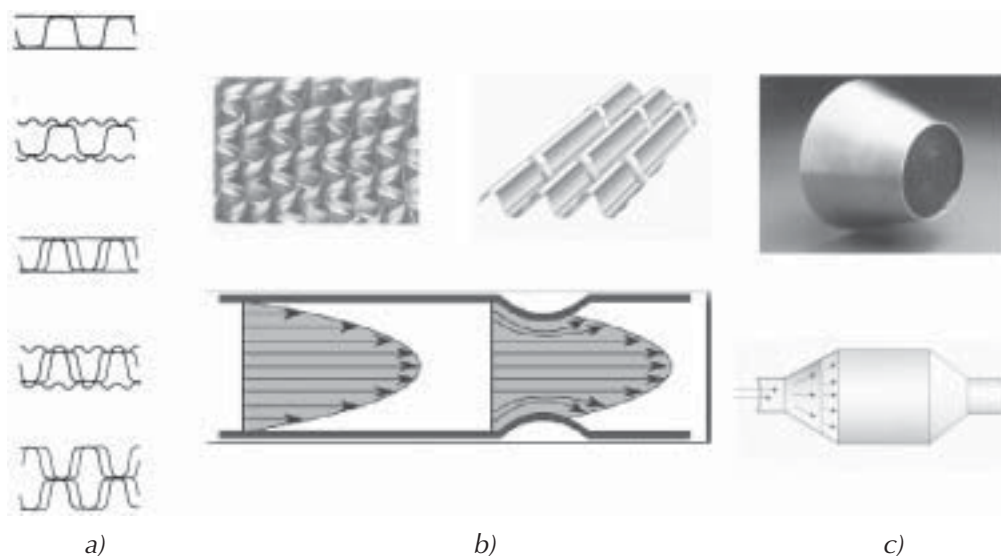
c) mogućnost pucanja keramičke monolitne strukture u uvjetima iznenadnih i velikih promjena temperature;

d) osnovna izvedba monolitnih katalizatora, u odnosu na uobičajene izvedbe katalizatora složenija je i skuplja; taj nedostatak odnosi se kako na keramičke tako i na metalne monolitne katalizatore.

Prednosti metalnih u odnosu na keramičke monolite su sljedeće:

a) postojanje vrlo tankih stijenki metalnih monolita (0,04–0,05 mm) što dovodi do znatno veće geometrijske površine;

b) uz jednaku debljinu katalitičkog sloja (u odnosu na keramički monolit) dolazi do znatno manjeg pada tlaka, što je rezultat veće poroznosti zbog znatno tanje stijenke metalnog monolita;



Slika 2 — Metalni monoliti: a) različiti oblici kanala¹³; b) strukturne značajke metalnih monolita koje omogućavaju turbulentno strujanje⁵⁵; c) konusna konfiguracija⁵⁵

Fig. 2 — Metallic monoliths: a) different shapes of channels¹³; b) structural features of some metal monoliths designed to enhance turbulence⁵⁵; c) conical configuration⁵⁵

c) veća toplinska vodljivost metala omogućava brže postizanje potrebne radne temperature;

d) bolje mehaničke značajke

e) malen ukupni obujam i masa;

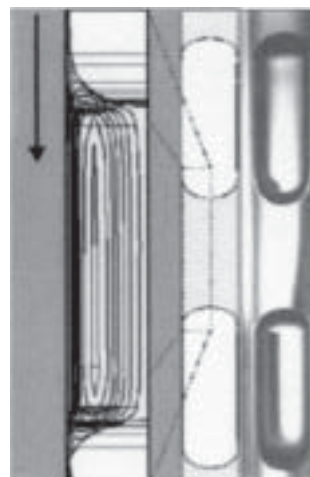
f) veća mogućnost variranja osnovnih oblika i veličine kanala, konusna konfiguracija monolita, mogućnost dodatnih strukturiranja unutar kanala, izvedba metalnih monolita sa tzv. "pasivnim kanalima", što znatno utječe na poboljšanje turbulencije te omogućava bolji prijenos tvari i topli-^{1,13,27,28} (slika 2).

Nedostatak je metalnih monolita ograničena toplinska stabilnost pri temperaturama višim od 1573 K (zbog mogućnosti taljenja, korozije i sl.), dok u slučaju keramičkih monolita ovaj nedostatak nije relevantan.^{11,12,15}

Kako je došlo do razvoja i primjene monolitnih struktura?

Razvoj i primjenu monolitnih struktura uvjetovali su brojni problemi na koje nailazimo pri provođenju heterogenih katalitičkih procesa, primjerice u reaktorima s nepokretnim slojem katalizatora, suspenzijskim i ostalim višefaznim reaktorima.^{1,12,29,30} Kao što je poznato, pri provođenju heterogenih katalitičkih reakcija poželjno je da katalizator ima veliku specifičnu površinu. Specifična površina katalizatora obično se povećava sa smanjenjem dimenzija zrna katalizatora. Međutim, u tom slučaju može doći do znatnog pada tlaka kroz katalitički sloj. U nekim slučajevima, pad tlaka kroz katalitički sloj ne čini velik problem, primjerice ako se radi o sporoj heterogenoj katalitičkoj reakciji za koju je potrebno ostvariti znatno vrijeme zadržavanja reaktanata u katalitičkom sloju. U tom slučaju, male brzine strujanja reakcijske smjese neće dovesti do znatnog pada tlaka. S druge strane, u slučaju brzih kemijskih reakcija, koje je potrebno provoditi pri velikim brzinama strujanja reaktanata, potrebna je velika specifična površina katalizatora. U

tom slučaju mogu se pojaviti problemi vezani uz pad tlaka u reaktoru. Važno je spomenuti da pad tlaka ovisi ne samo o dimenzijama zrna katalizatora nego i o njegovom obliku i načinu pakiranja u katalitičkom sloju. U trokomponentnim sustavima plin-kapljevina-krutina javljaju se dodatni problemi vezani za otpor prijenosu tvari na granici faza plin-kapljevina, otpor prijenosu u sloju kapljevina koja oplahuje zrno katalizatora te otpor prijenosu tvari u čvrstoj fazi, tj. u katalizatoru. U takvim složenim sustavima hidrodinamika je također bitan čimbenik. Poznato je da se koncentracija tvari koja se prenosi iz fluida (plin, kapljevina) do površine druge faze najviše mijenja u neposrednoj blizini te površine. Zbog toga nastaje koncentracijski gradijent u graničnom



Slika 3 — Segmentirano strujanje kroz kanal monolita (Taylorovo strujanje). Slika (lijevo) prikazuje simulaciju strujanja kapljevine.⁸

Fig. 3 — Segmented flow through a single channel of the monolith (Taylor flow). The picture (left) shows the liquid circulation patterns.⁸

Tablica 1 – *Usporedba višefaznih reaktora*Table 1 – *Comparison of multiphase reactors*

Značajka Property	Monolitni reaktor Monolith reactor	Suspenzijski reaktor Slurry reactor	Prokapni kolonski reaktor Trickle-bed reactor
Ulazna energija Energy input	Niska Low	Srednja, miješanje Medium, stirring	Visoka, pad tlaka High, pressure drop
Značajka djelotvornosti Catalyst efficiency	Velika, tanak katalitički sloj High, thin active layer	Velika, male dimenzije zrna High, small particles	Mala, veće dimenzije zrna zbog problema vezanih za pad tlaka Low, large particles required for pressure drop
Pad tlaka Pressure drop	Neznatan Unsignificant	Malen Small	Velik High
Separacija katalizatora Catalyst separation	Nije potrebna Not necessary	Potrebno skupo filtriranje Costly filtering necessary	Jednostavna Easy
Masa katalizatora Catalyst loading	Srednja ili mala Medium or small	Srednja ili mala Medium or small	Velika High
Zamjena katalizatora Catalyst replacement	Otežana Difficult	Jednostavna mogućnost kontinuirane zamjene Easy, continuous exchange during operation	Otežana Difficult
Iskustvo Experience	2 faze-veliko 2 phases-extensive Više faza-ograničeno More phases-limited	Veliko High	Veliko High

sloju (filmu) fluida. Debljina graničnog sloja uvjetovana je hidrodinamikom. Prema tome, intenzivno miješanje faza ili povećanje brzine strujanja fluida ubrzat će prijenos tvari. Treba naglasiti da u monolitnim reaktorima u određenim uvjetima rada može doći do pojave tzv. "segmentiranog strujanja" (eng. segmented flow, plug flow or Taylor flow).^{1,8,29,30} Segmentirano strujanje, prikazano na slici 3, oblik je strujanja koji se može objasniti na sljedeći način: kroz kanale monolita protječu segmenti kapljevine koji su međusobno razdvojeni segmentima (mjehurićima) plina. Takvo strujanje omogućava dobru recirkulaciju unutar segmenata kapljevine, što dovodi do povećanja brzine prijenosa tvari kako između plina i kapljevine tako i kroz vrlo tanak film kapljevine koji razdvaja mjehuriće plina od vanjske površine katalizatora. Na temelju prethodnih razmatranja može se zaključiti da monolitni reaktori imaju velike mogućnosti potencijalne primjene u dvokomponentnim, a posebice u trokomponentnim sustavima. U tablici 1 prikazane su prednosti monolitnih reaktora u odnosu na suspenzijske i prokapne kolonske reaktore.^{11,30} Posebnost monolitnih reaktora u odnosu na ostale višefazne reaktore jeste i u tome što kod monolita nema uobičajene razlike između reaktora i zrna katalizatora s obzirom na razinu djelovanja.⁴⁻⁷ Iz toga proizlazi da se pojmovi *monolitni katalizator* i *monolitni reaktor* mogu jednoznačno primjenjivati.

Priprava monolitnih katalizatora

Keramički monoliti

Kao što je prikazano na slici 1, keramička monolitna struktura sastoji se od velikog broja ravnih i najčešće paralelnih

kanala. Takve strukture uglavnom se dobivaju postupcima ekstruzije u posebno dizajniranim uređajima (ekstruderima),^{11,16,31-37} dok se znatno rjeđe dobivaju postupcima nabiranja (eng. corrugation).³⁸⁻⁴⁰ Za pripravu keramičkih monolita postupcima ekstruzije najčešće se primjenjuju različite smjese glina, prekursora polaznih komponenta, veziva i aditiva, što ovisi o vrsti keramike koja se želi pripremiti.^{1,11,16,31} Kordijerit ($2 \text{MgO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$) je najčešće primjenjivan keramički materijal.³² Više od 90 % ukupnog broja monolitnih katalizatora koji se rabe za pročišćavanje ispušnih plinova iz automobila odnosi se na kordijeritnu keramiku. Znatno manje se primjenjuju materijali kao što su SiC , B_4C , Si_3N_4 , BN , AlN , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , ZrSiO_4 , ZrB_2 , mulit ($3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$), Al titanat ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$), Li-Al silikat ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) i drugi, a razlog tome je što su navedeni materijali uglavnom znatno skuplji.^{16,33} Vodeći svjetski proizvođači keramičkih monolita su Corning,⁴¹ Cormetech,⁴² NGK,⁴³ Engelhard,⁴⁴ Steuler GmbH,⁴⁵ KWH⁴⁶ i dr.

Detalji vezani za pripravu keramičkih monolitnih struktura mogu se uglavnom naći u patentnoj literaturi^{32,34-39} te u vrlo ograničenom broju radova objavljenih u znanstveno-stručnim publikacijama.^{11,14,16,33} *Merkel* i sur.³⁴ opisuju pripravu kordijeritnih monolita. Postupak uključuje sljedeće stupnjeve: a) pripravu polazne smjese talka, gline te drugih komponenta koje sadrže Al i Si; b) miješanje smjese i prevođenje u oblik pogodan za oblikovanje; c) oblikovanje postupkom ekstruzije; d) sušenje i e) toplinsku obradu (kalciniranje, sinteriranje) pri temperaturama od 1473–1773 K.

Značajke keramičkog monolita dobivenog postupkom ekstruzije ovise o vrsti i značajkama polaznih komponenta, o dodanim aditivima, pH i sadržaju vode kao i o potisnoj

sili koja se primjenjuje pri ekstruziji.^{14,16,31} Sljedeći se aditivi rabe pri ekstruziji: celuloza, CaCl₂, etilen-glikol, dietilen-glikoli, alkoholi, parafini, anorganska vlakna otporna na toplinu i drugi.^{16,37} Dodatak aditiva omogućava postizanje zadovoljavajuće otpornosti na nagle promjene temperature,³⁶ postizanje bolje poroznosti i sposobnosti adsorpcije,³⁷ poboljšanje mehaničkih značajki te postizanje malog koeficijenta toplinskog rastezanja.¹¹ Osim vode, mogu poslužiti i druga otapala, kao što su ketoni, alkoholi i eteri.^{16,37}

Osim opisane metode za pripremu kordijeritne keramike, koja se sastoji od kalciniranja smjese gline, talka i drugih komponenata koje sadrže Al i Si, u literaturi se navodi i sol-gel metoda.⁴⁷⁻⁵⁰ Prednosti sol-gel u odnosu na prethodnu metodu su sljedeće: dobivanje kordijeritne keramike velike čistoće (zbog veće čistoće polaznih komponenata), mogućnost pripreme keramike točno definirane mikrostrukture, mogućnost promjene homogenosti na atomskoj razini, mogućnost pripreme pri nižim temperaturama (oko 1273 K), mogućnost uvođenja različitih komponenata u samo jednom stupnju i dr.

Keramički monoliti s poroznim stijenka pripremaju se dodavanjem odgovarajućih polimera (kao što su poliuretani, Nafion-H: perfluorosulfonska kiselina/PTFE kopolimer u H⁺ obliku i dr.) u polaznu smjesu za pripremu keramike.^{1,31,51} U kasnijim fazama pripreme, tj. pri sušenju i oksidaciji na povišenim temperaturama dolazi do uklanjanja polimera, a kao rezultat nastaje odgovarajuća makroporozna struktura.

Metalni monoliti

Metalni monoliti počeli su se razvijati 60-tih godina prošlog stoljeća, uglavnom za potrebe kemijske industrije, a 80-tih godina počela se razmatrati mogućnost njihove primjene za pročišćavanje ispušnih plinova iz automobila.

Metalni monoliti gotovo se isključivo dobivaju postupcima nabiranja (savijanja) ravnih i valovitih metalnih ploča i/ili traka, što je shematski prikazano na slici 4.^{16,52} Tanke metalne ploče ili trake koje se pritom upotrebljavaju u većini



Slika 4 – Priprava metalnih monolita

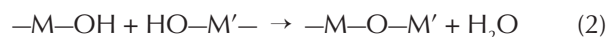
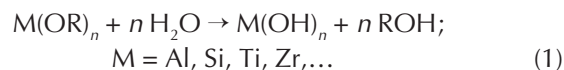
Fig. 4 – Preparation of metallic monoliths

(Napomena: kopija slika je preuzeta iz brošure tvrtke Emitec)

slučajeva se izrađuju od slitina željeza, koje obično sadrže male količine aluminija. Oksidacijom aluminija dolazi do nastajanja sloja aluminijevog oksida. Važnost nastajanja sloja aluminijevog oksida jeste u tome što omogućava dobru adheziju drugog sloja oksida koji se nanosi u kasnijim stupnjevima pripreme, a služi kao nosač katalitički aktivne komponente.⁵³ Za izradu metalnih monolita najčešće se upotrebljava nerđajući čelik te materijal pod komercijalnim imenom Fecralloy® (73 % Fe, 15–20 % Cr, 5 % Al, tragovi metala rijetkih zemalja).^{12,16} Najpoznatiji proizvođači metalnih monolita su Johnson Matthey,⁵⁴ Emitec,⁵⁵ Grace⁵⁶ i dr.

Nanošenje sekundarnog nosača na monolitnu strukturu

Specifična površina keramičkog kao i metalnog monolitnog nosača je vrlo mala (oko 2 m² g⁻¹ za kordijeritni keramički monolit). Zbog toga se na primarni nosač - monolit nanosi sekundarni nosač, najčešće sloj poroznog metalnog oksida (Al₂O₃, TiO₂, smjese oksida i dr.). Za nanošenje sekundarnog nosača na osnovnu monolitnu strukturu primjenjuju se različite metode, a najčešće tzv. "wash-coating" metoda.¹¹ Da bi se omogućilo nanošenje oksida na površinu monolita spomenutom metodom, potrebno je pripremiti otopinu ili koloidnu suspenziju, koja sadrži prekursor(e) jednog ili više oksida (prekursor je prisutan u obliku suspendiranih čestica). U nekim slučajevima primjenjuje se sol-gel metoda, pri čemu se prekursori sekundarnog nosača pojavljuju u tekućoj fazi. To je moguće provesti primjenom hidrolitičkog postupka, koji se zasniva na hidrolizi odgovarajućeg alkoksida uz kiseline ili lužine, nakon čega slijedi polikondenzacija u idućem stupnju:

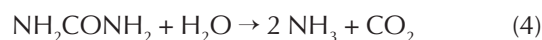


ili primjenom nehidrolitičkog sol-gel postupka:



Tako pripremljeni sol nanosi se na osnovnu monolitnu strukturu najčešće uporabom tzv. "metode uranjanja" (eng. dipping technique).¹¹ Nakon određenog vremena ukloni se suvišak sola s monolita, a zatim slijedi sušenje i kalciniranje.

Al-sol može se pripremiti uporabom različitih prekursora aluminija, kao što su pseudo-boemit, AlO(OH) · x H₂O, aluminijev alkoksid i dr. Aditivi kao što su urea ili organski amini (npr. heksametilentetramin, HMT) mogu se iskoristiti da bi se poboljšala kvaliteta sloja Al₂O₃ dobivenog tijekom toplinske obrade.¹⁶ Razgradnjom aditiva pri povišenim temperaturama (kalciniranje) (izraz 4) postiže se odgovarajuća poroznost takovog sloja.



Aditivi također mogu utjecati na stabilnost sola. Isto tako, dodatkom kationa, kao što su npr. Ba²⁺, La³⁺, Mg²⁺, Zr⁴⁺ i Si⁴⁺, koji inhibiraju sinteriranje odnosno prijelaz γ-Al₂O₃ u inertnu α-fazu (pri temperaturama > 1273 K) može se postići veća otpornost na sinteriranje Al₂O₃ pri povišenim temperaturama.

Poznato je da metali u usporedbi s keramikom imaju znatno veći koeficijent toplinskog rastezanja. Zbog toga se prilikom nanošenja odgovarajućeg nosača katalitički aktivne komponente na metalnu monolitnu podlogu posebna pozornost treba posvetiti adheziji takovog sloja.^{11,16} Za tu svrhu primjenjuju se različiti toplinski, kemijski i elektro-kemijski postupci, kojima obično prethodi oksidacija metalne površine.

Nanošenje katalitički aktivne komponente

Jedna ili više katalitički aktivnih komponenata nanose se na sekundarni nosač primjenom metoda koje se ne razlikuju bitno od uobičajenih metoda za pripremu katalizatora, a to su: impregnacija, adsorpcija, ionska izmjena, (ko)precipitacija, depozicija-precipitacija, sol-gel metoda, metoda uranjanja u odgovarajuću suspenziju (eng. slurry dip-coating) te "in situ" kristalizacija (ako se želi pripremiti monolit koji sadrži odgovarajući zeolit kao katalitički aktivnu komponentu).^{11,16} Ostali stupnjevi u postupku pripreme monolitnog katalizatora, kao što su sušenje, kalciniranje i redukcija također se ne razlikuju od uobičajenih stupnjeva pri pripremi katalizatora te se stoga u ovom poglavlju neće posebno razmatrati.

U nekim slučajevima moguće je istodobno nanošenje sekundarnog nosača i katalitički aktivne komponente ili se katalitički aktivna komponenta može dodati već u polaznu smjesu za ekstruziju.^{57,58} Međutim, treba istaknuti da je ekstruzija složena metoda pri kojoj važnu ulogu imaju reološke značajke smjese za ekstruziju.⁵⁷ Isto tako, tijekom sinteziranja može doći do sinteriranja aktivne faze, a samim time i do narušavanja mikro- i mezoporoznosti konačnog produkta.¹⁶

U novije se vrijeme u keramičkoj industriji primjenjuju i napredne tehnike za pripremu keramičkih materijala za specijalnu namjenu, kao što su tzv. "spin-coating",⁵⁹ taloženje kemijskih para (eng. chemical vapor deposition, CVD),^{60,61} infiltriranje kemijskih para (eng. chemical vapor infiltration, CVI),⁶² toplinsko raspršivanje^{63,64} i dr. Nadalje, nanošenje se može provoditi primjenom konvekcijskog zagrijavanja, primjenom laserskih zraka ili mikrovalnog sušenja. Pokazalo se da mikrovalno sušenje ima veliku praktičnu važnost, jer je brza metoda, a istodobno omogućava homogenu raspodjelu aktivne faze u katalizatoru.⁶⁵ Prema očekivanjima, rezultati istraživanja u području znanosti o materijalima, posebice istraživanja usmjerena na razvoj produkata (kao što su integralne komponente i kompoziti) u znatnoj će mjeri pridonijeti daljnjem razvoju, proizvodnji i primjeni monolitnih katalizatora.¹⁶

Primjena monolitnih katalizatora

Napredni postupci za smanjenje emisija onečišćenja iz pokretnih i nepokretnih izvora

Monolitni katalizatori i reaktori najčešće se primjenjuju u procesima za smanjenje emisija onečišćenja iz pokretnih izvora (obrada ispušnih plinova iz automobila i drugih motornih vozila u tzv. katalitičkim pretvornicima, razgradnja ozona u zrakoplovima i dr.) te procesima za smanjenje emisija onečišćenja iz nepokretnih izvora.^{1,9,12,14} Detaljne infor-

macije o komercijalnoj primjeni monolitnih struktura u navedenim procesima mogu se naći u literaturi.^{9,13,24,25,28,66-68}

U ovom poglavlju posebna pozornost posvetit će se manje poznatim aspektima primjene monolitnih katalizatora i reaktora za smanjenje emisija onečišćenja iz pokretnih i nepokretnih izvora. To se odnosi na primjenu metalnih monolita odnosno posebnih konstruktivnih izvedbi monolitnih katalizatora za smanjenje emisija onečišćenja pri hladnom startu motora te na primjenu tzv. keramičkih i/ili katalitičkih filtara za pročišćavanje ispušnih i dimnih plinova iz pokretnih i nepokretnih izvora.

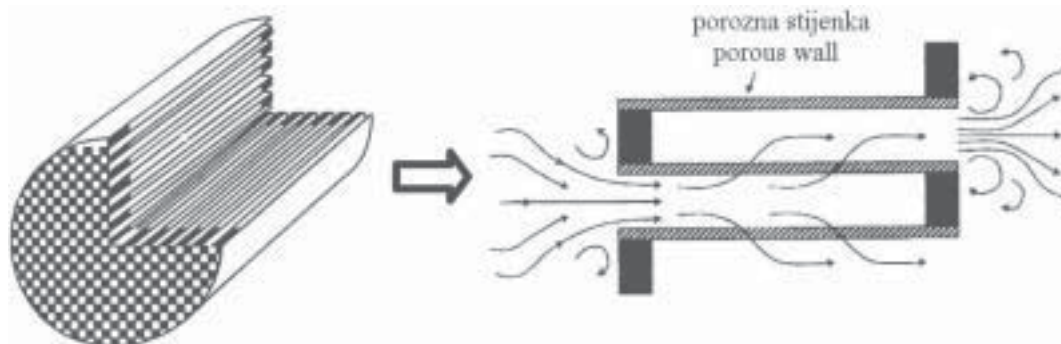
Prvi monolitni katalizatori koji su se počeli primjenjivati za obradu ispušnih plinova iz automobila sastojali su se od keramičke monolitne strukture (uglavnom kordijerita), sloja Al_2O_3 kao nosača katalitički aktivne komponente te od smjese plemenitih metala (Pt-Pd-Rh). Međutim, utvrđeno je da učinkovitost katalizatora ovisi o načinu rada motora, odnosno vrlo je mala pri hladnom startu motora, kada ujedno nastaje više od 80 % ukupnih emisija iz automobila. To je posljedica male toplinske vodljivosti keramike. Stoga keramički monolitni katalizator tek nakon određenog vremena rada motora postiže radnu temperaturu od cca. 523–623 K pri kojoj pokazuje zadovoljavajuću aktivnost.^{27,28} Da bi riješio taj problem, jedan od najvećih svjetskih proizvođača metalnih monolita – Emitec⁵⁵ razvio je sustav za obradu ispušnih plinova nastalih izgaranjem bezolovnog benzina, koji se sastoji iz dva dijela: a) od metalnog monolitnog predgrijača, odnosno tzv. električki grijanog katalitičkog pretvornika (eng. electrically heated catalytic converter, EHC) i b) od osnovnog keramičkog monolitnog katalizatora. Električki grijani predgrijač (slika 5) ugrađuje se neposredno prije ulaza u osnovni keramički katalitički pretvornik. Takva izvedba omogućava smanjenje emisija pri hladnom startu, a samim time pridonosi povećanju ukupne djelotvornosti katalizatora.^{52,55}

Keramički filtri omogućavaju uklanjanje čvrstih čestica (lebedeće čestice, čađa i sl.) iz otpadnih plinova, a uglavnom se uporabljavaju za pročišćavanje dimnih plinova iz nepokretnih izvora emisija (pri spaljivanju otpada, pri izgaranju ugljena u vrtložnom sloju i sl.). U nekim slučajevima, u stijenkama kanala keramičkog monolita može biti i katalitički aktivna komponenta (npr. V_2O_5 , $V_2O_5-TiO_2$ i sl.), koja omogućava istodobnu oksidaciju odnosno redukciju ostalih onečišćujućih sastojaka u ispušnom plinu (VOC, NO_x i dr.). Iz toga proizlazi da uporaba tzv. katalitičkih filtara omogućava



Slika 5 – Električki grijani katalitički pretvornik⁵⁵

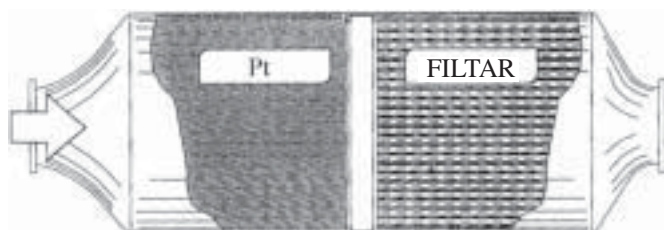
Fig. 5 – Electrically heated catalytic converter⁵⁵

Slika 6 – Keramički filtri za pročišćavanje dimnih plinova⁷²Fig. 6 – Ceramic filters for flue gas cleaning⁷²

istodobno uklanjanje suspendiranih krutih čestica fizičkim procesima separacije i uklanjanje plinovitih onečišćujućih spojeva odgovarajućim katalitičkim reakcijama. Kao što je istaknuto u uvodnom dijelu, glavna prednost takvih integriranih sustava očituje se u smanjenju broja procesnih jedinica, uštedi prostora i energije, a time i smanjenju ukupnih troškova održavanja procesa. Primjena katalitičkog filtra u tzv. SO_x – NO_x –Rox Box procesu i sličnim procesima opisana je u patentima.^{69,70}

Keramički filtri rabe se i za pročišćavanje ispušnih plinova nastalih izgaranjem dizelskog goriva u motornim vozilima.⁷¹ U tom slučaju, obično je polovica od ukupnog broja kanala monolita zatvorena s druge strane monolitne strukture (slika 6).^{13,72} Takva konfiguracija dovodi do nakupljanja čvrstih čestica unutar kanala, dok se preostali plinovi, iz kojih su uklonjene čvrste čestice, prenose difuzijom kroz stijenku u susjedne kanale. Nakon postizanja određenog stupnja zasićenja keramičkog filtra s čvrstim česticama potrebno je provesti postupak regeneracije. Regeneracija se može postići oksidacijom nastale čađe pri povišenim temperaturama (cca. 720 K), što se ponekad provodi uz dodatak homogenog katalizatora (npr. organometalnih spojeva Cu, Ni, Ce, Mo, Fe i dr.) u dizelsko gorivo da bi se spriječilo prekomjerno oslobađanje topline pri procesu regeneracije.^{13,72}

Problem istodobnog uklanjanja čvrstih čestica i dušikovih oksida iz ispušnih plinova nastalih izgaranjem dizelskog goriva te regeneracije katalitičkog filtra, koji se rabi u takvom sustavu, tek se nedavno uspio riješiti razvojem tzv.

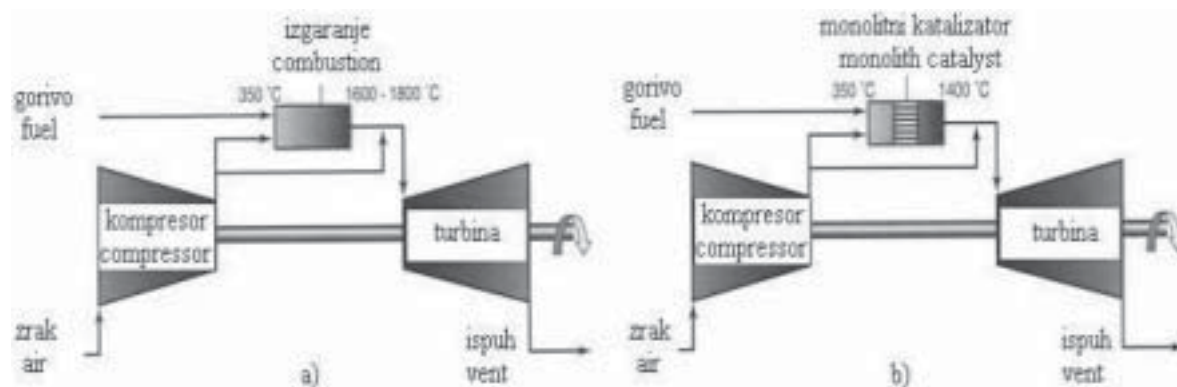
Slika 7 – Pojednostavljeni prikaz filtra s kontinuiranom regeneracijom²⁸Fig. 7 – Simplified schematic diagram of a continuously regenerating filter²⁸

filtra s kontinuiranom regeneracijom, CRTTM (eng. the Continuously Regenerating Filter)^{21,28,73} (slika 7). Princip rada filtra s kontinuiranom regeneracijom je sljedeći: u prvom dijelu takvog filtra nalazi se keramički monolitni katalizator (Pt kao katalitički aktivna komponenta), koji omogućava oksidaciju CO i ugljikovodika do CO_2 i H_2O . Istodobno se dušikovi oksidi, koji su u ispušnim plinovima uglavnom sadržani u obliku NO, oksidiraju do NO_2 , a ostatak plinske smjese prolazi kroz drugi dio filtra, gdje se nakupljaju čvrste čestice ili čađa. Zbog reakcije između nakupljene čađe i NO_2 (nastalog u prvom dijelu filtra) dolazi do oksidacije, što omogućava kontinuiranu auto-regeneraciju filtra. Pritom se regeneracija provodi pri temperaturama nižim od 523 K. Kao što je spomenuto ranije, regeneracija keramičkih filtara uobičajenih izvedbi (bez NO_2 kao oksidansa) provodi se pri znatno višim temperaturama.

Potencijalna primjena monolita Katalitičko izgaranje goriva u sustavima s plinskim turbinama

Osim u prethodno opisanim procesima, koji se primjenjuju za smanjenje emisija onečišćenja iz pokretnih i nepokretnih izvora, a zasnivaju na tzv. "end of pipe" pristupu, monolitne strukture važne su i pri preventivnom rješavanju problema u zaštiti zraka. To se odnosi na plinske turbine sa sustavom katalitičkog izgaranja goriva. U literaturi se može naći velik broj znanstvenih i stručnih radova koji se bave ovom problematikom.^{25,33,53,74-78}

Usporedba konvencionalnog (nekatalitičkog) i katalitičkog sustava izgaranja goriva prikazana je na slici 8.⁷⁸ U konvencionalnom sustavu izgaranja komprimirani zrak predgrijan na 573–673 K miješa se s gorivom i uvodi u komoru za izgaranje. Zbog izgaranja smjese goriva i zraka temperatura na izlazu iz komore za izgaranje može iznositi čak do 2273 K. Zbog toga je potrebno uvođenje hladnog zraka u smjesu nastalu izgaranjem prije njenog dovođenja na lopatice turbine (optimalna temperatura na ulazu u turbinu iznosi 1373–1573 K, zbog toplinske stabilnosti konstrukcijskih materijala). S druge strane, katalizator snižava energiju aktivacije potrebnu za provođenje reakcija sagorijevanja. Stoga se uz pomoć katalizatora može postići potpuno sagorijevanje smjese goriva i zraka pri znatno nižim temperaturama nego u sustavima u kojima dolazi do homogenog sagorijevanja u plinskoj fazi (1373 odnosno



Slika 8 — a) Konvencionalni (nekatalitički) i b) katalitički sustav sagorijevanja goriva u plinskim turbinama⁷⁸

Fig. 8 — a) Conventional (noncatalytic) and b) catalytic combustor in an open-cycle gas turbine⁷⁸

2073–2273 K). Prednosti katalitičkih sustava sagorijevanja su sljedeće: spriječava se nastajanje tzv. “termičkih” NO_x (koji uglavnom nastaju pri $T > 1673$ K), izbjegava se potreba za snižavanjem temperature plinske smjese na izlazu iz komore izgaranja, smanjuju se ograničenja vezana za toplinsku stabilnost konstrukcijskih materijala i dr.⁷⁴⁻⁷⁶

Da bi se osigurali nužni uvjeti za provođenje katalitičkog procesa sagorijevanja, među ostalim, velika specifična površina katalizatora i istodobno neznatan pad tlaka kroz katalitički sloj, nužna je primjena monolitnih katalizatora. Dosađnja istraživanja vezana za razvoj katalizatora provedena su na keramičkim i metalnim monolitima, koji su uglavnom sadržavali Al_2O_3 kao sekundarni nosač, modificiran dodatkom Ba, La, Si i dr. elemenata radi stabilizacije i poboljšanja kemijskih, toplinskih i drugih značajki. Kao katalitički aktivne komponente najčešće se primjenjuju plemeniti metali (Pt, Pd), oksidi prijelaznih metala, složeni oksidi (spinel-oksidi tipa AB_2O_4 , npr. MgAl_2O_4 ; perovskiti-oksidi tipa ABO_3 , npr. LaCoO_3) i dr.) te različiti heksaaluminati i supstituirani heksaaluminati ($\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ i dr.).^{33,74,78} Međutim, do sada istraživani katalizatori još uvijek nemaju odgovarajuću stabilnost i trajnost uporabe pri temperaturama 1373–1773 K.^{66,74,78} Stoga su nužna daljnja istraživanja usmjerena na poboljšanje toplinske stabilnosti katalizatora te stabilnosti na neposredan utjecaj vodene pare, kisika i drugih komponenata (S, As, Pb) uz istodobno ispunjavanje uvjeta kontinuiranog rada u trajanju od najmanje jedne godine (oko 8000 sati). *Zwinkels* i sur.⁷⁴ te *Thevenin* i sur.⁷⁸ navode da se problemi vezani uz nezadovoljavajuću aktivnost i toplinsku stabilnost katalizatora u navedenim uvjetima rada mogu djelomično riješiti primjenom tzv. hibridnih sustava sagorijevanja odnosno različitih izvedbi komora za izgaranje, koje omogućavaju kontrolirano dodavanje sekundarnog goriva i/ili zraka, zatim primjenom više slojeva monolitnog katalizatora u komori za sagorijevanje i sl.

Zamjena za višefazne reaktore

U zadnjih 15 godina proučava se mogućnost primjene monolitnih reaktora kao zamjene za tradicionalne izvedbe višefaznih reaktora, posebice u procesima hidriranja u tekućoj fazi,⁷⁹⁻⁸² procesima oksidacije organskih i anorganskih spojeva u vodenim otopinama (npr. otpadnim vodama)⁸³ te u biokemijskim procesima.⁸⁴⁻⁸⁶ Pritom je katalizator najčešće

čvrsta faza (ili živi organizam koji je imobiliziran na kruti monolitni nosač), dok ostale reakcijske komponente mogu biti u plinovitom i/ili kapljevitom agregatnom stanju.^{1,29,30} Primjerice, moguće su različite kombinacije reagirajućih faza: plin-krutina, kapljevina-krutina, plin-kapljevina-krutina, kapljevina-kapljevina-krutina te plin-kapljevina-kapljevina-krutina.

Ovisno o načinu prolaza plina i/ili kapljevine kroz monolitni reaktor, moguć je istostrujni i protustrujni rad. S obzirom na relativno mali promjer kanala, koji je uobičajen za monolitne strukture, mogućnost rada u protustrujnoj izvedbi vrlo je ograničena i odnosi se na monolite koje sadrže kanale s unutarnjim izbočenjima (eng. internally finned monoliths).⁸⁷

U većini slučajeva čvrsta faza je nepokretna, ali isto tako postoje i izvedbe monolitnih reaktora u kojima je čvrsta faza pokretna (eng. moving bed application).¹

Općenito govoreći, monolitni reaktori očituju višefunkcionalni reaktorski sustav, čije su bitne značajke: učinkovito dovođenje reaktanata u kontakt, najčešće, s čvrstim katalizatorom i izbjegavanje problema vezanih uz nepotpuno močenje katalizatora kapljevino; mogućnost kombinacije reakcijskih i separacijskih procesa; mogućnost kontroliranog dovođenja reaktanata i uklanjanja produkata i dr. Iz navedenog proizlazi da se uporabom monolitnih reaktora kombiniraju prednosti uobičajenih višefaznih reaktora (primjerice suspenzijskih i prokapnih kolonskih reaktora) uz istodobno uklanjanje njihovih nedostataka (vidi tablicu 1). Na taj način postiže se veća učinkovitost i ekonomičnost procesa. Međutim, jedan od nedostataka monolitnih reaktora koji otežava njihovu primjenu, posebice u uvjetima većih brzina strujanja, loša je raspodjela kapljevine i/ili plina po poprečnom presjeku reaktora. Taj problem pokušava se riješiti izmjenom geometrije na ulazu u monolitnu strukturu te ostalim konstruktivnim izvedbama.⁸⁷

Usprkos brojnim prednostima u odnosu na ostale vrste višefaznih reaktora, u svijetu trenutno postoji samo jedan primjer komercijalne primjene monolitnih katalizatora u višefaznim procesima — hidriranje alkantrakinona pri proizvodnji vodikovog peroksida,^{82,88,89} dok se ostale potencijalne primjene razmatraju na laboratorijskom ili poluindustrijskom mjerilu. Od potencijalnih područja

primjene spomenimo samo neke primjere: hidriranje α -metilstirena do kumena,⁹⁰ hidriranje dinitrotoluena do toluendiamina,⁹¹ hidriranje benzaldehida do benzil-alkohola⁹² i dr. Detaljnije informacije o potencijalnim primjenama monolitnih reaktora u kemijskoj procesnoj industriji mogu se naći u literaturi.^{1,30,33} U okviru istraživanja koja se odnose na razvijanje vodika, a vezana su za primjenu i razvoj gorivih ćelija, također se proučava mogućnost uporabe keramičkih i/ili metalnih monolita.^{93,94}

Sve veća primjena monolitnih reaktora u različitim katalitičkim procesima dovela je do razvoja odgovarajućih matematičkih modela, pomoću kojih se može opisati njihov rad u različitim radnim uvjetima. Matematički modeli koji se primjenjuju radi dimenzioniranja i projektiranja monolitnih reaktora mogu biti različitog stupnja složenosti, ovisno o predodžbama koje se uzimaju u obzir pri njihovom izvodenju te ovisno o njihovoj namjeni.^{29,33,74} Općenito, modeliranje i simulacija monolitnih reaktora složena je i izuzetno opširna problematika, stoga će se razmatrati kao poseban prilog.

Zaključak i budući trendovi

U brojnim radovima u literaturi navodi se da je razvoj monolitnih katalizatora odnosno reaktora jedno od najvećih dostignuća u području heterogene katalize i katalitičkog reakcijskog inženjerstva. Prema očekivanjima, monoliti će se sve više primjenjivati u kemijskim i biokemijskim procesima, pri masovnoj proizvodnji kemikalija kao i pri proizvodnji finih kemikalija i produkata posebne namjene, u katalitičkim i nekatalitičkim procesima za pročišćavanje ispušnih i dimnih plinova, u procesima katalitičkog sagorijevanja goriva te u ostalim višefaznim procesima u kemijskoj procesnoj industriji.^{1,14,95,96,97} Nedvojbeno, da bi se takva očekivanja ostvarila, potrebna su daljnja istraživanja koja će, među ostalim, omogućiti ostvarenje sljedećih ciljeva:

— Unapređenje postojećih i razvoj novih postupaka pripreme monolita za specijalne namjene, poboljšanje katalitičkih i fizičkih značajki (optimiranje kemijskog sastava, strukture, poroznosti i raspodjele katalitički aktivne komponente), poboljšanje mehaničkih, toplinskih i ostalih značajki monolita o kojima ovise njihova uporabna svojstva.

— Poboljšanje raspodjele fluida po poprečnom presjeku monolitnog reaktora u sustavima s više faza kao i razvoj odgovarajućih matematičkih modela pomoću kojih će se opisati dinamika fluida te složeni procesi koji se provode u takvim sustavima. Optimiranje rada monolitnog reaktora u višefaznim sustavima nužno zahtijeva integralni pristup pri izvedbi katalizatora i dizajnanju samog reaktora.

Važni čimbenik u ostvarenju navedenih ciljeva bit će primjena temeljne metodologije kemijskog inženjerstva kao i rezultati istraživanja u području znanosti o materijalima.

Literatura References

1. F. Kapteijn, T. A. Nijhuis, J. J. Heiszwolf, J. A. Moulijn, *Catal. Today* **66** (2001) 133.

2. M. Overcash, *Advances in Environ. Res.* **1** (1997) 1.
3. <http://www.wiley.co.uk/wileychi/egec/pdf/GB604-W.PDF> (pregledano 5. 2. 2004.)
4. <http://www.dct.tudelft.nl/race/education/st316/catengchap8a.pdf> (pregledano 5. 2. 2004.)
5. F. Kapteijn, J. J. Heiszwolf, T. A. Nijhuis, J. A. Moulijn, *CATTECH* **3** (1999) 24.
6. A. Cybulski, J. A. Moulijn, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **36** (1994) 179.
7. F. Kapteijn, G. B. Marin, J. A. Moulijn, *Catalytic Reaction Engineering*, u R. A. van Santen, P. W. N. M. van Leeuwen, J. A. Moulijn, B. A. Averill (uredn.), *Catalysis: An Integrated Approach*, Elsevier, Amsterdam 1999, str. 375-430.
8. <http://www.dct.tudelft.nl/monoliet/index2.html> (pregledano 5. 2. 2004.)
9. A. Cybulski, J. A. Moulijn, *The Present and Future of Structured Catalysts-An Overview*, u A. Cybulski, J. A. Moulijn (uredn.), *Structured Catalysts and Reactors*, Marcel Dekker, New York 1998, str.1-14.
10. J. N. Armor, *Chem. Mater.* **6** (1994) 730.
11. T. A. Nijhuis, A. E. W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Catal. Rev.* **43** (2001) 345.
12. R. M. Heck, S. Gulati, R. J. Farrauto, *Chem. Eng. J.* **82** (2001) 149.
13. E. S. J. Lox, B. H. Engler, *Environmental Catalysis*, u G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (uredn.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Willey-VCH, Weinheim, 1997, str. 1559-1633.
14. J. L. Williams, *Catal. Today* **69** (2001) 3.
15. P. O. Thevenin, P. Goving, S. G. Järås, *CATTECH*, **7** (2002) 10.
16. X. Xu, J. A. Moulijn, *Transformation of a Structured Carrier into Structured Catalyst*, u A. Cybulski, J. A. Moulijn (uredn.), *Structured Catalysts and Reactors*, Marcel Dekker, New York, 1998, str. 599-615.
17. C. J. Pereira, K. W. Plumlee, *Catal. Today* **13** (1992) 23.
18. A. Talo, J. Lahtinen, P. Hautojärvi, *Appl. Catal. B: Environmental* **5** (1995) 221.
19. M. Nishizawa, T. Yamada (Nissan Motor Co. Ltd.), *JP Pat. Appl.* 3245851, 1 Nov 1991.
20. S. J. Schmiege, D. N. Belton, *Appl. Catal. B: Environmental* **6** (1995) 127.
21. S. Shimizu, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Chem. Lett.* **5** (1996) 403.
22. Z. Shan, W. E. J. van Kooten, O. L. Oudshorn, J. C. Jansen, H. van Bekkum, C. M. van den Bleek, H. P. A. Calis, *Microporous Mesoporous Materials* **34** (2000) 81.
23. C. D. Madhusoodana, R. N. Das, Y. Kameshima, A. Yasumori, K. Okada, *Microporous Mesoporous Materials* **46** (2001) 249.
24. A. Beretta, E. Tronconi, G. Groppi, P. Forzatti, *Monolithic Catalysts for the Selective Reduction of NO_x with NH₃ from Stationary Sources*, u A. Cybulski, J. A. Moulijn (uredn.), *Structured Catalysts and Reactors*, Marcel Dekker, New York, 1998, str. 121-148.
25. F. J. Janssen, *Environmental Catalysis- Stationary Sources*, u G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (uredn.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Willey-VCH, Weinheim, 1997, str. 1633-1668.

26. J. Villermaux, D. Schweich, *Ind. Eng. Chem. Res.* **33** (1994) 3025.
27. M. V. Twigg, D. E. Webster, *Metal and Coated-Metal Catalysts*, u A. Cybulski, J. A. Moulijn (uredn.), *Structured Catalysts and Reactors*, Marcel Dekker, New York, 1998, str. 59-90.
28. M. V. Twigg, A. J. J. Wilkins, *Autocatalysts-Past, Present and Future*, u A. Cybulski, J. A. Moulijn (uredn.), *Structured Catalysts and Reactors*, Marcel Dekker, New York, 1998, str. 91-120.
29. S. Irandoust, A. Cybulski, J. A. Moulijn, *The Use of Monolithic Catalysts for Three-Phase Reactions*, u A. Cybulski, J. A. Moulijn (uredn.), *Structured Catalysts and Reactors*, Marcel Dekker, New York, 1998, str. 239-267.
30. B. Andersson, S. Irandoust, A. Cybulski, *Modeling of Monolith Reactors in Three-Phase Processes*, u A. Cybulski, J. A. Moulijn (uredn.), *Structured Catalysts and Reactors*, Marcel Dekker, New York, 1998, str. 267-303.
31. P. Forzatti, D. Ballardini, L. Sighicelli, *Catal. Today* **41**(1998) 87.
32. T. Matsuhisa, S. Soejima, N. Yamamoto (Corning, NY), US Pat. Appl. 4295892, 25 Aug 1981.
33. E. M. Johansson, D. Papadias, P. O. Thevenin, A. G. Ersson, R. Gabrielsson, P. G. Menon, P. H. Björnbom, S. G. Järås, *Catalytic Combustion for Gas Turbine Applications*, *Catalysis*, Vol. 14, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999, str. 183-235.
34. G. A. Merkel, M.J. Murtagh (Corning Inc.), Eur. Pat. Appl. 545008, 9 Jun 1993.
35. M. J. Murtagh (NGK Insulators, Ltd.), US Pat. Appl. 5141686, 25 Aug 1992.
36. G. D. Forsoythe (Du Pont), Eur. Pat. Appl. 455451, 6 Nov, 1991.
37. H. Yamauchi, Y. Ohashi (Ibiden Co. Ltd.), JP Pat. Appl. 3271152, 3 Dec 1991.
38. F. Kamimura (Calsonic Corp.), JP Pat. Appl. 04166234, 12 Jun 1992.
39. N. Ito (Toyota Motor Corp.), JP Pat. Appl. 04260446, 16 Sep 1992.
40. M. F. M. Zwinkels, S.G. Järås, P. G. Menon, *Preparation of Combustion Catalysis by Washcoating Alumina Whiskers-Covered Metal Monoliths Using a Sol-Gel Method*, u G. Poncelet, J. Martens, B. Delmon, P. A. Jacobs, P. Grange (uredn.), *Preparation of Catalysis VI - Scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts*, Elsevier, Amsterdam, 1995, str. 345-354.
41. <http://www.corning.com> (pregledano 5. 2. 2004.)
42. <http://www.cormetech.com> (pregledano 5. 2. 2004.)
43. <http://www.ngkntk.de> (pregledano 5. 2. 2004.)
44. <http://engelhard.com> (pregledano 5. 2. 2004.)
45. <http://steuler.de> (pregledano 5. 2. 2004.)
46. <http://k-w-h.com> (pregledano 5. 2. 2004.)
47. P. J. Collier, M. R. Feaviour, M. J. Hayes, *Platinum Metals Rev.* **45** (2001) 21.
48. <http://smt2.thewwwstore.com/chemat/4.tpl?cart=3089248334793635> (pregledano 5. 2. 2004.)
49. R. Ganguli, F. Kirkbir, D. Meyer (Yazaki Corp.), US Pat. Appl. 6099792, 8 Aug 2000.
50. E. I. Ko, *Sol-Gel Process*, u G. Ertl, H. Konzinger, J. Weitkamp (uredn.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 1, Elsevier, Wiley-VCH, Amsterdam, 1997, str. 86-93.
51. <http://www1.dupont.com/NASApp/dupontglobal/corp/products/productsMain.jsp> (pregledano 5. 2. 2004.)
52. M. V. Twigg, D. E. Webster, *Metal and Coated-Metal Catalysts*, u A. Cybulski, J. A. Moulijn (uredn.), *Structured Catalysts and Reactors*, Marcel Dekker, New York, 1998, str. 59-90.
53. J. W. Geus, J. C. van Griezen, *Catal. Today* **47** (1999) 169.
54. <http://www.matthey.com> (pregledano 5. 2. 2004.)
55. <http://www.emitec.com> (pregledano 5. 2. 2004.)
56. <http://www.grace.com> (pregledano 5. 2. 2004.)
57. I. M. Lachman, J. L. Williams, *Catal. Today* **14** (1992) 317.
58. J. Blanco, P. Avila, M. Yates, A. Bahamonde, u G. Poncelet, J. Martens, B. Delmon, P. A. Jacobs, P. Grange (uredn.), *Preparation of Catalysts VI*, Elsevier, Amsterdam, 1995, str. 755.
59. R. Ochoa, R. Miranda, *Better Ceramic Through Chemistry VI* (ur: A. K. Cheetham, C. J. Brinker, M. L. Mecartney, C. Sanchez), *Materials Research Soc.*, Pittsburgh, 1994, str. 553.
60. M. A. Petrich, *CHEMTECH* (Dec.) (1989) 740.
61. Y. S. Lin, A. J. Burggraaf, *Chem. Eng. Sci.* **46** (1991) 3026.
62. R. Moene, L. F. Kramer, J. Schoonman, M. Makkee, J. A. Moulijn, u G. Poncelet, J. Martens, B. Delmon, P. A. Jacobs, P. Grange (uredn.), *Preparation of Catalysts VI*, Elsevier, Amsterdam, 1995, str. 371.
63. T. L. Schohest, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **19** (5)(1991) 725.
64. S. Yumiyama (Hitachi Ltd.), JP Pat. Appl. 04255569, 10 Sep 1992.
65. X. Xiaoding, H. Vonk, A. C. J. M. van de Riet, A. Cybulski, A. Stankiewicz, J. A. Moulijn, *Catal. Today* **30** (1996) 91.
66. P. Forzatti, *Catal. Today* **62** (2000) 51.
67. R. M. Heck, R. J. Farrauto, *Breakthrough catalytic technologies: the future*, u R. M. Heck, R. J. Farrauto (uredn.), *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1995, str. 71-112.
68. R. J. Farrauto, C. Bartholomew, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Chapman & Hall, London, 1997.
69. E. A. Pirsh (The Babcock & Wilcox Comp.), US Pat. Appl. 4220633, 2 Sept 1980.
70. J. B. Doyle, E. A. Prish, W. Downs (The Babcock & Wilcox Comp.), US Pat. Appl. 4793981, 27 Dec 1988.
71. D. Bosteels, R. A. Searles, *Platinum Metals Rev.* **46** (1) (1992) 27.
72. S. T. Gulati, *Ceramic Catalyst Supports and Filters for Diesel Exhaust Aftertreatment*, u A. Cybulski, J. A. Moulijn (uredn.), *Structured Catalysts and Reactors*, Marcel Dekker, New York, 1998 501-541.
73. http://www.matthey.com/csr/continuouslyregen_cs.htm (pregledano 5. 2. 2004.)
74. M. F. M. Zwinkels, S. G. Järås, P. G. Menon, *Catalytic Fuel Combustion in Honeycomb Monolith Reactors*, u A. Cybulski, J. A. Moulijn (uredn.), *Structured Catalysts and Reactors*, Marcel Dekker, New York, 1998, str. 149-177.
75. P. G. Menon, M. F. M. Zwinkels, S. G. Järås, *Recent Advances in Basic and Applied Aspects of Industrial Catalysis* (ur: T. S.

- R. Prasada Rao, G. Murtali Dhar*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol 113, Elsevier, Amsterdam, 1998, str. 97-109.
76. *R. L. Garten, R. A. D. Betta, J. C. Schlatter*, *Catalytic Combustion*, u *G. Ertl, H. Konzinger, J. Weitkamp* (uredn.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 1, Elsevier, Wiley-VCH, Amsterdam, 1997, str. 1668-1676.
77. *M. F. Reyniers, C. R. H. de Smet, P. G. Menon, G. B. Marin*, *CATTECH* **6** (2002) 140.
78. *P. O. Thevenin, P. G. Menon, S. G. Järås*, *CATTECH* **7** (2003) 10.
79. *V. Hatziantoniou, B. Andersson*, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **23** (1984) 82.
80. *S. Irandoust, O. Gahne*, *AIChE J.* **36** (1990) 746.
81. *R. Edvinsson, A. M. Holmgren, S. Irandoust*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **34** (1995) 94.
82. *T. Berglin, N.-H. Schöön*, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **22** (1983) 150.
83. *L. L. Crynes, R. L. Cerro, M. A. Abraham*, *AIChE J.* **41** (1995) 337.
84. *O. Ariga, M. Kimura, M. Taya, T. Kobayashi*, *J. Ferment. Technol.* **6** (1986) 327.
85. *K. Kawakami, K. Kawasaki, F. Shiraishi, K. Kusunoki*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **28** (1989) 394.
86. *N. Papayannakos, G. Markas, D. Kekos*, *Chem. Eng. J.* **52** (1993) B1.
87. *S. T. Sie, P. J. M. Lebens*, *Monolithic Reactors for Counter-current Gas-Liquid Operation*, u *A. Cybulski, J. A. Moulijn* (uredn.), *Structured Catalysts and Reactors*, Marcel Dekker, New York, 1998, str. 305-321.
88. *C. T. Berglin, W. Herrmann* (EKA AB), *US Pat. Appl.* 4552748, 12 Nov 1985.
89. *S. Irandoust, B. Andersson, E. Bengtsson, M. Siverström*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **28** (1989) 1489.
90. *I. Mazzarino, G. Baldi*, *Recent Trends in Chemical Reaction Engineering* (ur: *B. D. Kulkarni, R. A. Mashelkar, M.M. Sharma*), Vol. II, Wiley Eastern Ltd., New Delhi, 1987, str. 181.
91. *R. M. Machado, D. J. Parillo, R. P. Boehme, R. P. Broekhuis*, *US Pat. Appl.* 6005143, 21 Dec 1999.
92. *E. Otten*, *Hydrogenation of Benzaldehyde over Monolithic Catalyst*, Master thesis, Delft University of Technology, Delft, The Netherland, 1994.
93. *B. Lindström, J. Agrell, L. J. Pettersson*, *Chem. Eng. J.* **93** (2003) 91.
94. *D. K. Liguras, K. Goundani, X. E. Verykios*, *Int. J. Hydrogen Energy*, (2003) u tisku.
95. *T. A. Nijhuis, M. T. Kreutzer, A. C. J. Romijn, F. Kapteijn, J. A. Moulijn*, *Catal. Today* **66** (2001) 157.
96. *A. Stankiewicz*, *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001) 359.
97. *A. E. W. Beers, R. A. Spruijt, T. A. Nijhuis, F. Kapteijn, J. A. Moulijn*, *Catal. Today* **66** (2001) 175.

SUMMARY**Monolith Catalysts and Reactors: Basic Features, Preparation and Application***V. Tomašić*

Monolithic (honeycomb) catalysts are continuous unitary structures containing many narrow, parallel and usually straight channels (or passages). Catalytically active components are dispersed uniformly over the whole porous ceramic monolith structure (so-called incorporated monolithic catalysts) or are in a layer of porous material that is deposited on the walls of channels in the monolith's structure (washcoated monolithic catalysts). The material of the main monolithic construction is not limited to ceramics but includes metals, as well.

Monolithic catalysts are commonly used in gas phase catalytic processes, such as treatment of automotive exhaust gases, selective catalytic reduction of nitrogen oxides, catalytic removal of volatile organic compounds from industrial processes, etc. Monoliths continue to be the preferred support for environmental applications due to their high geometric surface area, different design options, low pressure drop, high temperature durability, mechanical strength, ease of orientation in a reactor and effectiveness as a support for a catalytic washcoat.

As known, monolithic catalysts belong to the class of the structured catalysts and/or reactors (in some cases the distinction between "catalyst" and "reactor" has vanished). Structured catalysts can greatly intensify chemical processes, resulting in smaller, safer, cleaner and more energy efficient technologies. Monolith reactors can be considered as multifunctional reactors, in which chemical conversion is advantageously integrated with another unit operation, such as separation, heat exchange, a secondary reaction, etc. Finally, structured catalysts and/or reactors appear to be one of the most significant and promising developments in the field of heterogeneous catalysis and chemical engineering of the recent years.

This paper gives a description of the background and perspectives for application and development of monolithic materials. Different methods and techniques used in the preparation of monolithic catalysts are described. Several commercial applications of monolithic catalysts are presented. New applications and the associated technical challenges for the monolithic catalyst and reactors are discussed as well.

Keywords: monolith catalysts and /or reactors; properties; preparation; application

*Faculty of Chemical Engineering and Technology
Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, Croatia*

*Received December 5, 2003
Accepted February 12, 2004*