

Priprema keramičkih monolitnih katalizatora za katalitičku oksidaciju BTEX spojeva

Horvatić, Dominik

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:055121>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-14**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dominik Horvatić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidat **Dominik Horvatić**

Predao je izrađen diplomski rad dana: 4. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Vesna Tomašić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Dr. sc. Filip Car, viši asistent, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 7. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dominik Horvatić

**PRIPREMA KERAMIČKIH MONOLITNIH KATALIZATORA
ZA KATALITIČKU OKSIDACIJU BTEX SPOJEVA**

DIPLOMSKI RAD

Voditeljica rada: Prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Dr. sc. Filip Car

Zagreb, 2023.

Veliko hvala prof. dr. sc. Vesni Tomašić na mentorstvu tijekom izrade završnog, a naposljetku i diplomskog rada te na pristupačnosti i korisnim i dobronamjernim savjetima koje sam dobio kroz sve vrijeme provedeno na Zavodu. Također, veliko hvala dr. sc. Filipu Caru na pomoći, strpljenju i angažmanu tijekom provedbe eksperimentalnog dijela ovog rada.

SAŽETAK

Zbog sve većih i učestalijih emisija iz brojnih industrijskih, ali i ostalih izvora emisija, zagađenje zraka postaje sve veći problem koji se prioritetno razmatra u okviru ukupne strategije zaštite okoliša. Hlapljivi organski spojevi koji pri normalnim uvjetima tlaka i temperature vrlo lako isparavaju predstavljaju jednu od najznačajnijih skupina spojeva koji uzrokuju onečišćenje atmosfere. Najznačajniji predstavnici aromatskih hlapljivih organskih spojeva su benzen, toluen, etilbenzen te izomeri ksilena (*o*-ksilen, *m*-ksilen i *p*-ksilen), koji uobičajeno dolaze pod zajedničkim nazivom BTEX. S obzirom na to da su lako hlapljivi, a sastavni su dio brojnih proizvoda koji su svakodnevno u upotrebi, sve se više istražuje njihov učinak na ljudsko zdravlje. Postoje brojne metode kojima se nastoji spriječiti emisija BTEX spojeva u okoliš, pri čemu se katalitička oksidacija pokazala vrlo učinkovitim načinom razgradnje navedenih spojeva.

Cilj ovog diplomskog rada je priprema keramičkih monolitnih katalizatora za katalitičku oksidaciju BTEX spojeva. Ispitana je mogućnost primjene cirkonijeva dioksida (ZrO_2) kao filameta za izradu 3D-ispisanih keramičkih monolitnih nosača, pri čemu je primijenjena proizvodnja rastaljenim filamentom koja pripada tehnikama aditivne proizvodnje. Također, korištene su dostupne metode karakterizacije cirkonijeva dioksida u svrhu dobivanja što boljeg uvida u svojstva materijala. Kao katalitički aktivan sloj korišten je miješani oksid mangana i željeza, odnosno $MnFeO_x$, a njegovo nanošenje na monolitni nosač provedeno je metodom mokre impregnacije. Zbog nepravilne i kompleksne geometrije, određena je približna geometrijska površina dobivenog nosača koja iznosi $53,4 \text{ cm}^2$, dok je masa nanesenog katalitički aktivnog sloja 50,3 mg. Aktivnost pripremljenih monolitnih katalizatora za oksidaciju BTEX-a ispitana je pri različitim temperaturama i prostornim vremenima. Dobiveni rezultati uspoređeni su s rezultatima dobivenim primjenom keramičkih kordijeritnih monolitnih katalizatora s različitim dimenzijama kanala te s monolitnim katalizatorima izrađenim postupkom stereolitografije. U završnom dijelu rada provedena je kinetička analiza i modeliranje monolitnog reaktora, pri čemu su eksperimentalni rezultati uspoređeni s teorijskim rezultatima dobivenim primjenom 1D pseudohomogenog i 1D heterogenog modela, pri čemu su izvedeni odgovarajući zaključci.

Ključne riječi: aditivna proizvodnja, proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF), monolitni katalizator, mokra impregnacija, katalitička oksidacija, benzen, toluen, etilbenzen, *o*-ksilen (BTEX)

ABSTRACT

Preparation of ceramic monolithic catalyst for catalytic oxidation of BTEX

Due to increasing and more frequent emissions from numerous industrial and other sources, air pollution is becoming a growing problem, which is given priority in the overall environmental protection strategy. Volatile organic compounds, which easily evaporate under normal pressure and temperature conditions, represent one of the most significant groups of compounds causing atmospheric pollution. The most significant representatives of aromatic volatile organic compounds are benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes isomers (*o*-xylene, *m*-xylene, and *p*-xylene), commonly referred to as BTEX. Since they are highly volatile and are part of numerous products used daily, their impact on human health is being increasingly investigated. There are various methods aimed at preventing the emission of BTEX compounds into the environment, with catalytic oxidation proving to be a highly effective way of degrading these compounds.

The aim of this work is to prepare ceramic monolithic catalysts for the catalytic oxidation of BTEX compounds. The possibility of using zirconium dioxide (ZrO_2) as a filament for the production of 3D-printed ceramic monolithic supports was examined, employing the production with the molten filament, which belongs to additive manufacturing techniques. Additionally, available characterization methods of zirconium dioxide were used to gain a better insight into the material's properties. The catalytically active layer used was a mixed manganese and iron oxide, $MnFeO_x$, and its application to the monolithic support was carried out by the impregnation method. Due to the irregular and complex geometry, the approximate geometric surface area of the obtained support was determined to be 53.4 cm^2 , while the mass of the applied catalytically active layer was 50.3 mg. The activity of the prepared monolithic catalysts for the oxidation of BTEX was tested at different temperatures and space times. The obtained results were compared with the results obtained using ceramic cordierite monolithic catalysts with different channel dimensions, as well as with monolithic catalysts made by stereolithography. In the last part of the work, a kinetic analysis and modeling of the monolithic reactor were carried out, comparing the experimental results with the theoretical results obtained with the 1D pseudohomogeneous and 1D heterogeneous models, and drawing appropriate conclusions.

Keywords: additive manufacturing, fused filament fabrication (FFF), monolithic catalyst, wet impregnation, catalytic oxidation, benzene, toluene, ethylbenzene, *o*-xylene (BTEX)

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Hlapljivi organski spojevi	3
2.1.1. Aromatski spojevi (BTEX)	4
2.1.2. Zakonske odredbe u Republici Hrvatskoj	10
2.1.3. Smanjenje emisija i uklanjanje BTEX spojeva	10
2.2. Monolitni katalizatori	27
2.2.1. Priprema monolitnih katalizatora	30
2.3. Aditivna proizvodnja (3D-ispis)	34
2.3.1 Proizvodnja rastaljenim filamentom	36
3. EKSPERIMENTALNI DIO	41
3.1. Korištene kemikalije i materijali	41
3.2. Izrada monolitnog nosača katalizatora	42
3.3. Nanošenje katalitički aktivne komponente na monolitni nosač	46
3.4. Katalitička oksidacija BTEX spojeva	48
3.5. Metode karakterizacije	51
3.5.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	51
3.5.2. Test postojanosti na vlagu i određivanje udjela keramičke i polimerne faze ZrO₂	52
3.6. Ispitivanje pada tlaka	52
4. REZULTATI I RASPRAVA	54
4.1. Rezultati testa postojanosti na vlagu i određivanja udjela keramičke i polimerne faze ZrO₂	54
4.2. FTIR analiza	55
4.3. Mjerenje pada tlaka kroz monolitnu strukturu	58
4.4. Katalitička oksidacija BTEX spojeva	59

4.5. Usporedba katalitičke aktivnosti monolitnih katalizatora dobivenih FFF i SLA tehnikom	64
4.6. Usporedba katalitičke aktivnosti keramičkog kordijeritnog monolitnog katalizatora i monolitnog katalizatora izrađenog FFF tehnikom	66
4.7. Modeliranje monolitnog reaktora i predlaganje kinetičkog modela	69
4.7.1. 1D pseudohomogeni model.....	70
4.7.2. 1D heterogeni model	76
5. ZAKLJUČAK.....	82
6. POPIS SIMBOLA I SKRAĆENICA.....	85
7. LITERATURA	88

1. UVOD

U posljednjih nekoliko desetljeća urbanizacija i industrijalizacija rezultirale su brzo rastućim emisijama hlapljivih organskih spojeva (engl. *volatile organic compounds*, VOC). Ti spojevi glavni su uzročnici stvaranja sekundarnih onečišćujućih tvari, kao što su primjerice troposferski ozon, peroksiacetil nitrat (PAN) i sekundarni organski aerosoli, a odgovorni su i za nastajanje fotokemijskog smoga. Prekomjerna emisija ovih onečišćivala dovela je do značajnog pada kvalitete zraka u brojnim regijama svijeta, što je posljedično dovelo do zabrinutosti u vezi s njihovim utjecajem na ljudsko zdravlje [1].

Hlapljivim organskim spojevima smatraju se organski spojevi s vrelištem ispod 250 °C pri atmosferskom tlaku (101 325 Pa). Tu se ubrajaju i aromatski spojevi koji uključuju benzen, toluen, etilbenzen i ksilen (BTEX). BTEX spojevi prirodno se pojavljuju u sirovoj nafti i mogu se naći u morskoj vodi u blizini nalazišta prirodnog plina i nafte, dok ostali prirodni izvori uključuju emisije plinova iz vulkana i šumskih požara. Osim prirodnih izvora, postoje i oni koji su uzrokovani ljudskim djelovanjem, kao što su emisije iz motornih vozila i zrakoplova te dim cigarete. Nadalje, ovi spojevi nastaju i koriste se tijekom prerade naftnih derivata i u proizvodnji robe široke potrošnje, kao što su boje i lakovi, razrjeđivači, gumeni proizvodi, ljepila, tinte te kozmetički i farmaceutski proizvodi [1-3].

BTEX su vrlo toksični spojevi koji imaju kancerogene i mutagene učinke na ljude. Te su komponente sveprisutne u onečišćenim dijelovima okoliša, tj. u vodama, zraku i tlu, što povećava negativni učinak na zdravlje ljudi. Najčešći izvori izloženosti ljudi BTEX spojevima su udisanje onečišćenog zraka, osobito u područjima gustog prometa motornih vozila i na benzinskim postajama, te u kućanstvima preko izloženosti dimu cigareta. Kao što je ranije spomenuto, moderno društvo i razvoj industrije višestruko su povećali onečišćenje okoliša BTEX spojevima, pa je iz tog razloga potrebno razviti brze, jeftine, točne i učinkovite metode za njihovo uklanjanje iz okoliša. Neki od konvencionalnih pristupa koji se primjenjuju za tu svrhu uključuju biorazgradnju, katalitičku oksidaciju, fitoremedijaciju i metode oporavka, a upravo se katalitička oksidacija smatra jednom od najperspektivnijih metoda za uklanjanje ovih spojeva. Razlog tome je mogućnost rada pri relativno niskim temperaturama i visoka učinkovitost katalitičkih procesa koji uglavnom ne dovode do nastajanja naknadnih otpadnih tokova tijekom provođenja procesa [1-3].

U ovom radu ispitana je učinkovitosti katalitičke oksidacije BTEX spojeva primjenom monolitnih nosača katalizatora izrađenih od cirkonijskog dioksida (ZrO_2) i miješanog oksida mangana i željeza kao katalitički aktivne komponente. Monolitni nosač izrađen je metodom aditivne proizvodnje, odnosno 3D ispisom, a pritom je korištena napredna tehnika proizvodnje rastaljenim filamentom (engl. *fused filament fabrication*, FFF). Metode aditivne proizvodnje mogu se koristiti za dobivanje izuzetno složenih struktura koje bi bilo teško ili gotovo nemoguće dobiti drugim uobičajenim postupcima ekstruzije koji se uobičajeno primjenjuju za proizvodnju keramičkih monolita. Iako metode aditivne proizvodnje predstavljaju velik izazov s obzirom na potencijalnu mogućnost primjene u heterogenoj katalizi, u literaturi koja se bavi tom problematikom još uvijek se nalazi relativno malo radova.

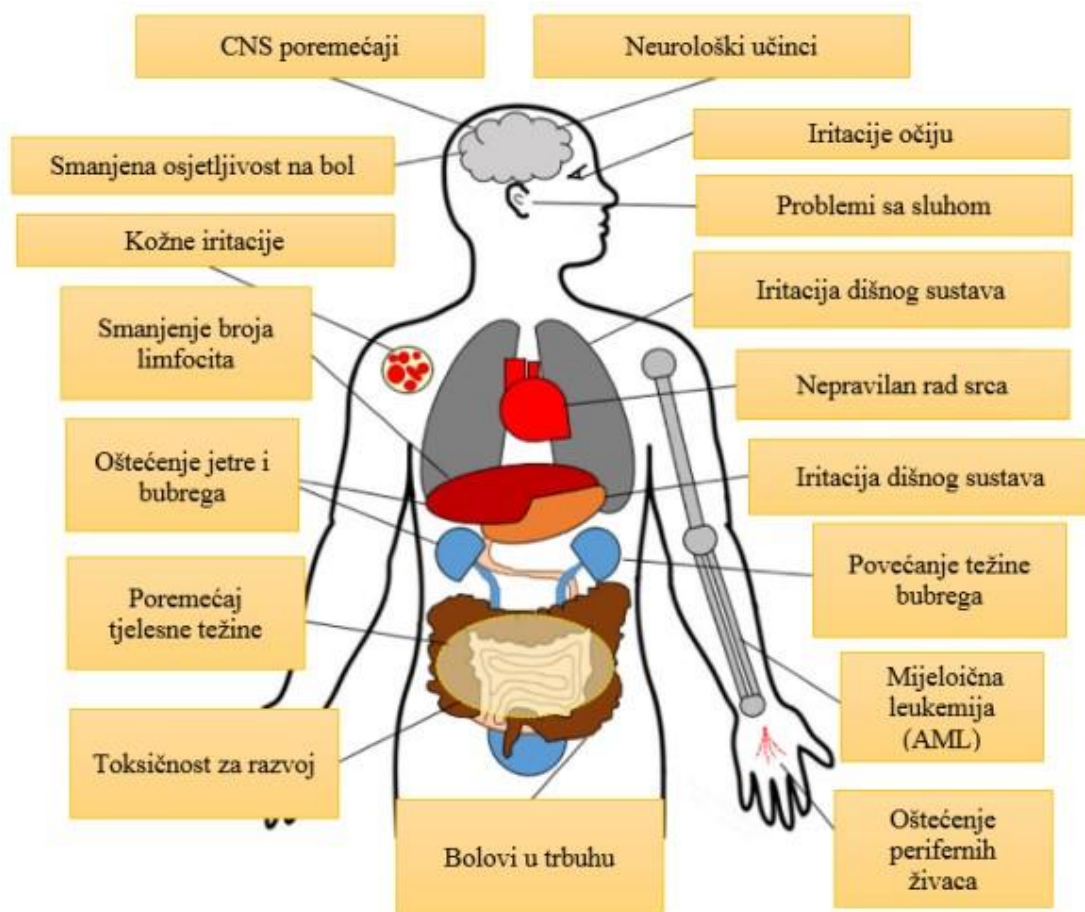
2. TEORIJSKI DIO

2.1. Hlapljivi organski spojevi

Hlapljivi organski spojevi (engl. *volatile organic compounds*, VOC) su kemijski spojevi koji imaju visok tlak pare i nisku topljivost u vodi. Odnose se na skupinu tvari koje sadrže ugljik, uključujući ugljikovodike, alkohole, aldehide i organske kiseline, ali isključujući ugljikov dioksid, ugljičnu kiselinu, metalne karbide, karbonate i amonijev karbonat. Njihov sastav omogućuje im isparavanje u normalnim atmosferskim uvjetima temperature i tlaka. Prema definiciji Europske unije, hlapljivi organski spoj je svaki organski spoj s početnim vrelištem pri temperaturi jednakoj 250 °C ili manjoj pri atmosferskom tlaku od 101,3 kPa.

Mnogi hlapljivi organski spojevi posljedica su ljudskog djelovanja, a koriste se tijekom proizvodnje boja, lijekova i rashladnih sredstava. Uključuju industrijska otapala, kao što je trikloretilen, metil tert-butil eter (MTBE) ili sporedne proizvode koji nastaju kloriranjem prilikom obrade vode. Također, hlapljivi organski spojevi često su komponente naftnih goriva, hidrauličnih tekućina, razrjeđivača boja i sredstava za kemijsko čišćenje. Osim ljudskim djelovanjem, hlapljivi organski spojevi nastaju i kao posljedica nekih prirodnih procesa, kao što su emisije plinova iz vulkana i šumskih požara.

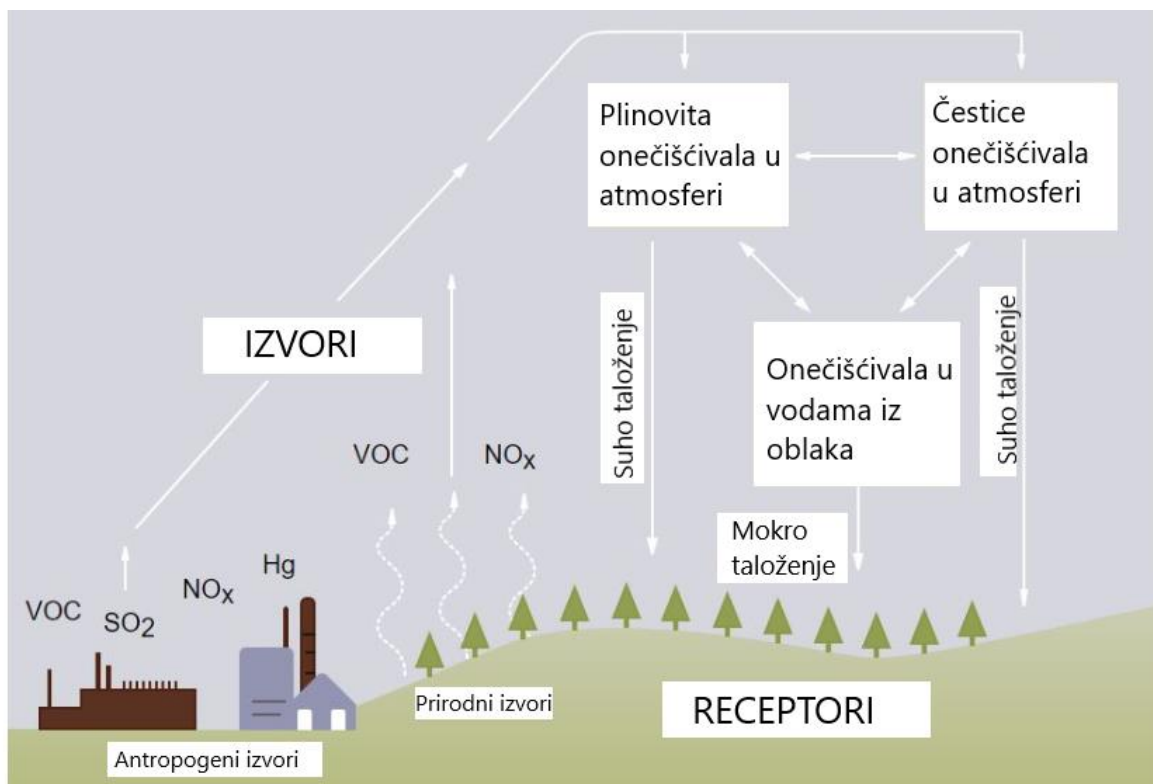
Većina hlapljivih organskih spojeva ima toksične, kancerogene, mutagene, genotoksične i teratogene učinke na ljude. Uobičajeni zdravstveni problemi koje uzrokuju su iritacija očiju, nosa i grla, glavobolje i gubitak koncentracije, mučnine i oštećenje jetre, bubrega ili središnjeg živčanog sustava (slika 1). Prisutnost neželjenih hlapljivih organskih spojeva u zatvorenom prostoru uzrokuje mnogo veće zdravstvene probleme nego na otvorenom prostoru, zbog toga što njihove koncentracije mogu biti između dva i deset puta veće u zatvorenim prostorima nego na otvorenom. Uz štetne učinke na zdravlje ljudi, ovi spojevi mogu sudjelovati u nastajanju prizemnog ozona (O₃) koji je odgovoran za smanjenje prinosa usjeva i šuma, klimatsko zagrijavanje te utječe na stupanj isparavanja, stvaranje oblaka, razine padalina i cirkulaciju u atmosferi [4, 5].



Slika 1. Utjecaj hlapljivih organskih spojeva na ljudsko tijelo [6].

2.1.1. Aromatski spojevi (BTEX)

Oznaka BTEX označava aromatske organske spojeve kao što su benzen (C_6H_6), toluen ($C_6H_5CH_3$), etilbenzen ($C_6H_5CH_2CH_3$) i ksilen ($C_6H_4(CH_3)_2$), koji pripadaju hlapljivim organskim spojevima. BTEX spojevi neizostavni su prilikom izrade industrijskog materijala te se naširoko koriste u građevinskom materijalu, gumi te kao dodatak bojama, bojilima i pesticidima. Iz takvih industrijskih proizvoda BTEX spojevi vrlo lako ulaze u okoliš te su danas jako rasprostranjeni u okolišu. U okoliš ovi spojevi također vrlo često dopijevaju iz nafte i njenih proizvoda, ispušnih plinova vozila, kao rezultat izgaranja ugljena i biomase te iz petrokemijske industrije. Zbog visokog tlaka pare, BTEX spojevi lako se prenose u atmosferi, a njihovo kruženje u prirodi prikazano je na slici 2 [7].



Slika 2. Kruženje BTEX spojeva u prirodi [7].

2.1.1.1. Benzen

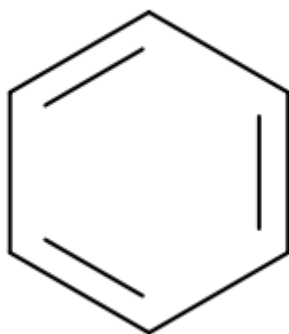
Benzen je aromatski ugljikovodik čija su svojstva bistrina, bezbojnost, zapaljivost i hlapljivost, a njegov miris nalikuje mirisu benzina. Nalazi se u sirovoj nafti te nastaje kao sporedni proizvod u procesima rafiniranja nafte. U okolni zrak benzen dolazi i kao rezultat izgaranja goriva, kao što su ugljen, benzin i drvo. Uobičajeno se nalazi u bezolovnom gorivu, gdje se dodaje kao zamjena za olovo, što omogućuje mirniji rad motora. Nekoć su koncentracije benzena u gorivu iznosile do 20 %, a danas je to smanjeno na manje od 1 % u mnogim zemljama zbog štetnog utjecaja na zdravlje. U industriji se koristi kao otapalo, kemijski međuprodukt i u sintezi brojnih kemikalija.

Izloženost benzenu uzrokuje neurološke probleme i utječe na koštanu srž, a Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) i Međunarodna agencija za istraživanje raka (IARC) svrstavaju benzen u prvu skupinu kancerogenih tvari. Izloženost benzenu povezana je s povećanim rizikom od razvoja limfnih karcinoma, akutne mijeloične leukemije i kronične

limfocitne leukemije [8, 9]. Značajke benzena navedene su u tablici 1, a strukturna formula dana je na slici 3.

Tablica 1. Svojstva benzena [8].

Molekulska formula	Molarna masa / g mol ⁻¹	Temperatura vrelišta / °C	Temperatura tališta / °C	Gustoća pri 20 °C / g cm ⁻³	Topljivost u vodi pri 25 °C / mg L ⁻¹
C ₆ H ₆	78,11	80,08	5,56	0,8756	1790



Slika 3. Strukturna formula benzena [8].

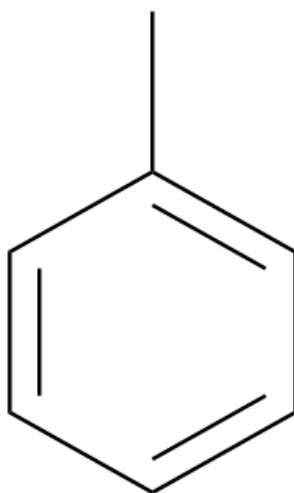
2.1.1.2. Toluena

Toluena, poznat i kao metilbenzen, bezbojna je tekućina jakog mirisa. Najveći izvor ispuštanja toluena je proizvodnja, transport i upotreba benzina, koji može sadržavati između 5 i 8 posto toluena. Koncentracija toluena u zraku prilično je niska u izoliranim područjima, dok je u prigradskim i urbanim područjima koncentracija između 1,3 i 6,6 ppb, a u područjima s velikom gustoćom prometa može biti čak i 350 ppb. Koncentracije na benzinskoj postaji mogu biti jako visoke (do 2400 ppb). Toluena se također koristi u uobičajenim kućanskim proizvodima kao što su boje, ljepila i lakovi za nokte. Jeftin je i jednostavan za proizvodnju, pa se naširoko koristi u industrijskim procesima kao otapalo.

U dodiru s kožom ili u slučaju udisanja i gutanja može biti otrovan te uzrokovati neurološke komplikacije [1, 9]. Svojstva toluena navedena su u tablici 2, a strukturna formula na slici 4.

Tablica 2. Svojstva toluena [10].

Molekulska formula	Molarna masa / g mol ⁻¹	Temperatura vrelišta / °C	Temperatura tališta / °C	Gustoća pri 20 °C / g cm ⁻³	Topljivost u vodi pri 25 °C / mg L ⁻¹
C ₆ H ₅ CH ₃	92,14	110,6	-94,9	0,8623	526



Slika 4. Strukturna formula toluena [10].

2.1.1.3. Etilbenzen

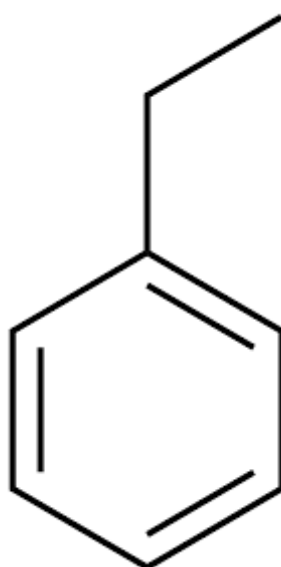
Etilbenzen je aromatski ugljikovodik koji se sastoji od benzenskog prstena povezanog s etilnom skupinom kao supstituentom. Sastavni je dio nafte i katrana ugljena, a koristi se u industrijskim procesima za proizvodnju stirena, koji se zatim koristi za proizvodnju polistirena. Etilbenzen prisutan je i kao otapalo u tintama, bojama i benzinu koji sadrži između 1 i 2 % etilbenzena.

Zbog industrijskih aktivnosti i emisija iz vozila, etilbenzen vrlo je čest spoj u okolnom zraku. U urbanim mjestima koncentracije etilbenzena kreću se između 0,1 i 83 ppb, dok su u

ruralnim područjima te vrijednosti najčešće manje od 0,46 ppb. Visoka razina izloženosti etilbenzenu u zraku povezana je s iritacijom očiju i grla [1, 9, 11]. Osnovna svojstva etilbenzena navedena su u tablici 3, dok je njegova strukturna formula prikazana na slici 5.

Tablica 3. Svojstva etilbenzena [11].

Molekulska formula	Molarna masa / g mol ⁻¹	Temperatura vrelišta / °C	Temperatura tališta / °C	Gustoća pri 20 °C / g cm ⁻³	Topljivost u vodi pri 25 °C / mg L ⁻¹
C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	106,16	136,2	-94,95	0,8626	170



Slika 5. Strukturna formula etilbenzena [11].

2.1.1.4. Ksilen

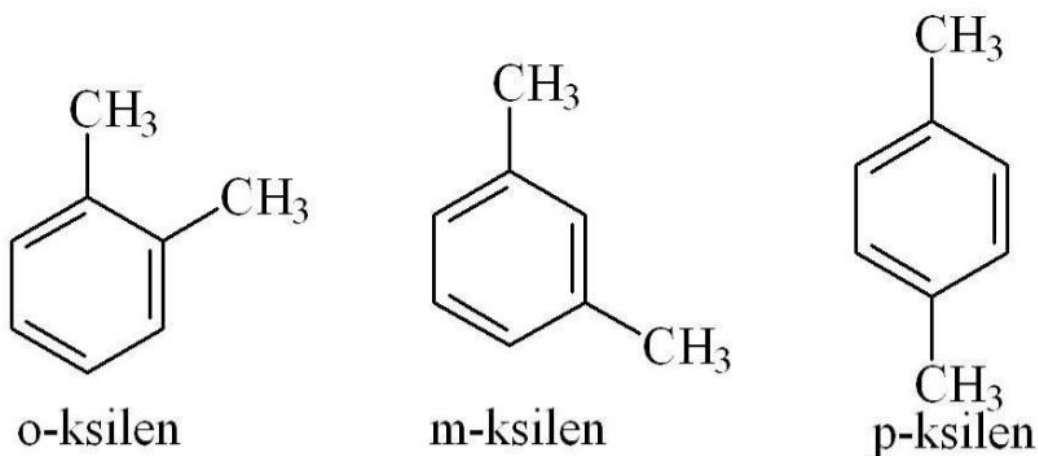
Ksilen je zbirni izraz koji se koristi za tri izomera dimetil benzena u kojima metilne skupine mijenjaju svoje položaje na benzenskom prstenu, tj. meta-ksilen, orto-ksilen i para-ksilen (*m*-, *o*- i *p*-ksilen). Obično se koncentracije svakog zbrajaju kao ukupni ksileni, a s obzirom da je u ovom radu korištena smjesa BTEX komponenata koja sadrži orto-ksilen, u tablici 4. navedena su svojstva orto-ksilena.

Ksilen je bistra i masna tekućina slatkog mirisa koja je lako zapaljiva. Prirodno se pojavljuje u nafti i katranu ugljena, a u kemijskoj industriji proizvodi se iz nafte. U Sjedinjenim Američkim Državama ksilen se nalazi među 30 najviše proizvedenih kemikalija, a koristi se u tiskarskoj i kožnoj industriji te kao otapalo. Također, koristi se u proizvodnji plastičnih boca i odjeće od poliestera, kao sredstvo za čišćenje i kao razrjeđivač u bojama i lakovima.

U okoliš se prvenstveno oslobađa iz industrijskih izvora te iz ispušnih plinova motornih vozila, što nije iznenađujuće s obzirom da benzin sadrži između 7 i 10 posto ksilena. U urbanim i industrijaliziranim područjima koncentracije ksilena kreću se do 178 ppb. Može biti otrovan ako se proguta, a pare ksilena teže su od zraka i mogu biti narkotične u visokim koncentracijama [1, 9, 12]. Osnovna svojstva *o*-ksilena navedena su u tablici 4, dok su njihove strukturne formule prikazane na slici 6.

Tablica 4. Svojstva *o*-ksilena [12].

Molekulska formula	Molarna masa/ g mol ⁻¹	Temperatura vrelišta/ °C	Temperatura tališta/ °C	Gustoća pri 20 °C/ g cm ⁻³	Topljivost u vodi pri 25 °C/ mg L ⁻¹
C ₈ H ₁₀	106,16	144,5	-25,16	0,8801	180



Slika 6. Strukturne formule izomera ksilena [13].

2.1.2. Zakonske odredbe u Republici Hrvatskoj

Zakonske odredbe o dopuštenoj razini onečišćujućih tvari u zraku u Republici Hrvatskoj propisane su Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 77/2020) gdje se, između ostalog, reguliraju i dozvoljene godišnje koncentracije benzena. Granična vrijednost benzena koja je dozvoljena unutar kalendarske godine, prema spomenutoj uredbi iznosi $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, dok za ostale komponente BTEX spojeva (toluen, etilbenzen i ksilen) nema navedenih podataka [14].

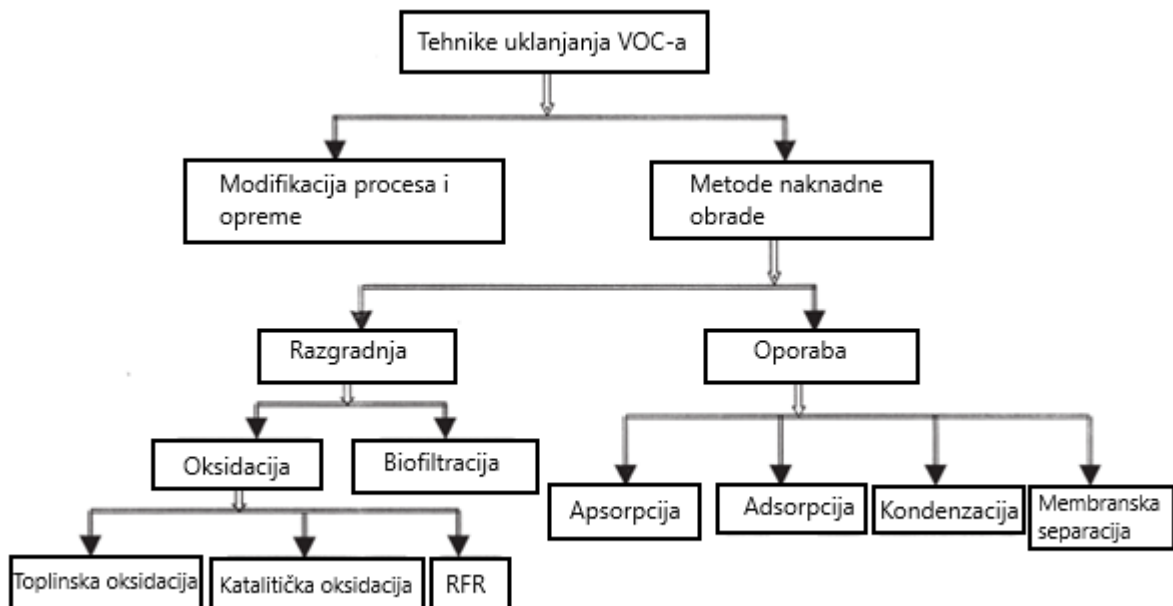
Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) propisane su granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u industrijskim otpadnim vodama prije njihova ispuštanja u sustav javne odvodnje i u svim pročišćenim ili nepročišćenim otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode. Prema tom pravilniku, granične vrijednosti emisija benzena, ali i sume lako hlapljivih aromatskih ugljikovodika (BTEX) iznose $0,1 \text{ mg}/\text{L}$ u površinskim vodama, odnosno $1 \text{ mg}/\text{L}$ u sustavu javne odvodnje [15].

Uredbom o izmjenama i dopunama Uredbe o standardu kakvoće voda (NN 20/2023) propisane su dozvoljene prosječne godišnje i maksimalne godišnje koncentracije benzena, dok za ostale komponente BTEX spojeva nema navedenih ograničenja. Prosječna godišnja koncentracija (PGK) benzena koja je dozvoljena u kopnenim površinskim vodama iznosi $10 \mu\text{g}/\text{L}$, dok u drugim površinskim vodama ona iznosi $8 \mu\text{g}/\text{L}$. Dozvoljena maksimalna godišnja koncentracija (MGK) benzena u kopnenim površinskim vodama i u drugim površinskim vodama iznosi $50 \mu\text{g}/\text{L}$ [16].

2.1.3. Smanjenje emisija i uklanjanje BTEX spojeva

Diljem svijeta izdani su propisi o kontroli razina hlapljivih organskih spojeva u zraku. Oni, uz ostale kemikalije u zraku, reagiraju s dušikovim oksidima i uz prisutnost sunčeve svjetlosti (fotokemijski) nastaje ozon koji je glavna komponenta smoga. Danas postoji mnogo različitih metoda za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva, a općenito se dijele u dvije skupine: 1) primarne metode koje se odnose na modifikaciju procesa i procesne opreme i 2) sekundarne metode ili metode naknadne obrade. Prvom skupinom metoda smanjuju se emisije

VOC-a modificiranjem procesne opreme, sirovina i/ili promjenom procesnih uvjeta, dok se kod metoda druge skupine provodi naknadna obrada otpadnih plinskih tokova. Modifikacija procesa i opreme općenito je najučinkovitija metoda, ali njezina je primjenjivost ograničena, jer često nije moguće modificirati proces ili opremu ili navedenim pristupom nije moguće ispuniti zadane kriterije o dozvoljenim emisijama. Druga skupina metoda uključuje dvije podskupine: 1) razgradnja hlapljivih organskih spojeva i 2) obnavljanje ili uporaba hlapljivih organskih spojeva. Na slici 7. detaljno je prikazana podjela spomenutih metoda.



Slika 7. Podjela metoda za kontrolu emisija hlapljivih organskih spojeva [17].

Na početku analize i odabira odgovarajuće metode potrebna je priprema opsežnog popisa emisija. Taj popis osnova je za planiranje, a određuje i koje je metode moguće koristiti s obzirom na donesene propise i zakone. Pritom je potrebno detaljno obuhvatiti cijelo postrojenje, a u obzir se uzimaju: 1) ispuštene onečišćujuće tvari, 2) pojedinačne kemijske vrste unutar svakog ispusnog toka, 3) satne, godišnje, prosječne i najveće moguće stope emisija, 4) postojanje i stanje određene opreme za kontrolu onečišćenja i 5) regulatorni status [17].

2.1.3.1. Oporaba hlapljivih organskih spojeva

Postoji nekoliko metoda koje se primjenjuju za oporabu hlapljivih organskih spojeva, a uključuju kondenzaciju, apsorpciju, adsorpciju i membransku separaciju [17].

2.1.3.1.1. Kondenzacija

Hlapljivi organski spojevi mogu se ukloniti pomoću kondenzacije izazvane povećanjem tlaka u sustavu pri određenoj temperaturi ili snižavanjem temperature pri određenom tlaku. Ova metoda najučinkovitija je za spojeve s vrelištem iznad 38 °C pri relativno visokim koncentracijama (iznad 5000 ppm), dok je za spojeve s niskim vrelištem potrebno jako hlađenje ili stvaranje tlaka, što uvelike povećava operativne troškove. Potrebno je izbjegavati polimerne materijale zbog mogućnosti onečišćenja površine izmjenjivača topline. Jedno od ograničenja ove metode je zbrinjavanje potrošene rashladne tekućine, a zbog energetski intenzivne prirode procesa, kondenzacija je ograničena samo na otapala koja su hlapljiva. Oporabljeni hlapljivi organski spojevi mogu se ponovno upotrijebiti unutar procesa, koristiti kao otapala za pranje tijekom čišćenja opreme, spaliti kao alternativno gorivo ili prodati za ponovnu upotrebu. U slučaju da se radi sa spojevima koji se mogu miješati s vodom, oporabljenu vodu potrebno je poslati u postrojenje za pročišćivanje otpadnih voda prije ispuštanja u okoliš [17, 18].

2.1.3.1.2. Apsorpcija

Apsorpcija se provodi dovodenjem onečišćenog zraka u kontakt s tekućim otapalom pri čemu topljivi hlapljivi organski spojevi prelaze u tekuću fazu, a struja zraka se čisti. Provodi se u apsorpcijskoj koloni koja je dizajnirana tako da omogućava dobar kontakt između onečišćenog zraka i primijenjenog otapala/kapljevine, a zbog postizanja što boljeg kontakta pritom se često koriste plitice. Apsorpcijski sustav može se dizajnirati za rad s kapacitetom od 3400 do 170 000 m³/h te pri koncentracijama VOC-a između 500 i 5000 ppm, a učinkovitost uklanjanja koju apsorber može postići iznosi između 95 i 98 %. Problemi koji su vezani uz proces apsorpcije uključuju zbrinjavanje hlapljivih organskih spojeva i istrošenog otapala iz apsorbera [17, 18].

2.1.3.1.3. Adsorpcija

Adsorpcija se može podijeliti na dvije skupine s obzirom na interakcije između adsorbata i adsorbensa, a to su fizička adsorpcija i kemijska adsorpcija, odnosno kemisorpcija. Proces uključuje primjenu prikladnog adsorbensa (aktivni ugljen, zeolit, polimerni adsorbenti, itd.) na kojem dolazi do selektivne adsorpcije hlapljivih organskih spojeva. Za separaciju je značajnija fizička adsorpcija, a ona se dalje može podijeliti s obzirom na način rada procesa na adsorpciju uz toplinske promjene i adsorpciju uz promjene tlaka. Fizička adsorpcija provodi se kada su organske molekule vezane za adsorbens slabim Van der Waalsovima silama i obično ju opisuje niska toplina adsorpcije i činjenica da je adsorpcijska ravnoteža reverzibilna i da se brzo uspostavlja. U slučaju jako niskih koncentracija hlapljivih organskih spojeva, adsorpcija je preskupa i potrebno je povećati koncentracije kako bi proces bio ekonomičan. Uz to, visoka cijena adsorbensa i potreba za njihovom čestom uporabom glavna su ograničenja navedenog separacijskog procesa [17, 18].

2.1.3.1.4. Membranska separacija

Metoda membranske separacije prvobitno je korištena za potrebe desalinizacije još 1960. godine i od tada je zabilježen velik broj primjena navedenog procesa. Ovisno o zahtjevima, ova metoda dijeli se u različite skupine, kako je navedeno u tablici 5, u kojoj su navedene pokretačke sile i pripadajući mehanizmi prijenosa. Plinska permeacija i reverzna osmoza metode su koje se koriste kod uporabe hlapljivih organskih spojeva iz zraka. Za separaciju VOC-a, najčešće se koriste membrane od silikonske gume [17, 18].

Tablica 5. Vrste membranskih separacija korištenih u industrijskim primjenama.

Proces	Pokretačka sila	Mehanizam prijenosa
Permeacija plina	Koncentracijski gradijent	Difuzija
Reverzna osmoza	Razlika u tlaku	Difuzija otapala
Dijaliza	Koncentracijski gradijent	Difuzija otopljenih tvari
Elektro-dijaliza	Elektrokemijski potencijal	Selektivni ionski prijenos
Permeacija gela	Koncentracijski gradijent	Difuzija otopljenih tvari
Prethodno isparavanje	Koncentracija	Selektivni fizikalno-kemijski prijenos otapala/otopljenih tvari

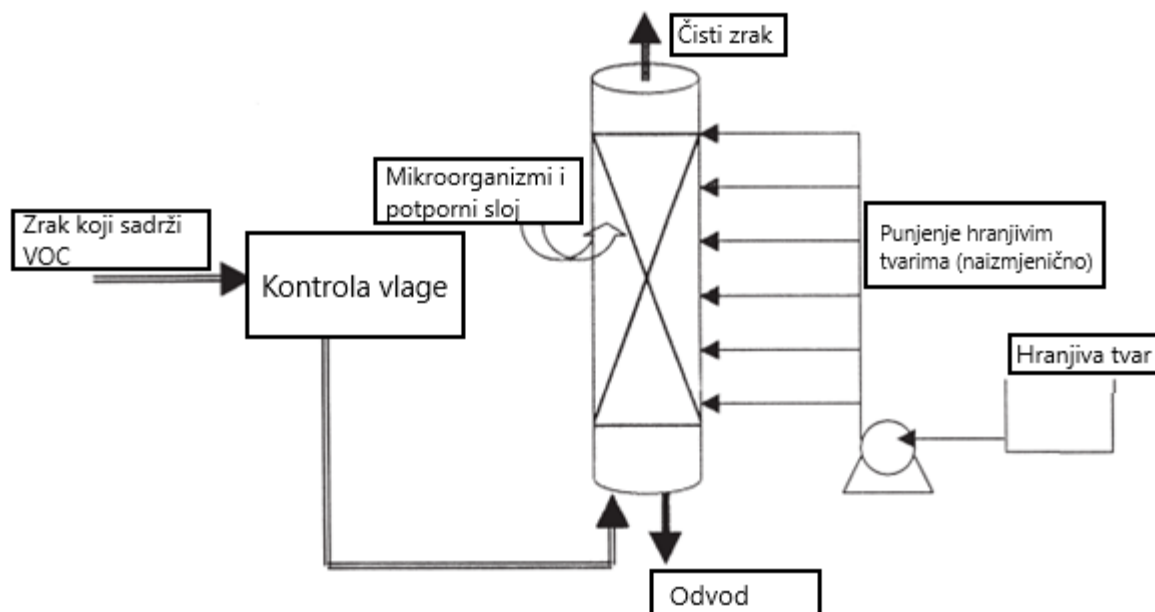
2.1.3.2. Razgradnja hlapljivih organskih spojeva

Potpuna razgradnja hlapljivih organskih spojeva može se postići različitim procesima oksidacije, kao što su toplinska i katalitička oksidacija te oksidacija u reaktoru s obrnutim tokom, a dodatni način razgradnje odnosi se na digestiju VOC-a u anaerobnim uvjetima rada uz pomoć mikroorganizama (biofiltracija). Ovakvim destruktivnim metodama dolazi do uništavanja hlapljivih organskih spojeva, odnosno do njihove potpune razgradnje, zbog čega, za razliku od metoda oporabe, nije moguće njihovo ponovno korištenje [17].

2.1.3.2.1. Biofiltracija

Ova metoda prvotno je bila razvijena kao tehnika za smanjenje neugodnih mirisa otpadnih plinova, a pokazala se učinkovitom i jeftinom i za uklanjanje hlapljivih organskih spojeva nastalih zbog raznih industrijskih aktivnosti. Biofiltracija temelji se na sposobnosti mikroorganizama i općenito bakterija da u aerobnim uvjetima prevode organska onečišćivala u vodu, ugljični dioksid i biomasu. Biofilter se sastoji od jednostavnog strukturirano pakiranog sloja koji je okružen imobiliziranom mikroflorom, kao što je prikazano na slici 8. Kao materijal za punjenje, između ostalih, mogu se koristiti kompost, tlo i treset, a materijal za sloj filtera treba imati određena mehanička i fizikalna svojstva (struktura, udio pora, otpor tečenju, itd.) te biološka svojstva (opskrba anorganskim hranjivim tvarima i specifična biološka aktivnost).

Onečišćeni plin usmjerava se kroz porozni biosloj oko materijala za punjenje. Onečišćivala se prvo adsorbiraju iz plina u vodenu fazu, odnosno u biosloj. Stupanj adsorpcije ovisi o kemijskim karakteristikama onečišćivala, kao što su topljivost u vodi, Henryjeva konstanta i molarna masa. Nakon adsorpcije, mikroorganizmi prevode štetne tvari u ugljični dioksid, vodu, anorganske proizvode i biomasu. Stupanj razgradnje i učinkovitost biofiltracije ovise o razgradivosti pojedinih tvari koje želimo razgraditi. Primjerice, antropogeni spojevi mogu imati složene vezne strukture koje su otporne na enzimске reakcije mikroorganizama pa oksidacija možda neće biti potpuna, a čak je moguće i nastajanje sporednih produkata razgradnje koji su ponekad toksičniji od početnih spojeva. Kao primjer može se navesti aerobna razgradnja trikloretilena, pri kojoj može nastati vrlo toksični spoj vinil klorid [17].



Slika 8. Shematski prikaz tijeka procesa biofiltracije [17].

Tijekom procesa potrebno je održavati optimalnu vlažnost kako bi se podržao rast mikroorganizama, a pH vrijednost medija mora biti takva da se mikroorganizmima omoguće optimalni uvjeti za rast. Prednost metode u usporedbi s konvencionalnim metodama pročišćavanja su blagi radni uvjeti te činjenica da proces biološke oksidacije u pravilu ne prenosi onečišćenje iz jedne faze u drugu (ili u drugu sastavnicu ekosustava). Također, biološka obrada vrlo je učinkovita za smanjenje niskih koncentracija štetnih plinova koje je potrebno ukloniti [17].

2.1.3.2.2. Toplinska oksidacija

Sustavi toplinske oksidacije, poznati kao „spalionice“, dizajnirani su za postizanje učinkovitosti izgaranja hlapljivih organskih spojeva između 95 i 99 %, a poželjni su zbog mogućnosti povrata toplinske energije, što smanjuje ukupne operativne troškove. Takvi moderni sustavi mogu raditi s kapacitetom od 1700 do 850 000 m³/h, uz koncentracije hlapljivih organskih spojeva u rasponu od 100 do 2000 ppm i nominalno vrijeme zadržavanja između 0,5 i 1 s. Hlapljivi organski spojevi izgaraju na temperaturama od 700 do 980 °C, a stvarna radna temperatura ovisi o vrsti i o koncentraciji materijala u ispušnom toku te o potrebnoj učinkovitosti razgradnje i uklanjanja. Sukladno tome, spojevi koji teže sagorijevaju

ili koji su prisutni u niskim koncentracijama zahtijevat će veću toplinu i duže vrijeme zadržavanja u zoni izgaranja. Toplinska oksidacija prikladna je za uklanjanje hlapljivih organskih spojeva iz tokova dimnih plinova s visokim protokom i visokom koncentracijom neželjenih spojeva. S druge strane, maksimalna koncentracija određenog organskog spoja mora biti manja od donje granice eksplozivnosti (engl. *Lower Explosive Limit*, LEL) tog spoja kako bi se izbjegla mogućnost eksplozije. U praksi se koristi maksimalna koncentracija koja iznosi 25 % vrijednosti donje granice eksplozivnosti, što se može postići razrjeđivanjem s okolnim zrakom. Radne temperature blizu 980 °C mogu uzrokovati nastajanje većih koncentracija tzv. termičkih dušikovih oksida, odnosno spojeva koji je potrebno ukloniti dodatnim postupcima obrade [17, 18].

2.1.3.2.3. Oksidacija u reaktoru s povratnim tokom

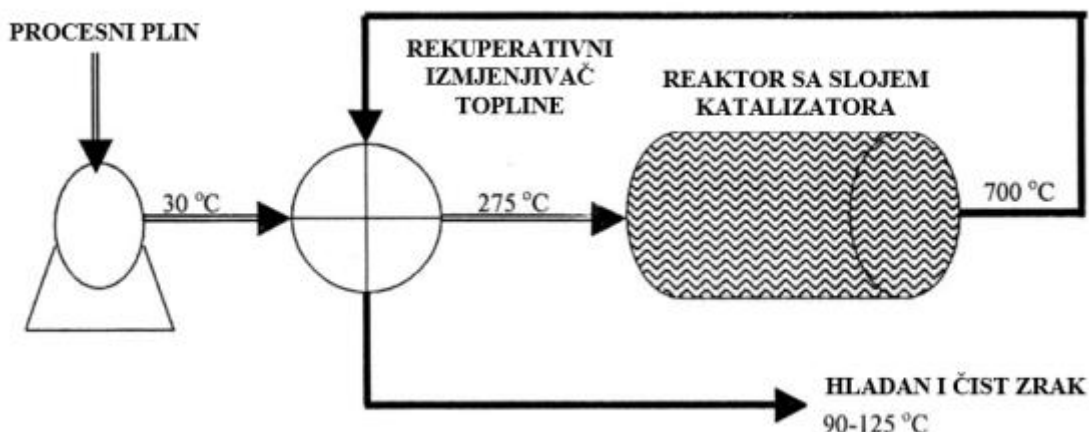
Reaktor s povratnim tokom (engl. *Reverse Flow Reactor*, RFR) adijabatski je reaktor s nepokretnim slojem u kojem se smjer protoka povremeno mijenja, pa je iz tog razloga nužno da reaktor radi u promjenjivim uvjetima rada. Za takav sustav dinamika bi trebala biti dobro definirana i na nju ne bi trebali utjecati uvjeti iz okoline. To isključuje korištenje izolacije za postizanje adijabatskih uvjeta, jer je za potrebnu otpornost na gubitke topline potrebna vrlo velika količina izolacije čiji toplinski kapacitet lako može biti veći od kapaciteta nepokretnog sloja, što stvara značajan dodatni međuspremnik topline. Također, treba izbjegavati primjenu kompenzacijskog grijanja, jer se u tom slučaju dinamika sustava mijenja i nije više dovoljno dobro definirana. Najbolji način postizanja adijabatskih uvjeta i smanjenja utjecaja okoline uključuje primjenu plašta s dvostrukom stijenkom između kojih je vakuum, što pruža zaštitu od zračenja pri visokim radnim temperaturama [17].

2.1.3.3. Katalitička oksidacija

Katalitička oksidacija jedna je od ekonomski najisplativijih i najučinkovitijih metoda oksidacije hlapljivih organskih spojeva, pri čemu u pravilu nastaju ugljikov dioksid, voda i drugi manje štetni spojevi. Cilj je potpuna razgradnja VOC-a, a ne prijenos u drugu fazu, što je slučaj s drugim metodama oporabe, kao što su kondenzacija i adsorpcija. Katalitičkom oksidacijom organski spojevi oksidiraju na sličan način kao i kod toplinske oksidacije, samo u

prisutnosti odgovarajućeg katalizatora i pri mnogo nižim temperaturama koje iznose od 250 do 500 °C. Dolazna struja plina se zagrijava, najčešće u rekuperativnom izmjenjivaču topline, nakon čega slijedi dodatno zagrijavanje plamenikom, ako je potrebno, a zatim prolazi kroz monolitnu strukturu koja služi kao nosač katalizatora (slika 9). Strukturirani materijali, kao što su monoliti, imaju dobru strukturnu i toplinsku stabilnost, minimalan pad tlaka i ne začepuju se tijekom rada, pa su vrlo poželjni za upotrebu u katalitičkom reaktoru. Uz navedene prednosti, monolitne strukture također imaju i veliku specifičnu površinu i vrlo su prilagodljivi radnim uvjetima; mogu se proizvesti u različitim veličinama i oblicima te izraditi iz različitih materijala, uključujući keramičke materijale, metalne žice, mreže ili pjene.

Sustavi za katalitičku oksidaciju mogu se dizajnirati za rad s kapacitetom od 1700 do 170 000 m³/h i za koncentracije VOC-a u rasponu od 100 do 2000 ppm, a njihova uobičajena učinkovitost iznosi preko 90 %. S obzirom da se može koristiti za razrijeđene tokove VOC-a (<1 % VOC-a), katalitička oksidacija toplinski je učinkovitiji proces od drugih, nekatalitičkih procesa toplinske oksidacije, a budući da se oksidacija provodi pri nižim temperaturama, potrebna je i manja količina goriva što rezultira nižim kapitalnim i operativnim troškovima. Iako se katalitička oksidacija može učinkovito primijeniti za obradu otpadnih plinskih tokova s različitim koncentracijama VOC-a i pri različitim protocima, najprikladnija je za umjerene protoke i niske koncentracije VOC-a. Metoda je općenito gledajući vrlo prihvatljiva za okoliš, posebice u usporedbi s toplinskom oksidacijom. Razlog tome je rad pri niskim temperaturama, zbog čega nastaje manje dioksina i drugih štetnih sporednih produkata (od kojih su najpoznatiji dušikovi oksidi, NO_x; x=1,2), a pravilnim dizajnom katalitičkog sustava nastajanje štetnih sporednih produkata može se svesti na minimum. Jedan od glavnih izazova katalitičke oksidacije VOC-a je odabir odgovarajućih katalizatora [3,17,18,19].



Slika 9. Shematski prikaz procesa katalitičke oksidacije [17].

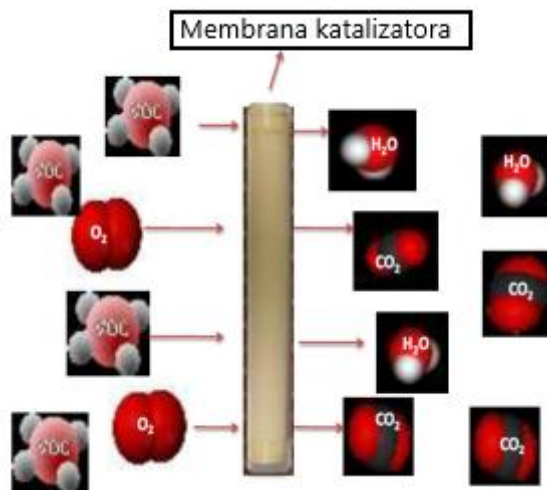
2.1.3.3.1. Katalizatori

Katalizatori koji se koriste za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva mogu se podijeliti u tri glavne skupine: 1) plemeniti metali, 2) metalni oksidi i 3) miješani metali. Katalizatori na bazi metalnih oksida jeftiniji su i otporniji na trovanje, ali su manje učinkoviti u usporedbi s plemenitim metalima. Određeni materijali katalizatora mogu biti osjetljivi na trovanje spojevima, kao što su sumpor, kloridi i silicij, a neki su osjetljivi na deaktivaciju ugljikovodicima velike molarne mase, pa je shodno tome važan dobar odabir katalizatora s obzirom na očekivane radne uvjete [17,18].

Plemeniti metali na nosaču (Pt, Pd, Rh i drugi) vrlo su poželjni kao katalizatori zbog visoke učinkovitosti za razgradnju VOC-a pri niskim temperaturama. Kao nosači katalizatora najčešće se koriste materijali kao što su keramika (npr. kordijerit) ili metali (npr. nehrđajući čelik) u monolitnom obliku ili obliku saća. Plemeniti metali kao katalizatori skupi su i mogu se deaktivirati sinteriranjem ili trovanjem, a sami obično nisu dovoljno selektivni. Uz to, manje su stabilni u prisutnosti kloridnih spojeva. Njihova učinkovitost ovisi o metodi pripreme, vrsti prekursora, veličini čestica, koncentraciji VOC-a, vrsti reaktora i ukupnoj brzini protoka plina, a što je veća toplina nastajanja oksida, to je manja aktivnost katalizatora [18].

Prema Kajami i sur. [18], najučinkovitiji katalitički sustav za razgradnju VOC-a je platina nanosena na gama aluminij ($Pt/\gamma-Al_2O_3$), koji može raditi na nižim temperaturama i postići

potpunu konverziju VOC-a. U slučaju protočne izvedbe, plinska smjesa reaktanata prolazi kroz poroznu katalitičku membranu, nakon što se zagrije na željenu temperaturu. Katalizator (Pt) smanjuje energiju aktivacije, a aktivni metal na velikoj površini nosača odgovoran je za oksidaciju reaktanta pri čemu se oslobađa toplina, dok se hlapljivi organski spojevi razgrađuju u produkte koji izlaze s druge strane reaktora, kao što je prikazano na slici 10 [3].



Slika 10. Prolazak hlapljivih organskih spojeva kroz katalitičku membranu [3].

Katalizatori na bazi neplemenitih metala uglavnom su izrađeni od metalnih oksida na odgovarajućem nosaču ili dolaze bez nosača. Katalizatori na nosaču pokazuju bolju aktivnost i učinkovitost pri oksidaciji VOC-a zbog veće disperzije čestica katalizatora. Najčešće korišteni katalizatori na bazi metalnih oksida su bakrov oksid, manganov dioksid, željezni oksid, nikal oksid, kromov oksid i kobaltov oksid. Katalizatori koji nisu izrađeni od plemenitih metala imaju određene prednosti, a to su laka dostupnost i niska cijena, što ih čini dobrom alternativom plemenitim metalima, no u pravilu pokazuju i nešto nižu učinkovitost u istom temperaturnom području u usporedbi s plemenitim metalima [18].

Više čimbenika odgovorno je za promjenu aktivnosti i selektivnosti katalizatora s vremenom rada, što može dovesti do njihove deaktivacije. Ukoliko dođe do deaktivacije katalizatora, to predstavlja značajan dodatni trošak, koji može iznositi čak i do 30 % ukupnih operativnih troškova. Prema Bartholomewu [18], proces deaktivacije može biti rezultat djelovanja različitih uzročnika: onečišćenja ili koksiranja, trovanja, reakcija para/krutina i/ili krutina/krutina, toplinske degradacije, drobljenja i isplinjavanja. Trovanje se očituje kao

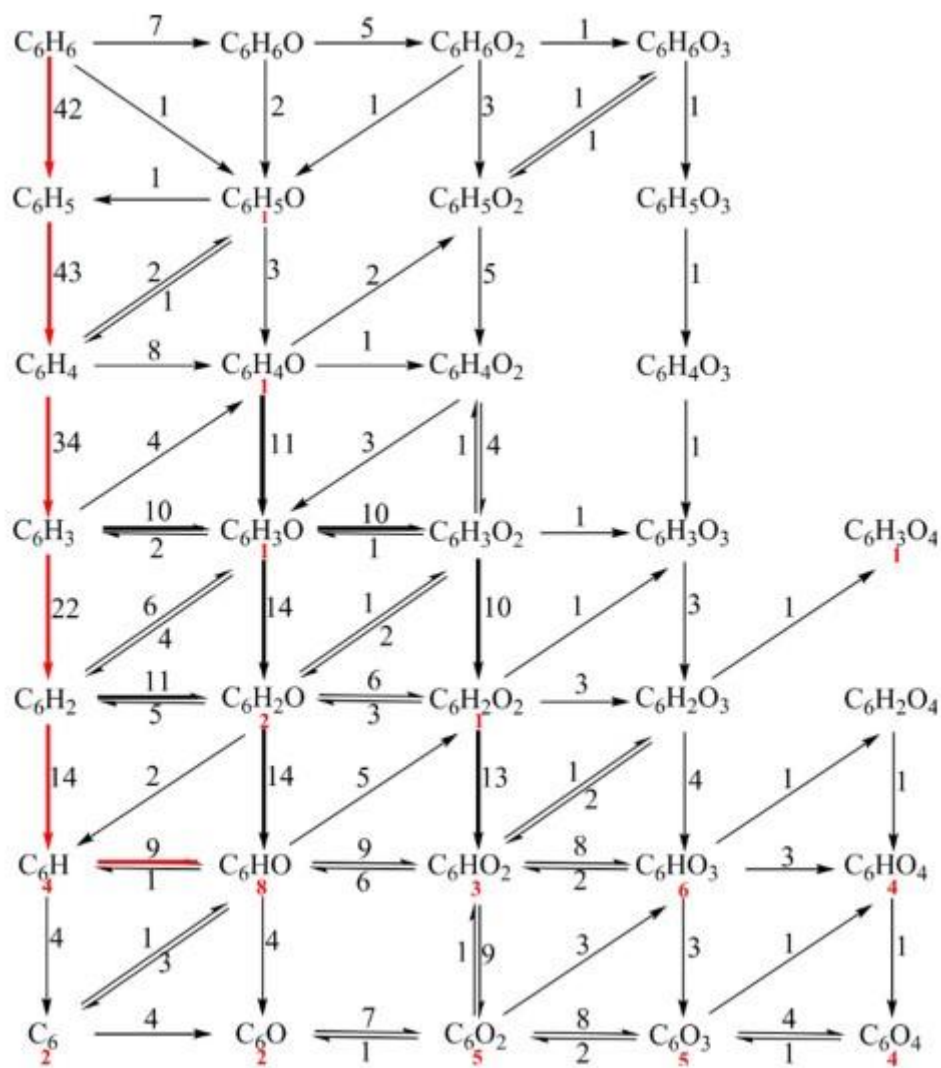
gubitak aktivnih mjesta katalizatora zbog kemisorpcije nečistoća na katalizatoru, pri čemu „otrov“ može blokirati aktivna mjesta i promijeniti aktivnost katalizatora. Katalizator se može deaktivirati i gubitkom aktivnih mjesta zbog modifikacije strukture uzrokovane sinteriranjem, što je toplinski induciran proces. Nastajanje koksa rezultat je sekundarnih reakcija koje se provode na površini katalizatora kada sporedni produkti koji sadrže ugljik deaktiviraju katalizator prekrivanjem površine katalizatora ili blokiranjem katalitičkih pora. Nepoželjan je i fosfor, jer može prodrijeti kroz katalizatore izrađene od aluminijevog oksida i formirati staklastu fazu, a sporedni produkti koji se adsorbiraju na titanijevim katalizatorima, poput alkohola, aldehida i karboksilnih kiselina, također mogu izazvati deaktivaciju katalizatora. Još jedan od glavnih čimbenika koji utječe na gotovo sve vrste katalizatora odnosi se na prisutnost klora, koji stvara poteškoće pri oksidaciji kloriranih spojeva jer dolazi u interakciju s katalizatorima te dovodi do njihove djelomične ili čak potpune deaktivacije. Deaktivaciju katalizatora može uzrokovati i voda koja je prisutna u gotovo svim ispušnim plinovima, a uz to vrlo često i nastaje u reakcijama oksidacije [18].

2.1.3.3.2. Mehanizam katalitičke oksidacije

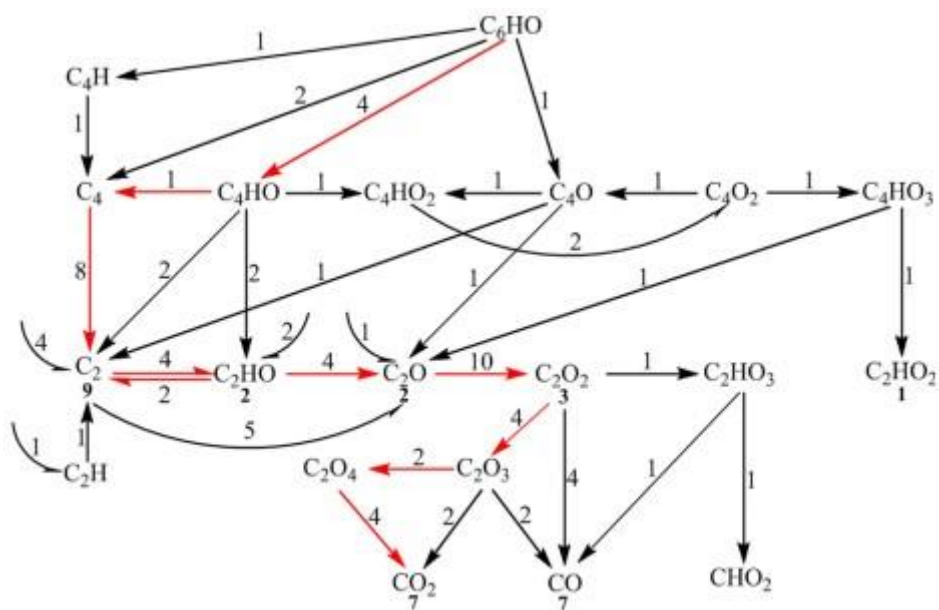
Za dizajn i odabir katalizatora od velike je važnosti potvrda mehanizma oksidacije hlapljivih organskih spojeva na heterogenim katalizatorima. Međutim, zbog velikog broja čimbenika to je vrlo zahtjevan postupak. Na mehanizam oksidacije nekog onečišćivala utječu elementarni sastav katalizatora, fizikalno-kemijska svojstva katalizatora, sastav onečišćivala i reakcijski uvjeti. Proučavanje mehanizama katalitičke oksidacije provodi se analizom plinovitih međuprodukata i produkata koji se nakupljaju na površini katalizatora pomoću prikladnih metoda karakterizacije. Jedna od najraširenijih metoda karakterizacije uključuje kombinaciju plinske kromatografije i masene spektrometrije (GC-MS), koja se temelji na razlikama u omjeru naboja i mase, a može se primijeniti i masena spektrometrija reakcije prijenosa protona (engl. *proton-transfer-reaction mass spectrometry*, PTR-MS) koja se temelji na afinitetu hlapljivih organskih spojeva prema protonu. Uz to, često se koristi i infracrvena spektroskopija (IC), kao što je *in situ* infracrvena spektroskopija uz Fourierovu transformaciju i difuznu refleksiju (engl. *in situ diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy*, *in situ* DRIFT) i infracrvena spektroskopija Fourierove transformacije (FTIR) gdje se na temelju promjene vibracijske frekvencije i intenziteta sonde mogu odrediti svojstva aktivnih centara [20].

U svom istraživanju, Weia i sur. [21] izučavali su oksidaciju molekule benzena pomoću nanočestica paladija (Pd) kao katalizatora. Na slici 11 prikazan je dijagram toka reakcije oksidacije benzena, odnosno molekule sa 6 C atoma (C6). Broj na strelici označava vrijeme kada se reakcija dogodila. Reakcije koje su se pojavile više od 10 puta označene su podebljanom crnom strelicom, dok su ostale prikazane uobičajenim crnim strelicama. Reakcijski put koji se najviše puta ponovio označen je crvenom podebljanom strelicom, a naziva se glavna C6-reakcija. Nadalje, broj ispod svake komponente označava koliko se molekula te komponente razložilo na manje molekule. Kao što je prikazano na slici, u glavnom C6-reakcijskom putu, C₆H₆ se uglavnom oksidira dehidrogenacijom, budući da se postupno dehidrogenira u C₆H i zatim oksidira u C₆HO. Konačno, C₆HO se cijepa na manje molekule. Vremena reakcija od C₆H₆ do C₆H₃ mnogo su veća od ostalih, a nakon C₆H₃, udio glavne C6-reakcije značajno je smanjen. U procesu oksidacije C6, C₆H₆ se uglavnom oksidira u C₆HO koji se zatim cijepa na manje vrste. Kako bi se detaljno analizirao proces oksidacije C₆HO, autori su pratili i analizirali sve moguće oksidacijske puteve osam molekula C₆HO, kao što je prikazano na slici 12. Značenja oznaka ista su kao i za sliku 11. Vidljivo je da su glavni međuprodukti bili C₂, od kojih je većina C₂. Cijeli proces oksidacije provodi se oko C₂, uključujući konačnu reakciju oksidacije u CO₂ [21].

Nakon što se C₆H₆ apsorbira na površini Pd, počinje disocirati, a adsorbirani C₆H₆ postupno dehidrogenacijom prelazi u C₆H. Tada, uz djelovanje površinski disociranih atoma kisika, nastaje C₆HO. Konačno, C₆HO razgrađuje se na manje komponente uslijed daljnje oksidacije, sve do CO₂ [21].



Slika 11. Dijagram toka reakcije oksidacije benzena [21].

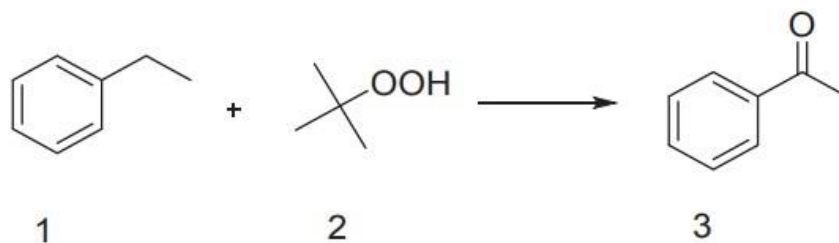


Slika 12. Proces oksidacije C_6HO . Broj iznad strelice označava koliko se puta ta reakcija dogodila, a broj na zakrivljenoj strelici označava broj molekula nastalih iz drugih komponenti. Broj ispod svake komponente označava broj te molekule, a crni broj označava stabilne molekule [21].

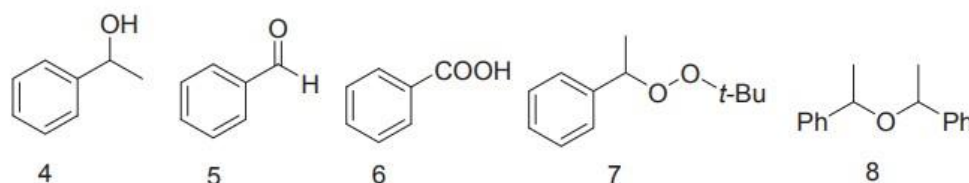
Prema Altafu i sur. [22], koji su proveli oksidaciju toluena do benzaldehida i benzilnog alkohola pomoću nanočestica $MnMoO_4$ kao katalizatorom, mehanizam reakcije za oksidaciju toluena pripisuje se proizvodnji slobodnih radikala putem C-H aktivacije. Benzilni radikal nastaje homolitičkim cijepanjem C-H veze, a kao rezultat, formirani benzilni radikal adsorbira se na površini katalizatora. Hidroksilni radikal ($OH\bullet$) iz vodikovog peroksida reagira s benzilnim radikalom pri čemu nastaje benzilni alkohol koji se dalje oksidira u benzaldehid zahvaljujući višku hidroksilnih radikala. U procesu oksidacije toluena došlo je do nastajanja benzaldehida, pri čemu nije uočen nastanak benzojeve kiseline što može biti posljedica kisele prirode katalizatora [22].

Y. Tang i sur. [23] proveli su oksidaciju etilbenzena u acetofenon pomoću tert-butil hidroperoksida uz nastajanje ekološki prihvatljivih sporednih produkata, vode i tert-butil alkohola (slika 13). U prijašnjim radovima predloženi su mogući mehanizmi ove i sličnih reakcija, ali nijedna nije potvrđena računalnim metodama i teorijskom analizom. U radu spomenutih autora dobiveno je dovoljno sporednih produkata koji organskim kemičarima omogućuju donošenje zaključaka o mehanizmima reakcije. Prema prethodnim izvještajima,

oksidacijom etilbenzena u acetofenon nastaju sporedni produkti prema slici 14. Autori su predložili mehanizme oksidacije etilbenzena u acetofenon pomoću ekološki prihvatljivog oksidansa, tert-butil hidroperoksida, a te mehanizme temeljito su analizirali teorijski i računalnim metodama. Rezultati su pokazali da je velik broj procesa apstrakcije vodika i kombinacije radikala doveo do nastajanja 1,1-dimetil-1-feniletal peroksida, koji je ključan međuprodukt. Nadalje, razgradnjom spomenutog peroksida nastaju acetofenon i ostali međuprodukti. Ključni korak je razgradnja međuprodukta 1,1-dimetil-1-feniletal peroksida, a ispitali su dva moguća puta, razgradnja - apstrakcija (engl. *decomposition-abstract*) i mehanizam prstena. Zaključili su da se ta dva reakcijska puta mogu provoditi istovremeno tijekom reakcije. Ovi mehanizmi prikladni su za različite reagense i oksidanse, kao što su supstituirani aril benzen ili vodikov peroksid. Kao i tert-butil peroksidom, oni bi trebali davati iste međuprodukte na sličan način. Vezano za slične reakcije katalizirane prijelaznim metalima, čiji se katalitički učinak zadnjih godina vrlo često proučava, autori pretpostavljaju da je glavna razlika između katalitičkog i nekatalitičkog mehanizma u tome što kisik u međuproduktima ili prijelaznim stanjima može stvarati koordinirani kompleks s metalom. Acetofenon, 1-feniletanol ili benzaldehid mogu se s visokom selektivnošću dobiti preko različitih koordinacijskih kompleksa [23].



Slika 13. Formula reakcije oksidacije etilbenzena pomoću tert-butil hidroperoksida [23].



Slika 14. Mogući nusprodukti reakcije oksidacije etilbenzena u acetofenon [23].

Ghiaci i sur. [24] ispitivali su oksidaciju *o*-ksilena u ftalni anhidrid pomoću katalizatora načinjenog od kompozita kobalt-mangan i fosfovolframna kiselina (Co-Mn/H₃PW₁₂O₄₀) inkapsuliranog u mrežu anataznog TiO₂ (Co-Mn/H₃PW₁₂O₄₀@TiO₂), a eksperimentalni rezultati pokazali su da navedeni katalizator učinkovito katalizira oksidaciju *o*-ksilena u ftalni anhidrid. Autori navode da uz anhidrid ftalne kiseline kao glavni produkt nastaju još tri dodatna sporedna produkta: 2-metilbenzaldehyd, ftaldialdehyd i ftalid [24].

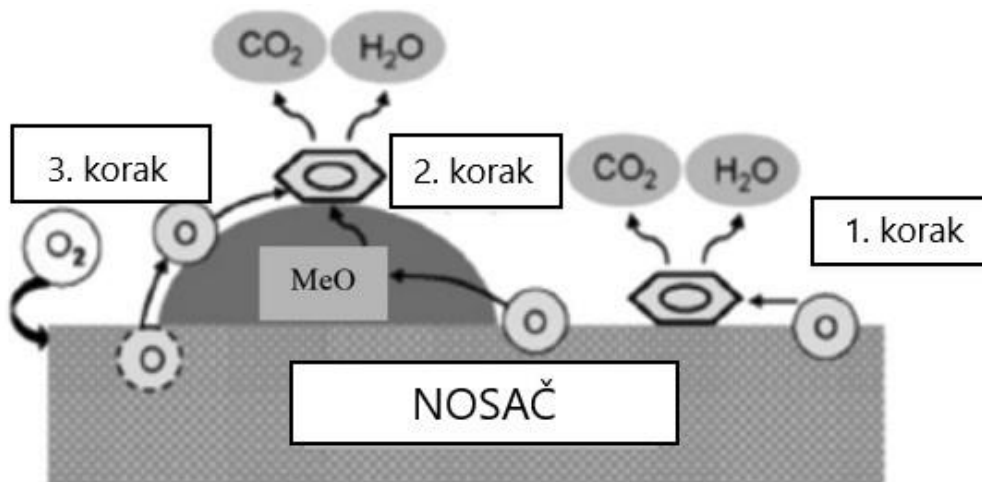
2.1.3.3.3. Kinetika katalitičke oksidacije

Općenito, kinetički modeli kojima se može opisati oksidacija hlapljivih organskih spojevamogu se podijeliti u tri glavne skupine: 1) Mars-van Krevelenovi modeli (MVK), 2) Langmuir-Hinshelwoodovi modeli (L-H) i 3) Eley-Ridealovi modeli (E-R). Valjanost svakog modela uvelike ovisi o značajkama katalizatora kao i o prirodi spojeva koji se oksidiraju [19].

Prema **Mars-van Krevelenovom modelu**, reakcija se provodi između adsorbiranih molekula VOC-a i kisikom obogaćenih dijelova katalizatora. Ovaj model pretpostavlja dvostupanjsku oksidaciju VOC-a, kao što je prikazano na slici 15. U prvom koraku, adsorbirane molekule hlapljivih organskih spojeva reagiraju s kisikom u katalizatoru, što rezultira redukcijom metalnog oksida. Drugi korak je oksidacija reduciranog metalnog oksida plinovitim kisikom koji je prisutan u materijalu. S obzirom da se katalizator prvo reducira, a zatim oksidira, ovaj model poznat je i kao redoks model. U stacionarnom stanju, brzine redukcije i oksidacije moraju biti jednake, a brzina oksidacije VOC-a može se prema MVK modelu izraziti sljedećom jednadžbom:

$$-r_{VOC} = \frac{k_{O_2} k_{VOC} p_{VOC} p_{O_2}}{\gamma k_{VOC} p_{VOC} + k_{O_2} p_{O_2}} \quad (1)$$

gdje je r_{VOC} brzina reakcije (mol/m³s⁻¹), p_{VOC} parcijalni tlak VOC-a, p_{O_2} parcijalni tlak kisika, k_{VOC} konstanta brzine oksidacije VOC-a, k_{O_2} konstanta brzine ponovne oksidacije katalizatora, a γ je stehiometrijski koeficijent kisika u oksidaciji [18, 19].



Slika 15. Shematski prikaz oksidacije VOC-a (benzena) na manganovom (II) oksidu (MnO) [18].

Langmuir-Hinshelwoodov model pretpostavlja da se reakcija provodi između adsorbiranih molekula VOC-a i adsorbiranog kisika. Stoga je bitno da se i molekule VOC-a i molekule kisika adsorbiraju na površini katalizatora. VOC i kisik mogu se adsorbirati na sličnim aktivnim mjestima (engl. *single site model*) ili na dvije različite vrste aktivnih centara (engl. *dual site model*). Sukladno tome, izrazi za brzine Langmuir-Hinshelwoodovog modela za navedena dva slučaja se razlikuju. Jednadžba 2 opisuje brzinu u slučaju adsorpcije na sličnim aktivnim centrima a jednadžba 3 u slučaju adsorpcije na različitim vrstama aktivnih centara.

$$-r_{VOC} = \frac{kK_{VOC}K_{O_2}p_{VOC}p_{O_2}}{(1 + K_{VOC}p_{VOC} + K_{O_2}p_{O_2})^2} \quad (2)$$

$$-r_{VOC} = \frac{kK_{VOC}K_{O_2}p_{VOC}p_{O_2}}{(1 + K_{VOC}p_{VOC})(1 + K_{O_2}p_{O_2})} \quad (3)$$

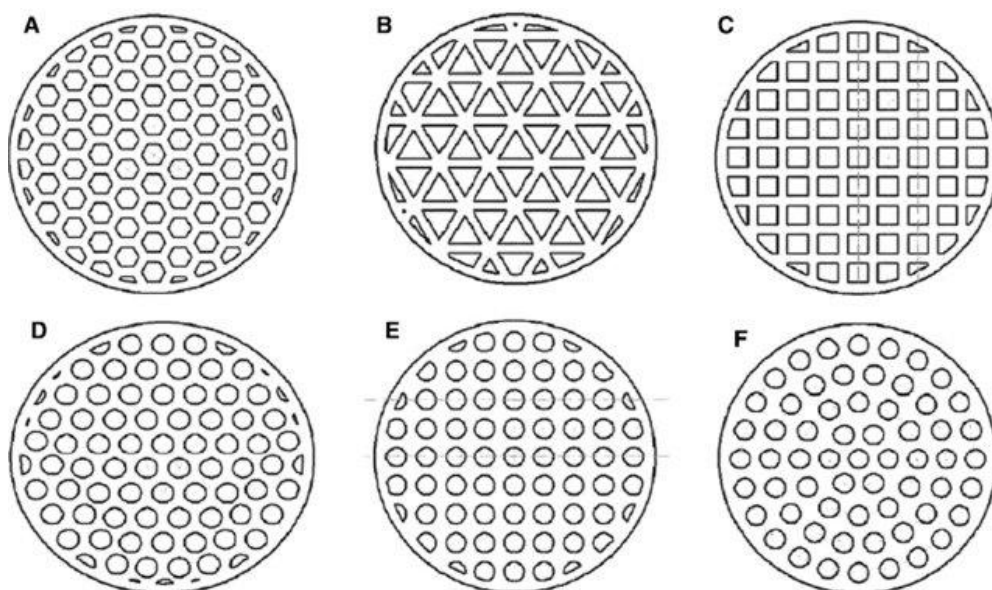
pri čemu su K_{VOC} i K_{O_2} ravnotežne konstante VOC-a, odnosno kisika [18, 19].

Model Eley-Rideal pretpostavlja da se reakcija događa između adsorbiranih vrsta kisika i molekula VOC-a u plinovitoj fazi ili između adsorbiranog VOC-a i kisika u plinovitoj fazi. Upravo je ta reakcija između adsorbirane molekule i molekule u plinovitoj fazi upravljački korak ovog modela, a kinetički izraz dan je sljedećom jednačinom [18, 19]:

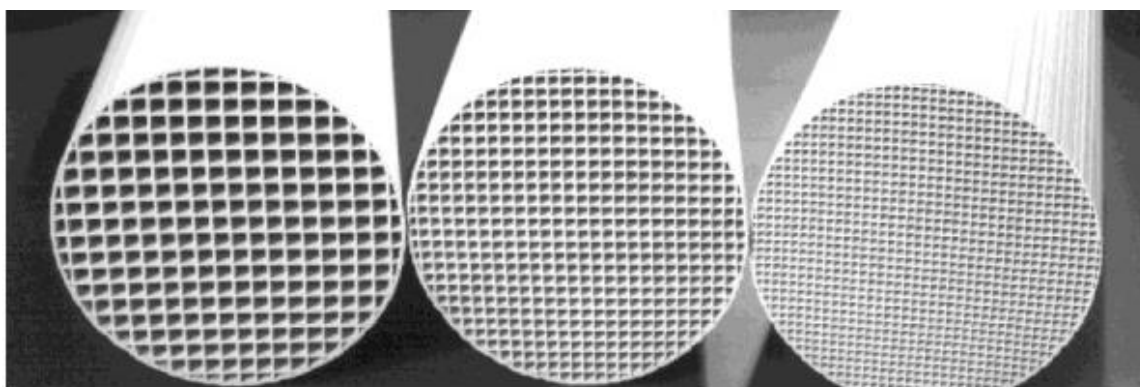
$$-r_{VOC} = \frac{kK_{VOC}p_{VOC}p_{O_2}}{(1 + K_{VOC}p_{VOC})} \quad (4)$$

2.2. Monolitni katalizatori

Zbog velikog broja korisnih svojstava, monolitne strukture predstavljaju vrlo poželjnu alternativu konvencionalno pripremljenim peletima ili praškastim katalizatorima. Monoliti su kontinuirane strukture koje se sastoje od paralelnih kanala, najčešće bez ikakvih zavoja koji ometaju protok, a mogu se ekstrudirati u različite oblike i veličine. Prvenstveno se koriste metalni i keramički monoliti, a osim njih postoje i plastični. Također, monolitne strukture mogu se ekstrudirati iz drugih materijala, poput zeolita ili ugljika. Mogući su razni oblici, kao što su kružni, kvadratni, trokutasti, šesterokutni i drugi (slika 16). Struktura je definirana širinom, debljinom stijenke, udjelom šupljina, otvorima kanala i gustoćom kanala, a cjelokupna geometrija utječe na konačnu učinkovitost katalitičke reakcije. Monolitne strukture mogu ponuditi bolji prijenos mase, niski pad tlaka, toplinsku stabilnost i dobru mehaničku čvrstoću u odnosu na pelete i praškaste katalizatore, a ovisno o situaciji odabire se geometrija koja je najpovoljnija. Na primjer, u katalitičkim komorama za izgaranje, kružni i kvadratni kanali imaju bolje karakteristike prijenosa mase i topline nego trokutasti kanali, koji zbog svojih oštih rubova (bez sloja katalizatora) imaju nešto slabije navedene karakteristike (slika 17). Za izvedbu većine monolitnih katalizatora poželjniji su šesterokutni kanali zbog bolje učinkovitosti toplinskog masenog protoka za razliku od kvadratnih kanala. Općenito, navodi se da ne postoji idealna geometrija koja bi bila najbolja za sve slučajeve, nego je potrebno prilagoditi geometriju konkretnom problemu [25, 26].



Slika 16. Različiti oblici monolitnih kanala. (A) šesterokutni oblik, (B) trokutasti, (C) kvadratni, (D) kružni oblik, trokutasti raspored, (E) kružni oblik, kvadratni raspored, (F) kružni oblik, kružni raspored [27].



Slika 17. Prikaz monolitnih struktura različitih gustoća kanala [28].

Geometrijski model monolitnog nosača može se prikazati jednadžbama 5-8. Fizičke dimenzije obično se izražavaju gustoćom kanala, koja se određuje širinom kanala, kao što je prikazano jednadžbom 5.

$$\text{Gustoća kanala} = \frac{1}{l^2} \quad (5)$$

$$\text{Otvorena frontalna površina} = \frac{(l - t_w)^2}{l^2} \quad (6)$$

$$\text{Geometrijska površina} = \frac{4(l - t_w)}{l^2} \quad (7)$$

$$\text{Hidraulički promjer} = \frac{4(\text{Otvorena frontalna površina})}{(\text{Geometrijska površina})} \quad (8)$$

gdje je l širina/dužina kanala, a t_w debljina stijenke [25].

Geometrijska površina prikazana jednadžbom 7 može biti važan faktor katalitičke učinkovitosti. Korištenje monolitnog nosača veće geometrijske površine može dovesti do veće konverzije, međutim, u tom slučaju dolazi i do većeg pada tlaka. Hidraulički promjer koji je dan jednadžbom 8, može se koristiti za određivanje učinka veličine kanala na hidrodinamiku, a ovisi o širini kanala i debljini stijenki, uključujući premaz/aktivni sloj. Otvorena frontalna površina zapravo je udio praznina i može se izračunati pomoću jednadžbe 6. U usporedbi s peletima, monolitni katalizatori imaju veliku otvorenu frontalnu površinu, zbog čega postoji mali otpor protoku kroz kanale, što omogućuje postizanje velikih prostornih brzina [25].

Kao materijal za izradu monolitne strukture često se koristi kordijerit, keramički materijal koji se sastoji od magnezija te silicijevog i aluminijevog oksida u omjeru 2:5:2 ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$). Kordijerit vrlo dobro odgovara zahtjevima automobilske industrije, a upravo je u toj industriji upotreba monolitnih katalizatora najveća. Glavni razlozi za to su njegova visoka mehanička čvrstoća, otpornost na visoke temperature i temperaturne šokove te niski koeficijent toplinskog širenja [29]. Međutim, kordijerit ima malu specifičnu površinu i slabu mogućnost prijanjanja katalizatora na takav nosač. Stoga je potrebno korištenje sekundarne podloge odnosno sekundarnog nosača (npr. aluminijev oksid, Al_2O_3 uz dodatak promotora) koji se nanosi na monolit prije nanošenja aktivne faze kako bi se poboljšala disperzija i prijanjanje aktivnog katalitičkog sloja. Reaktanti prolaze kroz kanale monolita, stupaju u kontakt s aktivnom fazom koja se nalazi na sekundarnom nosaču i izlaze kao produkti (slika 18) [25].



Slika 18. Prikaz prolaska reaktanta kroz monolitni kanal. Monolitna stijenka= crna boja, sekundarni nosač= siva i sloj katalizatora= zelena [25].

Kao što je već ranije spomenuto, monoliti se prema kemijskom sastavu dijele na keramičke i metalne. Te dvije izvedbe monolita uvelike se razlikuju u svojim fizičkim i kemijskim značajkama, svaka sa svojim prednostima i nedostacima. Prednost keramičkih monolita u odnosu na metalne je bolja poroznost, veća toplinska stabilnost i bolje prijanjanje aktivnog sloja, dok metalni monoliti svoju prednost nalaze u dobrom prijenosu topline, većoj mehaničkoj stabilnosti, manjem padu tlaka, manjoj debljini stijenke i manjem ukupnom volumenu. Najčešći postupak izrade keramičkih monolita je ekstruzija, koja se provodi u posebno dizajniranim uređajima - ekstruderima, dok se metalni monoliti proizvode postupcima savijanja i nabiranja metalnih folija ili tankih ploča. Kao tehnologija izrade monolitnih struktura, u zadnje vrijeme sve više se istražuje aditivna proizvodnja koja je korištena i u ovom radu, a biti će detaljno objašnjena u nastavku. Također, osim navedenih inertnih monolitnih struktura na koje potrebno nanijeti aktivni sloj, postoje i monolitne strukture koje su u cijelosti izrađene od katalitički aktivnog materijala [25, 27].

2.2.1. Priprema monolitnih katalizatora

2.2.1.1. Nanošenje sekundarnog sloja na monolitni nosač

Priprema monolitnog katalizatora obično zahtijeva nanošenje sekundarnog, odnosno potpornog (engl. *support*) sloja na površinu monolitne strukture, na koji se zatim nanosi katalitički aktivan sloj. Sekundarni sloj osigurava bolje prijanjanje i bolju disperziju katalitički aktivne tvari, a obično je to neki oksid velike površine, na primjer γ -aluminijev oksid. Zbog

problema s prijanjanjem, metode nanošenja γ -aluminijevog oksida na metalne monolite razlikuju se od onih koje se koriste za keramičke monolite. Makroporozna struktura keramičkih monolita olakšava pričvršćivanje potpornog sloja. Postupak nanošenja sekundarnog sloja u engleskoj literaturi se naziva *washcoating* i može se podijeliti na dvije metode: potpuno ili djelomično nanošenje sekundarnog sloja u obliku tankog filma na površinu monolita i nanošenje sekundarnog sloja u pore monolitne strukture [25, 29].

Nanošenje potpornog sloja u pore rezultira vrlo jakom interakcijom između monolita i potpornog sloja, budući da je većina potpornog sloja zapravo fiksirana unutar pora monolitnog nosača, a nije samo pričvršćena za njegovu vanjsku površinu. Ova metoda izvodi se upotrebom otopine materijala koji se nanosi ili korištenjem otopine koja sadrži vrlo male koloidne čestice. Nedostatak ovog načina nanošenja potpornog sloja je u tome što je količina sloja koji se može nanijeti ograničena, jer će u jednom trenutku pore biti potpuno ispunjenje, a sloj će postati nedostupan za katalizator [25].

Metoda nanošenja potpornog sloja na površinu stijenke monolita ima prednosti, jer je moguće nanijeti veću količinu potpornog sloja, a uz to i difuzija sloja u deblje stijenke ne utječe na reakciju. Ova metoda izvodi se nanošenjem suspenzije čestica sličnih veličina kao što su makropore u strukturi monolita. Monolit se stavlja u suspenziju, a pore u stijenci preuzimaju tekuću fazu. Zbog karakteristične veličine, suspendirane čestice ne mogu ući u pore i talože se na stijenkama monolita, pri čemu nastaje sloj istaloženih čestica katalizatora. U tablici 6. prikazana su svojstva sekundarnog nosača ovisno o metodi kojom je dobiven [25, 29].

Tablica 6. Razlike između metoda pripreme sekundarnog nosača [25].

Nanošenje sloja u pore	Premazivanje površine stijenke
Koloidne suspenzije	Gusta suspenzija (engl. <i>slurry</i>)
Malo manja otvorena frontalna površina	Mnogo manja otvorena frontalna površina
Ograničen volumen makropora	Moguća veća količina nanesenog sloja
Prikladnije za vrlo aktivne katalizatore	Prikladno i za slabo aktivne katalizatore

2.2.1.2. Nanošenje aktivnog sloja na monolitni nosač

Nanošenje aktivne faze (katalizatora), koja je najčešće metalni oksid, na monolitni nosač s potpornim slojem provodi se na sličan način kao i kod drugih materijala koji mogu biti nosači katalizatora. Razlika kod monolita je u njihovoj velikoj strukturi, što vrlo lako može uzrokovati probleme ukoliko se metalni katalizator ne nanese jednoliko. Potreban je dodatan oprez kako bi se izbjegli problemi heterogenosti, posebno ako se radi o monolitima s velikom gustoćom kanala, gdje površinska napetost otopine aktivnog sloja može uzrokovati poteškoće u raspodjeli materijala unutar kanala monolita. Na primjer, ako bi jedan korak u pripremi uzrokovao taloženje aktivnog sloja na vanjskoj površini nosača, u slučaju običnog ekstrudiranog nosača to bi rezultiralo povoljnim tipom raspodjele aktivne faze. S druge strane, ako bi se to dogodilo u slučaju monolitnog nosača, rezultat bi bio neučinkovit monolit čija je samo vanjska strana stijenki katalitički aktivna. Odabir metode za nanošenje aktivnog sloja ovisi o prirodi i koncentraciji aktivne tvari, vrsti korištenog prekursora aktivne faze i o procesu u kojem se koristi, odnosno o radnim uvjetima kojima će katalizator biti izložen. Neke od metoda koje se koriste su suha i mokra impregnacija, ionska izmjena, precipitacija i koprecipitacija, sol-gel metoda, elektroplatiniranje, *in situ* kristalizacija i druge [25, 29, 30].

2.2.1.2.1. Impregnacija

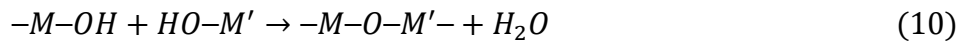
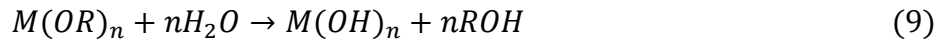
Najjednostavniji i najčešći način nanošenja katalitičkog sloja na monolitne nosače je metoda impregnacije. Impregnacija je postupak u kojem se određeni volumen otopine koja sadrži prekursore aktivne tvari dovodi u kontakt s čvrstim nosačem na način da se nosač uroni u otopinu. U slučaju da je volumen otopine prekursora veći od volumena pora nosača, govorimo o mokroj impregnaciji. S druge strane, ukoliko je volumen otopine manji ili jednak volumenu pora nosača, onda je riječ o suhoj impregnaciji, koja se u literaturi naziva i *pore volume impregnation* ili *incipient wetness impregnation*. Suhom impregnacijom ograničava se količina otopine kako bi ona bila dovoljna samo za nanošenje u pore. Međutim, ako se radi o velikoj strukturi, suha impregnacija je vrlo zahtjevna, jer je teško osigurati monolitu točno onu količinu otopine koja odgovara volumenu njegovih pora s obzirom da otopina mora prijeći veliku udaljenost kako bi došla do svih pora. U tom slučaju, središte monolita lako može ostati suho, dok će njegov vanjski dio sadržavati višak otopine, što može rezultirati neravnomjernom raspodjelom katalizatora. Kod metode suhe impregnacije nije potrebna

filtracija, s obzirom da je u početku ograničena količina otopine i nema viška tekućine. Nedostatak koraka filtracije znači da će svi protuioni iz soli prekursora metala, na primjer klorid, biti zadržani u osušenom katalizatoru. U slučaju mokre impregnacije, impregnirana podloga se filtrira, čime se uklanja višak tekućine koja sadrži bilo kakav prekursor koji nije zadržan na nosaču. Također, kod mokre impregnacije prvo se mora odrediti količina otopine koju će monolit apsorbirati. Suhi monolit uranja se u otopinu, izvadi, a višak tekućine se uklanja. Kako bi se spriječila neravnomjerna raspodjela katalizatora, posebno ako metalni prekursor pokazuje značajnu interakciju s monolitom, postupak uranjanja treba provesti u što kraćem vremenu kako ne bi došlo do suviše adsorpcije metala na nosaču. Sušenje također može dovesti do loše raspodjele pa je potrebno što prije nakon uranjanja započeti sa sušenjem, jer će mnoga otapala početi isparavati odmah nakon što se monolit ukloni iz otopine. Osim mokre i suhe, postoje i druge vrste impregnacije. Na primjer, ako se dva ili više metalnih prekursora impregniraju istovremeno, taj se postupak naziva koimpregnacija ili sutaloženje [29, 31, 32].

2.2.1.2.2. Sol-gel metoda

Sol-gel je kemijska metoda sinteze različitih nanostrukture, posebno nanočestica metalnih oksida. Sol je dispergirani oblik koloidne otopine, a geliranje se događa kada nastaje međusobno povezana mreža koloidnih čestica, stoga je sol-gel dispergirani oblik međusobno povezanih čestica. Osnova sol-gel metode je proizvodnja homogenog sola iz prekursora i njegova pretvorba u gel. Otapalo u gelu zatim se uklanja iz strukture gela, a preostali gel se suši. Svojstva osušenog gela značajno ovise o načinu sušenja. Drugim riječima, metoda uklanjanja otapala odabire se prema primjeni u kojoj će se gel koristiti. Sol-gel metoda je isplativa i rezultira boljim punjenjem pora monolita u usporedbi s konvencionalnim koloidnim premazima, a zbog niske temperature reakcije postoji dobra kontrola nad kemijskim sastavom produkta [25, 33].

U slučaju korištenja ove metode za nanošenje katalitičkog sloja, proces uključuje pripremu sola, oblaganje monolita (tj. postupak nanošenja sloja) i na kraju kalciniranje. Solovi se mogu pripremiti hidrolitičkim ili nehidrolitičkim putem, kao što je prikazano jednadžbama 9 i 10 [25].



gdje M predstavlja metal, na primjer aluminij. Jednadžba 9 prikazuje reakciju hidrolize metalnog alkoksida korištenjem određene kiseline ili baze i vode. Tijekom pripreme sola toplinskom obradom, s vremenom dolazi do kondenzacije kao što je prikazano u jednadžbi 10 [25].

2.2.1.2.3. Ionska izmjena

Uobičajena metoda za nanošenje prekursora katalizatora na odgovarajući nosač je metoda ionske izmjene. Nosač, pozitivno ili negativno nabijen, stavlja se u otopinu koja sadrži metalne prekursore suprotnog naboja od naboja nosača, pri čemu dolazi to izmjene iona. Metalni prekursori čvrsto se adsorbiraju na površinu nosača, a maksimalni kapacitet prekursora koji se može adsorbirati na nosaču ovisi o ukupnom kapacitetu za ionsku izmjenu materijala od kojeg je izrađen nosač. Prednost ove metode je u tome što se problem nepravilne raspodjele katalizatora na nosaču rijetko pojavljuje, zbog toga što metalni prekursor reagira s površinom nosača. Međutim, ukoliko ta interakcija nije dovoljno jaka, može doći do pomicanja metala, a u tom slučaju brzina sušenja utječe na raspodjelu metala na površini nosača [29].

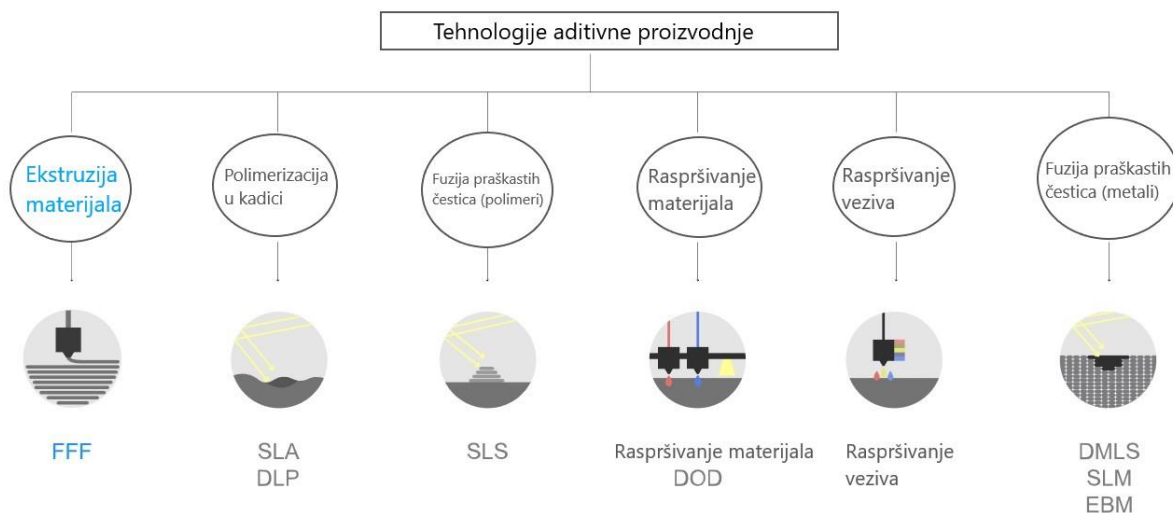
2.3. Aditivna proizvodnja (3D-ispis)

Aditivna proizvodnja (engl. *additive manufacturing*, AM) razvijena je 1980-ih godina, a poznata je i kao brza izrada prototipa (engl. *Rapid Prototyping*, RP). Definirana je od strane Američkog društva za ispitivanje i materijale kao proces spajanja materijala u svrhu dobivanja objekata iz podataka 3D modela, obično sloj po sloj, suprotno od konvencionalnih metodologija proizvodnje. Uz korištenje računalno potpomognutog dizajna (engl. *Computer Aided Design*, CAD), moguće je detaljno definiranje geometrija modela te određivanje načina

na koji će svaki sloj biti izrađen. Jedna od glavnih prekretnica za početak aditivne proizvodnje dogodila se 9. ožujka 1983. godine, kada je Charles W. Hull uspješno isprintao šalicu za čaj pomoću prvog sustava aditivne proizvodnje; uređaja za stereolitografiju SLA-1, kojeg je sam izradio. Nakon toga, uslijedilo je nekoliko pokušaja unaprjeđenja koji su otvorili put prema onome što je danas poznato kao aditivna proizvodnja. Materijali koji se mogu koristiti kod aditivne proizvodnje su različiti polimeri, keramika, metali i kompoziti, a njihova upotreba uvjetovana je vrstom korištene tehnike aditivne proizvodnje. Prve primjene aditivne proizvodnje bile su u području brze izrade prototipa, a zatim i alata. Ova područja i dalje su aktivna, ali razvoj aditivne proizvodnje značajno je proširio područje primjene. Zrakoplovna industrija, u kojoj je primjena aditivne proizvodnje idealna zbog vrlo složenih komponenti zrakoplova, uvelike je svjesna potencijala ove tehnologije i ulaže u njezino istraživanje kako bi poboljšala njezinu pouzdanost i primjenjivost. Također, ova tehnika koristi se i u medicinskom sektoru, gdje je vrlo poželjna kod visoko personalizirane primjene u ortodonciji te za izradu implantata, a velike nade polažu se u izradu umjetnih organa, što bi predstavljalo ogroman napredak u medicini. Osim navedenih područja, aditivna proizvodnja naširoko se primjenjuje i u ostalim industrijama, kao što su građevinarstvo i biomehanika. Jedan od glavnih razloga sve veće dostupnosti ove tehnike bio je istek ranijih patenata, što je proizvođačima omogućilo razvoj novih uređaja za 3D ispis. Najnovija dostignuća smanjila su cijenu 3D pisaača, čime je njihova primjena proširena i u škole, domove, knjižnice i laboratorije. Korištenje 3D ispisa minimaliziralo je dodatne troškove koji nastaju u procesu razvoja proizvoda, a u posljednjih 10-ak godina ova se tehnologija često koristi u raznim industrijama, od izrade prototipova do konačnih proizvoda. Problem visoke cijene za prilagodbu proizvoda po mjeri krajnjeg korisnika riješen je jer se aditivnom proizvodnjom mogu ispisati male količine prilagođenih proizvoda uz relativno niske troškove. To je posebno korisno u biomedicinskom području, gdje su često potrebni jedinstveni proizvodi prilagođeni pacijentu. Aditivna proizvodnja ima velik potencijal za smanjenje otpada, smanjenje vremena proizvodnje i troškova te za dizajn proizvoda sa složenim dijelovima. Eliminacijom alata, dizajn dijelova može se ostvariti s istim karakteristikama kao dijelovi izrađeni tradicionalnim tehnologijama, ali uz korištenje manje količine materijala. Nadalje, tehnike aditivne proizvodnje omogućuju brzi odgovor potrebama tržišta kao mogućnost proizvodnje rezervnih dijelova na zahtjev, čime se smanjuje ili u potpunosti nestaje potreba za zalihama [34-36].

Tehnike aditivne proizvodnje koje se mogu koristiti za dobivanje keramičkih proizvoda uključuju stereolitografiju (engl. *Stereolithography* SLA), selektivno lasersko sinteriranje

(engl. *Selective Laser Sintering*, SLS), selektivno lasersko taljenje (engl. *Selective Laser Melting*, SLM), raspršivanje veziva (engl. *Binder jetting*, BJ), raspršivanje materijala (engl. *material jetting*, MJ), proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *fused filament fabrication*, FFF), obradu digitalnim svjetlom (engl. *digital light processing*, DLP) i druge [37] (slika 19). U ovom radu korištena je tehnika proizvodnje rastaljenim filamentom, pa će iz tog razloga ona biti detaljnije objašnjena u nastavku.



Slika 19. Neke tehnike aditivne proizvodnje [38].

2.3.1 Proizvodnja rastaljenim filamentom

Proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF) također je poznata pod nazivima *fused deposition modelling* (FDM) i aditivna proizvodnja ekstruzijom materijala (engl. *material extrusion additive manufacturing*, MEAM), a jedna je od tehnika koja je revolucionirala strategiju proizvodnje u posljednja 2 do 3 desetljeća. Proizvodnja rastaljenim filamentom najčešće je korištena tehnika aditivne proizvodnje zbog svoje niske cijene, prihvatljive završne površinske obrade, te zbog velikog broja materijala koji se mogu koristiti. Kvaliteta proizvoda dobivenih FFF tehnikom ovisi o statičkim i promjenjivim parametrima procesa. Djelomično skupljanje (engl. *shrinkage*), velika hrapavost površine, krivljenje rubova, nedoravnata geometrija proizvoda, nedostatak i gubitak prijanjanja, izobličenje dijelova, te šupljine i poroznost, glavni su problemi u procesu proizvodnje rastaljenim filamentom. U slučaju FFF

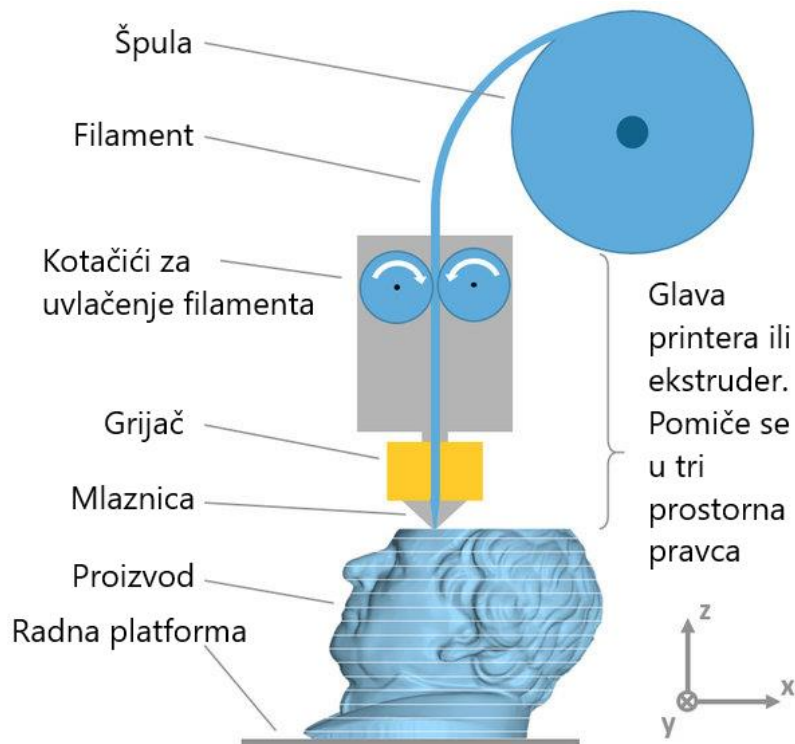
tehnike s otvorenim pristupom (engl. *open-source* FFF), unutarnji i vanjski čimbenici, kao što su promjenjiva sobna temperatura, vlaga u prostoriji, brzina vjetra, heterogenost materijala sirovine (filamenta), razne vibracije, začepljenje mlaznice, te previsoka/preniska temperatura mlaznice i sloja, pogoduju nastanku navedenih problema [41].

Prije samog ispisa, potrebno je proći određene faze pripreme. Prva faza sastoji se od generiranja 3D modela pomoću softvera za dizajn, na primjer Autodesk Fusion 360 koji je korišten u ovom radu, a 3D model potrebno je prevesti u STL format. Datoteku u STL formatu zatim je potrebno ubaciti u softver za *slicing* koji uključuje sve potrebne zahtjeve za ispis, kao što su odabir materijala, veličina mlaznice, brzina ispisa, debljina sloja, temperatura mlaznice (dize) i radne podloge itd. Softver također razdvaja model na slojeve, a moguće je i namještati kvalitetu ispisa i naredbe za kretanje. Zadnja faza je faza ispisa, odnosno taloženje rastaljenog filamenta [40] (slika 20).



Slika 20. Koraci u provedbi proizvodnje rastaljenim filamentom [40].

U ovoj se tehnici koristi filament u obliku žice, najčešće debljine 1,75 mm. Taj se filament zagrijava i istiskuje kroz mlaznicu, odnosno dizu (engl. *nozzle*), te se ispušta na zagrijanu radnu podlogu. Mlaznica se pomiče u smjeru x i y osi, a radna podloga u smjeru z osi, tako da se rastaljeni filament taloži i stvara jedan sloj uzorka. Kada se jedan sloj ekstrudira, kreće stvaranje novog sloja koji se spaja s prethodnim i očvrstne uslijed hlađenja koje je potpomognuto ventilatorom koji je ugrađen pored mlaznice. Koristi se zagrijani sloj tako da kada se rastaljeni filament taloži na sloju, on ostaje zagrijan kako bi se stvorila veza sa sljedećim slojem. Prije početka izrade proizvoda, 3D pisač prvo stvara podlogu (engl. *raft*), a proizvodnju samog modela prati i simultana proizvodnja potporne strukture (engl. *support*) koja osigurava mehaničku stabilnost proizvoda. Podloga i potporna struktura se nakon 3D ispisa mehanički odvajaju od proizvoda [41].



Slika 21. Prikaz procesa proizvodnje rastaljenim filamentom (FFF) [42].

Proizvodnja rastaljenim filamentom (slika 21) koristi razne materijale, kao što su akrilonitril butadien stiren (ABS), polilaktid (PLA), poliamidi (PA), polikarbonati (PC), polietilen visoke gustoće (engl. *High Density Polyethylene*, HDPE) i poliuretani (PU). Od navedenih materijala, najviše se koriste ABS i PLA zbog svoje lake dostupnosti, niske cijene, netoksičnosti, fleksibilnosti i brzog ispisa. Materijali koji se koriste gotovo uvijek su termoplasti, a njihova se svojstva pokušavaju poboljšati ili modificirati dodavanjem malih količina praškastih ili vlaknastih materijala. Keramička punila koriste se za poboljšanje mehaničkih ili toplinskih svojstava termoplasta ili za biološke primjene, a punjenjem termoplasta keramičkim prahom u vrlo visokom udjelu krutine (>45 v%) moguće je ispisati predmete koji se mogu odvojiti od veziva (engl. *debinding*) i sinterirati u konačne keramičke dijelove. Za postizanje finih geometrijskih detalja ispisa, filamentni materijali moraju imati posebna svojstva: 1) viskoznost rastaljenog filameta treba biti niska zbog ostvarivanja što manjeg otpora prolasku omekšalog filameta kroz mlaznicu, 2) visoka čvrstoća materijala na sobnoj temperaturi za dobru stabilnost filameta i ispisanog predmeta, 3) potpuno odvajanje i sinteriranje dijelova bez deformacija, 4) udio krutine između 45 i 60 v% za visoku gustoću i stabilan oblik bez savijanja nakon sinteriranja, 5) maksimalna veličina čestica 10 % željene

veličine detalja strukture i 6) potpuno vlaženje čestica vezivom za najbolju deaglomeraciju [39, 41].

2.3.1.1. Usporedba FFF i SLA

U tablici 7 dana je detaljna usporedba FFF i SLA tehnike s obzirom na materijal, radno područje i specifične detalje.

Tablica 7. Usporedba FFF i SLA [40].

		Proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF)	Stereolitografija (SLA)
Materijali	Preporučeni materijali	<ul style="list-style-type: none"> • Materijal je inertan i bezopasan prije i nakon ispisa. • Skladišti se u hladnom i suhom prostoru. 	<ul style="list-style-type: none"> • Zahtijevaju posebnu opremu za rukovanje (rukavice otporne na kemikalije), smola je iritirajuća za kožu i može uzrokovati iritaciju očiju. • Potrebno je dobro homogenizirati smolu prije upotrebe • Skladišti se u hladnom i suhom prostoru.
	Prihvaćeni materijali	<ul style="list-style-type: none"> • Širok raspon termoplastičnih materijala. • Relativno niska cijena materijala. • Umjerena savojna čvrstoća. 	<ul style="list-style-type: none"> • Koriste se smole, ograničen raspon materijala. • Cijena je umjerena do visoka. • Niska savojna čvrstoća. • Nije prikladno za vanjsku upotrebu.

Radno područje	Područje rada	<ul style="list-style-type: none"> Može se koristiti u bilo kojem radnom području (u uredu ili u industrijskom postrojenju). 	<ul style="list-style-type: none"> Područje rada zaštićeno od prirodnog svjetla, nije prikladno za sva okruženja.
	Potrebna oprema	<ul style="list-style-type: none"> Osim samog pisača, nije nužno potrebna dodatna oprema 	<ul style="list-style-type: none"> Oprema za završnu obradu. Spremnici za ispiranje izopropilnim alkoholom. UV komora. Oprema za skladištenje i odlaganje.
	Otpad	<ul style="list-style-type: none"> Dijelovi i otpadni materijal mogu se odložiti u normalan otpad. 	<ul style="list-style-type: none"> Otpad tekuće smole zahtijeva posebno odlaganje jer se karakterizira kao opasan otpad.
Detalji	Kompleksni dizajn	<ul style="list-style-type: none"> Moguće korištenje dvostrukog materijala s topljivom potpornom strukturom. 	<ul style="list-style-type: none"> Moguće korištenje samo jednog materijala s mehaničkim uklanjanjem potporne strukture.
	Detalji	<ul style="list-style-type: none"> Ograničeni detalji, visoka točnost, vidljive linije slojeva. 	<ul style="list-style-type: none"> Visoki detalji i točnost, u nekim slučajevima teško vidljive linije slojeva.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj ovog diplomskog rada je izrada keramičkog monolitnog katalizatora tehnologijom aditivne proizvodnje za katalitičku oksidaciju plinske smjese benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena (BTEX). Provedena je karakterizacija materijala korištenog za izradu monolitnog nosača, koja je uključivala određivanje udjela keramičke i polimerne faze, postojanost na vlagu, te infracrvenu spektroskopiju s Fourierovom transformacijom (FTIR). Monolitni nosač izrađen je tehnikom proizvodnje rastaljenim filamentom (engl. *fused filament fabrication*, FFF), a korišten je filament ZrO_2 , proizvođača Zetamix. Kao katalitički aktivna komponenta primijenjen je miješani metalni oksid mangana i željeza ($MnFeO_x$) s ekvimolarnim omjerom metalnih komponenti. U svrhu ispitivanja učinkovitosti tako pripremljenog monolitnog katalizatora za oksidaciju BTEX-a provedena je usporedba s komercijalnim kordijeritnim nosačem, te s nosačem dobivenim tehnikom stereolitografije (engl. *stereolithography*, SLA).

Plan eksperimentalnog dijela rada uključuje:

- karakterizaciju ZrO_2 ,
- 3D-ispis monolitnog nosača tehnikom FFF,
- nanošenje katalitički aktivnog sloja na 3D- ispisani monolitni nosač,
- određivanje pada tlaka kroz monolitne strukture,
- provedbu katalitičke oksidacije smjese aromatskih spojeva (BTEX) na pripremljenim monolitima pri različitim radnim uvjetima,
- predlaganje kinetičkog modela i modela reaktora.

3.1. Korištene kemikalije i materijali

U izradi ovog diplomskog rada korištene su sljedeće kemikalije i materijali:

- deionizirana voda (FKIT),
- cirkonijev dioksid, ZrO_2 (Zetamix),
- aceton, C_3H_6O (Gram mol),
- etanol, C_2H_6O , 96 % (Gram mol),
- manganov(II) nitrat tetrahidrat, $Mn(NO_3)_2 \times 4H_2O$ (Fisher Scientific),

- željezov(III) nitrat nonahidrat, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ (Fisher Scientific),
- plinska mješavina BTEX (benzen, toluen, etilbenzen i *o*-ksilen) u dušiku, nominalne koncentracije 50 ppm za svaku komponentu (Messer),
- sintetski zrak čistoće *Research* (SOL Group),
- dušik čistoće 5,0 (SOL Group),
- vodik čistoće 5,5 (SOL Group),
- kvarcna vuna, *fine* 4 μm (Acros Organics),
- kvarcna vuna, 9-30 μm (Acros Organics).

3.2. Izrada monolitnog nosača katalizatora

Monolitni nosač izrađen je tehnikom proizvodnje rastaljenim filamentom (FFF), jednom od tehnika aditivne proizvodnje. Cirkonijev dioksid (ZrO_2) korišten je kao filament (slika 22), a sam 3D-ispis proveden je na 3D-pisaču Zortrax M200, tvrtke Zortrax (slika 23).



Slika 22. Zetamix ZrO_2 filament [43].



Slika 23. Zortrax M200 3D pisac [44].

Prije same izrade bilo je potrebno napraviti 3D-model u programu *Autodesk Fusion 360*, a taj je model zatim prebačen u STL datoteku. STL datoteka otvara se u programu *Z-SUITE* čija je svrha priprema modela za 3D-ispis, a to uključuje mogućnost odabira oblika i gustoće unutrašnje strukture modela (engl. *infill*), debljine sloja (engl. *layer thickness*), temperature ekstrudiranja, izmjene dimenzija po nekoj od prostornih osi i sl.

Nakon završetka pripreme modela, STL datoteku potrebno je pomoću prijenosne memorije učitati u 3D-pisac, koji je nakon postizanja radne temperature spreman za početak ispisa. U tablici 8 navedene su postavke korištene prilikom 3D-ispisa monolitnog nosača. S ciljem

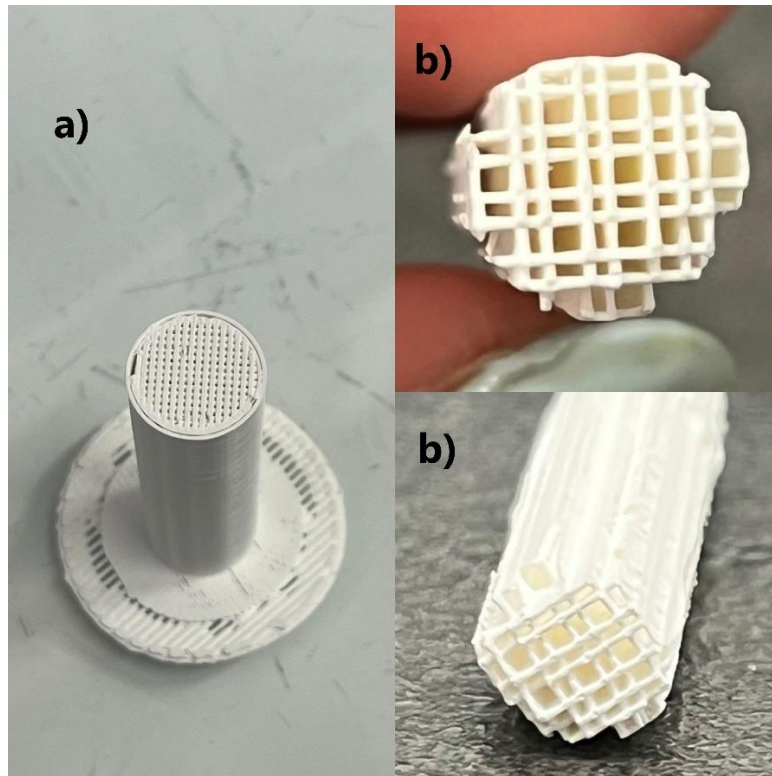
dobivanja što sitnijih kanala, koje nismo uspjeli dobiti iz modela napravljenih u *Autodesk Fusionu 360*, odlučili smo se za model punog valjka kojeg smo u softveru Z-SUITE preveli u kanaličasti valjak. To smo postigli tako što smo gustoću unutrašnje strukture valjka (engl. *infill*) postavili na 60%, a kako bi 3D-pisač uspio kvalitetno napraviti dobivene sitne kanale, povećali smo faktor uvećanja za x i y os sa 1,2 na 1,8, dok je za z os i dalje iznosio 1,2.

Tablica 8. Postavke 3D-ispisa

Temperatura ekstruzije	180 °C
Temperatura radne podloge	40 °C
Debljina sloja	0,19 mm
Protok taljevine	-40 %
Brzina printanja	0 %
Promjer mlaznice	0,4 mm
Brzina hlađenja (engl. <i>fan speed</i>)	100 %
Gustoća unutrašnje strukture modela (engl. <i>infill</i>)	60 %
Faktor uvećanja (engl. <i>scale factor</i>) za x i y os	1,8
Faktor uvećanja za z os	1,2

Nakon što se model ispiše, potrebno ga je odvojiti od radne podloge, a potporna struktura zatim se uklanja mehanički, rezanjem. Monolitnom nosaču dobivenom u ovom radu trebalo je i dodatno smanjiti promjer, s obzirom da je faktor uvećanja namjerno dodatno povećan, a dimenzije monolita zbog veličine reaktora ne smiju prelaziti 40 mm u visini te 7 mm u vanjskom promjeru. Potrebne dimenzije dobili smo mehaničkim uklanjanjem vanjske stijenke monolitnog nosača toliko da promjer bude prikladan za ulazak u reaktor. Radi se o eksperimentalnoj geometriji za koju je potrebno provesti dodatne stupnjeve optimizacije kako bi se definirao pouzdan način proizvodnje, bez potrebe za znatnom količinom mehaničke

obrade nakon 3D-ispisa. Na slici 24 prikazan je monolitni nosač prije (a) i nakon odvajanja potporne strukture i viška stijenke (b). Tako dobiveni monolitni nosač nepravilnog je oblika i vrlo je teško precizno odrediti koliko iznosi njegova površina. Uz pomoć digitalnog mikroskopa određena je približna geometrijska površina koja iznosi 53,4 cm².



Slika 24. Monolitni nosač prije (a) i nakon mehaničke obrade (b).

Nakon mehaničke obrade i postizanja potrebnih dimenzija monolitnog nosača, potrebno je uklanjanje polimerne faze. Taj se postupak naziva *debinding*, a prvi korak provodi se jednostavno uranjanjem monolita u aceton u vremenskom trajanju od 2 sata. Idući korak *debindinga* je toplinska obrada monolita koja se provodi u peći, prema uputama definiranim od strane proizvođača. Uvjeti toplinske obrade prikazani su u tablici 9.

Tablica 9. Temperaturni profil toplinske obrade.

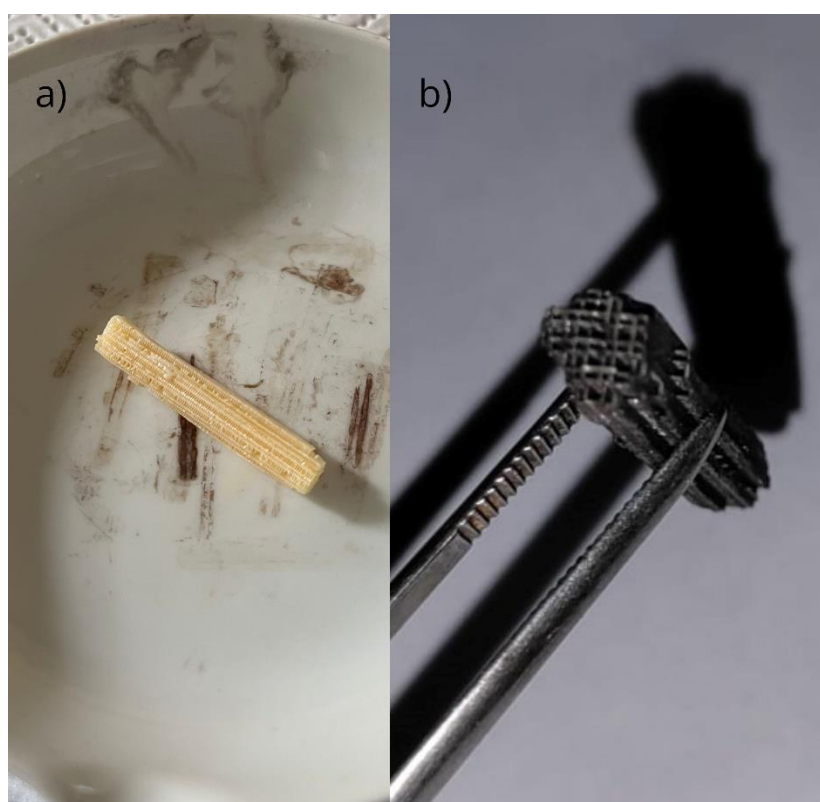
Segment	Od (°C)	Do (°C)	Brzina zagrijavanja (°C/h)	Trajanje segmenta (min)	Ukupno trajanje (h+min)
0		20		0	0
1	20	125	35	180	3
2	125	200	50	90	4h+30min
3	200	215	22	40	5h+10min
4	215	250	11	180	8h+10min
5	250	280	20	90	9h+40min
6	280	320	82	300	14h+40min
7	320	510	24	480	22h+40min

Nakon što je uklonjen sav vezivni materijal, potrebno je provesti sinteriranje, pri čemu dolazi do sraščivanja čestica keramičke faze. Sinteriranje se provodi u visokotemperaturnoj peći na način da se zagrijava od 20 °C do 1475 °C uz brzinu zagrijavanja 50 °C/h. Nakon postizanja konačne temperature, ostavlja se 2 sata u istim uvjetima, a zatim slijedi hlađenje koje se provodi brzinom od 100 °C/h do temperature od 20 °C. Prilikom toplinske obrade dolazi do skupljanja (engl. *shrinkage*), koje prema proizvođaču iznosi 21,5 % u sva tri prostorna pravca. Zbog toga je prilikom izrade modela potrebno u obzir uzeti faktor uvećanja koji bi za ovaj materijal trebao biti 1,2 u sva tri prostorna pravca ukoliko želimo postići željene dimenzije.

3.3. Nanošenje katalitički aktivne komponente na monolitni nosač

Za nanošenje katalitički aktivnih komponenti rabljena je tehnika mokre impregnacije, koja uključuje uranjanje monolitnog nosača u otopinu katalitičkih prekursora i zadržavanje unutar nje 15 minuta. Prvo je potrebno pripremiti impregnacijsku otopinu katalitičkih prekursora, što se postiže otapanjem katalitičkih prekursora u deioniziranoj vodi. Katalizator korišten u ovom radu pripremljen je iz katalitičkih prekursora nitratnih soli mangana ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$) i željeza ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$). Pripremljene su 1M otopine pojedinačnih prekursora koje su zatim pomiješane u istom volumnom omjeru, čime je dobiven i isti molarni omjer

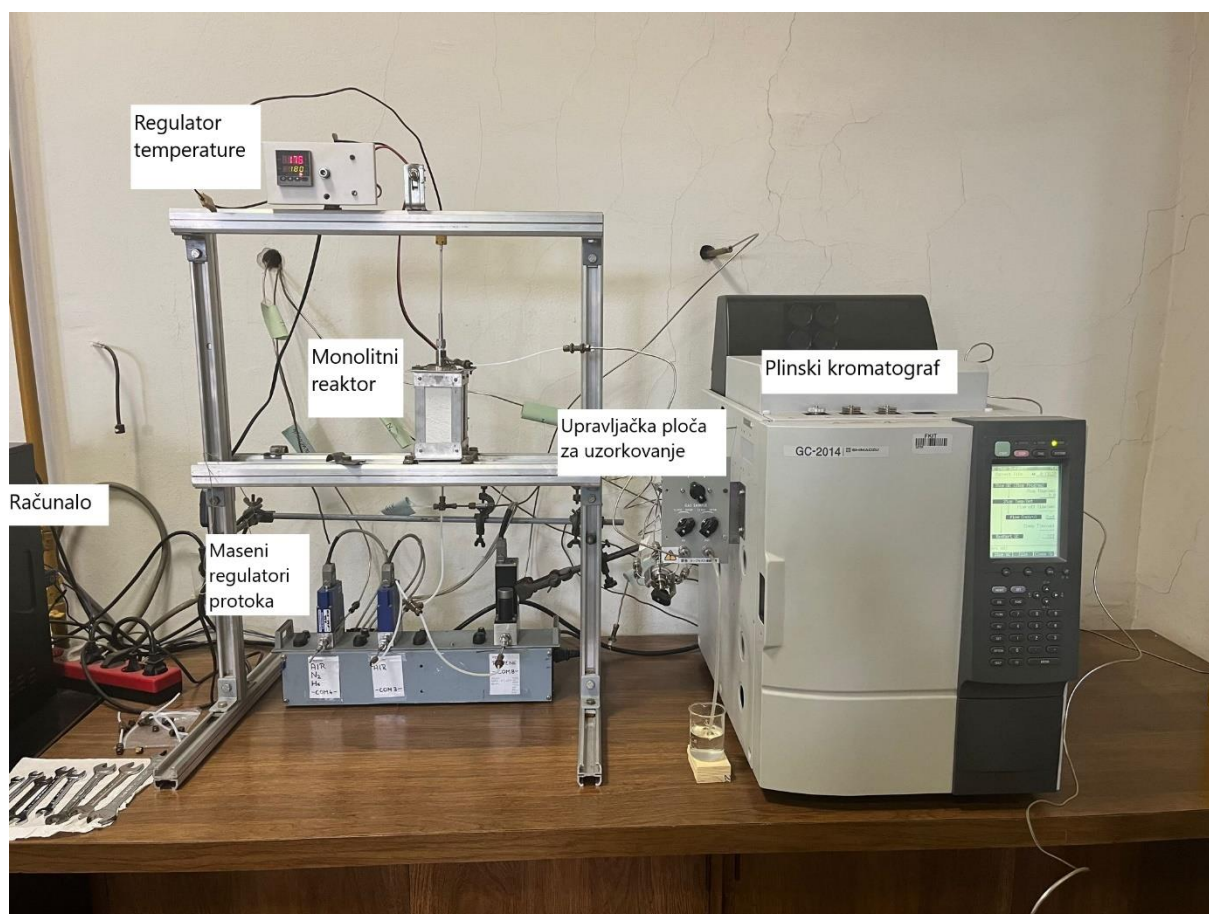
prekursorskih komponenti, Mn:Fe=1:1 (MnFeO_x). U tako pripremljenu otopinu uronjen je monolitni nosač tako da je u potpunosti prekriven impregnacijskom otopinom, a za vrijeme trajanja impregnacije nosač je nekoliko puta protresen kako bi se osiguralo da zaostali mjehurići zraka izađu iz kanala monolita. Impregnacija se provodila u uvjetima atmosferskog tlaka i sobne temperature u vremenskom trajanju od 15 min, što se u prethodnim ispitivanjima pokazalo kao optimalno vrijeme impregnacije. Po završetku impregnacije, nosač je laboratorijskom pincetom uklonjen iz otopine, a višak impregnacijske otopine iz kanala uklonjen je blagim protresanjem monolita. Nosač je zatim sušen u laboratorijskom sušioniku pri 120 °C u trajanju od 30 minuta kako bi višak vode ispario, čime se smanjuje mogućnost eventualnog oštećenja (toplinskog šoka) nosača i katalitičkog sloja uslijed naglog isparavanja vode za vrijeme kalciniranja koje se provodi pri vrlo visokim temperaturama. Nakon završetka sušenja provedeno je kalciniranje u peći za kalciniranje, proizvođača *Nabertherm*. Kalciniranje je provedeno zagrijavanjem nosača u vremenu od 3 sata i 20 minuta do temperature kalciniranja koja iznosi 500 °C, na kojoj su zadržani 2 sata. Slika 25 prikazuje nosač nakon impregnacije, odnosno prije (a) i nakon (b) kalciniranja.



Slika 25. Monolitni nosač prije kalciniranja (a) i nakon kalciniranja (b).

3.4. Katalitička oksidacija BTEX spojeva

Katalitička oksidacija BTEX spojeva provedena je u monolitnom reaktoru, a reakcija je praćena određivanjem promjene koncentracije reaktanata (BTEX) plinskom kromatografijom uz plameno ionizacijski detektor (GC/FID). Reakcije oksidacije provedene su pri atmosferskom tlaku, uz temperaturni raspon od sobne temperature do 190 °C te uz različita prostorna vremena. Prostorna vremena mijenjana su promjenom ukupnog protoka reakcijske smjese BTEX spojeva i sintetskog zraka uz konstantni volumen monolita te uz konstantne volumne omjere reaktanata i oksidansa (sintetski zrak). Na slici 26 prikazan je eksperimentalni sustav za katalitičku oksidaciju BTEX-a s označenim ključnim dijelovima opreme.

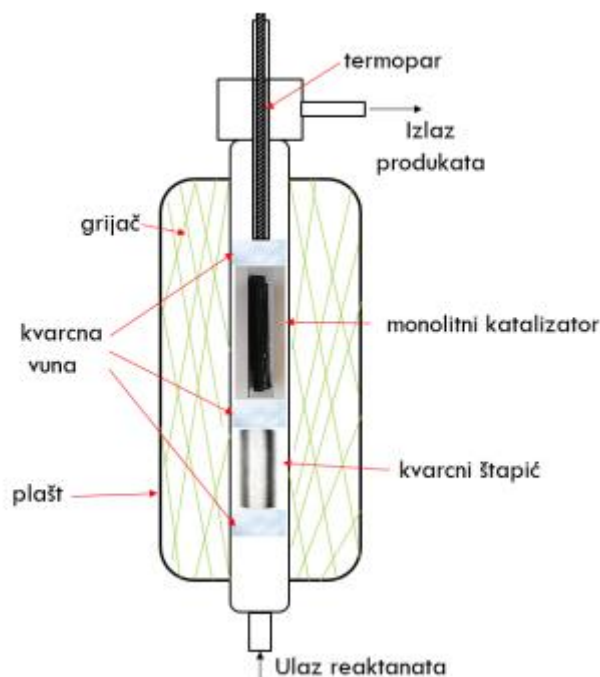


Slika 26. Sustav za katalitičku oksidaciju.

Sustav za katalitičku oksidaciju (slika 26) uključuje:

- masene regulatore protoka (engl. *mass flow controller*, MFC) za upravljanje volumnim protokom smjese BTEX spojeva i sintetskog zraka,
- monolitni reaktor s vanjskim grijačem,
- jedinicu za regulaciju temperature (engl. *temperature control unit*, TCU) koja omogućava definiranje temperature u reaktoru preko termopara koji se nalazi unutar reaktora,
- upravljačku ploču za uzorkovanje reakcijske smjese na izlazu iz reaktora,
- plinski kromatograf (engl. *gas chromatograph*, GC/FID) za analizu reakcijske smjese nakon izlaza iz reaktora,
- računalo za prikupljanje i obradu eksperimentalnih podataka.

Reaktor kroz koji prolazi reakcijska smjesa koja uključuje BTEX spojeve i sintetski zrak (oksidans) sastoji se od nekoliko segmenata koji su od ulaza prema izlazu ispunjeni slojem kvarcne vune, zatim kvarcnom ispunom, monolitnim katalizatorom te neposredno prije izlaza s još jednim slojem kvarcne vune. Shematski prikaz monolitnog reaktora dan je na slici 27. Uloga kvarcne vune u reaktoru je smanjenje mrtvog volumena, te poboljšanje jednolike raspodjele reaktanata po dužini reaktora, odnosno sprječavanje eventualnog odnošenja čestica katalizatora zajedno sa strujom reaktanata na izlazu iz reaktora. Kvarcnu ispunu predstavlja kvarcni štapić koji osigurava predgrijavanje reakcijske smjese na radnu temperaturu prije kontakta s monolitnim katalizatorom.



Slika 27. Shematski prikaz monolitnog reaktora.

Radni uvjeti pri kojima je provedena katalitička oksidacija navedeni su u tablici 10.

Tablica 10. Radni uvjeti pri kojima je provedena katalitička oksidacija smjese BTEX spojeva.

Temperatura, $T / ^\circ\text{C}$	sobna – 190
Tlak, p / Pa	atmosferski
Protok smjese BTEX-a, $v_0 / \text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	20 – 120
Protok zraka, $v_0 / \text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	3 – 18
Ukupni volumni protok reakcijske smjese, $v_0 / \text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	23 – 138
Omjer protoka smjese BTEX-a i zraka, -	6,67

Nakon prolaska reakcijske smjese kroz reaktor slijedi analiza produkata koja se provodi pomoću plinskog kromatografa GC-2014 (Shimadzu) s plameno-ionizacijskim detektorom (engl. *flame ionization detector*, FID). Konverzija BTEX spojeva prati se na temelju površine ispod karakterističnih signala na dobivenim kromatogramima, što predstavlja njihovu koncentraciju. U tablici 11 dani su uvjeti plinsko-kromatografske analize.

Tablica 11. Uvjeti plinsko-kromatografske analize reakcijske smjese

Kolona	RTX-Wax
Duljina kolone	30 m
Unutarnji promjer kolone	0,53 mm
Stacionarna faza	Crossbond Carbowax polyethylene glycol
Debljina stacionarne faze	1 μm
Volumen petlje za uzimanje uzorka	0,5 cm^3
Temperatura injektora / °C	200
Temperatura kolone / °C	100
Temperatura detektora / °C	200
Plin nosioc	N_2

3.5. Metode karakterizacije

3.5.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier transform infrared spectroscopy*, FTIR) oblik je vibracijske spektroskopije koji je koristan u proučavanju raznih kemijskih procesa. U infracrvenom (engl. *infrared*, IR) rasponu elektromagnetskog spektra, vibracije proizlaze iz mnogih ekološki važnih molekula kao što su organske kiseline, organske tvari iz tla, mineralne faze i oksianioni. Moguće je upotrijebiti FTIR spektroskopiju kao kvantitativnu analitičku metodu, ali i kao alat za određivanje mehanizama vezivanja u čvrstim tijelima ili vezivanja na površini. Vibracije molekula mogu se izravno povezati s njihovom simetrijom, a te vibracije mogu biti posljedica rastezanja (engl. *stretching*) ili savijanja (engl. *bending*) kemijskih veza. Na primjer, jednostruke veze između atoma vibriraju pri nižim frekvencijama od dvostrukih veza, koje vibriraju pri nižim frekvencijama od trostrukih veza. Mjerenja se uglavnom provode na dva načina, direktnim snimanjem uzorka nakapavanjem na kristal ili pripremom pastile, koja se izrađuje miješanjem čvrstog uzorka sa suhim alkalnim halogenidom (najčešće KBr) u tarioniku, a dobiveni prah preša se kako bi se dobila pastila koja se može fiksirati unutar mjerne komore uređaja. FTIR analiza u ovom radu provedena je

na 3D-ispisanoj pločici od cirkonijeva dioksida. Nije bilo potrebe za izradom pastile jer je pločica imala relativno glatku površinu koja je pogodna za direktno mjerenje.

3.5.2. Test postojanosti na vlagu i određivanje udjela keramičke i polimerne faze ZrO₂

Test postojanosti na vlagu filameta ZrO₂ proveden je kako bi se provjerilo dolazi li s vremenom do apsorpcije vode iz zraka. Test je proveden na način da su dva uzorka filameta duljine nekoliko centimetara ostavljena izvan eksikatora te je u nekoliko različitih vremenskih perioda uspoređivana masa filameta s masom filameta na početku.

Određivanje udjela keramičke i polimerne faze u filamentu ZrO₂ provedeno je vaganjem uzoraka prije i nakon toplinske obrade. Toplinska obrada provedena je u peći za kalciniranje, uz temperaturni program koji uključuje zagrijavanje do 500 °C u trajanju od 2 sata, te zadržavanje uzoraka pri toj temperaturi još 2 sata.

3.6. Ispitivanje pada tlaka

Pad tlaka može se definirati kao razlika tlaka između dvije točke unutar cijevi ili cijevnog odnosno protočnog tipa reaktora. Do pojave pada tlaka u sustavu dolazi zbog otpora strujanju fluida, čemu je uzrok hrapavost cijevi, prisutnost prepreka u smjeru strujanja, što uključuje suženja, proširenja, zavojitost cijevi i prisutnost mjernih instrumenata ili njihovih dijelova te istjecanje dijela fluida iz sustava uslijed oštećenja plašta cijevi. Upravo je pad tlaka jedna od glavnih značajki koja uvjetuje snagu pumpe koja se treba ugraditi u reaktorski sustav kako bi se osiguralo optimalno protjecanje reaktanata. Upravo je vrlo nizak pad tlaka jedna od glavnih prednosti monolitnih reaktora u odnosu na reaktore s nepokretnim slojem katalizatora. Stoga je u ovom radu eksperimentalno ispitano dolazi li kod 3D-ispisanih monolita do pojave značajnog pada tlaka u reaktorskom sustavu.

Mjerenja pada tlaka provedena su pomoću piezoelektričnog senzora tlaka PX126 (OMEGA), koji radi na principu mjerenja napona koji se generira tlačenjem membrane unutar piezoelektričnog elementa, uzrokovanog protjecanjem fluida. Model senzora radi na principu mjerenja diferencijalnog tlaka, tj. razlike tlaka između dvije točke u sustavu. U svrhu provođenja mjerenja senzor je spojen na sustav za provedbu katalitičke oksidacije tako da

mjeri razliku tlaka između ulaza i izlaza iz reaktora. Senzor je prije početka mjerenja postavljen u mjerni položaj pomoću metalnog laboratorijskog stakla, a na njega je spojen univerzalni digitalni mjerač EX330 (Extech Instruments) koji služi za očitavanje napona u mV. Izmjereni napon je prema uputama proizvođača senzora preračunat u tlak u Pa. Vrlo je važno da tijekom mjerenja ne dođe do savijanja cjevčica koje spajaju mjerni senzor s reakcijskim sustavom kako ne bi došlo do pojave dodatnog pada tlaka, nevezanog za monolitne nosače. Za vrijeme mjerenja korišten je protok zraka koji odgovara zbroju protoka zraka i BTEX-a tijekom katalitičkih mjerenja. Zbog toga je ispitan pad tlaka propuštanjem 23, 34,5, 46, 69, 92, 115 i 138 mL/min zraka. Rezultati mjerenja prikazani su na način da je najprije izmjeren pad tlaka reaktora s kvarcnom ispunom i kvarcnom vunom bez monolitnog nosača. Time je izmjerena početna vrijednost pada tlaka koja je uzrokovana samim reakcijskim sustavom, a ne monolitnim nosačem. Nakon toga provedena su mjerenja na monolitnom nosaču upotrijebljenom za provođenje katalitičke oksidacije BTEX spojeva.

Pad tlaka monolitnih nosača izračunat je pomoću sljedećeg izraza:

$$\frac{\Delta p}{l} = \frac{\Delta p_m - \Delta p_0}{l_R} \quad (11)$$

gdje je Δp_m razlika tlaka izmjerena primjenom monolita, a Δp_0 razlika tlaka izmjerena bez monolita, dok je l_R duljina metalnog uložka (0,17 m).

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati testa postojanosti na vlagu i određivanja udjela keramičke i polimerne faze ZrO₂

Iz rezultata testa postojanosti na vlagu (tablica 12) ustanovljeno je da se masa filamenta ZrO₂ nije promijenila čak niti nakon 10 dana, pa je na temelju toga zaključeno da korišteni filament nije apsorbirao vodu iz zraka. Dobiveni rezultati ujedno potvrđuju da nije nužno držati filament u eksikatoru prije njegove primjene te da neće doći do apsorpcije vode koja potencijalno može uzrokovati puknuće monolita prilikom toplinske obrade. Mase dvaju uzoraka mjerene su u različitim vremenima (1h, 3h, 6h, 24h, 72h te 10 dana) nakon mjerenja početne mase. Rezultati testa postojanosti na vlagu dani su u tablici 12.

Tablica 12. Rezultati testa postojanosti na vlagu

Vrijeme	0	1h	3h	6h	24h	72h	10 dana
Masa uzorka 1 / g	1,0026	1,0026	1,0028	1,0028	1,0028	1,0026	1,0027
Masa uzorka 2 / g	0,9936	0,9936	0,9935	0,9935	0,9937	0,9937	0,9935

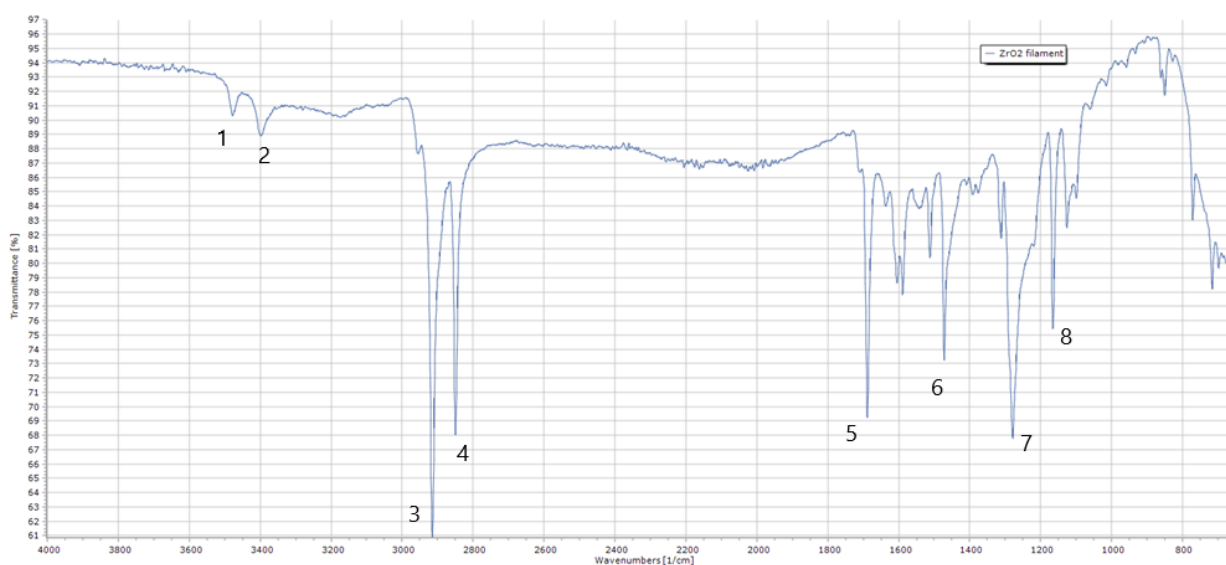
Određivanje udjela keramičke i polimerne faze u filamentu ZrO₂ provedeno je vaganjem dvaju uzoraka slične veličine prije i nakon toplinske obrade. Iz provedenog ispitivanja vidljivo je da oba uzorka pokazuju isti postotak izgubljene mase, što ukazuje na jednoliku raspodjelu čestica unutar materijala, odnosno na to da je materijal homogen. Također, dobivena razlika u masi od 14,07 % nakon toplinske obrade dovodi se u direktnu korelaciju s toplinskom razgradnjom polimerne faze rabljenog filamenta. Rezultati ispitivanja dani su u tablici 13.

Tablica 13. Rezultati određivanja udjela keramičke i polimerne faze.

	Masa prije toplinske obrade / g	Masa nakon toplinske obrade / g	Promjena mase / %
Uzorak 1	3,1708	2,7248	14,07
Uzorak 2	3,4680	2,9800	14,07

4.2. FTIR analiza

FTIR analiza provedena je s ciljem određivanja sastava polimerne faze koja služi kao vezivo u filamentu ZrO₂. Dobiveni spektar prikazan je na slici 28.



Slika 28. Spektar dobiven FTIR analizom ZrO₂ filamenta.

Na temelju poklapanja pikova označenih s 1-8 s karakterističnim pikovima pojedinih polimera pronađenim u literaturi ([46]-[53]) dan je prijedlog moguće kombinacije polimera u ispitivanom filamentu cirkonijeva dioksida. Označeni pikovi analizirani su u nastavku:

- 1) Mali, relativno širi pik između 3450 i 3500 cm⁻¹ ukazuje na prisutnost hidroksilnih (OH) grupa koje vjerojatno potječu od Zr-OH grupa prekursora.
- 2) Mali pik blizu 3400 cm⁻¹ također potvrđuje prisutnost OH grupa (vibracije rastezanja O-H grupe).

- 3) Najveći pik koji se nalazi blizu 2900 cm^{-1} . Ukazuje na asimetrično vibracijsko rastezanje C-H veza u filamentu (vjerojatno CH_2). Ovaj pik čest je kod organskih spojeva koji sadrže CH_3 i CH_2 skupine.
- 4) Manji od pika broj 3, nalazi se na 2850 cm^{-1} , a također ukazuje na vibracijsko rastezanje C-H veze, ali može ukazivati i na drugačiju vrstu veza, kao što su alkeni ili aromatski spojevi.
- 5) Slične veličine kao pik broj 4, a nalazi se blizu 1700 cm^{-1} . Ovaj pik ukazuje na prisutnost karbonilne (C=O) grupe, što znači da filament može sadržavati neki oblik estera, ketona ili karboksilne kiseline.
- 6) Nešto manji od pika broj 5, a nalazi se između 1450 i 1500 cm^{-1} te ukazuje na prisutnost vibracija savijanja C-H veza u alkanu ili vibracija rastezanja dvostruke C=C veze u alkenu. Također, pik kod 1500 cm^{-1} može potjecati i od Zr-O vibracija koje potječu od t-ZrO₂.
- 7) Malo veći od pika broj 6, nalazi se između 1250 i 1300 cm^{-1} . Ovaj pik može ukazivati na prisutnost neke vrste C-O veza u esteru ili eteru ili na vibracije savijanja C-H veze u metilnoj grupi.
- 8) Manji od pika broj 7 i nalazi se između 1150 i 1200 cm^{-1} . Može ukazivati na prisutnost vibracija rastezanja C=O ili C-O-C veza u esteru ili eteru.

Pikovi pri valnim brojevima $< 700\text{ cm}^{-1}$ mogu ukazivati na vibracije Zr-O koje potječu od t-ZrO₂.

U nastavku su analizirani spektri određenih polimera koji bi mogli biti korišteni kao vezivo ili aditivi u filamentu ZrO₂.

Prema radu Asgari i sur. [46], polietilen (PE) sadrži C-H veze i može pokazivati pikove u rasponu $2900\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ zbog asimetričnih i simetričnih vibracija istežanja. Također, može imati pikove u rasponu $1450\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ zbog vibracija savijanja CH_2 grupa [46]. Poklapanja polietilena s našim filamentom mogu se vidjeti u pikovima na 3450 cm^{-1} te na 3400 cm^{-1} . Poklapanje se također može primijetiti i u piku koji se nalazi u blizini 1500 cm^{-1} .

FTIR spektar polipropilena (PP) sadrži karakteristične pikove na 840 cm^{-1} koji se pripisuje vibracijama rastezanja C-CH₃, na 972 , 997 i 1165 cm^{-1} koji su uzrokovani vibracijama CH_3 skupine, na 1375 cm^{-1} kao posljedica savijanja CH_3 skupine. Pik koji se može uočiti na 2952 cm^{-1} povezan je s asimetričnom vibracijom rastezanja CH_3 skupine. Svi navedeni maksimumi

apsorpcije povezani su s prisutnošću metilne skupine u polipropilenu. Pikovi na 1455, 2828 i 2917 cm^{-1} pripisuju se simetričnom savijanju CH_2 skupine, simetričnom istezanju CH_2 te asimetričnom rastezanju CH_2 [47]. Sličnosti spektra polipropilena s našim filamentom vidljive su u piku u blizini 3000 cm^{-1} , odnosno 2900 cm^{-1} . Nadalje, poklapanje je vidljivo i kod pikova na 1450 cm^{-1} te u blizini 1350 cm^{-1} .

Polistiren (PS) sadrži karakteristične pikove na 3060 i 3026 cm^{-1} uzrokovane vibracijama istezanja C-H. Zbog vibracija rastezanja aromatskih C=C, javljaju se tri pika koji se nalaze na 1600, 1492 i 1452 cm^{-1} , a ukazuju na postojanje benzenskih prstenova. Pikovi se mogu uočiti i na 2912 te na 2848 cm^{-1} , a oni odgovaraju postojanju metilena. Pik na valnoj duljini 3446 cm^{-1} uzrokovan je vibracijama rastezanja O-H, što ukazuje na postojanje hidroksila [48]. Poklapanje s našim spektrom može se vidjeti u pikovima u blizini 2900 te 2850 cm^{-1} .

Abdelghany i sur. [49] interpretirali su rezultate FTIR analize za polimer polivinil acetat (PVAc). Široke pikove na otprilike 3620 i 3450 cm^{-1} pripisuju vibracijama OH skupina, dok pikove na 2966 i 2928 cm^{-1} pripisuju asimetričnoj i simetričnoj vibraciji rastezanja CH_2 skupine. Pik na 1740 cm^{-1} uzrokovan je vibracijom karboksilne skupine (CO), pik manjeg intenziteta na 1434 cm^{-1} odgovara CH_2 skupini, dok jaki pik na 1372 cm^{-1} odgovara CH_3 skupini. Pik na otprilike 1230 cm^{-1} predstavlja C-O vezu, dok se pik na otprilike 1120 cm^{-1} odnosi na vibracije C-C-C i C-C-O veza. Također, postoji pik visokog intenziteta na 1025 cm^{-1} koji ukazuje na vibracije C-C skupine [49]. Spektar polivinil acetata pokazuje značajno poklapanje sa spektrom filameta korištenog u našem radu. Poklapanje je vidljivo u pikovima u blizini 3450 i 3340 cm^{-1} , u piku koji se nalazi na otprilike 2900 cm^{-1} te u piku na 1740 cm^{-1} . Pik u blizini 1450 cm^{-1} također se poklapa s pikom u spektru korištenog filameta, isto kao i pik u blizini 1250 cm^{-1} . Konačno, pik koji se nalazi u blizini 1120 cm^{-1} također se poklapa s pikom na FTIR spektru filameta korištenog u ovom radu, iako je dosta niskog intenziteta.

U radu Askarija i sur. [50] dan je spektar polietilen glikola (PEG). Prema navedenoj literaturi, pik na 1633 cm^{-1} može se pripisati C=C alifatskoj dvostrukoj vezi, dok pik na valnoj duljini 1724 cm^{-1} odgovara karbonilnoj skupini (C=O). Široki pik između 3500 i 3400 cm^{-1} autori pripisuju prisutnosti OH skupine. Pik koji se nalazi blizu 2900 cm^{-1} odgovara vibracijama rastezanja CH skupina. Karakteristični pikovi polietilen glikola koji se poklapaju s pikovima ZrO_2 su oni koji se nalaze u blizini 3400 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} koji se poklapa s našim najvećim pikom te onaj koji je blizu 1700 cm^{-1} .

Prema mišljenju Kumara i sur. [51], karakteristični pikovi za polivinil butiral (PVB) nalaze se na 3442 cm^{-1} te na 1639 cm^{-1} , što odgovara OH skupini, odnosno karbonilnoj skupini (C=O). Nadalje, u radu Terzijana i sur. [52] spominju se i pikovi na 2955 i 2869 cm^{-1} koji odgovaraju rastezanju C-H veza u alifatskim CH_3 , CH_2 i CH skupinama. Autori također navode i pikove na 1434 i 1129 cm^{-1} koje pripisuju vibracijama CH_2 i C-O-C skupina. Spektar polivinil butirala vrlo se dobro poklapa sa spektrom ZrO_2 . Poklapanja se mogu uočiti u pikovima u blizini 3400 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} i 1150 cm^{-1} .

Na temelju usporedbe FTIR spektara polimera PE, PP, PS, PVAc, PEG i PVB te njihovih karakterističnih pikova sa spektrom dobivenim FTIR analizom ZrO_2 filamenta korištenog u ovom radu, može se uočiti da postoje određena poklapanja u karakterističnim pikovima. S obzirom prethodno navedeno, možemo se zaključiti da se spektri PVAc i PVB najviše podudaraju sa dobivenim spektrom ZrO_2 filamenta te se stoga može zaključiti da se u filamentu korištenom u ovom radu kao vezivo nalazi upravo kombinacija polimera PVAc i PVB. U radu Carvalho i sur. [53] također se mogu pronaći slični rezultati dobiveni za kompozitni filament PHBV/ ZrO_2 .

4.3. Mjerenje pada tlaka kroz monolitnu strukturu

Poznavanje pada tlaka kroz katalitički sloj tijekom reakcija u heterogeno-katalitičkom sustavu od velike je važnosti, jer o tome može zavisiti ekonomičnost procesa. Iz tog je razloga u ovom radu ispitan pad tlaka kroz monolit izrađen FFF tehnikom (FFF) za dva različita punjenja reaktora, jedan u kojem je korištena kvarcna vuna dimenzija 4 mikrona (FFF4) i drugi u kojem je korištena kvarcna vuna dimenzija 9-30 mikrona (FFF9). Dobiveni rezultati uspoređeni su s podacima za pad tlaka kroz kordijeritnu monolitnu strukturu dimenzija kanala $1,4 \times 1,4\text{ mm}$ (VK) i $1,0 \times 1,0\text{ mm}$ (MK) te kroz monolit izrađen SLA tehnikom (SLA). Podaci za usporedbu preuzeti su iz doktorskog rada [54]. Rezultati mjerenja i podaci upotrijebljeni u svrhu usporedbe dani su u tablici 14.

Tablica 14. Pad tlaka kroz 3-D ispisane monolitne nosače.

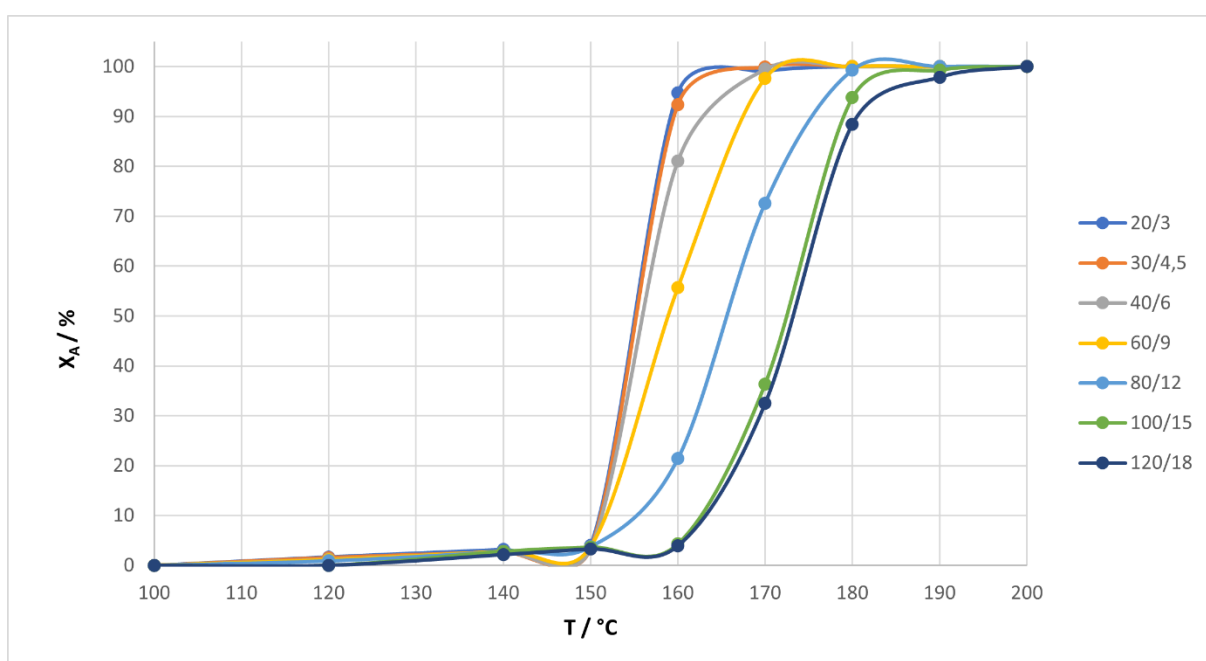
Pad tlaka Pa/m	Protok zraka / mL/min	23	34,5	46	69	92	115	138
	MK	406	811	1622	2433	3244	4056	4867
	VK	406	811	1217	2028	2433	3245	3650
	SLA	406	811	1217	1622	2839	3245	4056
	FFF4	811	1217	3244	6895	7706	9328	11356
	FFF9	406	406	2433	5678	6083	6489	7706

Iz podataka prikazanih u tablici 14 može se zaključiti kako je prilikom korištenja oba načina punjenja reaktora za FFF monolit prisutan nešto veći pad tlaka nego što je to u slučaju MK, VK i SLA monolita. Pad tlaka za FFF monolit kreće se u rasponu od 811 do 11356 Pa, dok je kod monolita MK pad tlaka u rasponu od 406 do 4867 Pa. Uzevši u obzir da pad tlaka u reaktorima može iznositi i više od nekoliko stotina kPa, može se zaključiti da je pad tlaka u gore navedenim 3D-ispisanim monolitima praktički zanemariv.

4.4. Katalitička oksidacija BTEX spojeva

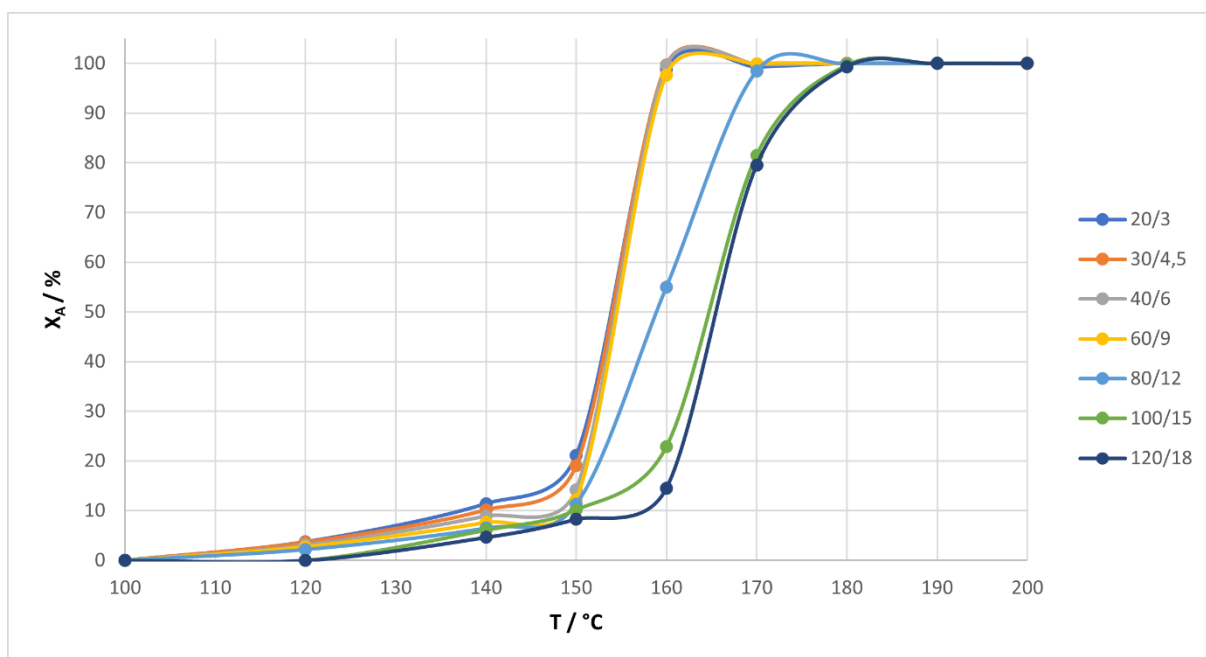
Ispitivanje katalitičke aktivnosti 3D-ispisanog monolitnog katalizatora provedeno je primjenom katalitičke oksidacije smjese benzena, toluena, etilbenzena te *o*-ksilena u temperaturnom intervalu od 100 °C do 200 °C. Početne koncentracije pojedinačnih komponenata iz smjese iznose 53,6 ppm za benzen, 51,3 ppm za toluen, 53,3 ppm za etilbenzen te 50,7 ppm za *o*-ksilen. Ispitivanje je provedeno uz konstantnu masu katalitičkog sloja MnFeO_x koja iznosi 50,3 mg, dok je površina monolita približno 53,4 cm². Tijekom ispitivanja promatran je utjecaj ukupnog protoka reakcijske smjese na postizanje 100 %-tne konverzije BTEX spojeva, a primjenjivani volumni omjeri reaktanata i zraka iznosili su 20/3, 30/4,5, 40/6, 60/9, 80/12, 100/15 i 120/18. Rezultati ispitivanja aktivnosti katalizatora za oksidaciju BTEX spojeva prikazani su grafički i tablično, a kao kriterij usporedbe korištene su karakteristične vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} , koje odgovaraju temperaturama pri kojima se postiže 10 %-tna, 50 %-tna i 90 %-tna konverzija BTEX spojeva. To je uobičajen pristup koji se primjenjuje u katalitičkim sustavima koji se odnose na katalitičku oksidaciju ugljikovog monoksida (CO) i različitih ugljikovodika (HC).

Na slici 29 prikazane su konverzije benzena u ovisnosti o temperaturi te o promjeni ukupnog protoka reakcijske smjese uz stalan volumni omjer reaktanata i zraka (6,67). Uočene su karakteristične S-krivulje koje su uobičajene za ovakve eksperimentalne sustave. U skladu s očekivanjima, pri radu s većim ukupnim protocima reakcijske smjese odnosno pri manjim prostornim vremenima (vremenima zadržavanja), 100%-tne konverzije pojedinačnih BTEX komponenata postižu se pri višim temperaturama. Tako, na primjer, benzen postiže potpunu konverziju već pri temperaturi od 170 °C uz ukupni protok reakcijske smjese 23 cm³ min⁻¹ (20/3), dok uz ukupni protok 138 cm³ min⁻¹ (120/18) do potpune konverzije dolazi pri 190 °C.



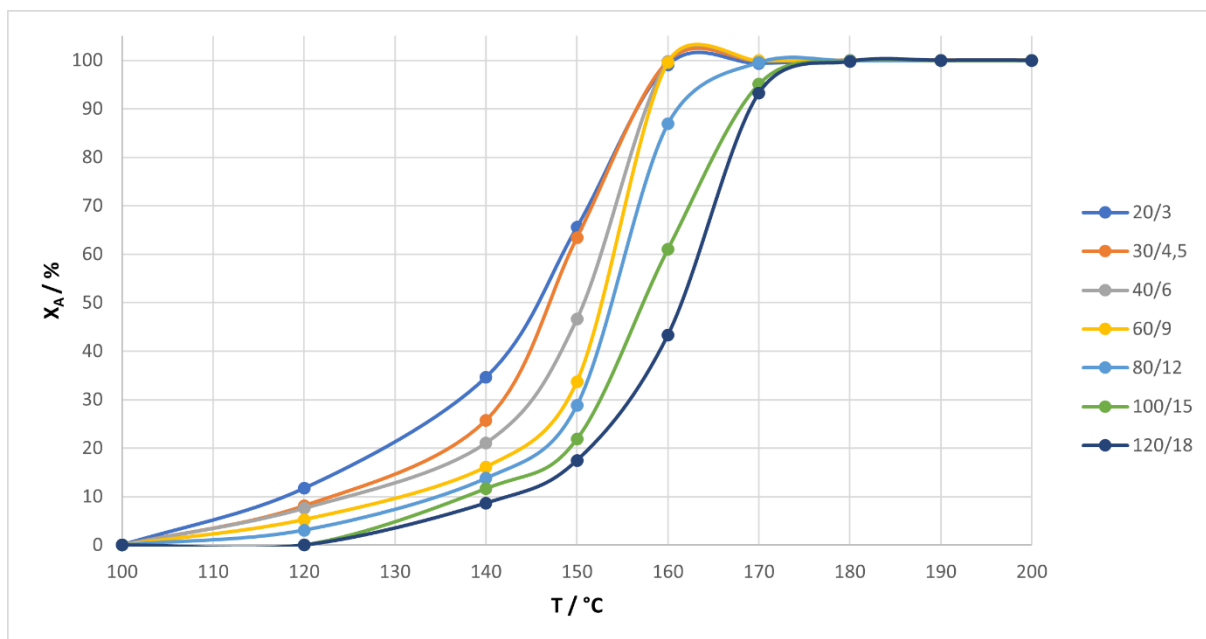
Slika 29. Utjecaj ukupnog protoka reakcijske smjese i temperature na konverziju **benzena** za monolitni katalizator (MnFeO_x) uz stalan volumni omjer reaktanata i zraka (6,67).

Na slici 30 prikazane su konverzije toluena u ovisnosti o temperaturi te o promjeni ukupnog protoka reakcijske smjese uz stalan volumni omjer reaktanata i zraka (6,67). Kao i kod oksidacije benzena, i u slučaju ostalih komponenti (toluen, etilbenzen i *o*-ksilen) uočene su karakteristične S-krivulje. Također, kod svih komponenata zbog smanjenja vremena zadržavanja dolazi do pomicanja 100 %-tne konverzije prema višim temperaturama s povećanjem ukupnog protoka reakcijske smjese. Potpuna konverzija toluena uz ukupni protok 23 cm³ min⁻¹ postiže se pri 160 °C, dok se pri najvećem ukupnom protoku (138 cm³ min⁻¹) ona postiže na temperaturi od 180 °C.



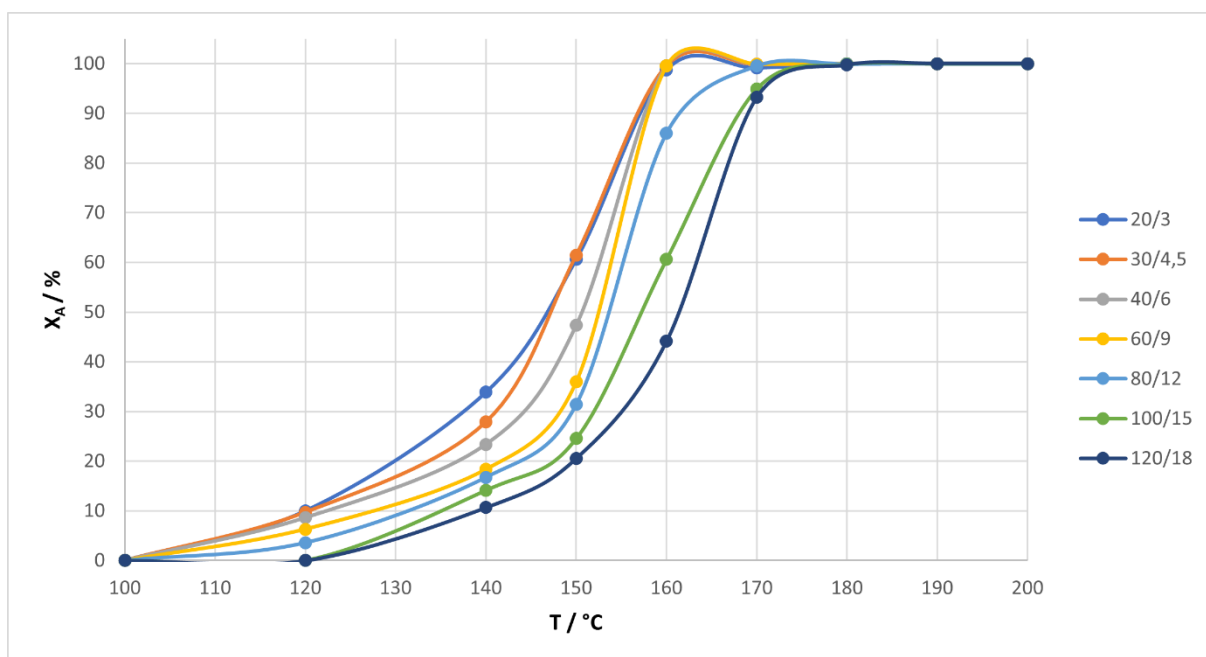
Slika 30. Utjecaj ukupnog protoka reakcijske smjese i temperature na konverziju **toluena** za monolitni katalizator (MnFeO_x) uz stalan volumni omjer reaktanata i zraka (6,67).

Grafički prikaz ovisnosti oksidacije etilbenzena o temperaturi te o promjeni ukupnog protoka reakcijske smjese dan je na slici 31. Do potpune konverzije etilbenzena uz ukupni protok $23 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ dolazi na temperaturi od $160 \text{ }^\circ\text{C}$, dok uz ukupni protok $138 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ do 100 %-tne konverzije dolazi pri $180 \text{ }^\circ\text{C}$.



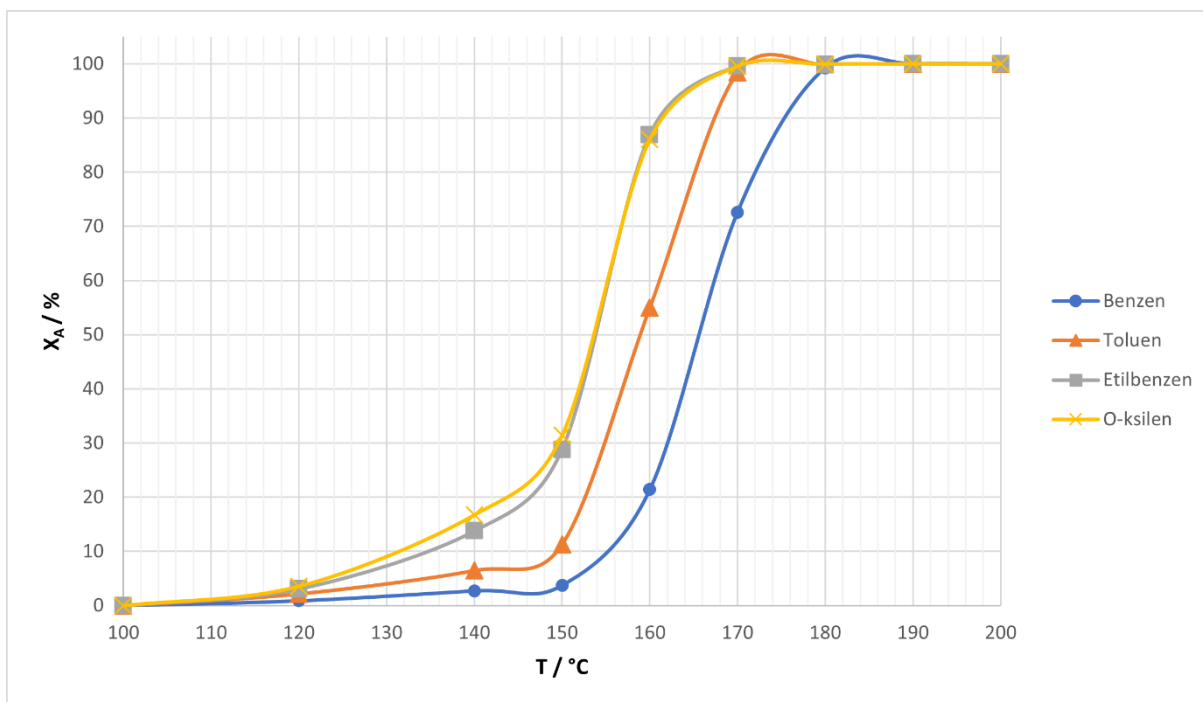
Slika 31. Utjecaj ukupnog protoka reakcijske smjese i temperature na konverziju **etilbenzena** za monolitni katalizator (MnFeO_x) uz stalan volumni omjer reaktanata i zraka (6,67).

Slika 32 prikazuje ovisnost oksidacije *o*-ksilena o temperaturi te o promjeni ukupnog protoka reakcijske smjese. Uz ukupni protok reakcijske smjese $23 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ do potpune konverzije *o*-ksilena dolazi pri temperaturi od $160 \text{ }^\circ\text{C}$, a uz ukupni protok $138 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ do potpune konverzije dolazi pri $180 \text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 32. Utjecaj ukupnog protoka reakcijske smjese i temperature na konverziju ***o*-ksilena** za monolitni katalizator (MnFeO_x) uz stalan volumni omjer reaktanata i zraka (6,67).

Može se primijetiti da je za 100 %-tnu konverziju benzena potrebna nešto viša temperatura nego za preostale komponente. To proizlazi iz rezultata prikazanih na slici 33, koja prikazuje ovisnost konverzije BTEX komponenata o temperaturi pri ukupnom protoku $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (80/12). Konverzije benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena rastu s povećanjem temperature, međutim, brzina porasta konverzije s temperaturom ovisi o pojedinačnim komponentama. Može se uočiti da su potpune konverzije toluena, etilbenzena i *o*-ksilena postignute pri nešto nižim temperaturama nego potpuna konverzija benzena. Konkretno, za prve tri navedene komponente potrebna je temperatura od $170 \text{ }^\circ\text{C}$, dok je za benzen potrebno $180 \text{ }^\circ\text{C}$ kako bi se postigla potpuna konverzija. To se može objasniti strukturom pojedinačnih spojeva koja utječe i na njihovu konverziju, odnosno oksidaciju. Komponente koje potpunu konverziju postižu pri nižim temperaturama sadržavale su odgovarajući supstituent na benzenskom prstenu, odnosno toluen sadrži jednu metilnu, *o*-ksilen dvije metilne, a etilbenzen jednu etilnu skupinu. To ukazuje na to da oksidacija vjerojatno započinje na odgovarajućem supstituentu. Ukoliko se kao kriterij uspješnosti oksidacije odabere 90 %-tna konverzija (T_{90}) postignuta pri što nižim temperaturama, možemo reći da je za oksidaciju *o*-ksilena i etilbenzena potrebna najniža temperatura, nakon čega slijedi toluen te na kraju benzen za koji je potrebna najveća temperatura. U tablici 15 navedene su vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} za pojedine komponente reakcijske smjese uz ukupni protok $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.



Slika 33. Utjecaj temperature na konverzije benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena na monolitnom katalizatoru (MnFeO_x) pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Tablica 15. Vrijednosti temperatura pri kojima se postiže 10 %-tna, 50 %-tna i 90 %-tna konverzija pojedinih BTEX komponenti uz ukupni protok reakcijske smjese $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

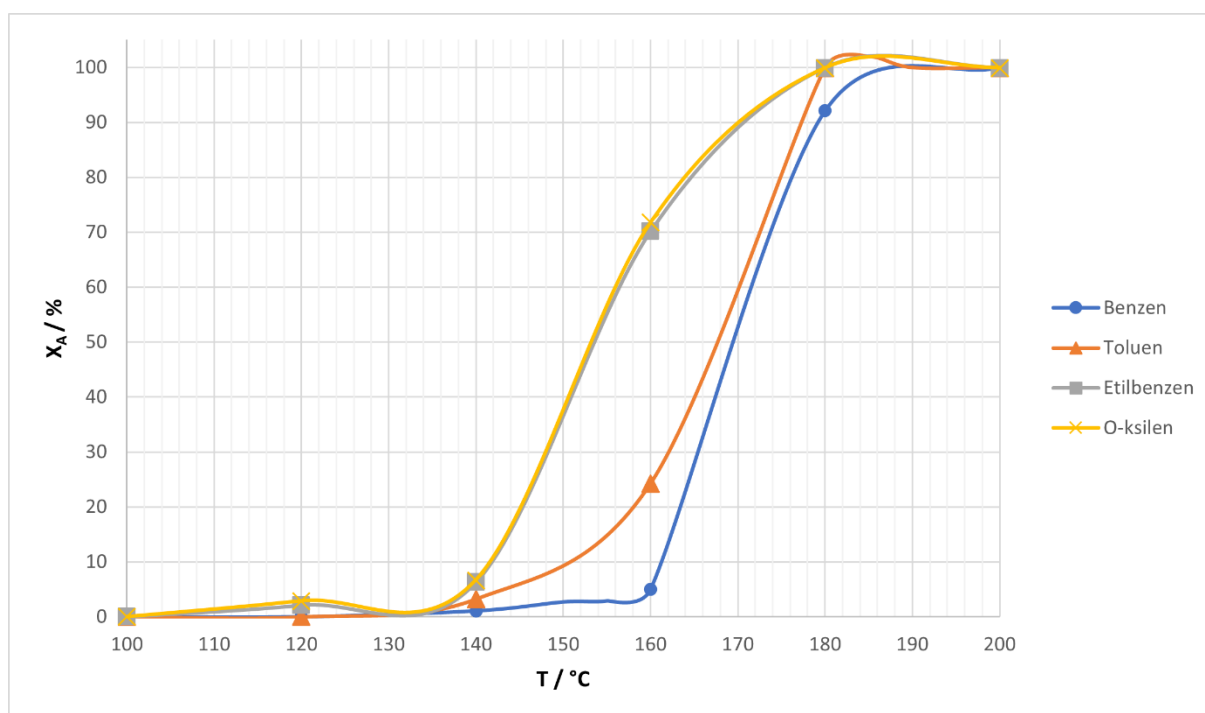
	Benzen	Toluen	Etilbenzen	<i>o</i> -ksilen
$T_{10}/ ^\circ\text{C}$	156	149	135	132
$T_{50}/ ^\circ\text{C}$	166	159	154	154
$T_{90}/ ^\circ\text{C}$	176	168	161	162

4.5. Usporedba katalitičke aktivnosti monolitnih katalizatora dobivenih FFF i SLA tehnikom

U ovom dijelu rezultati dobiveni provedenim ispitivanjem katalitičke oksidacije smjese BTEX spojeva pomoću monolitnog katalizatora izrađenog FFF 3D-tehnikom uspoređeni su s

onima dobivenim katalitičkom oksidacijom smjese BTEX spojeva monolitnim katalizatorom izrađenim SLA tehnikom, uz istu katalitički aktivnu komponentu odnosno uz MnFeO_x .

Na slici 34 prikazana je ovisnost konverzije pojedinih BTEX spojeva o temperaturi uz ukupni protok reakcijske smjese $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ za monolitni katalizator dobiven SLA tehnikom. Podaci za usporedbu preuzeti su iz doktorskog rada [54]. Iz grafičkog prikaza očitane su vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} koje su navedene u tablici 16 zajedno s vrijednostima za monolit dobiven FFF tehnikom (tablica 16). Pored prethodno navedenog, usporedba je provedena i na temelju geometrijske površine monolitnih nosača te mase katalitičkog sloja, kao što je navedeno u tablici 17.



Slika 34. Utjecaj temperature na konverzije benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena na monolitnom katalizatoru izrađenom SLA tehnikom, pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Tablica 16. Vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} (°C) pojedinih BTEX komponenti uz ukupni protok reakcijske smjese $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. FFF (monolit izrađen FFF tehnikom), SLA (monolit izrađen SLA tehnikom).

Monolitni nosač	Benzen			Toluen			Etilbenzen			o-ksilen		
	T_{10}	T_{50}	T_{90}	T_{10}	T_{50}	T_{90}	T_{10}	T_{50}	T_{90}	T_{10}	T_{50}	T_{90}
FFF	156	166	176	149	159	168	135	154	161	132	154	162
SLA	161	170	179	151	168	177	142	154	171	142	154	171

Tablica 17. Masa katalitičkog sloja nanesenog na monolitni nosač te njegova geometrijska površina. FFF (monolit izrađen FFF tehnikom), SLA (monolit izrađen SLA tehnikom).

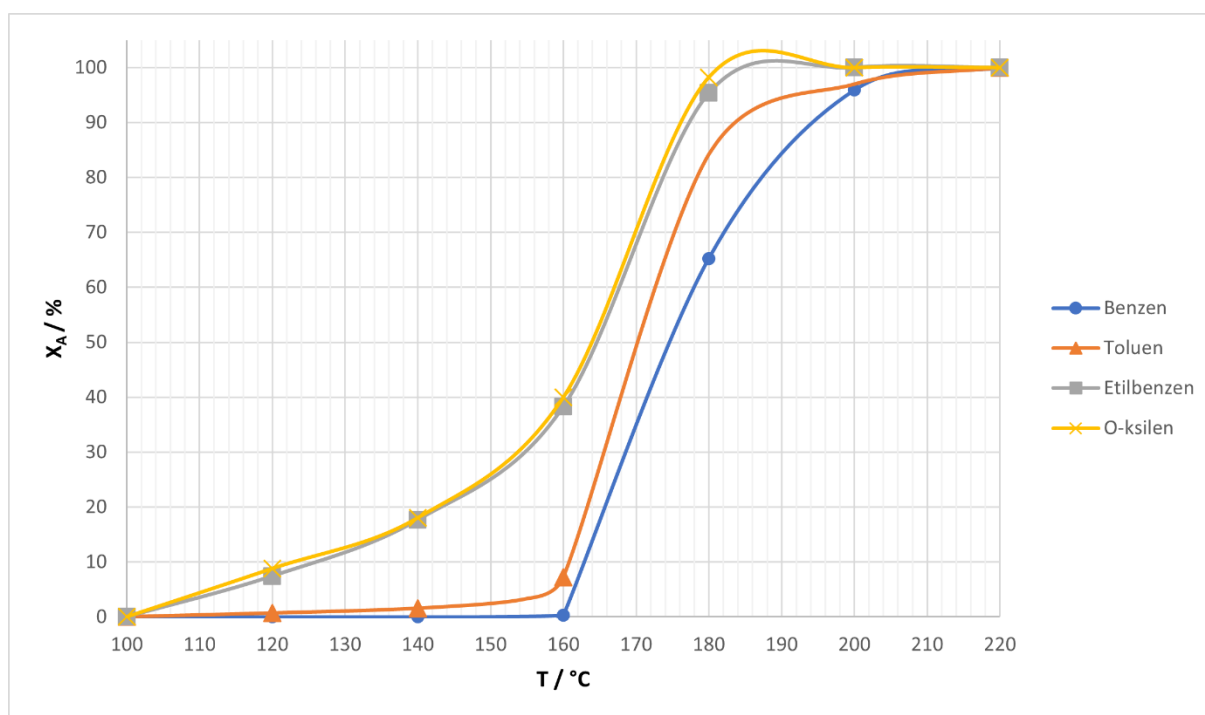
Monolitni nosač	Geometrijska površina/ cm^2	Masa katalitičkog sloja/ mg
FFF	53,4	50,3
SLA	28,0	12,4

Na temelju rezultata prikazanih u tablicama 16 i 17 vidljivo je da se T_{90} kod benzena postiže pri neznatno nižim temperaturama u slučaju monolita izrađenog FFF tehnikom, dok se vrijednost T_{90} za ostale komponente postiže pri čak 10 °C manjoj temperaturi u slučaju monolita izrađenog FFF tehnikom. Ovakvi rezultati su očekivani s obzirom da je FFF monolit znatno veće geometrijske površine, a također ima i nekoliko puta veću nanesenu masu katalitičkog sloja. Zbog složenosti geometrije iz čega proizlazi i velika geometrijska površina, mogla bi se očekivati i veća učinkovitost monolita izrađenog FFF tehnikom.

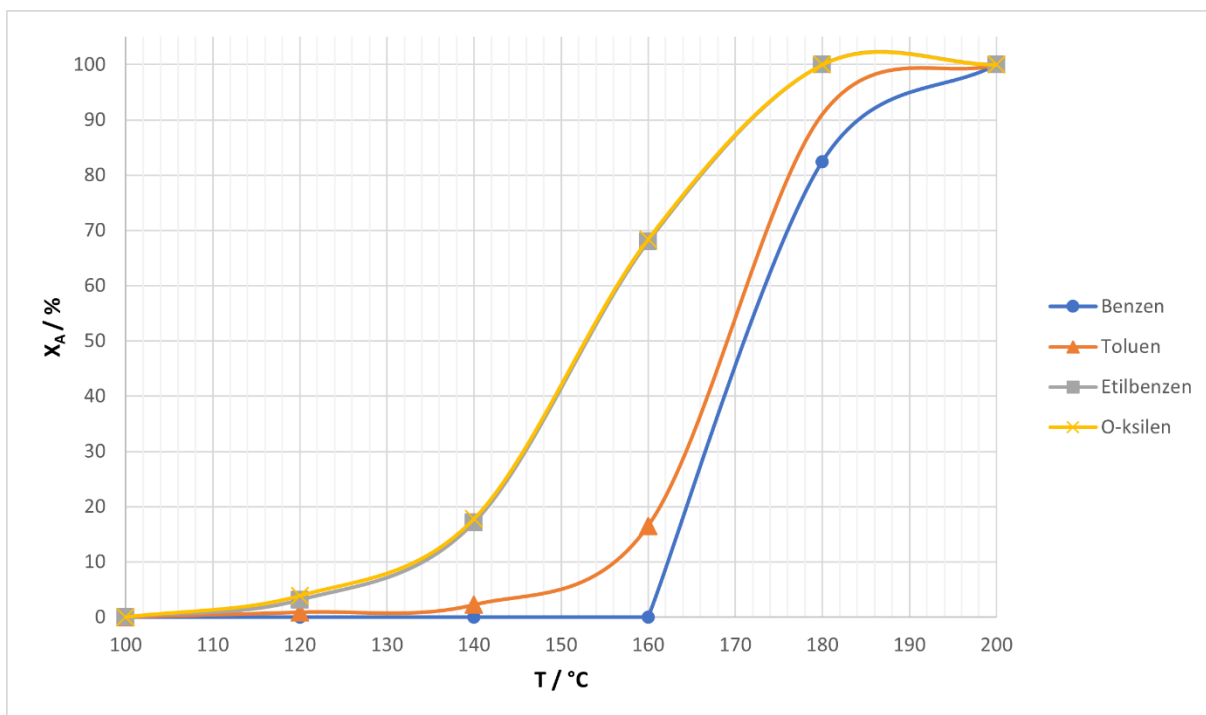
4.6. Usporedba katalitičke aktivnosti keramičkog kordijeritnog monolitnog katalizatora i monolitnog katalizatora izrađenog FFF tehnikom

U ovom dijelu rezultati dobiveni tijekom katalitičke oksidacije smjese BTEX spojeva pomoću monolitnog katalizatora izrađenog FFF 3D-tehnikom (FFF) uspoređeni su s onima dobivenim na keramičkim kordijeritnim monolitnim katalizatorima s različitim dimenzijama kanala, tj.

1,4 x 1,4 mm (VK) i 1,0 x 1,0 mm (MK). U oba slučaja katalitički aktivna tvar je bila identična (MnFeO_x), a usporedbe su dane za ukupni protok reakcijske smjese koji iznosi $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Na slikama 35 i 36 grafički su prikazane ovisnosti konverzije pojedinih BTEX spojeva o temperaturi uz stalni ukupni protok reakcijske smjese $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ za kordijeritne monolitne katalizatore s većim (VK) i manjim (MK) dimenzijama kanala. Podaci za kordijeritne nosače također su preuzeti iz doktorskog rada [54]. Iz grafičkih prikaza očitane su vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} koje su navedene u tablici 18 zajedno s vrijednostima za monolit dobiven FFF tehnikom. Osim na temelju vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} , usporedba je provedena i na temelju geometrijske površine monolitnih nosača te mase katalitičkog sloja, kao što je navedeno u tablici 19.



Slika 35. Utjecaj temperature na konverzije benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena na kordijeritnom monolitnom katalizatoru VK, pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.



Slika 36. Utjecaj temperature na konverzije benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena na kordijeritnom monolitnom katalizatoru MK, pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Tablica 18. Vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} (°C) pojedinih BTEX komponenti uz ukupni protok reakcijske smjese $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ za monolitne katalizatore FFF, VK i MK.

Monolitni nosač	Benzen			Toluen			Etilbenzen			<i>o</i> -ksilen		
	T_{10}	T_{50}	T_{90}	T_{10}	T_{50}	T_{90}	T_{10}	T_{50}	T_{90}	T_{10}	T_{50}	T_{90}
FFF	156	166	176	149	159	168	135	154	161	132	154	162
VK	163	175	194	161	170	184	126	165	177	123	164	176
MK	162	171	184	157	169	179	134	153	172	133	153	172

Tablica 19. Masa katalitičkog sloja nanesenog na monolitni nosač te njegova geometrijska površina za nosače FFF, VK i MK.

Monolitni nosač	Geometrijska površina/ cm ²	Masa katalitičkog sloja/ mg
FFF	53,4	50,3
VK	21,0	6,4
MK	29,0	6,9

Na temelju rezultata prikazanih u tablicama 18 i 19 vidljivo je da je T_{90} postignuta već pri 176 °C za sve komponente u slučaju nosača izrađenog FFF tehnikom, dok se kod kordijeritnih nosača VK i MK T_{90} za sve komponente postiže pri nešto višim temperaturama od 194, odnosno 184 °C. S obzirom na geometrijske površine uspoređivanih nosača te na njih nanesene mase katalitičkog sloja, dobiveni rezultati bili su u skladu s očekivanjima. Naime, veća geometrijska površina rezultira i većom specifičnom površinom katalitičkog sloja dostupnom za oksidaciju ispitivanih BTEX spojeva. Geometrijske površine kordijeritnih nosača iznose 21,0 cm² za VK i 29,0 cm² za MK, dok je za monolit izrađen FFF tehnikom ona znatno veća i iznosi 53,4 cm². Sukladno tome, mase katalitičkih slojeva uvelike se razlikuju, pa tako za FFF nosač masa katalitičkog sloja iznosi 50,3 mg, dok za VK i MK iznosi tek 6,4, odnosno 6,9 mg.

4.7. Modeliranje monolitnog reaktora i predlaganje kinetičkog modela

Da bi se matematički opisao izučavani eksperimentalni sustav, u završnom dijelu ovoga rada predloženi su odgovarajući reaktorski modeli, polazeći od jednostavnijeg 1D pseudohomogenog modela do nešto složenijeg 1D heterogenog modela reaktora. Za opisivanje brzine reakcije, u oba slučaja primijenjen je kinetički model za reakciju prvoga reda, kao što je uobičajeno kod analize takvih sustava, posebice u situaciji kada ne postoje podaci o drugim produktima oksidacije. Činjenica da su oba modela jednodimenzijaska ukazuje na to da su karakteristične veličine stanja funkcije samo jedne nezavisne varijable, tj. dužine reaktora, a po presjeku reaktora svojstva fluidne faze su ista. Poznato je da se jednodimenzijaskim modelima može opisati adijabatski ili izotermni način rada reaktora, što je

bio slučaj u ovom radu. Eksperimenti su vođeni pri različitim temperaturama, mjerene su koncentracije modelnih komponenti na izlazu iz reaktora pri različitim ulaznim protocima reakcijske smjese, uz napomenu da su ulazne koncentracije modelne komponente i karakteristični omjeri koncentracije reaktanta i zraka (kao oksidansa) bile uvijek iste.

4.7.1. 1D pseudohomogeni model

Prilikom izvođenja jednodimenzijskog (1D) pseudohomogenog modela polazi se od predodžbe da se reaktorski prostor može smatrati pseudohomogenim (bez obzira na prisutnost dviju faza, tj. fluida - reakcijska smjesa i krute faze – katalizatora), pri čemu se uzimaju u obzir prosječne vrijednosti karakterističnih parametara za obje faze. Pri izvođenju takvoga modela obično se u obzir uzimaju sljedeće pretpostavke:

- stacionarno stanje (monolitni reaktori pretežno rade u stacionarnom radu pri konstantnom ulaznom protoku reakcijske smjese za pojedini ciklus mjerenja, dok je eventualna nestacionarnost prisutna na početku rada ili može nastati kao rezultat nekog poremećaja),
- izotermni uvjeti rada (zbog rada s vrlo malim koncentracijama modelnih komponenti te uz malu masu katalitičkog sloja),
- idealno strujanje smjese kroz reaktor (zbog rada pri relativno velikim protocima),
- zanemariv utjecaj unutarfazne difuzije (zbog vrlo tankog katalitičkog sloja),
- zanemariv pad tlaka po dužini monolitnog katalizatora (uobičajena pretpostavka za monolitne strukture, što je i eksperimentalno potvrđeno neovisnim mjerenjima),
- odsutnost deaktivacije katalizatora,
- prisutnost međufazne difuzije odnosno međufaznog prijenosa tvari do vanjske površine katalizatora (ključan čimbenik pri radu s monolitnim katalizatorima),
- kemijska reakcija provodi se na površini katalitičkog sloja.

U skladu s navedenim pretpostavkama, 1D pseudohomogeni model definiran je sljedećim izrazom za bilancu tvari u fluidu:

$$-u \frac{dc_A}{dz} = f(c_A) = r_A^s \rho_B \quad (12)$$

Brzina oksidacije na površini katalitičkog sloja opisana je kinetičkim modelom za reakciju prvog reda:

$$r_A^s = f(c_A^s) = kc_A^s \quad (13)$$

Kako je brzina reakcije obično definirana s obzirom na masu katalizatora ($\text{mol kg}_{\text{kat}}^{-1} \text{s}^{-1}$), množenjem s nasipnom gustoćom, ρ_b , dobiva se brzina reakcije po volumenu reaktora (izraz 12). Za rješavanje jednadžbi modela potrebno je definirati rubne uvjete, $z = 0, c_A(0) = C_{A_0}$ te $c_A^s(0) = c_{A_0}$. U izrazu (13) k predstavlja konstantu brzine reakcije koja uključuje Arrheniusovu zavisnost o temperaturi:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (14)$$

Kako se može uočiti, bilanca na kojoj se zasniva predloženi model prikazana je običnom diferencijalnom jednadžbom te se može rješavati uobičajenim numeričkim metodama (npr. Runge Kutta IV uz Nelder-Mead metodu nelinearnog optimiranja za procjenu parametara modela). Numeričko rješavanje jednadžbi modela započinje uvođenjem novih varijabli:

$$y_A = \frac{c_A}{c_{A_0}}, \tau = \frac{\tau^*}{\tau_{\max}^*} \quad (15)$$

te prevođenjem prethodno spomenute jednadžbe modela u bezdimenzijski oblik, pri čemu se dobivaju sljedeći izrazi:

- bilanca tvari u fluidu:

$$-\frac{dy_a}{d\tau} = \tau_{\max}^* \rho_b r_A^s \quad (16)$$

- bilanca tvari na površini katalizatora:

$$r_A^s \rho_b = ky_A^s \quad (17)$$

uz modificirane rubne uvjete:

$$\tau = 0, \quad y_{A_0} = 1, y_A^s = 1 \quad (18)$$

Kao kriterij slaganja između eksperimentalnih rezultata i vrijednosti dobivenih primjenom pretpostavljenog modela korišten je korijen srednjeg kvadratnog odstupanja, SD, koji je definiran sljedećim izrazom:

$$SD = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_i^N (y_e - y_t)^2} \quad (19)$$

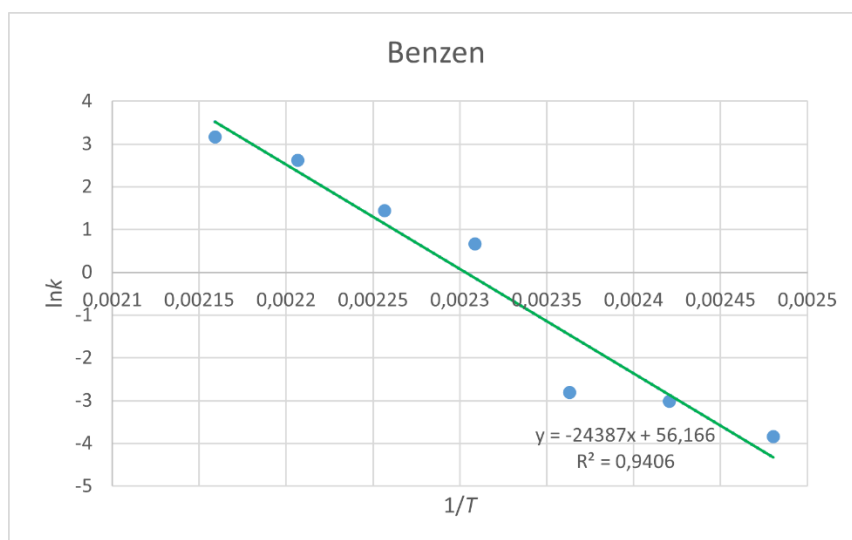
gdje su y_e i y_t eksperimentalne, odnosno teorijski izračunate vrijednosti određene zavisne varijable y , a N predstavlja broj eksperimentalnih točaka.

U tablici 20 dane su vrijednosti procijenjenih vrijednosti konstanti brzine, k i pripadajućih vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja, SD za sve 4 izučavane modelne komponente pri različitim temperaturama. U skladu s očekivanjima, konstante brzine reakcije rastu s porastom temperature, što ukazuje na uobičajenu ovisnost brzine oksidacije BTEX komponenata o temperaturi. S obzirom na vrlo male vrijednosti SD (reda veličine 10^{-3}) zaključeno je da je dobiveno zadovoljavajuće slaganje eksperimentalnih rezultata s teorijskim vrijednostima. Najmanje konstante brzine oksidacije pri odgovarajućoj temperaturi dobivene su za benzen, a zatim slijede ostale komponente. Takvi rezultati u skladu su s prethodno navedenim rezultatima (slike 29-32, tablica 15).

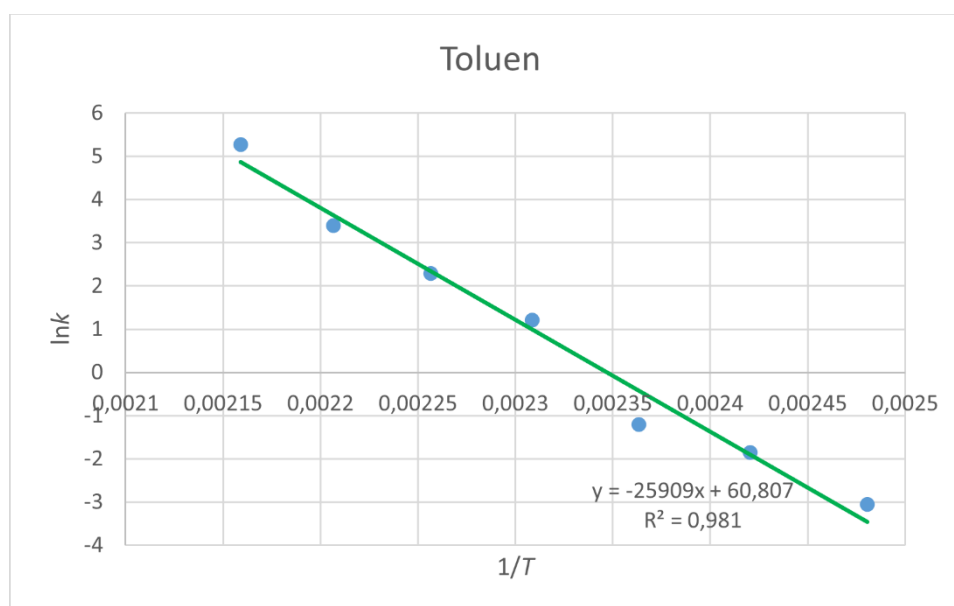
Tablica 20. Rezultati testiranja na 1D pseudohomogeni model – procijenjene vrijednosti konstanti brzina, k , i korijena srednjeg kvadratnog odstupanja, SD , za monolitni katalizator izrađen FFF tehnikom s $MnFeO_x$ kao katalitičkim slojem.

$T/^\circ\text{C}$	Benzen		Toluen		Etilbenzen		<i>o</i> -ksilen	
	k/min^{-1} 1	$SD \cdot 10^3$	k/min^{-1}	$SD \cdot 10^3$	k/min^{-1}	$SD \cdot 10^3$	k/min^{-1} 1	$SD \cdot 10^3$
130	0,02	1,16	0,05	2,96	0,12	4,72	0,13	6,68
140	0,05	4,26	0,16	7,73	0,46	6,56	0,50	12,13
150	0,06	6,00	0,30	11,08	1,26	11,98	1,26	16,62
160	1,95	63,38	3,35	67,46	5,70	34,77	5,71	33,78
170	4,23	48,60	9,83	11,68	15,86	2,30	15,71	2,45
180	13,73	4,14	29,72	0,06	38,39	0,19	71,64	0,39
190	23,57	0,61	193,70	$2,17 \cdot 10^{-5}$	165,16	$1,69 \cdot 10^{-4}$	97,82	$1,57 \cdot 10^{-5}$

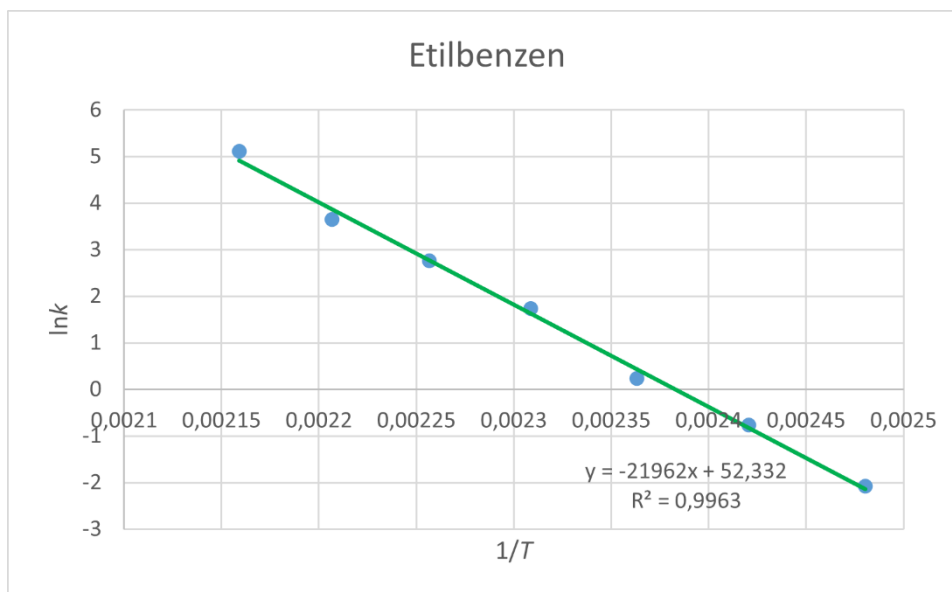
Na temelju Arrheniusove zavisnosti konstante brzine reakcije o temperaturi izračunate su pripadajuće vrijednosti za energiju aktivacije, E_a , i Arrheniusove značajke, Ar , što je grafički prikazano na slikama 37-40, uz pripadajuće vrijednosti E_a i Ar navedene u tablici 21.



Slika 37. Određivanje energije aktivacije i Arrheniusove značajke benzena za jednodimenzijski (1D) pseudohomogeni model.



Slika 38. Određivanje energije aktivacije i Arrheniusove značajke toluena za jednodimenzijski (1D) pseudohomogeni model.



Slika 39. Određivanje energije aktivacije i Arrheniusove značajke etilbenzena za jednodimenzijski (1D) pseudohomogeni model.

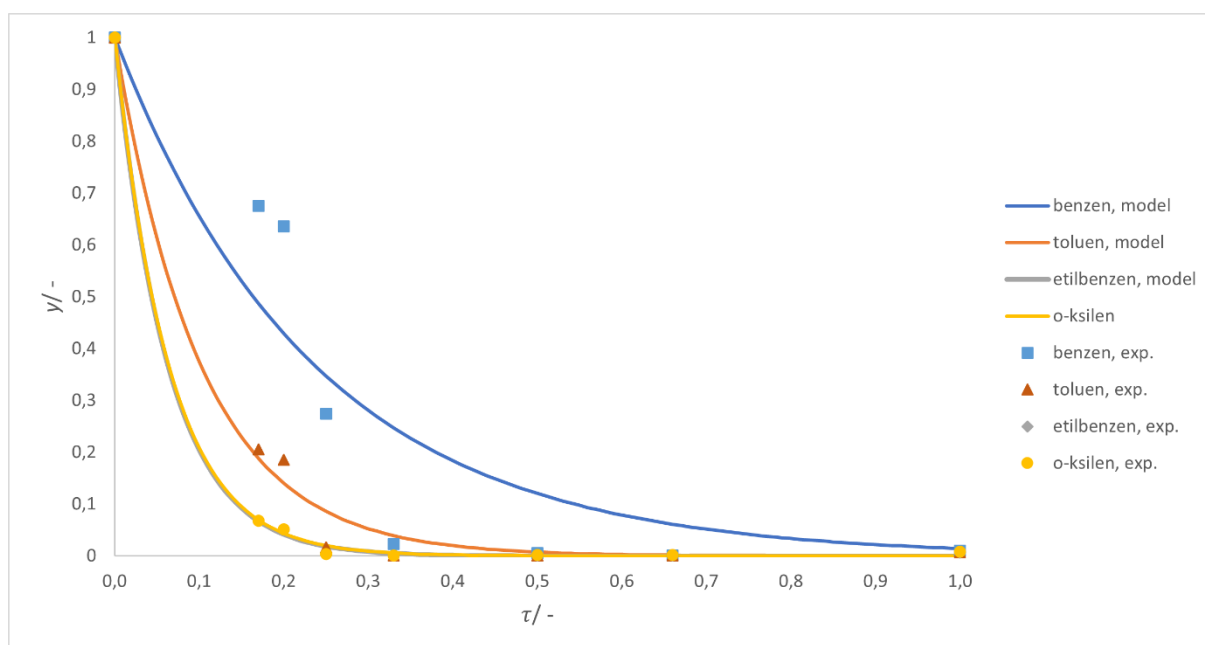


Slika 40. Određivanje energije aktivacije i Arrheniusove značajke o-ksilena za jednodimenzijski (1D) pseudohomogeni model.

Tablica 21. Određene vrijednosti energije aktivacije, E_a i Arrheniusove značajke, A_r za pojedinačne BTEX komponente na monolitnom $MnFeO_x$ katalizatoru za 1D pseudohomogeni model.

BTEX komponenta	E_a/ kJmol^{-1}	$A_r/ -$
Benzen	202,75	$2,47 \cdot 10^{24}$
Toluen	215,41	$2,56 \cdot 10^{26}$
Etilbenzen	182,59	$5,34 \cdot 10^{22}$
<i>o</i>-ksilen	179,36	$2,24 \cdot 10^{22}$

Testiranje eksperimentalnih rezultata na pretpostavljeni 1D pseudohomogeni model za sve 4 BTEX komponente (analizirane odvojeno) pri radnoj temperaturi od 170 °C prikazano je na slici 41. Dobiveni rezultati potvrđuju da je dobiveno jako dobro slaganje između eksperimentalnih rezultata i predloženog 1D pseudohomogenog modela, što je sukladno rezultatima prikazanim u tablici 20. Nešto veće odstupanje eksperimentalnih rezultata u odnosu na teorijske rezultate dobivene za benzen prema predloženom modelu ($SD=48,60 \cdot 10^{-3}$) može se pripisati eksperimentalnoj pogrešci.



Slika 41. Testiranje eksperimentalnih rezultata na 1D pseudohomogeni model pri 170 °C.

4.7.2. 1D heterogeni model

Kao jedan od najprikladnijih modela za opisivanje monolitnog reaktora predlaže se jednodimenzijski (1D) heterogen model, koji uzima u obzir heterogenost sustava. Pritom heterogenost modela podrazumijeva prisutnost dviju faza, fluidne (reaktanti) i čvrste (katalitički sloj). Ovaj model znatno je bliži stvarnoj fizičkoj slici procesa, što ga čini pouzdanijim od 1D pseudohomogenog modela. Zbog pretpostavke o heterogenosti sustava, odgovarajuće bilance tvari potrebno je pisati odvojeno za fluidnu i krutu fazu zbog razlike u koncentracijama modelnih komponenti u fluidnoj fazi i na površini katalizatora. Izuzev prethodno navedenog, temeljne pretpostavke koje se koriste pri izvođenju ovog modela slične su kao i u slučaju 1D pseudohomogenog modela.

Prema tome, 1D heterogeni model definiran je bilancom tvari u plinovitoj fazi i bilancom tvari na površini katalitičkog sloja, uz definiranje rubnih uvjeta te uz uvrštavanje kinetičkog modela:

a) bilanca tvari u plinovitoj fazi:

$$-u \frac{dc_A}{dz} = k_g a (c_A - c_A^S) \quad (20)$$

b) bilanca na površini katalizatora

$$r_s \rho_b = k_g a (c_A - c_A^S) \quad (21)$$

Rubni uvjeti:

$$z = 0, c_A(0) = c_{A0}, c_A^S(0) = c_{A0}$$

Kinetički model za reakciju prvoga reda:

$$r_s \rho_b = k c_A^S \quad (22)$$

Numeričko rješavanje započinje uvođenjem odgovarajućih supstitucija kao i u slučaju 1D pseudohomogenog modela:

$$y_A = \frac{c_A}{c_{A0}}, \tau = \frac{\tau^*}{\tau_{\max}^*} \quad (23)$$

Bilanca za modelnu komponentu u plinskoj fazi:

$$-\frac{dy_A}{d\tau} = k_g a \tau_{max}^* (y_A - y_A^S) \quad (24)$$

Bilanca za modelnu komponentu na površini katalizatora:

$$r_s \rho_b = k_g a (y_A - y_A^S) \quad (25)$$

Uz rubne uvjete na ulazu u reaktor:

$$z = 0, y_A(0) = 1, y_A^S(0) = 1$$

U model reaktora uvršten je ranije spomenuti kinetički model, izraz (22). Kao i kod 1D pseudohomogenog modela, kao kriterij slaganja između eksperimentalnih rezultata i vrijednosti dobivenih primjenom pretpostavljenog modela korišten je korijen srednjeg kvadratnog odstupanja, SD, definiranog izrazom (19). Koeficijent međufaznog prijenosa, k_g izračunat je pomoću empirijske korelacije prikladne za promatrani sustav, tj. na temelju korelacije koja se zasniva na bezdimenzijskim značajkama koje povezuju značajke strujanja, svojstva fluida i geometriju sustava, tj. $Sh=f(Re, Sc)$ (prema Hawthornovoj korelaciji), pri čemu je prilikom proračuna uzeto u obzir da se k_g mijenja i s prostornim vremenom (odnosno s promjenom volumnog protoka).

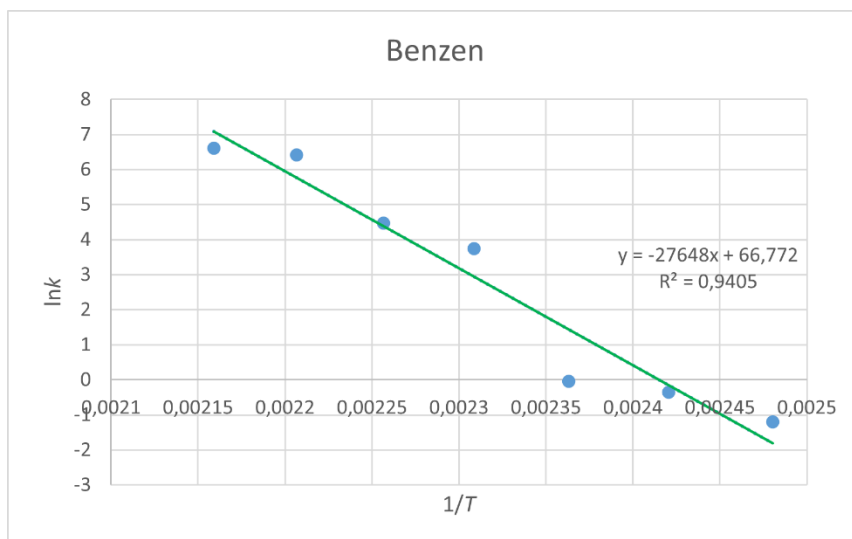
U tablici 22 dane su vrijednosti procijenjenih vrijednosti konstanti brzine, k , koeficijenta međufaznog prijenosa tvari, k_g i pripadajućih vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja, SD za sve 4 izučavane modelne komponente pri različitim temperaturama. Kao i kod prethodnog modela, konstante brzine reakcije rastu s porastom temperature, što ukazuje na uobičajenu ovisnost brzine oksidacije BTEX komponenata o temperaturi. S obzirom na vrlo male vrijednosti SD (reda veličine 10^{-3}) zaključeno je da je dobiveno zadovoljavajuće slaganje eksperimentalnih rezultata s teorijskim vrijednostima. Najmanje konstante brzine oksidacije pri odgovarajućoj temperaturi dobivene su za benzen, a zatim slijede ostale komponente. Takvi rezultati u skladu su s prethodno navedenim rezultatima (slike 29-32, tablica 15).

Tablica 22. Rezultati testiranja na 1D heterogeni model – procijenjene vrijednosti konstanti brzina, k , koeficijenta međufaznog prijenosa tvari, k_g i korijena srednjeg kvadratnog odstupanja, SD, za monolitni katalizator izrađen FFF tehnikom s $MnFeO_x$ kao katalitičkim slojem.

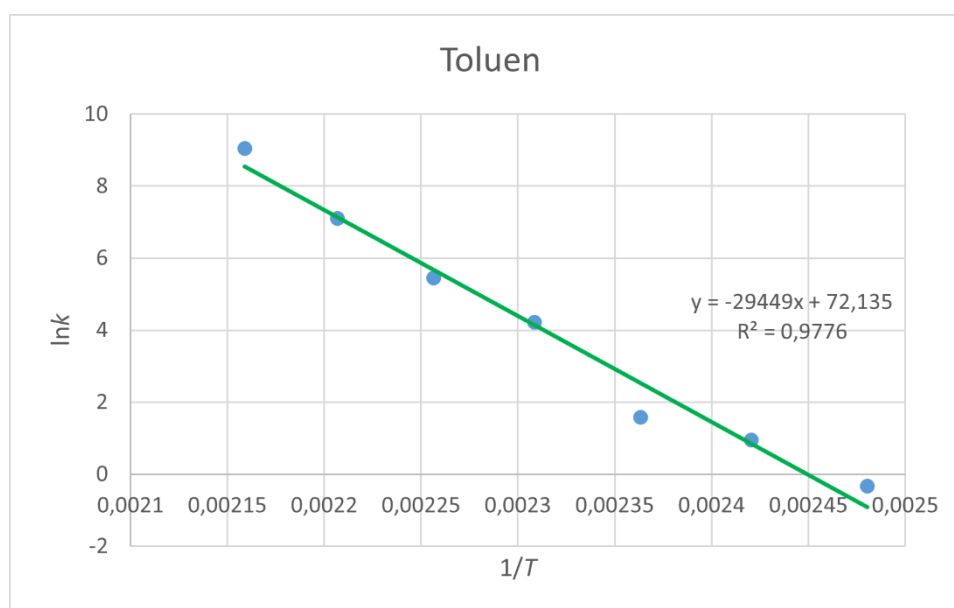
T/ °C	Benzen			Toluen			Etilbenzen			o-ksilen		
	k/min^{-1}	$k_g/\text{cm min}^{-1}$	$SD \cdot 10^3$	k/min^{-1}	$k_g/\text{cm min}^{-1}$	$SD \cdot 10^3$	k/min^{-1}	$k_g/\text{cm min}^{-1}$	$SD \cdot 10^3$	k/min^{-1}	$k_g/\text{cm min}^{-1}$	$SD \cdot 10^3$
130	0,30	2,730	1,16	0,72	4,411	2,96	1,99	2,486	4,72	1,97	2,273	6,68
140	0,70	2,279	4,25	2,56	2,660	7,72	7,94	2,139	6,55	9,73	1,285	12,19
150	0,96	2,044	6,00	4,82	2,112	11,09	23,28	3,827	11,97	23,74	3,708	16,62
160	42,33	38,3712	63,38	67,86	22,949	67,48	121,01	30,159	34,78	118,88	27,867	33,78
170	87,27	29,530	48,61	232,05	22,620	11,67	550,31	77,805	2,30	631,40	88,917	2,52
180	611,28	99,476	4,14	1218,80	30,538	0,06	1739,32	30,436	0,07	1520,44	33,486	0,08
190	736,60	33,267	0,59	8493,36	78,110	$5,02 \cdot 10^{-3}$	11759,65	89,632	$3,24 \cdot 10^{-3}$	19643,23	87,281	$1,26 \cdot 10^{-3}$

Za razliku od pseudohomogenog 1D modela koji ne uzima u obzir prijenose tvari kroz granični sloj (međufazna difuzija) i/ili u pore katalizatora (unutarfazna difuzija), ovaj model omogućuje i prikaz koncentracijskih profila kroz granični sloj te donošenje zaključaka o utjecaju međufazne difuzije na ukupnu brzinu oksidacije na heterogenom katalizatoru. Na temelju rezultata prikazanih u tablici 22 može se vidjeti da u rasponu temperatura od 130 do 190 °C konstante brzine reakcije, k kontinuirano rastu neovisno o promatranoj komponenti. S druge strane, koeficijent međufaznog prijenosa tvari, k_g uglavnom raste s porastom temperature od 130 do 160 °C (benzen) odnosno do temperature od 170 °C (o-ksilen), dok pri višim temperaturama uglavnom opada. Takvi rezultati proizlaze iz činjenice da međufazni prijenos tvari (k_g) sporije raste s porastom temperature u odnosu na brzinu kemijske reakcije (k), te postaje limitirajući stupanj koji određuje ukupnu brzinu prilikom provođenja reakcije oksidacije pri višim temperaturama (>160 °C). Razlike u karakterističnim zavisnostima k_g o temperaturama za izučavane BTEX komponente mogu se pripisati i različitim mehanizmima oksidacije, što uglavnom dolazi do izražaja kada se oksidacija provodi u širem rasponu temperatura.

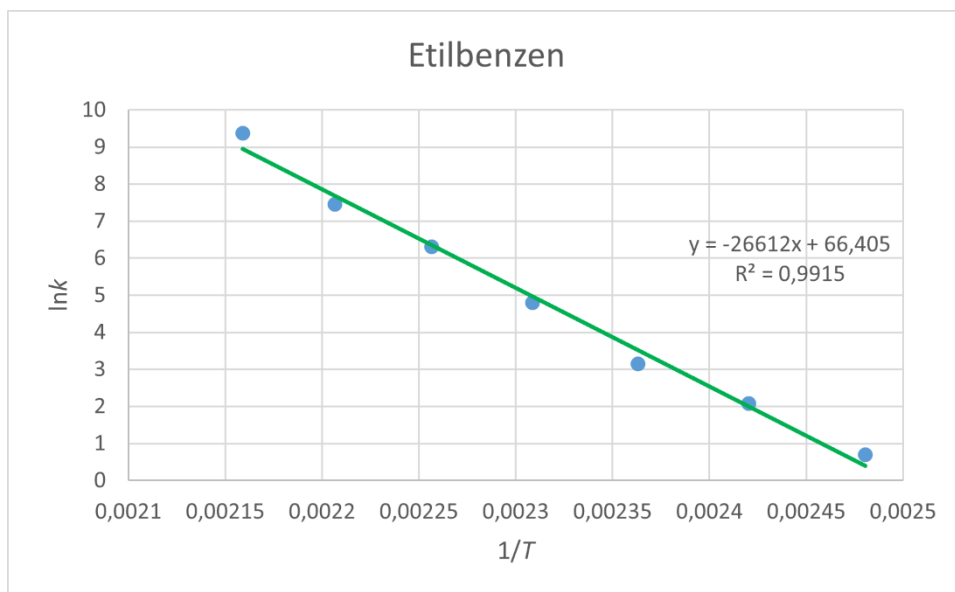
Na temelju Arrheniusove zavisnosti konstante brzine reakcije o temperaturi izračunate su pripadajuće vrijednosti za energiju aktivacije, E_a , i Arrheniusove značajke, A_r , što je grafički prikazano na slikama 42-45, uz pripadajuće vrijednosti E_a i A_r navedene u tablici 23.



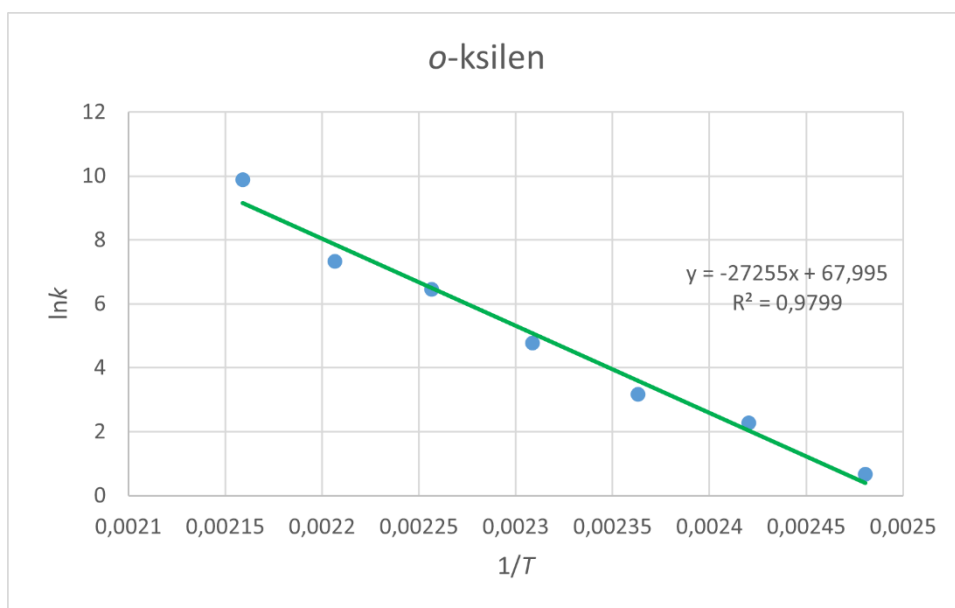
Slika 42. Određivanje energije aktivacije i Arrheniusove značajke benzena za jednodimenzijski (1D) heterogeni model.



Slika 43. Određivanje energije aktivacije i Arrheniusove značajke toluena za jednodimenzijski (1D) heterogeni model.



Slika 44. Određivanje energije aktivacije i Arrheniusove značajke etilbenzena za jednodimenzijski (1D) heterogeni model.



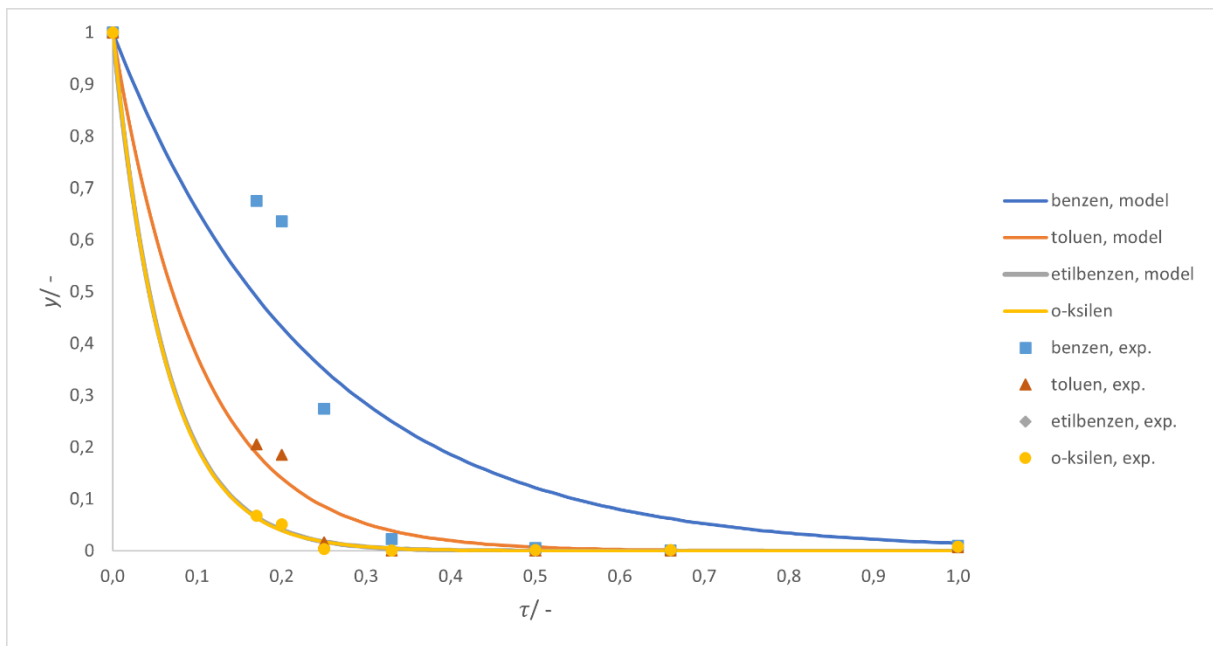
Slika 45. Određivanje energije aktivacije i Arrheniusove značajke o-ksilena za jednodimenzijski (1D) heterogeni model.

Tablica 23. Određene vrijednosti energije aktivacije, E_a i Arrheniusove značajke, A_r za pojedinačne BTEX komponente na monolitnom $MnFeO_x$ katalizatoru prema 1D heterogenom modelu.

BTEX komponenta	E_a/ kJmol^{-1}	$A_r/ -$
Benzen	229,86	$9,97 \cdot 10^{28}$
Toluen	244,84	$2,13 \cdot 10^{31}$
Etilbenzen	221,25	$6,91 \cdot 10^{28}$
<i>o</i>-ksilen	226,60	$3,39 \cdot 10^{29}$

Usporedbom rezultata prikazanih u tablicama 21 i 23 može se uočiti da su u slučaju 1D heterogenog modela dobivene nešto veće vrijednosti za energije aktivacije za izučavane BTEX komponente u odnosu na one dobivene prema 1D pseudohomogenom modelu.

Testiranje eksperimentalnih rezultata na pretpostavljeni 1D heterogeni model za sve 4 BTEX komponente (analizirane odvojeno) pri radnoj temperaturi od 170 °C prikazano je na slici 46. Dobiveni rezultati potvrđuju da je dobiveno dobro slaganje između eksperimentalnih rezultata i predloženog 1D heterogenog modela, što je sukladno rezultatima prikazanim u tablici 22. Kao i u slučaju 1D pseudohomogenog modela, nešto veće odstupanje eksperimentalnih rezultata u odnosu na teorijske rezultate dobivene za benzen prema predloženom modelu ($SD=48,61 \cdot 10^{-3}$) može se pripisati eksperimentalnoj pogrešci.



Slika 46. Testiranje eksperimentalnih rezultata na 1D heterogeni model pri 170 °C.

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je pripremiti keramički monolitni katalizator primjenom napredne tehnike proizvodnje rastaljenim filamentom (FFF) za pripremu monolitnih nosača i metode mokre impregnacije za nanošenje katalitičkog sloja te ispitati aktivnost tako pripremljenog monolitnog katalizatora za katalitičku oksidaciju BTEX-a. Za pripremu monolitnog nosača korišten je cirkonijev dioksid (ZrO_2) kao filament. Provedena je dodatna karakterizacija filameta u cilju dobivanja što boljeg uvida u svojstva korištenog materijala. Kao katalitički aktivan sloj korišten je miješani oksid mangana i željeza ($MnFeO_x$). Katalitička oksidacija BTEX spojeva na pripremljenom monolitnom katalizatoru ispitana je pri različitim temperaturama i prostornim vremenima. Dobiveni rezultati uspoređeni su s rezultatima dobivenim pri istim radnim uvjetima primjenom keramičkih kordijeritnih monolitnih katalizatora s različitim dimenzijama kanala te monolitnih katalizatora izrađenih stereolitografijom. U završnom dijelu rada predložena su dva reaktorska modela s pripadajućim kinetičkim modelom za opis katalitičke oksidacije BTEX spojeva.

- Rezultati FTIR analize pokazali su da filament ZrO_2 vjerojatno sadrži kombinaciju dvaju polimera, tj. PVAc i PVB. Na temelju određivanja udjela polimerne i keramičke faze ustanovljeno je da je materijal homogen te da prilikom toplinske obrade filameta dolazi do smanjenja mase za 14,07%.
- Rezultati eksperimentalnog određivanja pada tlaka pokazali su da je pad tlaka izuzetno mali, odnosno da se kreće u rasponu od 811 do 11356 Pa/m.
- Katalitička mjerenja provedena pri različitim prostornim vremenima pokazala su da s povećanjem ukupnog protoka reakcijske smjese (odnosno sa smanjenjem prostornog vremena) dolazi do pomicanja T_{90} prema višim vrijednostima, što je bilo u skladu s očekivanjima.
- Usporedbom rezultata dobivenih provedbom katalitičke oksidacije smjese BTEX spojeva na monolitnim katalizatorima izrađenim SLA tehnikom, FFF tehnikom te kordijeritnih monolitnih katalizatora s različitim dimenzijama kanala uočeno je da u slučaju FFF monolita vrijednost T_{90} za zadnju komponentu koja oksidira iznosi 176 °C, za SLA T_{90} iznosi 179 °C, dok za VK i MK ona iznosi 194 °C, odnosno 184 °C. Niže vrijednosti T_{90} kod FFF monolita očekivane su s obzirom da je navedeni monolit imao najveću geometrijsku površinu (53,4 cm²) te najveću masu nanesenog katalitičkog sloja (50,3 mg).

- U završnom dijelu istraživanja predloženi su 1D pseudohomogeni i 1D heterogeni modeli reaktora, koji su uključivali kinetički model za reakciju prvog reda, a korišteni su za opisivanje oksidacije smjese BTEX spojeva u monolitnom reaktoru pripremljenom tehnikom FFF. Provedena je ocjena prihvatljivosti predloženih modela. Vrijednosti ključnih parametara predloženih modela procijenjene su na temelju usporedbe eksperimentalnih rezultata s teorijskim vrijednostima dobivenim prema predloženim modelima. Na temelju pripadajućih vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja, SD, ustanovljeno je da predloženi modeli dobro opisuju eksperimentalne rezultate. U usporedbi sa pseudohomogenim 1D modelom heterogeni 1D model daje realniji opis izučavanog sustava i omogućava donošenje zaključaka o utjecaju međufazne difuzije na ukupnu brzinu oksidacije na heterogenom katalizatoru.

6. POPIS SIMBOLA I SKRAĆENICA

Popis simbola prema abecednom redu:

k – konstanta brzine reakcije, min^{-1}

k_{O_2} – konstanta brzine oksidacije katalizatora

K_{O_2} – ravnotežna konstanta adsorpcije kisika na površinu katalizatora

k_{VOC} – konstanta brzine reakcije oksidacije hlapljivog organskog spoja

K_{VOC} – ravnotežna konstanta adsorpcije hlapljivog organskog spoja na površinu katalizatora

l – širina/dužina kanala

p_{O_2} – parcijalni tlak kisika, Pa

p_{VOC} – parcijalni tlak hlapljivog organskog spoja, Pa

r_{VOC} – brzina oksidacije hlapljivog organskog spoja, $\text{mol}/\text{m}^3\text{s}$

T_{10} – temperatura pri kojoj je razgrađeno 10 % reaktanta obzirom na početnu vrijednost, $^{\circ}\text{C}$

T_{50} – temperatura pri kojoj je razgrađeno 50 % reaktanta obzirom na početnu vrijednost, $^{\circ}\text{C}$

T_{90} – temperatura pri kojoj je razgrađeno 90 % reaktanta obzirom na početnu vrijednost, $^{\circ}\text{C}$

t_w – debljina stijenke

v_0 – protok reakcijske smjese, cm^3/min

γ – stehiometrijski koeficijent kisika u oksidaciji

Popis skraćénica prema abecednom redu:

AM – aditivna proizvodnja (engl. *additive manufacturing*)

BJ – raspršivanje veziva (engl. *binder jetting*)

BTEX – smjesa benzena, toluena, etilbenzena i ksilena (engl. *benzene, toluene, ethylbenzene, xylene*)

CAD – računalno potpomognuti dizajn (engl. *computer aided design*)

DLP – obrada digitalnim svjetlom (engl. *digital light processing*)

E-R – Eley-Ridealov model

FFF – proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *fused filament fabrication*)

FID – plameno-ionizacijski detektor (engl. *flame ionization detector*)

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier transform infrared spectroscopy*)

GC – plinski kromatograf (engl. *gas chromatograph*)

IARC– međunarodna agencija za istraživanje raka (engl. *International Agency for Research on Cancer*)

IC – infracrvena spektroskopija

LEL – donja granica eksplozivnosti (engl. *lower explosive limit*)

L-H – Langmuir-Hinshelwoodov model

MFC – regulator masenog protoka (engl. *mass flow controller*)

MGK – maksimalna godišnja koncentracija

MJ – raspršivanje materijala (engl. *material jetting*)

MK – kordijeritni monolitni nosač dimenzija kanala 1,0 x 1,0 mm

MVK – Mars-van Krevelenov model

NN – narodne novine

PE – polietilen

PEG – polietilen glikol

PGK – prosječna godišnja koncentracija

PP – polipropilen

PS – polistiren

PVAc – polivinil acetat

PVB – polivinil butiral

RFR – reaktor s povratnim tokom (engl. *reverse flow reactor*)

RP – brza izrada prototipa (engl. *rapid prototyping*)

SLA – stereolitografija (engl. *stereolithography*)

SLM – selektivno lasersko taljenje (engl. *selective laser melting*)

SLS – selektivno lasersko sinteriranje (engl. *selective laser sintering*)

TCU – jedinica za regulaciju temperature (engl. *temperature control unit*)

VK – kordijeritni monolitni nosač dimenzija kanala 1,4 x 1,4 mm

VOC – hlapljivi organski spojevi (engl. *volatile organic compounds*)

WHO – svjetska zdravstvena organizacija (engl. *world health organisation*)

3D – trodimenzijalno/i

7. LITERATURA

- [1] <https://environment.des.qld.gov.au/management/activities/non-mining/fracking/btex-chemicals> (pristup 15.3.2023.)
- [2] Bian Yu, Zhang Yuan, Zhou Yu, Feng Xue-song, BTEX in the environment: An update on sources, fate, distribution, pretreatment, analysis, and removal techniques, *Chemical Engineering Journal*, 435 (2022)
- [3] M. N. Kajama, N. C. Nwogu, E. Gobina, and A. T. Oxidation, Volatile organic compounds destruction by catalytic oxidation for environmental applications, *Int. J. Environ. Ecol. Eng.*, 9 (2015) 635–638
- [4] <https://www.breeze-technologies.de/blog/volatile-organic-compounds-voc/> (pristup 16.3.2023.)
- [5] <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/what-are-volatile-organic-compounds-vocs> (pristup 16.3.2023.)
- [6] H. Rajabi, M. H. Mosleh, P. Mandal, A. Lea-Langton, and M. Sedighi, Emissions of volatile organic compounds from crude oil processing – Global emission inventory and environmental release, *Sci. Total Environ.*, 727 (2020) 138654
- [7] Xiaoyong Duan, Yanxia Li, Sources and Fates of BTEX in the General Environment and Its Distribution in Coastal Cities of China, *Journal of Environmental Science and Public Health* 01 (2017) 86-106
- [8] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Benzene> (pristup 17.3.2023.)
- [9] <https://www.aeroqual.com/blog/what-is-btex> (pristup 17.3.2023.)
- [10] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Toluene> (pristup 17.3.2023.)
- [11] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethylbenzene> (pristup 18.3.2023.)
- [12] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/o-Xylene> (pristup 18.3.2023.)
- [13] <http://nupherco.com/p-xylene/> (pristup 18.3.2023.)
- [14] https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_07_77_1465.html (pristup 20.3.2023.)
- [15] https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_03_26_622.html (pristup 20.3.2023.)

- [16] https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2023_02_20_341.html (pristup 20.3.2023.)
- [17] R. S. Amano, Removal of volatile organic compounds from soil, *WIT Trans. Ecol. Environ.*, 135 (2010) 107–116
- [18] M. S. Kamal, S. A. Razzak, and M. M. Hossain, Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review, *Atmos. Environ.*, 140 (2016) 117–134
- [19] C. He, J. Cheng, X. Zhang, M. Douthwaite, S. Patisson, and Z. Hao, Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources, *Chem. Rev.*, 119 (2019) 4471–4568
- [20] S. Song, S. Zhang, X. Zhang, P. Verma, and M. Wen, Advances in Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds over Pd-Supported Catalysts: Recent Trends and Challenges, *Front. Mater.*, 7 (2020) 1–14
- [21] M. Wei, S. Wu, Q. Mao, Y. Wang, G. Guo, and D. Zhang, The oxidation mechanism investigation of benzene catalyzed by palladium nanoparticle: A ReaxFF molecular dynamics, *Fuel*, 275 (2020) 117989
- [22] H. Shoukat et al., Catalytic Oxidation of Toluene into Benzaldehyde and Benzyl Alcohol Using Molybdenum-Incorporated Manganese Oxide Nanomaterials, *ACS Omega*, 6 (2021) 19606–19615
- [23] Y. Tang, J. Xu, F. Wang, Y. Zheng, and Z. Zhang, Mechanism study on the oxidation of ethylbenzene: A theoretical and computational approach, *Comput. Theor. Chem.*, 1188 (2020) 112974
- [24] K. Masoomi, M. Ghiaci, and A. M. Botelho do Rego, Selective vapor-phase oxidation of o-xylene to phthalic anhydride over Co-Mn/H₃PW₁₂O₄₀@TiO₂ using molecular oxygen as a green oxidant, *Appl. Organomet. Chem.*, 32 (2018) 1–13
- [25] S. Govender and H. B. Friedrich, Monoliths: A review of the basics, preparation methods and their relevance to oxidation, *Catalysts*, 7 (2017)
- [26] K. Silas, W. A. Wan Ab Karim Ghani, T. S. Y. Choong, and U. Rashid, Monolith metal-oxide-supported catalysts: Sorbent for environmental application, *Catalysts*, 10 (2020) 1–25
- [27] L. Baharudin and M. J. Watson, Monolithic substrate support catalyst design

- considerations for steam methane reforming operation, *Rev. Chem. Eng.*, 34 (2018) 481–501
- [28] T. Boger, A. K. Heibel, and C. M. Sorensen, Monolithic catalysts for the chemical industry, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004) 4602–4611
- [29] T. A. Nijhuis, A. E. W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, and J. A. Moulijn, Preparation of monolithic catalysts, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 43 (2001) 345–380
- [30] P. Avila, M. Montes, and E. E. Miró, Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies, *Chem. Eng. J.*, 109 (2005) 11–36
- [31] J. A. Schwarz, C. Contescu, and A. Contescu, Methods for Preparation of Catalytic Materials, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 477–510
- [32] B. A. T. Mehrabadi, S. Eskandari, U. Khan, R. D. White, and J. R. Regalbuto, A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts, Elsevier Inc., 61 (2017)
- [33] D. Bokov et al., Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2021 (2021)
- [34] F. Calignano et al., Overview on additive manufacturing technologies, *Proc. IEEE*, 105 (2017) 593–612
- [35] M. Jiménez, L. Romero, I. A. Domínguez, M. D. M. Espinosa, and M. Domínguez, Additive Manufacturing Technologies: An Overview about 3D Printing Methods and Future Prospects, *Complexity*, 2019 (2019)
- [36] T. D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K. T. Q. Nguyen, and D. Hui, Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges, *Compos. Part B Eng.*, 143 (2018) 172–196
- [37] L. C. Hwa, S. Rajoo, A. M. Noor, N. Ahmad, and M. B. Uday, Recent advances in 3D printing of porous ceramics: A review, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 21 (2017) 323–347
- [38] <https://www.bcn3d.com/introduction-fff-3d-printing-technology-additive-manufacturing-basics> (pristup 24.4.2023.)
- [39] D. Nötzel, R. Eickhoff, and T. Hanemann, Fused filament fabrication of small ceramic components, *Materials (Basel)*, 11 (2018) 1-10

- [40] <https://www.bcn3d.com/introduction-fff-3d-printing-technology-additive-manufacturing-basics/> (pristup 3.5.2023.)
- [41] A. Yadav et al., Fused filament fabrication: A state-of-the-art review of the technology, materials, properties and defects, *Int. J. Interact. Des. Manuf.*, (2022)
- [42] R. Löffler and M. Koch, Innovative Extruder Concept for Fast and Efficient Additive Manufacturing, *IFAC-PapersOnLine*, 52 (2019) 242–247
- [43] <https://zetamix.fr/en/produit/white-zirconia-filament/>
- [44] <https://zortrax.com/3d-printers/m200-/>
- [45] <https://zetamix.fr/wp-content/uploads/2022/10/Guideline-White-Zirconia.pdf>
- [46] P. Asgari, O. Moradi, and B. Tajeddin, The effect of nanocomposite packaging carbon nanotube base on organoleptic and fungal growth of Mazafati brand dates, *Int. Nano Lett.*, 4 (2014)
- [47] A. Gopanna, R. N. Mandapati, S. P. Thomas, K. Rajan, and M. Chavali, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and wide-angle X-ray scattering (WAXS) of polypropylene (PP)/cyclic olefin copolymer (COC) blends for qualitative and quantitative analysis, *Polym. Bull.*, 76 (2019) 4259–4274
- [48] J. Fang, Y. Xuan, and Q. Li, Preparation of polystyrene spheres in different particle sizes and assembly of the PS colloidal crystals, *Sci. China Technol. Sci.*, 53 (2010) 3088–3093
- [49] A. M. Abdelghany, M. S. Meikhail, and N. Asker, Synthesis and structural-biological correlation of PVC/PVAc polymer blends, *J. Mater. Res. Technol.*, 8 (2019) 3908–3916
- [50] F. Askari, M. Zandi, P. Shokrolahi, M. H. Tabatabaei, and E. Hajirasoliha, Reduction in protein absorption on ophthalmic lenses by PEGDA bulk modification of silicone acrylate-based formulation, *Prog. Biomater.*, 8 (2019) 169–183
- [51] P. Kumar, N. Khan, and D. Kumar, Polyvinyl Butyral (Pvb), Versatile Template for Designing Nanocomposite/Composite Materials:a Review, *Green Chem. Technol. Lett.*, 2 (2016) 185–194
- [52] T. V. Terziyan, A. P. Safronov, I. V. Beketov, A. I. Medvedev, S. F. Armas, and G. V.

- Kurlyandskaya, Adhesive and magnetic properties of polyvinyl butyral composites with embedded metallic nanoparticles, *Sensors*, 21 (2021)
- [53] J. G. de Carvalho, N. C. Zanini, A. M. Claro, N. C. do Amaral, H. S. Barud, and D. R. Mulinari, Composite filaments OF PHBV reinforced with $ZrO_2 \cdot nH_2O$ particles for 3D printing, *Polym. Bull.*, 79 (2022) 2113–2132
- [54] F. Car, Razvoj monolitnih katalizatora za katalitičku oksidaciju aromatskih hlapljivih organskih spojeva primjenom tehnologije 3D-ispisa, doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2022).