

# Strukturirani katalizatori dizajnirani i pripremljeni postupcima 3D ispisa

---

**Novaković, Kristina**

**Undergraduate thesis / Završni 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:149:852509>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-04-25**



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

**Kristina Novaković**

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2023.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

**Kristina Novaković**

**STRUKTURIRANI KATALIZATORI DIZAJNIRANI I**  
**PRIPREMLJENI POSTUPCIMA 3D ISPISA**

**ZAVRŠNI RAD**

Voditelj rada: prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Članovi povjerenstva:

1. prof. dr. sc. Vesna Tomašić
2. dr. sc. Filip Car
3. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2023.

*Zahvaljujem prof. dr. sc. Vesni Tomašić, na mentorstvu, stručnom vodstvu, susretljivosti i razumijevanju te trudu, savjetima i svakoj pomoći pri izradi ovog rada.*

*Zahvaljujem asistentu, dr. sc. Filipu Caru, na pristupačnosti i velikoj pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada.*

*I za kraj, hvala svima koji su bili uvijek tu uz mene i prolazili sa mnom kroz sve što je ovaj studij donosio.*

## SAŽETAK

Stereolitografija, jedna od tehnika aditivne proizvodnje, korištena je za izradu monolitnih nosača katalizatora primjenom fotoosjetljive smole *Ceramic resin*. Tijekom eksperimentalnog dijela rada izrađeni su strukturirani monolitni nosači katalizatora, primjenom tehnologije 3D-ispisa te su potom korišteni za katalitičku oksidaciju toluena. Na pripremljene strukturirane nosače prethodno je nanosena katalitički aktivna komponenta ( $\text{MnFeO}_x$ ) postupkom mokre impregnacije. Ukupno je izrađeno 7 funkcionalnih uzoraka 3D-ispisanih monolitnih nosača katalizatora kako bi se mogao opisati utjecaj različitih omjera Mn i Fe u katalitički aktivnom sloju na katalitičku oksidaciju toluena.

Rezultati ispitivanja adhezije katalitičkog sloja na monolitnim nosačima pokazali su izvrsne rezultate s vrlo malim odstupanjima nakon 20 minuta izloženosti djelovanju ultrazvuka radne frekvencije 37 kHz. Učinkovitost pojedinih monolitnih katalizatora praćena je metodom plinske kromatografije. Izmjerene su konverzije toluena pri različitim temperaturama te su određene vrijednosti  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  koje odgovaraju temperaturama pri kojima su postignute konverzije od 10 %, 50 % i 90 %. Nađeno je da se potpuna konverzija toluena na pripremljenim monolitnim katalizatorima postiže pri temperaturama između 200 i 240 °C. Također je zaključeno je da se maksimalna učinkovitost miješanog oksida  $\text{MnFeO}_x$  može se postići optimiranjem uvjeta pripreme i pažljivim izborom omjera Mn i Fe. Najučinkovitijim se pokazao monolitni katalizator s omjerom Mn:Fe = 2:1.

**Ključne riječi:** aditivna proizvodnja, monolitni nosači katalizatora, mokra impregnacija, toluen, katalitička oksidacija

## ABSTRACT

Stereolithography, one of the additive manufacturing techniques, was used to fabricate monolithic catalyst carriers the photosensitive resin *Ceramic resin*. During the experimental part of the work, structured monolithic catalyst carriers were prepared, which were then used for the catalytic oxidation of toluene. A catalytically active component ( $\text{MnFeO}_x$ ) was previously applied to the fabricated structured carriers by wet impregnation. A total of 7 functional samples of 3D-printed monolithic catalyst carriers were made in order to describe the influence of different ratios of Mn and Fe in the catalytically active layer on the catalytic oxidation of toluene. The results of the adhesion test of the catalytic layer on the monolithic supports showed excellent results with very small deviations after 20 minutes of exposure to ultrasound at an operating frequency of 37 kHz for 20 minutes. The efficiency of individual monolithic catalysts was monitored by gas chromatography. The conversions of toluene were measured at different temperatures and the values  $T_{10}$ ,  $T_{50}$ , and  $T_{90}$  were determined, corresponding to the temperatures at which conversions of 10%, 50%, and 90% were obtained. It was found that the complete conversion of toluene on the prepared monolithic catalysts is achieved at temperatures between 200 and 240 °C. It was also found that the maximum efficiency of the mixed oxide  $\text{MnFeO}_x$  can be achieved by optimization of the preparation conditions and careful choice of the ratio of Mn and Fe. The monolithic catalyst with the ratio  $\text{Mn:Fe} = 2:1$  proved to be the most effective.

Keywords: additive manufacturing, monolithic catalytic carriers, wet impregnation, toluene, catalytic oxidation

# SADRŽAJ

## SAŽETAK

## ABSTRACT

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	2
2.1. Aditivna proizvodnja i metoda stereolitografije .....	2
2.2. Metode nanošenja katalitički aktivne komponente na monolitni nosač – impregnacija i precipitacija .....	3
2.3. Toluen – predstavnik skupine hlapljivih organskih spojeva .....	5
2.4. Oksidacija hlapljivih organskih spojeva.....	6
2.5. Katalizatori za katalitičku oksidaciju .....	8
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	9
3.1. Plan provođenja eksperimenta.....	9
3.2. Potrebni materijali .....	10
3.3. Priprema strukturiranih nosača katalizatora .....	10
3.4. Toplinska obrada monolitnih nosača.....	12
3.5. Nanošenje katalitički aktivne komponente na monolitne nosače .....	13
3.6. Opis aparature i provedba mjerenja.....	14
3.6.1. Ispitivanje mehaničke stabilnosti katalitičkog sloja (test adhezije).....	14
3.6.2. Testiranje aktivnosti katalizatora pri katalitičkoj oksidaciji.....	15
3.6.3. Analiza produkata reakcije .....	18
<b>4. REZULTATI</b> .....	20
<b>4.1. Rezultati ispitivanja mehaničke stabilnosti katalitičkog sloja na monolitnim nosačima katalizatora i pločicama</b> .....	20
<b>4.2. Rezultati ispitivanja katalitičke aktivnosti pripremljenih monolitnih katalizatora</b> .....	20
<b>5. RASPRAVA</b> .....	21
<b>6. ZAKLJUČAK</b> .....	25
<b>7. SIMBOLI I KRATICE</b> .....	26
<b>8. LITERATURA</b> .....	27
<b>ŽIVOTOPIS</b> .....	30

## 1. UVOD

Hlapljivi organski spojevi (engl. *volatile organic compounds*, VOCs) s temperaturama vrenja između sobne temperature i 260 °C znatno pridonose globalnom onečišćenju zraka. Emisije pojedinih pripadnika ove skupine spojeva, poput benzena i toluena, predstavljaju ozbiljan problem zbog njihovih negativnih utjecaja na ljudsko zdravlje. Glavni izvori onečišćenja navedenim spojevima su različite ljudske djelatnosti i grane industrije, kao na primjer promet, kemijska industrija, elektrane, benzinske postaje i dr. Izvori emisija VOC-a, između ostalog, također mogu biti ljepljiva, izolacijski materijali te dim cigareta [1].

Katalitička oksidacija jedna je od učinkovitih tehnika uklanjanja hlapljivih organskih spojeva iz zraka, a cilj njezina provođenja je štetne organske spojeve prevesti u za okoliš manje štetne produkte, kao što su CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, uz što manje nastajanja neželjenih međuprodukata. Katalizatori za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva najčešće imaju monolitnu strukturu. Prednosti takve strukture su nizak pad tlaka, što podrazumijeva male energetske gubitke te velika specifična površina i jednolika raspodjela tvari po dužini monolita [2].

Pojam *monolit* u području katalitičkog reakcijskog inženjerstva označava strukture jasno definirane i nepromjenjive geometrije. Sam naziv potječe od grčkih riječi *mono* (jedan) i *lithos* (kamen). Monoliti se uglavnom koriste kao inertna podloga odnosno nosači za razne katalitički aktivne komponente koje se naknadno različitim metodama nanose na njih [3, 4].

Monoliti se mogu proizvesti na više načina. Postoje keramički monoliti koji se proizvode tehnikom ekstrudiranja što se provodi u posebno dizajniranim uređajima (ekstruderima). Također mogu biti izrađeni od metala ili metalnih legura. U novije vrijeme sve se više razvija tehnologija aditivne proizvodnje ili 3D-ispisa za izradu monolitnih nosača katalizatora.

Za izradu monolitnih nosača katalizatora primjenom fotoosjetljive smole *Ceramic resin* u ovom istraživanju korištena je tehnika stereolitografije. Cilj je bio ispitati katalitičku aktivnost toluena pri različiti omjerima Mn i Fe u katalitički aktivnoj komponenti nanesejoj na monolitne nosače (MnFeO<sub>x</sub>).

Prije ispitivanja katalitičke aktivnosti, proveden je test mehaničke stabilnosti katalitičkog sloja u ultrazvučnoj kupelji. Svojstvo mehaničke stabilnosti obavezno je ispitati prije katalitičke oksidacije kako bi se potvrdilo da se katalitički sloj tijekom reakcije neće odvajati od monolitnog nosača, tj. da tijekom reakcije neće doći do značajnog gubitka katalitički aktivne komponente.

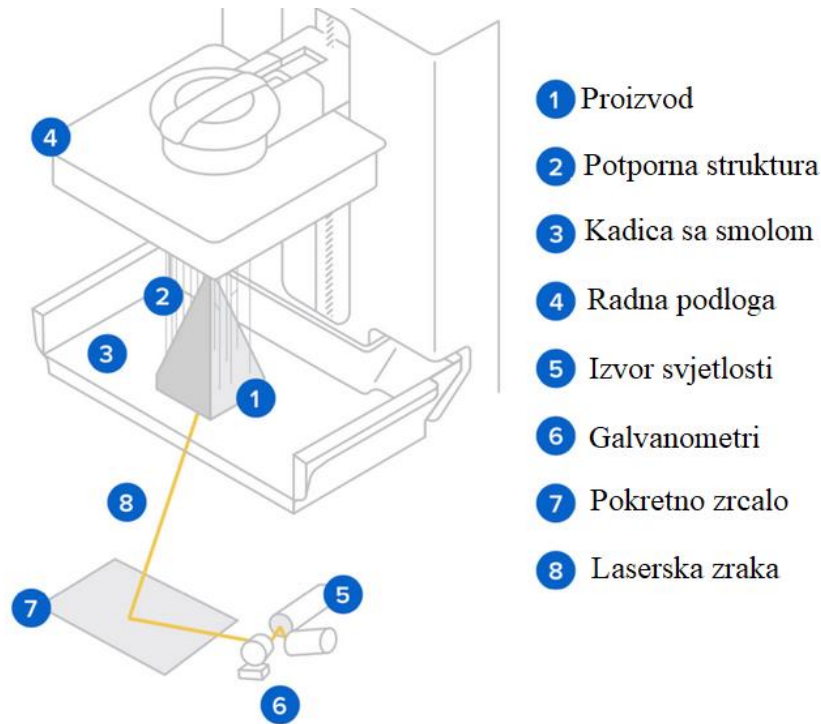


## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Aditivna proizvodnja i metoda stereolitografije

Osim standardnih tehnika proizvodnje, u novije vrijeme pojavljuju se nove mogućnosti pripreme složenih monolitnih struktura. Jedan od takvih primjera je aditivna tehnologija, tj. tehnologija 3D-ispisa. Tehnika koja je korištena za ovaj završni rad naziva se stereolitografija. To je prva tehnika aditivne proizvodnje, patentirana 1986. [5]. Danas se mnogo koristi zbog velike točnosti i brzine. Još jedna u nizu prednosti ove tehnologije je što omogućuje izradu proizvoda malih dimenzija, čak i s vrlo tankim stijenkama ( $<1$  mm), uz relativno veliku točnost, brzinu i preciznost. 3D-pisači sastoje se od četiri glavna dijela: spremnika za fotoosjetljivu polimernu smolu, perforirane radne podloge koja se spušta u kadicu, UV lasera i računala za upravljanje 3D-pisačem. Proces izrade je jednostavan i uključuje tri koraka: priprema za 3D-ispis, 3D-ispis i uklanjanje potporne strukture [6]. Najprije je potrebno namjestiti radnu podlogu u spremnik u kojem se nalazi tekuća fotoosjetljiva smola. Djelovanjem ultraljubičastog lasera nastaju slojevi očvršćivanjem fotopolimerne smole. Tijekom očvršćivanja fotoosjetljive smole nastaju snažne veze koje očvršćuju smolu, jer se monomerni ugljikovi lanci koji čine tekuću smolu aktiviraju djelovanjem lasera [5]. Nakon što jedan sloj 3D-modela očvrstne, podloga se ponovno spušta u kadicu sa smolom, na početni sloj dodaje se svježi sloj fotoosjetljive smole, osvjetljava laserskom zrakom i novi sloj nadovezuje se na očvrstnuti dio ispod njega. Postupak je potrebno provoditi do izrade cijelog monolitnog nosača [7, 8]. Na kraju se podiže radna podloga za lakše uklanjanje gotovog 3D-ispisanog nosača monolita. Kako bi se uklonio potporni materijal, korisnik može rukom ili prikladnim alatom odstraniti potpornu strukturu te potom zagladiti kontakte s potpornim strukturama na površini modela [6]. Nakon ispisa, dio fotopolimera zaostaje u nepotpuno očvrstnutom stanju, što zahtijeva daljnju obradu pod UV zračenjem da bi se osigurala zadovoljavajuće mehaničke i toplinske značajke [5]. Izrađeni proizvodi vrlo su kvalitetni, pa se ova tehnika primjenjuje u industriji (za izradu različitih vrsta kalupa i prototipova), medicini i zaštiti okoliša. Jedan od primjera primjene navedene tehnologije je turbina za helikopter, koju je izradila kompanija EOS-manufacturing. U odnosu na tradicionalnu proizvodnju, turbina je izrađena u kraćem vremenu i pritom je nastalo manje otpadnog materijala [9]. Hurt i sur. [10] dali su detaljan pregled prednosti aditivne proizvodnje u području katalitičkog reakcijskog inženjerstva. Pritom ističu smanjenje veličine reaktora i prilagodbu proizvodnje na način rada koji smanjuje utjecaj na okoliš uz maksimalnu energetske učinkovitost. Iz provedenih istraživanja vidljivo je da aditivnu proizvodnju odlikuju i značajke

*zero-waste* pristupa. Osim prethodno navedenog, aditivna proizvodnja dobiva sve veću ulogu u suvremenoj proizvodnji zbog mogućnosti rada 24 h dnevno, visoke razlučivosti, mogućnosti izrade višebojnih proizvoda, rada bez geometrijskih ograničenja te zbog potpune automatizacije procesa [11]. Na slici 1 shematski je prikazan 3D-pisač koji se primjenjuje za stereolitografiju [12].



Slika 1. Shematski prikaz 3D-pisača korištenog za tehniku stereolitografije [12]

## 2.2. Metode nanošenja katalitički aktivne komponente na monolitni nosač – impregnacija i precipitacija

Nakon što su monoliti izrađeni na prethodno opisani način, na njih je potrebno nanijeti katalitičke prekursore, tj. otopine katalitički aktivnih tvari. To je moguće postići postupkom suhe i mokre impregnacije. Impregnacija je najjednostavniji način nanošenja katalitički aktivne komponente na monolitni nosač. Ukoliko je volumen impregnacijske otopine manji ili jednak ukupnom volumenu pora metoda se naziva suha impregnacija (ili samo impregnacija), a ukoliko je volumen otopine veći od volumena potrebnog za popunjavanje svih pora, metoda se naziva mokra impregnacija [13]. Osim jednostavnosti, ovu tehniku poželjnom čine niski radni troškovi i mala količina otpadnih tvari [14]. Radi se tako da se na nosač nanosi prekursorska otopina, tj. ako se radi o mokroj impregnaciji monolitni nosač se uranja u otopinu i drži u njoj određeno vrijeme. Da bi se izbjegla neravnomjerna raspodjela prekursora na monolitnom

nosaču, nosač treba uroniti u otopinu u što kraćem vremenu kako se metal ne bi prekomjerno adsorbirao na nosač [15]. Kad je monolit uklonjen iz otopine važno je ukloniti suvišak otopine, kako bi se spriječilo djelomično ili potpuno začepljenje kanala tijekom sljedećih faza pripreme monolita. Nakon nanošenja otopine, slijede sušenje i kalciniranje. Kalciniranje je zagrijavanje tvari na visoku temperaturu, pri čemu nastaje željeni katalizator. Nitratne soli metala poput Co, Fe, Ni često se koriste kao prekursori zbog njihove isplativosti, velike topljivosti u polarnim otapalima i lake razgradnje. Moguće je da ove soli daju slabo dispergirane katalizatore, što je jedan od nedostataka njihove primjene. U literaturi [14] je navedeno da je niska dispergiranost katalizatora posljedica sinteriranja čestica keramike tijekom kalciniranja. Istraživanja su pokazala da se ovaj problem može riješiti dodavanjem sredstava za povećanje viskoznosti u vodene otopine nitrata. Povećanjem viskoznosti otopine sprječava se preraspodjela prekursorske otopine tijekom toplinske obrade [14].

Osim impregnacije, prekursorsku otopinu moguće je na monolitni nosač nanijeti i precipitacijom, odnosno taloženjem. Tehnika se zasniva na tome da se na nosač taloži netopljiva metalna sol koja je nepokretna tijekom procesa sušenja, a to je i prednost u odnosu na metodu impregnacije. Još neke od prednosti su jednolika raspodjela komponenata, relativno niska temperatura reakcije, ujednačena raspodjela veličina čestica sa slabo aglomeriranim česticama i niska cijena. Precipitaciju je moguće provesti na dva načina. Prvi način je otapanje dobro topljive metalne soli, a zatim polagano dodavanje druge soli koja uzrokuje taloženje prve soli. Primjeri takvih soli su niklov (II) nitrat i natrijev hidroksid pri čemu je niklov (II) nitrat dobro topljiva sol, a natrijev hidroksid mu se polako dodaje kako bi došlo do taloženja [15, 16].

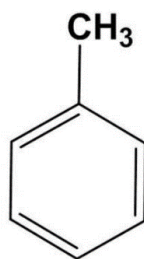
Drugi način temelji se na tome da se prezasićenje otopine događa istom brzinom unutar cijele otopine, ali i unutar kanala monolitnog nosača. Ovu vrstu precipitacije može se postići kada su topljiva metalna sol i sredstvo za taloženje istovremeno prisutni u otopini koja služi za nanošenje katalitičkog sloja. Kako bi se istaložio niklov hidroksid iz otopine niklova (II) nitrata može se koristiti i urea kao sredstvo za taloženje. Prednost metode je istovremeno prezasićenje u cijeloj otopini polaganim i jednolikim zagrijavanjem monolita. Nedostatak metode može se pojaviti ako sol metala nije dovoljno topljiva. Također, taloženje je teško kontrolirati zbog složenosti njegove kinetike koja je vrlo osjetljiva na reakcijske uvjete i dugotrajan je proces (od 18 do 48 sati). Važno je da koncentracija metala u početnoj otopini bude dovoljno visoka kako bi se uspješno nanijelo metalnu komponentu potrebnog masenog udjela [15, 16].

### 2.3. Toluen – predstavnik skupine hlapljivih organskih spojeva

Hlapljive organske spojeve karakterizira tekuće agregatno stanje pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku, niska temperatura vrelišta i visok tlak para te specifičan miris. Zbog zdravstvenih posljedica koje izazivaju i činjenice da su neki predstavnici ove skupine kancerogeni, njihova emisija u okoliš predstavlja posebno velik problem te se smatraju onečišćivalima zraka. Izvori njihovih emisija su prirodni i antropogeni. Prirodnim izvorima pripadaju šume, vulkani, oceani i močvare. Antropogeni izvori odnose se na ljudske aktivnosti i proizvodne procese, kao što su proizvodnja farmaceutika, boja, lakova, naftno-petrokemijska industrija, automobilski prijevoz i ostalo.

Toluen je jedan od predstavnika hlapljivih organskih spojeva. Aromatski je ugljikovodik, bezbojna i zapaljiva tekućina ugodna mirisa, temperature vrelišta 111 °C. Njegova molekulska formula glasi  $C_6H_5CH_3$ , a u literaturi se može naći i pod nazivom metilbenzen. Posjeduje svojstva slična benzenu pa ga u posljednje vrijeme zamjenjuje kao otapalo. Nalazi se u nafti i kamenome ugljenu, a dobiva se ekstrakcijom ili destilacijom benzina, suhom destilacijom kamenoga ugljena i frakcijskom destilacijom katrana kamenoga ugljena [17].

Nastaje u reakcijama katalitičke konverzije benzina, aromatizacije ugljikovodika te kao produkt tijekom izgaranja koksa u pećima [18]. Molekulska struktura toluena prikazana je na slici 2.



Slika 2. Struktura molekule toluena [17]

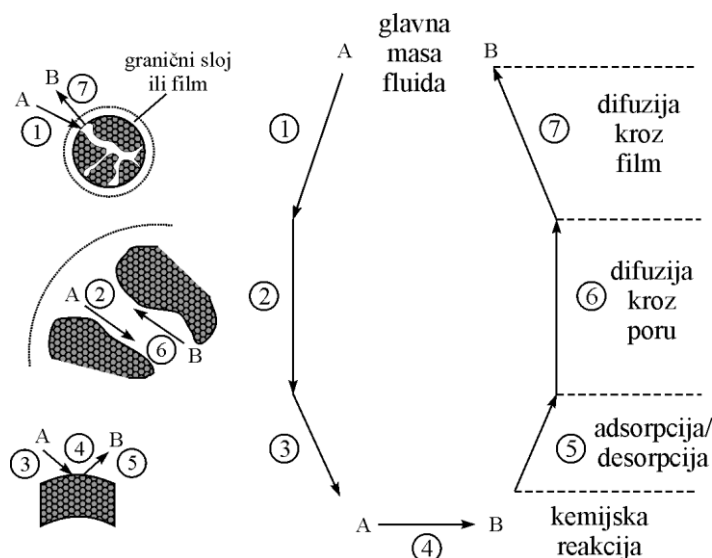
Primjenjuje se kao organsko otapalo u industriji boja i lakova, polimera, ali i u farmaceutskoj industriji. U vojnoj industriji koristi se za proizvodnju trinitrotoluena (TNT) [12]. U prometu nalazi primjenu kao automobilsko ili zrakoplovno gorivo s ciljem povećanja oktanskog broja goriva. Udisanjem može uzrokovati narkozu i oštećenje mozga, a prilikom izlaganja većim koncentracijama i smrt [19].

## 2.4. Oksidacija hlapljivih organskih spojeva

U ovom istraživanju provedena je katalitička oksidacija toluena. Oksidacija hlapljivih organskih spojeva veliku primjenu nalazi u zaštiti okoliša, pri čemu oksidacijom hlapljivih organskih spojeva u slučaju potpune oksidacije nastaju produkti manje štetni za okoliš - CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Ukoliko oksidacija nije potpuna, postoji mogućnost nastajanja opasnih sporednih produktata izgaranja, kao što su ugljikovodici, CO, NO<sub>x</sub> i dioksini. U stvarnosti je potpuna oksidacija većinom samo teorijski moguća zbog složenosti reakcijskih mehanizama i nastajanja različitih međuprodukata, ali i zbog toga što bi provođenje takve oksidacije bilo financijski vrlo zahtjevno [12].

Katalitička oksidacija metoda je kojom se štetni organski spojevi, uz prisutnost katalizatora, oksidiraju u manje štetan ugljikov dioksid (CO<sub>2</sub>) i vodu (H<sub>2</sub>O). Reakcija se provodi pri sniženim temperaturama u odnosu na toplinsku (visoko-temperaturnu) oksidaciju, gdje se katalizatori ne upotrebljavaju, a rezultat su smanjene emisije NO<sub>x</sub>, CO i nesagorjelih ugljikovodika [20]. Na površini katalizatora, između kisika u struji plina i hlapljivih organskih spojeva dolazi do kemijske reakcije izgaranja, tj. oksidacije. Katalitička oksidacija pokazala se vrlo učinkovitom i financijski isplativom tehnologijom zbog smanjenja emisija štetnih spojeva u okoliš i, kao što je već navedeno, zbog nižih radnih troškova u odnosu na toplinsku oksidaciju [21, 22]. Uz sve navedene prednosti, postoje i nedostaci ove tehnike budući da se za razliku od toplinske oksidacije koriste katalizatori što podrazumijeva veće troškove zbog njihovog održavanja i zamjene, tim više što s vremenom može doći do pada aktivnosti i trovanja katalizatora.

Katalitička oksidacija primjer je heterogene katalitičke reakcije budući da se reakcije provode na krutoj fazi (katalizatoru) uz prisutnost reaktanata koji mogu biti u plinovitoj ili kapljevitom fazi. Proces sadrži 7 karakterističnih stupnjeva, pri čemu dolazi do pretvorbe (konverzije) reaktanata u produkte.



Slika 3. Shematski prikaz reakcijskog puta heterogene katalitičke reakcije [23]

Reakcijski put prikazan na slici 3 sastoji se od sljedećih stupnjeva:

- 1) prijenosa (međufazne difuzije) reaktanta kroz granični sloj iz mase fluida do površine katalizatora,
- 2) prijenosa (unutarfazne difuzije) reaktanta kroz pore katalizatora do mjesta provođenja reakcije,
- 3) adsorpcije reaktanta na katalitički aktivnom centru,
- 4) površinske reakcije na aktivnom centru,
- 5) desorpcije produkata reakcije s katalitički aktivnog centra,
- 6) prijenosa (unutarfazne difuzije) produkata kroz pore do vanjske površine katalizatora,
- 7) prijenosa (međufazne difuzije) produkata s površine katalizatora kroz granični sloj u masu fluida [23].

Sustav za katalitičku oksidaciju najčešće se sastoji od: filtra za uklanjanje krutih čestica, katalizatora, reaktora, sustava za predgrijavanje, opreme za kontrolu procesa (na primjer maseni mjerači protoka i sustav za regulaciju temperature), analitičke opreme (kromatograf), izmjenjivača topline (grijač), cjevovoda, ventila, itd. Procesne varijable važne za projektiranje katalitičkih sustava su koncentracija i sastav hlapljivih organskih spojeva, prisutnost katalitičkih otrova ili neželjenih nečistoća, ukupni protok i vrijeme zadržavanja, vrsta katalizatora, potreba za pregrijavanjem te radna temperatura za učinkovitu provedbu oksidacije [24].

## 2.5. Katalizatori za katalitičku oksidaciju

Važan parametar za uspješno provođenje procesa katalitičke oksidacije je vrsta katalizatora, koja ovisi o samome procesu. Izrada i optimizacija katalizatora vrlo je složen zadatak zbog raznolikosti i složenosti reakcijskih mehanizama oksidacije hlapljivih organskih spojeva. Katalizatori za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva najčešće su plemeniti metali, poput platine, paladija i rodija, koji se nanose na odgovarajuće nosače ili miješani metalni oksid (kao na primjer, oksidi Cu, Co, Cr, Mn, Ni i dr.) koji se također moraju nanijeti na odgovarajuće nosače [25]. Oksidi prijelaznih metala, poput Ag, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni i Cu, najčešće se koriste umjesto plemenitih metala zbog niže cijene i veće otpornosti na trovanje. Još neke u nizu prednosti oksida prijelaznih metala su velika specifična površina, dug vijek trajanja i sposobnost reaktivacije. Budući da im je katalitička aktivnost niža u odnosu na plemenite metale, primjenjuju se u području viših temperatura, a često se upotrebljavaju i miješani oksidi prijelaznih metala među kojima su Mn-Fe, Cu-Mn, Cu-Cr, Cu-V, Mn-Ni, Ag-Mn i Cu-Al [26, 27].

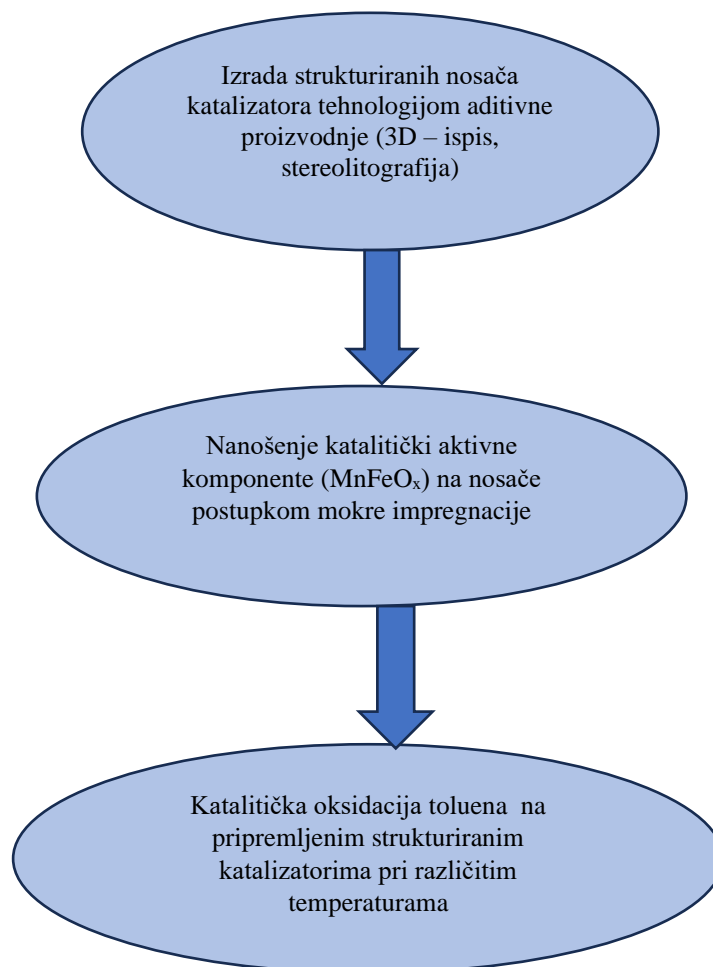
Prema broju komponenata koje sadrže, katalizatori mogu biti jednodijeljni i višedijeljni. Jednodijeljni katalizatori su prema kemijskom sastavu metali ili nemetali. Višedijeljni katalizatori sastoje se od nosača, katalitički aktivne komponente i jednog ili više promotora. Promotori su tvari koje se dodaju katalizatorima s ciljem povećanja aktivnosti ili selektivnosti. Primjeri promotora su kositar, sumpor i polivinilpirolidon (PVP), a katalizatorima se dodaju za povećanje aktivnosti [28, 29]. Aktivna komponenta nalazi se na mjestu gdje se provodi reakcija kisika i hlapljivih organskih spojeva. Nosači katalizatora osiguravaju odgovarajuću raspodjelu aktivnih metalnih centara i utječu na dostupnost aktivnih metalnih centara molekulama reaktanata [26]. Upravo zbog navedene uloge katalitičkih nosača, potrebno je paziti na njihovu geometriju i dimenzije prilikom njihove izrade kako bi raspodjela aktivnih centara bila optimalna.

Kako bi se uspješno koristio za katalitičku oksidaciju, katalizator mora imati zadovoljavajuća fizikalna, mehanička i katalitička svojstva. Fizikalnim svojstvima pripadaju veličina i raspodjela veličine pora, volumen pora te ukupna specifična površina katalizatora. Mehanička svojstva su čvrstoća i otpornost na abraziju. Među katalitičkim svojstvima su aktivnost, selektivnost i stabilnost. Neki od dodatnih zahtjeva su otpornost na trovanje i prljanje, sposobnost regeneracije i reaktivacije te niska cijena.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu naveden je popis kemikalija i materijala korištenih prilikom izrade završnog rada te dan opis aparature. Cilj rada bio je izraditi strukturirane monolitne nosače katalizatora primjenom tehnologije aditivne proizvodnje, tj. 3D-ispisa, s potencijalnom primjenom za katalitičku oksidaciju toluena. Prije provedbe katalitičke oksidacije, na pripremljene strukturirane nosače nanosi se katalitički aktivna komponenta, tj. miješani oksid mangana i željeza ( $MnFeO_x$ ) postupkom mokre impregnacije. Katalitička oksidacija toluena provedena je je pri različitim temperaturama uz konstantan protok reakcijske smjese te uz konstantan volumni omjer reakcijske smjese i oksidansa (sintetski zrak). U nastavku su opisani postupci izrade monolitnih katalizatora i način ispitivanja katalitičke aktivnosti pripremljenih katalizatora za oksidaciju toluena.

#### 3.1. Plan provođenja eksperimenta



Slika 4. Shematski prikaz eksperimentalnog dijela rada



### 3.2. Potrebni materijali

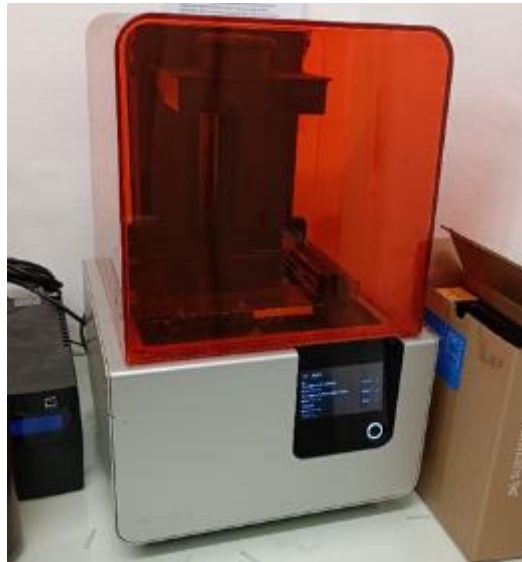
Tablica 1. Popis korištenih materijala prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada

Naziv kemikalije/materijala	Molekulska formula
Fotopolimerna smola <i>Ceramic Resin</i> (Formlabs)	
Manganov(II) nitrat tetrahidrat (Fisher Scientific)	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$
Željezov(II) nitrat nonahidrat (Fisher Scientific)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \times 9\text{H}_2\text{O}$
Etanol (Gram mol)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Deionizirana voda (FKIT)	$\text{H}_2\text{O}$
toluen – 240 ppm (Messer)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
Sintetski zrak čistoće Research (SOL Group)	
Dušik, čistoće 5.0 (SOL Group)	$\text{N}_2$
Vodik čistoće 5.5 (SOL Group)	$\text{H}_2$

### 3.3. Priprema strukturiranih nosača katalizatora

Strukturirani nosači za katalizatore izrađeni su primjenom stereolitografije, pri čemu je korištena fotopolimerna smola *Ceramic Resin*, koja se sastoji od oko 30 % polimera i oko 60 % keramike. Prije samog ispisa proizvoda potrebno je izraditi trodimenzijski model željene geometrije u kompjuterskom programu Fusion 360, AutoDesk u kojem su definirani promjer i duljina nosača. Izrađeni 3D-model zatim se sprema kao STL datoteka te se u tom obliku otvara

u programu Preform, u kojem su dalje uneseni korekcijski dimenzijski faktori kako bi se osiguralo postizanje željenih dimenzija nakon toplinske obrade nosača uslijed razgradnje polimerne faze smole i sinteriranja čestica keramičke faze. Korekcijski faktor iznosio je 1,14, uz dodatnu upotrebu *Z-scale* faktora u iznosu 1,12 kako bi se osigurala veća duljina monolita (zbog brušenja brusnim papirom u postupku naknadne obrade nakon 3D-ispisa). Monolitni nosači ispisani su na 3D-pisaču Form 2 proizvođača Formlabs koji je prikazan na slici 5.



Slika 5. 3D-pisač Form 2 proizvođača Formlabs

U ovom radu pripremljeno je sedam monolitnih nosača. Karakteristični primjeri monolitnih nosača izrađenih tehnikom stereolitografije prikazani su na slici 6.



Slika 6. Uzorci monolita različitih geometrija i veličina

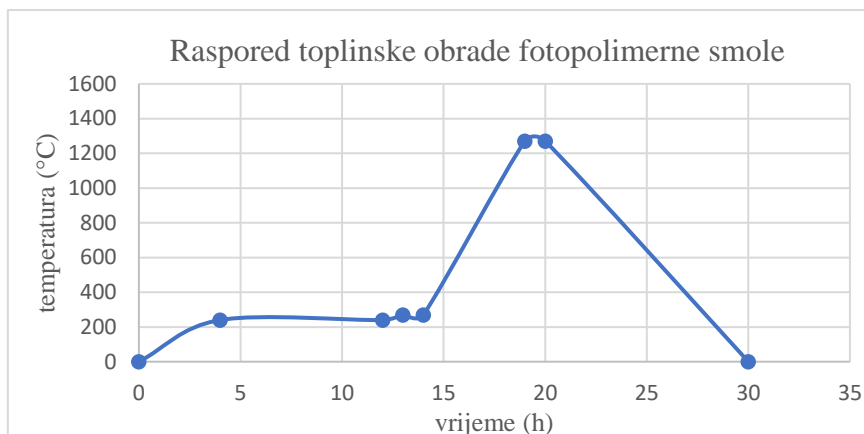
Posebna pozornost posvećena je pripremi složenijih struktura. Za tu svrhu korištena je ZDP geometrija (zvijezda s dodatnim perima) (prvi nosač gledano s lijeva na desno na slici 6), posebice zbog toga što posjeduje i najveću geometrijsku površinu.

Upotrebi 3D-pisača prethodi priprema radne podloge na koju se ispisuje željeni monolitni nosač. U tom smislu, radna podloga se prebriše i-propanolom i lagano izbrusi zbog boljeg prijanjanja prvih nekoliko slojeva očvrsnute smole. Međutim, pritom je nužan oprez, jer ukoliko se previše izbrusi podloga, bit će gotovo nemoguće odvojiti ispisani model bez oštećenja.

Nakon pripreme radne podloge ključno je homogenizirati smolu u spremniku i kadici. To se postiže miješanjem fotoosjetljive smole u vremenu od približno 5 minuta. Kadica za smolu se po potrebi automatski nadopunjuje smolom iz spremnika i zagrijava na radnu temperaturu od 35 °C, a zatim se željeni 3D-model ispisuje sloj po sloj. Nakon ispisa, potrebno je odvojiti ispisane monolitne nosače od radne podloge, ukloniti potpornu strukturu od željenog oblika te ga isprati s i-propanolom kako smola ne bi zaostala u kanalima. Ispisane monolite potrebno je toplinski obraditi, pri čemu dolazi do toplinske razgradnje polimerne faze fotoosjetljive smole i sinteriranja čestica keramike.

#### 3.4. Toplinska obrada monolitnih nosača

Visokotemperaturna obrada sadrži nekoliko stupnjeva. Prvi stupanj odnosi se na zagrijavanje na temperaturu od 240 °C u vremenu od 4 sata. Drugi stupanj podrazumijeva toplinsku razgradnju polimerne faze u trajanju od približno 7 sati. U trećem stupnju provodi se zagrijavanje do 300 °C i pritom se razgrađuju zaostale čestice polimerne faze. Četvrti stupanj traje približno 6 sati, temperatura se pritom podiže do 1270 °C i tijekom 5 minuta dolazi do sinteriranja čestica keramike. U završnom stupnju monoliti se moraju hladiti na sobnu temperaturu kako ne bi došlo do oštećenja modela [30]. Svi navedeni stupnjevi shematski su prikazani na slici 7.



Slika 7. Karakterističan temperaturni profil tijekom toplinske obrade monolitnih nosača

### 3.5. Nanošenje katalitički aktivne komponente na monolitne nosače

Na prethodno pripremljene monolitne nosače nanosene su katalitički aktivne komponente primjenom metode mokre impregnacije. Za tu svrhu pripremljene su 0,5 M, 1 M, 1,5 M i 2 M otopine nitratnih soli Mn i Fe, (slika 8).



Slika 8. Otopine nitratnih soli ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$ ) – katalitički prekursori

Kao što je ranije opisano, prethodno je pripremljena 3D-ispisana monolitna struktura koja je služila kao nosač katalitički aktivne komponente, tj. miješanog oksida  $\text{MnFeO}_x$ . Kako bi se uklonile eventualne nečistoće, izrađene strukture uronjene su u 96 %-tni etanol, a nakon toga provedeno je sušenje u sušioniku u vremenu od 15 do 20 minuta. Suvišak otopine iz kanala potrebno je ukloniti iz monolita kako ne bi došlo do djelomičnog ili potpunog začepljenja kanala tijekom sušenja i kalciniranja. Najprije se provodi sušenje u sušioniku na 100 °C. Taj korak obavezno je provesti kako bi se spriječilo savijanje i pucanje monolita zbog naglog izlaženja vode tijekom sljedećeg koraka, tj. tijekom kalciniranja pripremljenog monolitnog nosača.

Tijekom 3 h i 20 min temperatura se postupno podiže do radne temperature potrebne za kalciniranje. Kalciniranje traje 2 h pri temperaturi od 500 °C. Tijekom kalciniranja mijenja se boja monolita, koji od svijetlosmeđe poprimi crnu boju budući da iz prekursorskih otopina nitratnih soli Mn i Fe nastaje miješani oksid ( $MnFeO_x$ ) koji je katalitički aktivan.

Kalcinirani monolitni katalizator prikazan je na slici 9. Nakon provedenog kalciniranja, nosač je obložen katalitičkim slojem, međutim prije provođenja reakcije katalitičke oksidacije u monolitnom reaktoru, nužno je ispitati adheziju, tj. prijanjanje katalizatora na nosač (odnosno mehaničku stabilnost katalitičkog sloja).



Slika 9. Monolitni katalizator nakon kalciniranja na 500 °C

### 3.6. Opis aparature i provedba mjerenja

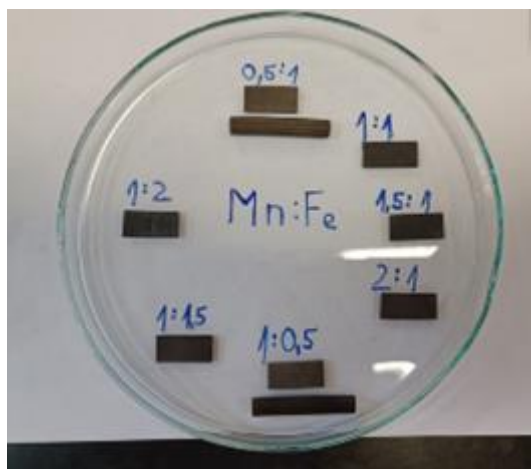
#### 3.6.1. Ispitivanje mehaničke stabilnosti katalitičkog sloja (test adhezije)

Monolitni katalizator mora biti mehanički stabilan, odnosno tijekom reakcije ne smije doći do odvajanja katalitičkog sloja od monolitnog nosača. Zato je nakon nanošenja katalizatora na monolitni nosač, sušenja i kalciniranja obavezno provjeriti je li katalitički sloj dovoljno čvrsto vezan za površinu nosača. Mehanička stabilnost katalitičkog sloja provodi se u ultrazvučnoj (UZV) kupelji Elmasonic S 30 H, proizvođača Elma, prikazanoj na slici 10. Radni volumen UZV kupelji je 1,9 L, a korištena je ultrazvučna frekvencija od 37 kHz.



Slika 10. Ultrazvučna kupelj

Mehanička stabilnost ispituje se na način da se pločica s nanesenim katalizatorom (slika 11) uroni u bočicu s petroleterom, zatvori parafilmom ili gumenim čepom tako da ostane otvor na vrhu kako bi petroleter mogao neometano isparavati.



Slika 11. Pločice za adhezijski test

Tako pripremljeni uzorci u bočicama stavljaju se u kupelj ispunjenu deioniziranom vodom te se potom izlažu djelovanju ultrazvuka 20 minuta (slika 12).



Slika 12. Bočica s petroleterom i katalizatorom s parafilmom na otvoru

Zatim se pločice suše u sušioniku na 100 °C te se potom hlade do sobne temperature i važu na analitičkoj vagi. Kako bi se dobili podaci o adheziji katalizatora na pločice, tj. nosač, važu se prije i nakon djelovanja ultrazvuka.

### 3.6.2. Testiranje aktivnosti katalizatora pri katalitičkoj oksidaciji

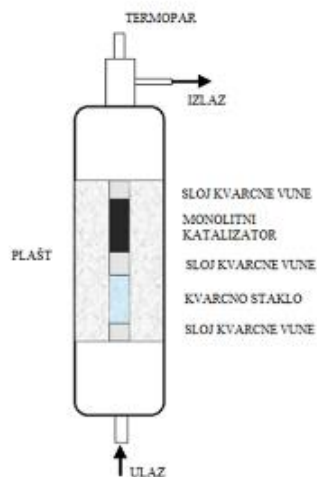
Katalitička oksidacija provodi se u monolitnom reaktoru u koji je postavljen monolitni katalizator. Monolitni reaktor okruženom je plaštom grijača (slika 13).



Slika 13. Monolitni reaktor

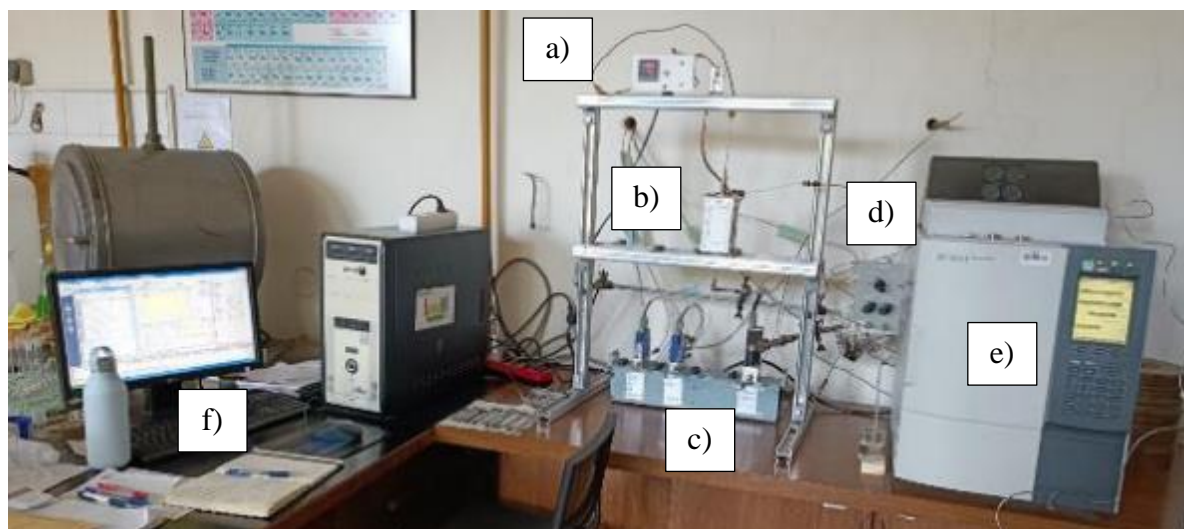
Prije početka mjerenja mora se složiti reaktorski sustav (prema shemi prikazanoj slikom 14, gledajući od dna prema vrhu reaktora ):

1. sloj kvarcne vune – njena uloga je fiksiranje kvarcne ispune i monolitnog katalizatora,
2. kvarcna ispuna (stakleni štapić duljine približno kao i monolitni nosač katalizatora) – služi za predgrijavanje radne smjese na radnu temperaturu prije nego dođe u kontakt s katalizatorom te osigurava smanjenje mrtvog volumena,
3. sloj kvarcne vune,
4. monolitni katalizator,
5. sloj kvarcne vune.



Slika 14. Shematski prikaz monolitnog reaktora [31]

Uvjeti za provedbu katalitičke oksidacije su atmosferski tlak i temperature u rasponu od 100 °C do 240 °C te stalni protoci zraka (12 mL/min) i toluena (80 mL/min). Reakcija je provedena u aparaturi prikazanoj na slici 15.



Slika 15. Aparatura za provedbu katalitičke oksidacije toluena

Aparaturu čine:

- a) sustav za mjerenje i regulaciju temperature – termopar (engl. *Thermocouple*),
- b) monolitni reaktor s grijačem,
- c) MFC (engl. *Mass Flow Controller*) uređaji za regulaciju protoka reaktanata (MFC 4800 Series, Brooks),
- d) upravljačka ploča za uzorkovanje,
- e) plinski kromatograf (GC, engl. *Gas Chromatograph*) (GC-2014, Shimadzu),



- f) računalo s programom Shimadzu GCsolution® za prikupljanje i obradu eksperimentalnih podataka.

Reakcijska smjesa toluena i sintetskog zraka (oksidans u reakciji) uvodi se pomoću masenih mjerača protoka u monolitni reaktor okružen plaštom grijača od dna i ide prema vrhu reaktora, prolazeći kroz sve slojeve. Temperatura u reaktoru regulira se sustavom za mjerenje i regulaciju temperature. Uzorak se uzima otvaranjem ventila na upravljačkoj ploči. Kada je obavljeno uzorkovanje, sljedeći korak je plinsko-kromatografska analiza reakcijske smjese i određivanje konverzija toluena.

### 3.6.3. Analiza produkata reakcije

Reakcijska smjesa na izlazu iz reaktora analizirana je na plinskom kromatografu pomoću programske podrške Shimadzu GCsolution®. Korišten je plinski kromatograf (Shimadzu 2014) s plameno ionizacijskim detektorom (FID). Reakcija je praćena na temelju određivanja konverzije toluena na različitim temperaturama nakon postizanja stacionarnog stanja. Promjena konverzije reaktanta očituje se kao promjena veličine karakterističnih signala na kromatogramima. Podaci su dobiveni i obrađeni kompjuterskim programom *Shimadzu GCsolution*. Dušik je mobilna faza u GC, tj. plin nosioc, a tanki sloj koji se nalazi u kapilarnoj koloni (*Crossbond Carbowax polyethylene glycol*) predstavlja stacionarnu fazu.

Tablica 2. Uvjeti plinsko-kromatografske analize

Model GC	Shimadzu 2014
Kolona	RTX-Wax, kapilarna kolona
Duljina kolone	30 m
Unutarnji promjer kolone	0,53 mm
Stacionarna faza	<i>Crossbond Carbowax polyethylene glycol</i>
Debljina sloja stacionarne faze	1 $\mu\text{m}$
Volumen petlje za uzimanje uzorka	0,5 $\text{cm}^3$
Temperatura injektora [ $^{\circ}\text{C}$ ]	200
Temperatura kolone [ $^{\circ}\text{C}$ ]	100
Temperatura detektora [ $^{\circ}\text{C}$ ]	200
Plin nosioc	$\text{N}_2$

## 4. REZULTATI

U ovom dijelu rada tablično su prikazani rezultati ispitivanja mehaničke stabilnosti katalizatora (adhezijskog testa) (tablica 3) i rezultati ispitivanja katalitičke aktivnosti monolitnih katalizatora pripremljenih metodom 3D-ispisa (tablica 4).

### 4.1. Rezultati ispitivanja mehaničke stabilnosti katalitičkog sloja na monolitnim nosačima katalizatora i pločicama

Tablica 3. Rezultati ispitivanja mehaničke stabilnosti

Uzorak, Mn:Fe	Prije UZV obrade (masa pločice s katalizatorom / g)	Poslije UZV obrade (masa pločice s katalizatorom / g)	izgubljena masa katalizatora nakon ultrazvuka / g	izgubljeno katalizatora nakon ultrazvuka / %
0,5:1	0,7612	0,7601	0,0011	0,1447
1:1	0,6865	0,6858	0,0007	0,1021
1,5:1	0,6555	0,6543	0,0012	0,1834
2:1	0,6877	0,6873	0,0004	0,0582
1:0,5	0,6794	0,6783	0,0011	0,1622
1:1,5	0,6642	0,6632	0,0010	0,1508
1:2	0,6625	0,6617	0,0008	0,1209

### 4.2. Rezultati ispitivanja katalitičke aktivnosti pripremljenih monolitnih katalizatora

Tablica 4. Utjecaj temperature na konverziju toluena u reaktoru s monolitnim katalizatorom, uz početnu koncentraciju toluena od 240 ppm

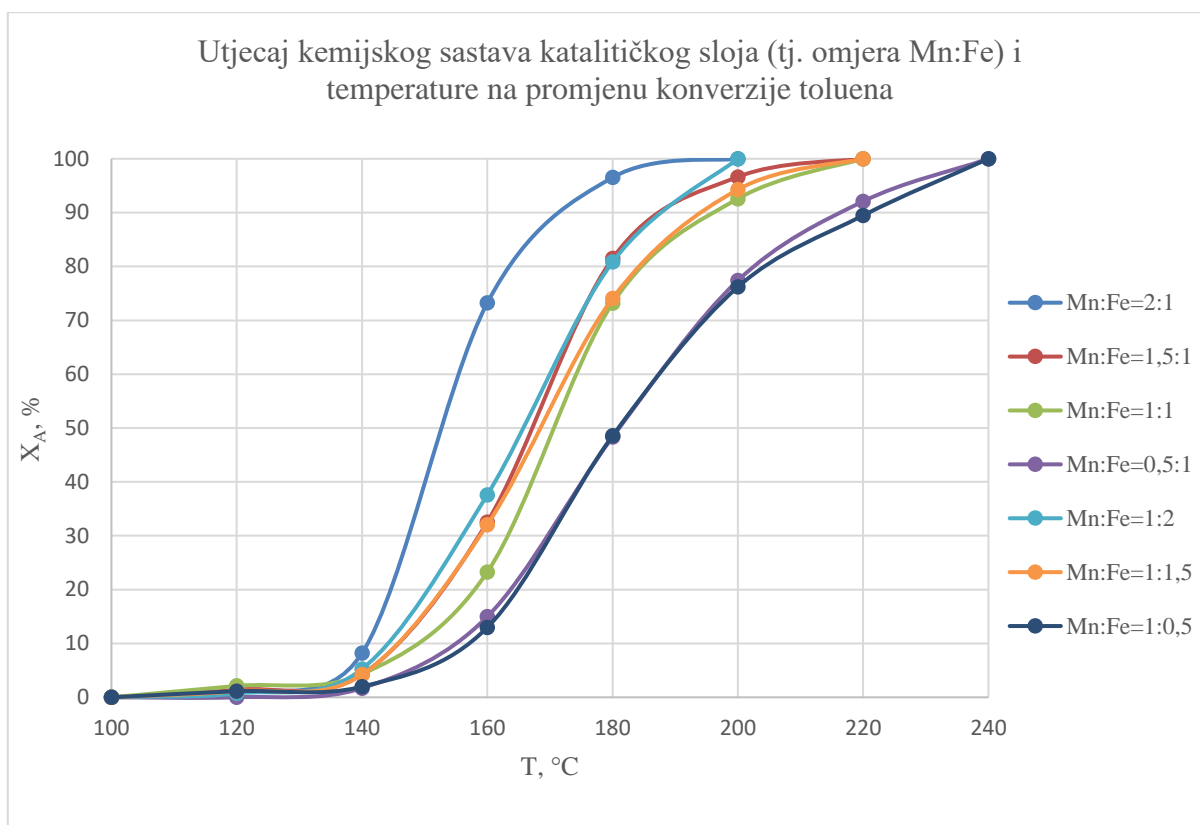
Uzorak, Mn:Fe	2:1	1,5:1	1:1	0,5:1	1:2	1:1,5	1:0,5
Temperatura, T/ °C	Konverzija toluena, $X_A$ / %						
100	0	0	0	0	0	0	0
120	1,19	1,42	2,12	0,01	0,71	1,15	1,13
140	8,19	4,24	4,31	1,7	5,25	4,2	1,98
160	73,22	32,53	23,25	14,97	37,6	32,03	12,97
180	96,52	81,48	73,17	48,33	80,82	74,06	48,55
200	100	96,63	92,58	77,39	100	94,28	76,19
220		100	100	92,09		100	89,47
240				100			100

## 5. RASPRAVA

U današnje vrijeme sve je više izražen utjecaj onečišćivala emitiranih u okoliš na kvalitetu okoliša. Svi segmenti okoliša (zrak, voda i tlo) ugroženi su zbog naglog porasta broja stanovnika, razvoja industrije i gospodarstva, kao i zbog prekomjernih emisija koje prate takav razvoj. Zbog toga su zagađenje okoliša i posljedice takvog zagađenja predmet brojnih istraživanja. Hlapljivi organski spojevi smatraju se jednim od kritičnih čimbenika onečišćenja zraka, zbog toga što ozbiljno narušavaju ravnotežu cjelokupnog ekosustava i negativno djeluju na ljudsko zdravlje. Zbog prethodno navedenog emisije hlapljivih organskih spojeva (engl. *volatile organic compounds*, VOCs) u okoliš regulirane sve strožim propisima kako u zemljama članicama Europske unije (EU), tako i u drugim razvijenim državama. Europska komisija donijela je Europski zeleni plan koji uključuje niz prijedloga s općim ciljem da se do 2030. različitim klimatskim, energetske, prometnim i poreznim politikama smanje neto emisije stakleničkih plinova (koji uključuju i VOC) za barem 55 % u usporedbi s razinama emisija iz 1990. [32]. Postoje različite metode i tehnologije za smanjenje emisija VOC u okoliš, a u novije vrijeme sve veću pozornost privlači razvoj naprednih tehnologija katalitičke oksidacije zbog prihvatljivih radnih troškova i niske razine nastajanja sekundarnih onečišćujućih tvari. Zbog svega navedenog, istraživanja u ovom području usmjerena su na poboljšanje postojećih katalizatora i katalitičkih sustava, kao i na razvoj novih katalitičkih tehnologija.

U okviru eksperimentalnog dijela rada izrađeni su strukturirani monolitni nosači primjenom tehnologije aditivne proizvodnje odnosno 3D-ispisa. Pritom je korištena tehnika stereolitografije. Pripremljeni monolitni nosači primijenjeni su za reakciju katalitičke oksidacije toluena, a pritom je ispitana katalitička aktivnost. Prije reakcije katalitičke oksidacije na monolitne nosače nanosen je miješani oksid mangana i željeza ( $MnFeO_x$ ) metodom mokre impregnacije. Pritom je promjenom kemijskog sastava prekursora mangana i željeza pripremljeno nekoliko uzoraka s različitim molarnim omjerima Mn:Fe (2:1, 1,5:1, 1:1, 0,5:1, 1:2, 1:1,5, 1:0,5). Korišteni su različiti molarni omjeri Mn i Fe kako bi se utvrdilo koja je od navedenih kombinacija najučinkovitija, odnosno kako bi se mogao opisati sinergistički učinak Fe na aktivnost  $MnFeO_x$  katalizatora. Katalitička oksidacija provedena je pri konstantnom protoku toluena (80 mL/min) i zraka (12 mL/min), pri atmosferskom tlaku te pri različitim temperaturama (100-240 °C). Plinsko-kromatografskom analizom izlaznih produkata iz reaktorskog sustava praćena je promjena konverzije toluena ovisno o radnoj temperaturi za svih sedam uzoraka.

Na slici 5.1. prikazan je utjecaj temperature i kemijskog sastava katalitičkog sloja (tj. omjera Mn:Fe) na promjenu konverzije toluena,  $X_A$ . Kao što se može vidjeti, dobiven je karakterističan S-oblik krivulje, što je i očekivano u sustavima koji se odnose na katalitičku oksidaciju ugljikovodika i srodnih organskih spojeva.



Slika 5.1. Utjecaj temperature i kemijskog sastava katalitičkog sloja (tj. omjera Mn:Fe) na promjenu konverzije toluena,  $X_A$  za svih 7 uzoraka

Konverzije toluena na svim ispitivanim uzorcima naglo rastu s porastom temperature, postižu točku infleksije koja zavisi o kemijskom sastavu katalitičkog sloja, a u višem području radnih temperatura postepeno se usporava konverzija toluena s približavanjem maksimalnoj konverziji od 100 % .

Da bi se mogla usporediti aktivnost različitih katalizatora za katalitičku oksidaciju obično se određuju karakteristične vrijednosti  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  koje se odnose na temperature pri kojima se postiže 10 %-tna, 50 %-tna i 90 %-tna konverzija reaktanta (u ovom slučaju - toluena). Spomenute vrijednosti navedene su u tablici 5.

Tablica 5. Temperature  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  na kojima se postiže 10 %-tna, 50 %-tna i 90 %-tna konverzija toluena

	Mn:Fe = 2:1	Mn:Fe = 1,5:1	Mn:Fe = 1:1	Mn:Fe = 0,5:1	Mn:Fe = 1:2	Mn:Fe = 1:1,5	Mn:Fe = 1:0,5
$X_A$ , %	T, °C						
10	140,56	144,07	146,01	152,51	142,94	144,17	154,6
50	152,86	167,14	170,72	181,15	165,74	168,55	181,05
90	170,4	191,25	197,34	217,16	189,57	195,77	221,01

Da bi odgovarajući katalizator bio što učinkovitiji u ekonomskom smislu karakteristične temperature trebaju poprimiti što niže vrijednosti. Na temelju rezultata prikazanih na slici 5.1 i u tablici 5 može se uočiti da uzorci s većom koncentracijom mangana, tj. najvećim omjerom Mn:Fe od 2:1 pokazuju najmanju vrijednost  $T_{50}$  (152,86 °C), dok se sa smanjenjem udjela Mn vrijednosti  $T_{50}$  povećavaju. Sličan trend odnosi se i na karakteristične  $T_{10}$  i  $T_{90}$  vrijednosti. Prema tome, može se zaključiti da je Mn ključna katalitički aktivna komponenta  $MnFeO_x$  katalizatora, odnosno maksimalna učinkovitost navedenog miješanog oksida može se postići optimiranjem uvjeta pripreme i pažljivim izborom omjera Mn i Fe. U literaturi [33] se opisuje sinergistički utjecaj metalnih komponenti (npr. Cu, Fe, Ni, Ag, Pd i dr.) koje se dodaju manganovom oksidu, što rezultira većom aktivnošću za oksidaciju ugljikovodika u odnosu na mangan kao pojedinačnu metalnu komponentu u odgovarajućem oksidu. Rezultati jednog istraživanja koje se odnosilo na oksidaciju toluena na miješanom 10CuO-60MnO (10 wt% CuO, 60 wt % i 30 wt %  $Al_2O_3$ ) katalizatoru, kao i na pojedinačnim oksidima bakra i mangana pokazali su da aktivnost miješanih oksida može biti 3 do 4 puta veća od aktivnosti pojedinačnih oksida (CuO i MnO) [33]. Nadalje, kada se govori o aktivnosti manganovih oksida, njihove katalitičke značajke se obično pripisuju sposobnosti mangana da dovodi do nastajanja oksida s različitim stupnjem oksidacije ( $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  ili MnO) te sa sposobnošću da pohrani kisik unutar kristalne rešetke. Zbog promjenjivog stupnja oksidacije Mn može preuzeti ulogu reducensa ( $Mn^{2+} - e^- \rightarrow Mn^{3+} - e^- \rightarrow Mn^{4+}$ ) ili oksidansa ( $Mn^{4+} + e^- \rightarrow Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$ ) pri čemu u oba slučaja djeluje kao aktivna komponenta redoks sustava [34, 35]. Iako na temelju ograničenih rezultata istraživanja provedenih u okviru izrade ovoga rada nije moguće izvesti pouzdane zaključke o sinergističkom učinku Fe na aktivnost  $MnFeO_x$  katalizatora, moguće je pretpostaviti da omjer Mn i Fe utječe na oksidacijsko stanje mangana, a samim time i na njegovu

reducibilnost. Poznato je da mangan dolazi u 5 oksidacijskih stanja, za razliku od željeza koje dolazi u samo 3 oksidacijska stanja. Na temelju prethodno navedenog može se pretpostaviti da je prisutnost Fe u miješanom oksidu  $MnFeO_x$  dovodi do interakcija Mn-Fe koje su odgovorne za poboljšane redoks značajke rezultirajućeg miješanog oksida (vjerojatno uslijed većeg udjela mangana u najvećem oksidacijskom stanju) i njegovu veću aktivnost za katalitičku oksidaciju toluena. Iako se sličan zaključak može pronaći i u literaturi [36], potrebna su dodatna istraživanja kojima bi se ova pretpostavka potvrdila.

## 6. ZAKLJUČAK

U okviru ovoga rada pripremljeni su monolitni nosači primjenom stereolitografije kao jedne od mogućih tehnologija aditivne proizvodnje. Na tako pripremljeni monolitni nosač nanesen je miješani oksid  $MnFeO_x$  kao katalitički sloj, a za tu svrhu korištena je metoda mokre impregnacije. Pripremljeni su monolitni katalizatori različitog kemijskog sastava, tj. s različitim omjerima Mn:Fe. Mehanička stabilnost katalitičkog sloja na monolitnim katalizatorima ispitana je provođenjem testa adhezije u ultrazvučnoj kupelji. U završnom dijelu rada ispitana je aktivnost tako pripremljenog katalizatora za katalitičku oksidaciju toluena. Na temelju eksperimentalnih rezultata i provedene rasprave zaključeno je sljedeće:

- stereolitografijom, kao jednom od tehnika aditivne proizvodnje može se uspješno izraditi monolitni nosač željenih dimenzija,
- metoda mokre impregnacije pokazala se dobrom metodom za nanošenje katalitički aktivne tvari na monolitne nosače,
- testom adhezije potvrđena je dobra mehanička stabilnost katalitičkog sloja uz minimalne gubitke katalitički aktivne komponente,
- konverzija toluena raste s porastom temperature, pri čemu su dobivene su krivulje ovisnosti konverzije o temperaturi karakterističnog S-oblika.
- potpuna konverzija (100 %) toluena na monolitnim katalizatorima s aktivnim katalitičkim slojem postignuta je pri temperaturama između 200 i 240 °C, ovisno o karakterističnom omjeru Mn i Fe,
- maksimalna učinkovitost miješanog oksida  $MnFeO_x$  može se postići optimiranjem uvjeta pripreme i pažljivim izborom omjera Mn i Fe, a najučinkovitijom kombinacijom pokazala se ona molarnim omjerom Mn:Fe = 2:1
- pretpostavljeno je da prisutnost Fe u miješanom oksidu  $MnFeO_x$  dovodi do interakcija Mn-Fe koje su odgovorne za poboljšane redoks značajke rezultirajućeg miješanog oksida i njegovu veću aktivnost za katalitičku oksidaciju toluena u odnosu na pojedinačni manganov oksid, što je potrebno potvrditi dodatnim neovisnim istraživanjima.



## 7. SIMBOLI I KRATICE

### *Popis simbola:*

T – temperatura [°C]

T<sub>10</sub> – temperatura pri 10 %-tnoj konverziji reaktanta [°C]

T<sub>50</sub> – temperatura pri 50 %-tnoj konverziji reaktanta [°C]

T<sub>90</sub> – temperatura pri 90 %-tnoj konverziji reaktanta [°C]

X<sub>A</sub> – konverzija reaktanta [%]

### *Popis kratica:*

EU – *Europska unija*

FID – plameno-ionizacijski detektor (*engl. Flame-Ionization Detector*)

GC – plinska kromatografija (*engl. Gas Chromatography*)

MFC – maseni mjerač protoka (*engl. Mass Flow Control*)

TC – sustav za mjerenje i regulaciju temperature

UV - ultraljubičasto

UZV – ultrazvuk

VOC – hlapljivi organski spojevi (*engl. Volatile Organic Compounds*)

## 8. LITERATURA

- [1] Huang H., Xu Y., Feng Q., Leung D. Y. C., Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review, *Catal. Sci. Technol.*, 5(2015), 2649-2669.
- [2] Burgos N., Paulis M., Gil A., Gandia L. M., Montes M., New alumina/aluminium monoliths for the catalytic elimination of VOCs, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130(2000), 593-598.
- [3] Manfe M. M., Kulkarni K. S., Kulkarni A. D., Industrial application of monolith catalysts/reactors, *International Journal of Advanced Engineering Research and Studies*, 1(1), 1-3.
- [4] Tomašić V., Monolitni katalizatori i reaktori, *Kemija u industriji*, 53(12) (2004), 567-578.
- [5] <https://www.hubs.com/knowledge-base/what-is-sla-3d-printing/> (pristup 6.8. 2023.)
- [6] <https://izit.hr/tehnologije/> (pristup 22. 7. 2023.)
- [7] Kitson P.J., Glatzel S., Chen W., Lin C.-G., Song Y.-F., Leroy Cronin L., 3D printing of versatile reactionware for chemical synthesis, *Nature protocols*, 11(5), 920-936.
- [8] Parra-Cabrera, C., Achille, C., Kuhn, S., Ameloot, R., 3D printing in chemical engineering and catalytic technology: structured catalysts, mixers and reactors, *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry, 47(1), 209-230.
- [9] EOS-manufacturing; [https://www.eos.info/industries\\_markets/aerospace/engines](https://www.eos.info/industries_markets/aerospace/engines) (pristup 30. 8. 2023.)
- [10] Hurt C., Brandt M., Priya S. S., Bhatelia T., Patel J., Selvakannan P.R., Bhargava S., Combining additive manufacturing and catalysis: a review *Catal. Sci. Technol.*, 7 (2017), 3421-3439.
- [11] Godec D., Šercer M.; Aditivna proizvodnja; Fakultet strojarstva i brodogradnje; Zagreb, 2015. 61.
- [12] Car F., Razvoj monolitnih katalizatora za katalitičku oksidaciju aromatskih hlapljivih organskih spojeva primjenom tehnologije 3D-ispisa, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022.
- [13] Ross JRH., *Heterogeneous Catalysis*, Amsterdam, The Netherlands: Elsevier

B. V. (2018), 83.

[14] <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/incipient-wetness-impregnation> (pristup 4. 9. 2023.)

[15] <https://www.alliedacademies.org/articles/the-comparative-jurisprudence-of-catalysts-preparation-methods-i-precipitation-and-impregnation-methods-10005.html>

(pristup 4.9. 2023.)

[16] Nijhuis T. A., Beers A. E. W., Vergunst T., Hoek I., Kapteijn F., Moulijn J. A. (2001) Preparation of monolithic catalysts, *Catalysis Reviews*, 43:4, 345-380., DOI: 10.1081/CR-120001807 doi: 10.1081/CR-120001807

[17] <http://struna.ihjj.hr/naziv/toluen/42147/> (pristup 23. 7. 2023.)

[18] Poplašen D., Aromatski ugljikovodici-izloženost i utjecaj na zdravlje, *Sigurnost* 57 (1) (2015), 65-67.

[19] Clough S.R., *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, 2014, 595.

[20] Duplančić M., Tomašić V., Gomzi Z., Catalytic oxidation of toluene: comparative study over powder and monolithic manganese-nickel mixed oxide catalysts, *Environmental Technology (United Kingdom)*, 39(15)(2018), 2004-2016.

[21] Kamal M. S., Razzak S. A., Hossain M. M., Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – A review, *Atmos. Environ.* 140 (2016), 117-134.

[22] Li W. B., Wang J. X., Gong H., Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts, *Catal. Today* 148 (2009), 81–87.

[23] Zrnčević S., Kataliza i katalizatori, *Kemija u industriji*, 54(12), 565-566.

[24] Ojala S., Pitkaaho S., Laitinen T., Catalysis in VOC abatement, *Topics in Catalysis*, 54 (2011), 1224 – 1256.

[25] Brinkmann T., Santonja G. G., Yükseler H., Roudier S., Delgado Sancho L., Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Gas Treatment/ Managment Systems in the Chemical Sector, *Industrial Emissions Directive 2010/75/EU*, 2016.g., 408.

- [26] Rusu A.O., Dumitriu E., Destruction of volatile organic compounds by catalytic oxidation, *Environmental Engineering and Management Journal* 2(4) (2003), 273-302.
- [27] Kamal M. S., Razzak S. A., Hossain M. M., Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) — a review, *Atmospheric Environment* 10 (2016), 1-70.
- [28] <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=promotor> (pristup 4. 9. 2023.)
- [29] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/cs/c2cs35381d/unauth> (pristup 4. 9. 2023.)
- [30] [https://support.formlabs.com/s/article/Firing-and-Glazing-Ceramic-Resin?language=en\\_US](https://support.formlabs.com/s/article/Firing-and-Glazing-Ceramic-Resin?language=en_US) (pristup 27. 8. 2023.)
- [31] Ravlija A., Katalitičke statičke miješalice pripremljene 3D-ispisom kao napredni katalizatori za pripremu BTEX-a, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022.
- [32] [https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal\\_hr](https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_hr) (pristup 29. 7. 2023.)
- [33] Saqer S. M., Kondarides D. I., Verykios X. E., Catalytic oxidation of toluene over binary mixtures of copper, manganese and cerium oxides supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Appl. Catal. B Environ.* 103 (2011) 257–286., <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.01.001>
- [34] Huang H., Xu Y., Feng Q., Leung D.Y.C., Low temperature catalytic oxidation of volatileorganic compounds: a review, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 2649–2669., <https://doi.org/10.1039/c4cy01733a>
- [35] Reddy B. M., Redox properties of metal oxides, in: Fierro J.L.G. (Ed.), *Met. Oxides Chem. Appl.*, CRC Press, Boca Raton, 2005, 215–246.
- [36] Duplančić M., Gomzi V., Pintar A., Kurajica S., Tomašić V., Experimental and theoretical (ReaxFF) study of manganese-based catalysts for low-temperature toluene oxidation, *Ceram. Int.* 47 (2021) 3108-3121., <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.147>

## ŽIVOTOPIS

### Osobni podaci:

Ime i prezime: Kristina Novaković

████████████████████

████████████████████

### Obrazovanje:

2018. – 2023. Preddiplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb;  
smjer: kemijsko inženjerstvo

2014. – 2018. Gimnazija Daruvar

2006. – 2014. Osnovna škola Vladimira Nazora, Daruvar

### Stručna praksa:

21. 7. 2023. – 14. 8. 2023. Ljekarna Avicenna, Biograd na Moru, Matije Ivanića 4