

# Testiranje aktivnosti keramičkih monolitnih katalizatora za katalitičku oksidaciju BTEX spojeva

---

Suknaić, Monika

Master's thesis / Diplomski rad

2024

*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:149:081742>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-11**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Monika Suknaić  
DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2024.

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

Kandidatkinja Monika Suknaić

Predala je izrađen diplomski rad dana: 25. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

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

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

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

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

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

Diplomski ispit održat će se dana: 30. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Monika Suknaić

**Testiranje aktivnosti keramičkih monolitnih katalizatora  
za katalitičku oksidaciju BTEX spojeva**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Vesna Tomašić

dr. sc. Filip Car

prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2024.

## ZAHVALA

*Zahvaljujem mentorici, prof. dr. sc. Vesni Tomašić na svojoj pomoći, trudu, pristupačnosti i susretljivosti prilikom izrade ovog rada.*

*Zahvaljujem dr.sc. Filipu Caru na cjelokupnom angažmanu, savjetima, strpljenju i uvidom u nov način razmišljanja prilikom sagledavanja inženjerskog zadatka.*

*Hvala kolegici i prijateljici Luciji na pravom, iskrenom i nesebičnom prijateljstvu tijekom cijelog studija. Lucija, stigle smo do kraja.*

*Najveće hvala mojoj obitelji, mami, tati i baki. Hvala vam što ste mi bili najveća podrška i oslonac tijekom ovog putovanja. Baka, bez obzira što si prerano otišla, znam da me čuvaš. Ovo je za vas!*

## SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je ispitati učinkovitost različitih monolitnih katalizatora za katalitičku oksidaciju smjese aromatskih hlapljivih organskih BTEX spojeva. U BTEX spojeve ubrajaju se benzen, toluen, etilbenzen i ksilen. BTEX spojevi pripadaju hlapljivim organskim spojevima (VOCs) koji vrlo lako dospijevaju u okoliš i imaju štetan učinak na zdravlje ljudi zbog svojih toksičnih i kancerogenih svojstava. Katalitička oksidacija jedna je od dostupnih i često upotrebljivanih metoda za smanjenje koncentracije hlapljivih organskih spojeva.

Nosači na koje su se nanosile katalitički aktivne komponente izrađeni su tehnikama aditivne proizvodnje, odnosno tehnikama proizvodnje rastaljenim filamentom i stereolitografije (3D ispisani nosači). Za usporedbu korišteni su i komercijalni kordijeritni nosači izrađeni tehnikom ekstruzije. Kao katalitički aktivne komponente upotrijebljeni su miješani metalni oksidi mangana i željeza (MnFeOx), mangana i cinka (MnZnOx), mangana i bakra (MnCuOx), mangana i kroma (MnCrOx), mangana i kobalta (MnCoOx) te mangana i cinka (MnZnOx). Katalitička oksidacija provedena je u monolitnom reaktoru u uvjetima atmosferskog tlaka, u širokom rasponu temperature te uuz konstantan volumni protok reaktanata i zraka ( $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ). Za kriterij usporedbe učinkovitosti monolitnih katalizatora korištene su vrijednosti  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  (°C) koje odgovaraju temperaturama za postizanje 10 %-tne, 50 %-tne i 90 %-tne konverzije BTEX spojeva.

Na temelju usporedbe vrijednosti  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  (°C) kordijeritnih nosača istih geometrijskih površina ( $29 \text{ cm}^2$ ) s nanesenim različitim katalitički aktivnim komponentama, uočeno je da je najučinkovitiji katalizator kordijeritni nosač s nanesenim MnFeOx kao katalitičkim slojem. Usporedbom vrijednosti  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  (°C) za 3D ispisane monolitne nosače s nanesenim katalitičkim slojem MnFeOx zaključuje se da je najveća učinkovitost postignuta uz ZDP-FFF nosač, pri čemu je bila potrebna najniža vrijednost temperatura za postizanje 90 %-tne konverzije benzena.

**Ključne riječi:** aditivna proizvodnja, hlapljivi organski spojevi (VOCs), benzen, toluen, etilbenzen, *o*-ksilen (BTEX), monolitni katalizator, katalitička oksidacija

## ABSTRACT

Testing the activity of ceramic monolithic catalysts for the catalytic oxidation of BTEX compounds

The aim of this work was to examine the effectiveness of different monolithic catalysts for the catalytic oxidation of a mixture of aromatic volatile organic BTEX compounds. BTEX compounds include benzene, toluene, ethylbenzene and xylene. BTEX compounds belong to volatile organic compounds (VOCs) that easily reach the environment and have a harmful effect on human health due to their toxic and carcinogenic properties. Catalytic oxidation is one of the available and frequently used methods for reducing the concentration of volatile organic compounds.

The carriers on which the catalytically active components were applied were made using additive manufacturing techniques, i.e. molten filament production techniques and stereolithography (3D printed carriers). For comparison, commercial cordierite supports made using the extrusion technique were also used. Mixed metal oxides of manganese and iron (MnFeOx), manganese and zinc (MnZnOx), manganese and copper (MnCuOx), manganese and chromium (MnCrOx), manganese and cobalt (MnCoOx) and manganese and zinc (MnZnOx) were used as catalytically active components. Catalytic oxidation was carried out in a monolithic reactor under conditions of atmospheric pressure, in a wide temperature range and with a constant volume flow of reactants and air ( $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ). The  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  and  $T_{90}$  values ( $^{\circ}\text{C}$ ) corresponding to the temperatures for achieving 10%, 50% and 90% conversion of BTEX compounds were used as a criterion for comparing the effectiveness of monolithic catalysts.

Based on the comparison of the  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  and  $T_{90}$  values ( $^{\circ}\text{C}$ ) of cordierite supports with the same geometric surfaces ( $29 \text{ cm}^2$ ) with different catalytically active components applied, it was observed that the most effective catalyst is the cordierite support with applied MnFeOx as a catalytic layer. By comparing  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  and  $T_{90}$  values ( $^{\circ}\text{C}$ ) for 3D printed monolithic supports with a deposited MnFeOx catalytic layer, it is concluded that the highest efficiency was achieved with the ZDP-FFF support, while the lowest temperature value was required to achieve 90% benzene conversion.

**Keywords:** additive manufacturing, volatile organic compounds (VOCs), benzene, toluene, ethylbenzene, *o*-xylene (BTEX), monolithic catalyst, catalytic oxidation.

## Sadržaj

1. Uvod .....	1
2. Teorijski dio .....	2
2.1. Aditivna proizvodnja.....	2
2.1.1. Proizvodnja rastaljenim filamentom.....	2
2.1.2. Stereolitografija .....	4
2.1.3. Raspršivanje materijala .....	6
2.2. Hlapljivi organski spojevi, (VOCs).....	8
2.2.1. Aromatski spojevi (BTEX).....	9
2.2.1.1. Benzen ( $C_6H_6$ ).....	10
2.2.1.2. Toluen ( $C_6H_5CH_3$ ).....	10
2.2.1.3. Etilbenzen ( $C_8H_{10}$ ) .....	11
2.2.1.4. Ksilen ( $C_6H_4(CH_3)_2$ ) .....	12
2.2.2. Oksidacija hlapljivih organskih spojeva.....	12
2.2.2.1. Toplinska oksidacija .....	13
2.2.2.2. Biooksidacija .....	13
2.2.2.3. Katalitička oksidacija.....	14
2.2.3. Katalizatori za katalitičku oksidaciju .....	15
2.2.3.1. Monolitni katalizatori .....	16
2.3. Nanošenje aktivnog sloja na monolitni nosač .....	18
2.3.1. Metoda impregnacije .....	18
2.3.2. Sol-gel metoda.....	19
2.3.3. Metoda ionske izmjene .....	19
3. Eksperimentalni dio.....	20
3.1. Korištene kemikalije i materijali .....	20
3.2. Geometrija monolitnih nosača .....	21
3.3. Nanošenje katalitički aktivnih komponenata na monolitne nosače .....	23
3.4. Katalitička oksidacija BTEX spojeva .....	25
4. Rezultati i rasprava .....	28
4.1. Katalitička oksidacija BTEX spojeva .....	28
5. Zaključak.....	42
6. Popis simbola i skraćenica .....	44
7. Literatura.....	46



## 1. Uvod

Emisije hlapljivih organskih spojeva (engl. *volatile organic compounds*, VOCs) predstavljaju jedan od glavnih čimbenika onečišćenja okoliša. Izvori organskih spojeva su mnogobrojni poput: rafinerija nafte, kemijske industrije, automobilske industrije, farmaceutskih postrojenja, tekstilne proizvodnje, kućanskih proizvoda i dr. Najveća opasnost vezana uz spomenute spojeve leži u činjenici da hlape pri sobnoj temperaturi i normalnom tlaku. Najčešći predstavnici VOC-a koji se mogu nalaziti u ljudskom okruženju su halogenirani spojevi, aldehidi, ketoni, alkoholi, aromatski spojevi i eteri. Prisutnost ovih spojeva u okolišu u visokim koncentracijama ima štetan učinak na ljudsko zdravlje i uzrokuje različite zdravstvene smetnje poput vrtoglavice, mučnine, glavobolje, dok neki spojevi imaju i kancerogena svojstva. BTEX spojevi, u koje se ubrajaju benzen, toluen, etilbenzen i ksilen, predstavljaju jednu od najpoznatijih skupina aromatskih VOC-eva. Aromatski spojevi benzen, toluen, etilbenzen i ksilen ubrajaju se u tzv. BTEX spojeve. Opasnost od utjecaja BTEX spojeva najveća je u gradovima, s obzirom da se najveće koncentracije VOC-a oslobađaju iz ispušnog sustava automobila i iz industrijskih postrojenja. Toksična i kancerogena svojstva ovih spojeva ovisna su o njihovoj koncentraciji i vremenu izloženosti njihovom djelovanju. Pri dugotrajnom izlaganju visokim koncentracijama, BTEX spojevi mogu izazvati različite poremećaje u radu kardiovaskularnog, živčanog i respiratornog sustava, a izloženost vrlo visokim koncentracijama može dovesti i do smrtnog ishoda. Zbog svega navedenog potrebno je smanjiti emisiju VOC-a u okoliš upotrebom dostupnih tehnologija za njihovo uklanjanje, pri čemu se zbog svoje visoke učinkovitosti posebno ističe metoda katalitičke oksidacije [1, 2, 3, 4].

U ovom radu ispitana je učinkovitost različitih katalizatora dobivenih kombinacijom monolitnih nosača i katalitički aktivnih komponenti za katalitičku oksidaciju smjese aromatskih hlapljivih spojeva (BTEX). Nosači na koje su nanošene katalitički aktivne komponente izrađeni su tehnikom proizvodnje rastaljenim filamentom i tehnikom stereolitografije (3D ispisani nosači), a za usporedbu su korišteni i komercijalni kordijeritni nosači (izrađeni tehnikom ekstruzije). Kao katalitički aktivne komponente primijenjeni su miješani metalni oksidi mangana i željeza ( $MnFeO_x$ ), mangana i cinka ( $MnZnO_x$ ), mangana i bakra ( $MnCuO_x$ ), mangana i kroma ( $MnCrO_x$ ) te mangana i kobalta ( $MnCoO_x$ ).

## 2. Teorijski dio

### 2.1. Aditivna proizvodnja

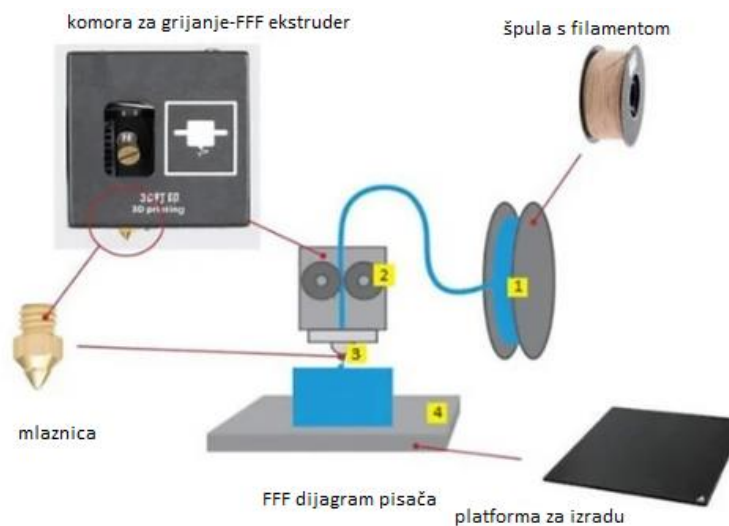
Aditivna proizvodnja je tehnologija koja uz pomoć računalnih modela izrađuje trodimenzijske (3D) fizičke komponente nanosivši ih sloj po sloj na radnu platformu. Debljina sloja u kemijsko inženjerskim primjenama uobičajeno se kreće od nekoliko mikrona do približno 0,25 mm, ovisno o korištenoj tehnologiji. Aditivna proizvodnja podrazumijeva virtualno stvaranje (3D) CAD (engl. *Computer Aided Design*) modela potpuno zatvorenog volumena kako bi se model mogao 3D ispisati. Format datoteke koji CAD datoteku pretvara u trianguliranu datoteku (prevođenje modela u trokute u 3D prostoru) je *Standard Triangulation Language* (STL) koja se otvara na softveru AM (engl. *Additive Manufacturing*) stroja i postavlja model u orijentaciju za ispis. Jedna od ključnih komponenti 3D ispisa jest *slicer*, tj. program koji prevodi digitalne 3D modele u upute za ispis za određeni 3D pisač. *Slicer* AM stroja reže STL datoteke na tanke slojeve i istodobno omogućuje postavljanje parametara ispisa [5]. Najčešće korištene tehnike za 3D ispis su: raspršivanje veziva (engl. *Binder Jetting*, BJ), usmjereno taloženje energije (engl. *Directed Energy Deposition*, DED), proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *Fused Filament Fabrication*, FFF) ili (engl. *Fused Deposition Modeling*, FDM), fuzija sloja praha (PBF, engl. *Powder Bed Fusion*), raspršivanje materijala (engl. *Material Jetting*, MJ), laminacija listova (engl. *Sheet Lamination*, SL) te fotopolimerizacija u kadici (engl. *tank*) ili stereolitografija (engl. *Stereolithography*, SLA) [6, 7].

#### 2.1.1. Proizvodnja rastaljenim filamentom

Proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *Fused Filament Fabrication*, FFF) ili (engl. *Fused Deposition Modeling*, FDM) je tehnika aditivne proizvodnje temeljena na ekstruziji materijala (slika 1). U ovoj tehnici polimerni filament se zagrijava do određene temperature, ekstrudira kroz mlaznice i nanosi sloj po sloj na radnu platformu u komori čija temperatura može biti kontrolirana. Računalno kontrolirana glava ima mogućnost pomicanja u X-Y ravnini, a platforma na koju se nanosi materijal, pomiče se u Z smjeru. FFF proces sastoji se od nekoliko faza - CAD modeliranja, predobrade, izrade dijelova na FFF stroju, uklanjanja potporne strukture (engl. *support*) i viška materijala za proizvedeni dio te naknadne obrade dijelova prije njihove upotrebe. Predobrada uključuje određivanje orijentacije modela na radnoj platformi, rezanje na tanke horizontalne slojeve, izbor različitih FFF parametara te generiranje nosača. Procesni parametri FFF stroja mogu biti slijedeći: temperatura ekstrudera tj. glave 3D pisača, temperatura radne platforme, brzina ispisa, debljina slojeva, gustoća ispune i dr. Navedeni procesni parametri ovisni su o tipu FFF stroja [8,9].

Materijali koji se koriste u FFF tehnici su termoplasti i kompozitni materijali. Termoplastični polimeri upotrebljavaju se zbog svog niskog tališta, prilagodljivosti procesu 3D ispisa, obradivosti, čvrstoće te mogućnosti izrade u različitim oblicima. Najčešće korišteni termoplastični polimeri su akrilonitril butadien stiren (ABS), polilaktična kiselina (PLA), polietar eter keton (PEEK), polietilen tereftalat glikol (PETG), polikaprolakton (PCL), polikarbonat (PC), poliamid (PA), polipropilen (PP), polimetil metakrilat (PMMA), polistiren (PS), polietilen niske gustoće (LDPE) te polietilen visoke gustoće (HDPE). Po svojim reološkim i toplinskim svojstvima te učestalosti korištenja iz spomenute skupine najviše se izdvajaju ABS i PLA. ABS je amorfni i termoplastični polimer, vlačne čvrstoće 13.0-65.0 MPa, čvrstoće na savijanje 66 MPa, Youngovog modula između 1.00 i 2.65 GPa. Zbog svog postotka ispune (gustoće unutarnje strukture objekta) te otpornosti na udarce i žilavosti, široko je rasprostranjen u industriji. Od negativnih svojstava ABS-a valja istaknuti srednju toksičnost i nemogućnost biorazgradnje. Za razliku od ABS-a, PLA je biorazgradivi i biokompatibilni polimer. PLA odlikuje vlačna čvrstoća između 35 i 65 MPa, čvrstoća na savijanje približno 97 MPa, Youngov modul iznosi 2.3 GPa. Nedostatak PLA je velika osjetljivost na visoke temperature (približno 200 °C), što rezultira razgradnjom makromolekularne strukture. Kompoziti i nanokompoziti javljaju se zbog potrebe za materijalima poboljšanih svojstava, kao što su mehanička čvrstoća, toplinska stabilnost, otpornost na habanje, otpornost na udarce i dr. Kako bi se doprinijelo boljim svojstvima termoplastičnih polimera, polimernoj matrici dodaju se različiti materijali i dobivaju se kompoziti polimerne matrice. Svojstva 3D printanih objekata kao što su adhezivnost, vodljivost, fleksibilnost, žilavost i otpornost, ovise i o vrsti polimerne matrice i o vrsti ojačavala. Od materijala za ojačavanje ističu se aluminij i željezni prah koji za matricu imaju ABS, PP i PA. Na taj način postignuta su bolja mehanička i toplinska svojstva uz smanjenu viskoznost koja se rješava surfaktantima i plastifikatorima. Keramički materijali se također dodaju polimernim matricama, ponajviše u biomedicini i inženjerstvu tkiva, zbog svojstva biokompatibilnosti. Ti se materijali tada nazivaju biokompoziti, a najčešće se koriste kalcijeva-keramika,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  i  $Al_2O_3$  za polimerne matrice PLA, PA, PP, PCL, PEEK, PMMA. Za poboljšavanje toplinskih, mehaničkih i transportnih značajki polimernih kompozita moguće je dodavati metale i keramiku u obliku nanočestica. Nanočestice obuhvaćaju ugljikova nanovlakna, ugljikove nanocijevi, ljuštenu glinu, ljuštenu grafit, nanokristalne metale te druga anorganska punila koja zajedno s polimernom matricom čine nanokompozit. U novije vrijeme pozornost počinju zaokupljati održivi materijali koji se dijele na prirodne i reciklirane materijale. Korištenje prirodnih materijala za proizvodnju kompozitnih filamenata uvelike pridonosi smanjenju utjecaja na okoliš uz razne prednosti samog filameta, kao što su niska

cijena, niska gustoća, biorazgradivost te dostupnost. Primjeri kompozitnih filamenata na bazi prirodnih materijala su: PLA/jeftini kraft lignin (5 %), ABS ili PLA/bukovo drvo, PLA/borovo drvo/ rižina ljuska, PLA/bambusov prah/PEG, PLA/konoplja i harakeke, ABS/rižina slamka. Zbog dužeg vijeka trajanja i smanjenog utjecaja na okoliš, također se koriste i reciklirani materijali u izradi kompozitnih filamenata. Primjeri filamenata na osnovi recikliranih materijala su: reciklirani PET iz boca, reciklirani najlon-6/ABS/TiO<sub>2</sub>, reciklirana ambalaža APWW/EG, reciklirana celuloza/PLA, reciklirano lišće agave/PLA, otpad od vjetroturbina/PLA, reciklirana mramorna prašina/PLA, Lecce kameni otpad/PLA [10].



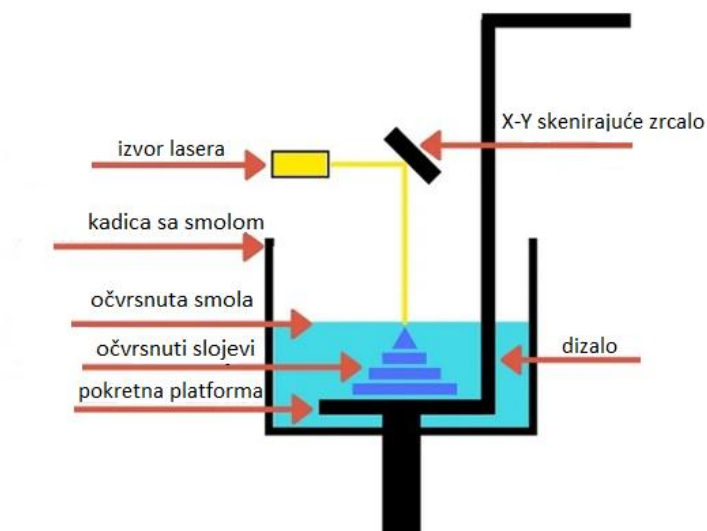
Slika 1. Shematski prikaz tehnike proizvodnje rastaljenim filamentom [10].

### 2.1.2. Stereolitografija

Stereolitografija predstavlja tehniku 3D ispisa koja na osnovi fotopolimerizacije stvara 3D objekte nanošenjem fotoosjetljivog materijala sloj po sloj na radnu platformu kojeg se potom očvrstne (umreži) djelovanjem UV svjetla, tj. lasera (slika 2). Fotoosjetljivi materijal tj. smola (engl. *resin*) u kapljevitom stanju najčešće se sastoji od mješavine monomera i oligomera na osnovi akrilata i/ili epoksida. Prednosti SLA tehnike u odnosu na ostale tehnike 3D ispisa uključuju: relativno visoku brzinu, rezoluciju i točnost, sve širi spektar SLA smola optičkih, mehaničkih i toplinskih svojstava koja odgovaraju standardnim industrijskim i inženjerskim termoplastima. Glavni nedostaci tehnike su visoka cijena izrade, nemogućnost masovne proizvodnje te opasnost od degradacije 3D ispisanih objekata djelovanjem sunčevog svjetla. Koraci izrade 3D objekata uključuju: stvaranje digitalnog odnosno CAD modela pomoću CAD

softvera, stvaranje slojeva objekta pomoću UV lasera (kontroliran računalno upravljanim sustavom) koji učvršćuje sloj po sloj materijala, podizanja platforme iz kadice smole nakon završetka svakog sloja tako da novi sloj koji se stvara bude uronjen u svježu smolu te završne obrade u kojoj se uklanja potporne strukture [11, 12, 13]. Proces fotopolimerizacije je nepovratan proces, jer nije moguće SLA gotove dijelove vratiti u kapljevitost stanje, već njihovim zagrijavanjem dolazi do gorenja, a ne do taljenja. U SLA gotovo sve parametre ispisa određuje proizvođač, a parametre koje je moguće mijenjati su: visina sloja, orijentacija dijelova i veličina izrade. Visina sloja kreće se od 25 do 100 mikrona, pri čemu je potonja prikladnija za većinu primjena. Veličina izrade varira ovisno o izboru SLA stroja. Dvije glavne postavke SLA stroja su orijentacija odozgo prema dolje (engl. *top-down*) te orijentacija odozdo prema gore (engl. *bottom-up*). Prilikom orijentacije ispisa odozgo prema dolje, pisači postavljaju izvor lasera iznad kadice sa smolom, pa se 3D objekt gradi okrenut prema gore. Radna platforma započinje na vrhu kadice i pomiče se prema dolje nakon svakog sloja. Kod orijentacije ispisa odozdo prema gore, pisači postavljaju izvor lasera ispod kadice sa smolom te se objekt gradi okrenut prema dolje. Prilikom navedene orijentacije kadica sa smolom ima prozirno dno koje propušta svjetlost lasera, a silikonski premaz na dnu kadice sprječava ljepljenje očvrslje smole. Nakon svakog sloja, radna platforma se pomiče prema gore, a očvrsla smola se odvaja od dna kadice što označava korak ljuštenja. Orijetacija odozdo prema gore najčešće se koristi u stolnim pisačima dok industrijski SLA sustavi obično koriste orijentaciju odozgo prema dolje. Pisači koji koriste orijentaciju odozdo prema gore jednostavniji su za rukovanje i proizvodnju, ali uz ograničenu veličinu izrade objekta (zbog primjenjenih sila prilikom koraka ljuštenja), dok oni koji koriste orijentaciju odozgo prema dolje imaju veću cijenu, ali i mogućnost dimenzioniranja do značajnih veličina, bez velikih gubitaka u točnosti. Jedan od najvećih problema koji se može pojaviti pri izradi objekata u SLA tehnici jest uvijanje. Do uvijanja dolazi prilikom očvršćivanja smole. Prilikom procesa očvršćivanja, djelovanjem izvora lasera, smola se skuplja. Nastupi li znatnije skupljanje, doći će do unutarnjih naprezanja između očvrstnutog i novog sloja, što rezultira uvijanjem. Kako ne bi došlo do uvijanja, važno je imati potporu za učvršćivanje rizičnih dijelova, ograničiti velike ravne slojeve te ne izlagati objekt nakon ispisa izravnoj Sunčevoj svjetlosti kako ne bi došlo do pretjeranog očvršćivanja. 3D objekti SLA tehnike imaju izotropna mehanička svojstva. Višestrukim prolascima lasera očvrstnuti dijelovi se stapaju zajedno do vrlo visoke razine, tj. očvršćivanje se nastavlja i nakon završetka ispisa. Za postizanje najboljih mehaničkih svojstava kao što su tvrdoća i temperaturna otpornost, objekt se naknadno očvršćuje intenzivnim djelovanjem UV svjetla. Rezultati naknadnog očvršćivanja su također i veća vlačna čvrstoća (65 MPa u usporedbi s 38 MPa), rad pod opterećenjem na

višim temperaturama (58 °C u usporedbi s 42 °C) te gotovo polovično istežanje pri prekidu (6,2 % u odnosu na 12 %) [14]. Isto tako, izlaganje objekta Sunčevom svjetlu uzrokuje očvršćivanje, ali se prije upotrebe preporučuje premazivanje objekta prozirnom UV akrilnom bojom jer produljeno djelovanje UV svjetla može negativno utjecati na neka fizička svojstva objekta, tj. može doći do uvijanja, lomljivosti i promjene boje objekta. Materijali koji se koriste su kapljevite smole, koje se odabiru ovisno o krajnjoj upotrebi, svojstvima toplinske otpornosti, otpornosti na habanje te glatkoći površine. Standardne smole osiguravaju svojstvo glatke površine, ali su relativno krte. Korištenje prozirnih smola zahtijeva naknadnu obradu, dok čvrsta smola ima mehanička svojstva slična ABS-u i PP-u uz nisku toplinsku otpornost. Visokotemperaturne smole imaju visoku temperaturnu otpornost te se koriste u izradi alata za injekcijsko prešanje i termooblikovanje. Zubne smole su biokompatibilne i pružaju visoku otpornost na abraziju, ali su istovremeno relativno skupe [14, 15].

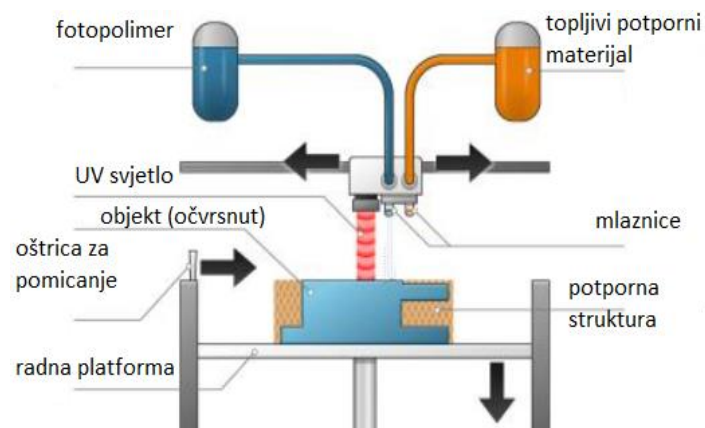


Slika 2. Shematski prikaz tehnike stereolitografije [15].

### 2.1.3. Raspršivanje materijala

Raspršivanje materijala (MJ, engl. *Material Jetting*) je tehnika aditivne proizvodnje čiji je način rada svojstven načinu rada 2D pisača (slika 3). Prilikom mlaznog ispisa materijala, ispisna glava raspršuje fotoosjetljivi materijal u kapljičnom obliku. Raspršeni materijal se zatim skrućuje djelovanjem ultraljubičastog svjetla gradeći na taj način željeni proizvod sloj po sloj. MJ omogućava rad s više različitih materijala (materijali nalik ABS-u, gumi i potpuno prozirni materijali), s obzirom da je moguće pričvrstiti više glava za ispis na isti nosač. Proces MJ tehnike sastoji se od zagrijavanja kapljevite smole na odgovarajuću temperaturu kako bi se

postigla optimalna viskoznost za ispis. Nakon zagrijavanja, ispisna glava raspršuje kapljice fotopolimera koje se talože na radnoj platformi. Djelovanjem UV svijetla istaloženi materijal se umrežava i očvršćuje tvoreći tako prvi sloj. Nakon završetka prvog sloja, radna podloga pomiče se za jednu visinu sloja prema dolje i slijedi izrada novog sloja. Nakon završetka izrade svih slojeva, uklanjanju se potporne strukture u fazi naknadne obrade. Sličnost MJ tehnike sa SLA tehnikom je činjenica da materijal u obje tehnike prolazi proces fotopolimerizacije, ali kod MJ ne dolazi do naknadnog očvršćivanja materijala za postizanje optimalnih svojstava (rigidnost, fleksibilnost i dr.) budući da se radi o malim visinama sloja [16]. Potporne strukture mogu se ispisivati u sekundarnom topljivom materijalu koji se nakon završetka procesa uklanja vodom pod pritiskom ili uranjanjem u ultrazvučnu kupku. Najvažnije prednosti ove tehnike aditivne proizvodnje su homogena mehanička i toplinska svojstva izrađenih dijelova, preciznost dimenzija, mogućnost izrade glatkih dijelova s površinama koje se mogu usporediti s injekcijskim prešanjem te mogućnost rada s više materijala. Nedostaci su loša mehanička svojstva koja se vremenom pogoršavaju pa su samim time izrađeni dijelovi prikladni za nefunkcionalne prototipove, fotosjetljivost te visoka cijena same tehnike [16]. Tehnika raspršivanja materijala koristi termoplastične, termoreaktivne i elastomerne polimere različitih mehaničkih svojstava. Također, u posljednje vrijeme naglasak je i na kompozitnim materijalima nadahnutim prirodnim kompozitima s mješavinom meko-tvrđih materijala s boljim mehaničkim svojstvima, kao što su tvrdoća i fleksibilnost. Kompozitni materijali se većinom koriste kod posebno dizajniranih struktura, kao što su saće, rešetkaste strukture i pjene u svrhu apsorpcije energije [17].

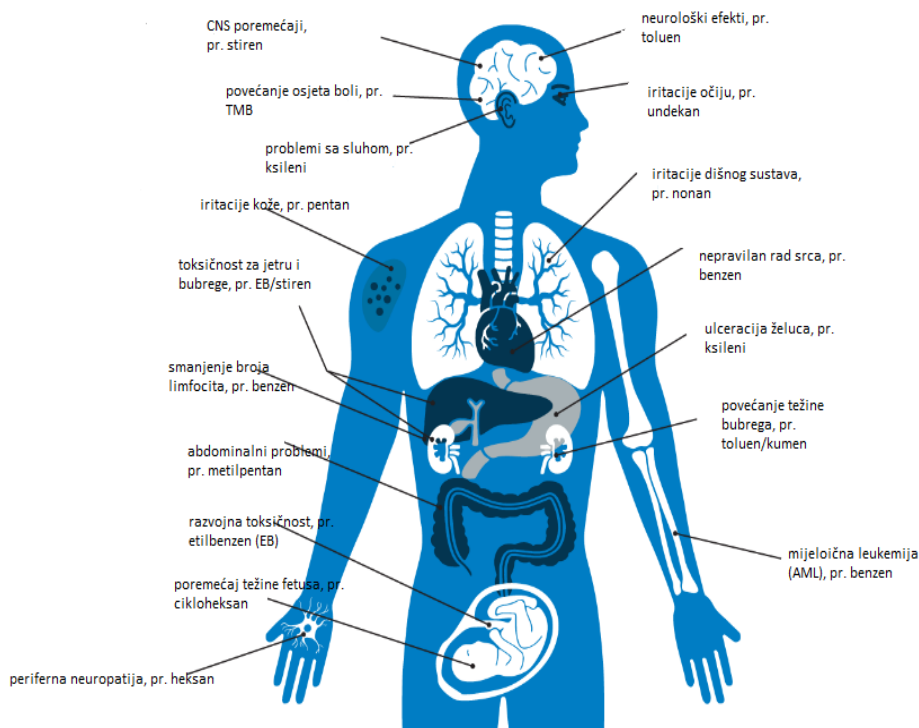


Slika 3. Shematski prikaz tehnike raspršivanja materijala [18].

## 2.2. Hlapljivi organski spojevi, (VOCs)

Hlapljivi organski spojevi (engl. *volatile organic compounds*, VOCs) su kemijski spojevi koji se nalaze u različitim tvarima koje isparavaju te pri normalnim uvjetima zbog svoje povećane hlapljivosti, pokretljivosti i otpornosti na razgradnju lako dospijevaju u okoliš. Njihovi izvori mogu biti prirodni (emisije iz biljaka, šumski požari, anaerobni procesi u močvarama) i antropogeni (promet, farmaceutska industrija, ekstrakcija hrane, upotreba pesticida i gnojiva, čišćenje tekstila i dr.). VOC-ovi hlape pri sobnoj temperaturi i normalnom tlaku te su prisutni i u zatvorenim i u otvorenim prostorima. Prema hlapljivosti, VOC-ovi se razvrstavaju u 3 grupe: vrlo hlapljivi organski spojevi (engl. *very volatile organic compounds*, VVOCs), hlapljivi organski spojevi te poluhlapljivi organski spojevi (engl. *semi volatile organic compounds*, SVOCs). Vrlo hlapljivi organski spojevi (VVOC) najopasnija su skupina VOC-ova. Najpoznatiji predstavnici su propan, butan, metil klorid i triklorometan i toksični su u vrlo niskim koncentracijama. Skupina hlapljivih organskih spojeva (VOCs) podrazumijeva aromatske ugljikovodike poput benzena, toluena, etilbenzena i ksilena te halogenirane ugljikovodike kao što su kloretilen i trikloroetilen formaldehid te također, u navedenu skupinu spadaju i vinil klorid, ugljik tetraklorid, aceton, izopropilni alkohol, heksanal, ugljikov disulfid i dr. Mogu se pronaći u kućanskim proizvodima i okolišu. Poluhlapljivi organski spojevi (SVOC) imaju manju vjerojatnost isparavanja pri sobnoj temperaturi, s obzirom na višu točku vrelišta te veću molekulsku težinu od VOC-ova. U skupinu poluhlapljivih organskih spojeva ubrajaju se pesticidi, klordan, benzilni alkohol, usporivači požara, plastifikatori i dr.. VOC-ovi imaju štetan učinak na zdravlje ljudi i okoliš zbog svojih toksičnih i kancerogenih svojstava. Također, zbog oksidirajućih i korozivnih svojstava štetno djeluju na materijale, a zbog sposobnosti apsorpiranja infracrvenog zračenja, pridonose globalnom zatopljenju [2]. Prikaz utjecaja hlapljivih organskih spojeva na ljudsko zdravlje dan je na slici 4.





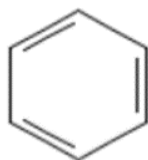
Slika 4. Prikaz utjecaja hlapljivih organskih spojeva na ljudsko zdravlje [19].

### 2.2.1. Aromatski spojevi (BTEX)

U BTEX spojeve ubrajaju se benzen, toluen, etilbenzen i ksilen. Pripadaju hlapljivim organskim spojevima (VOC). Nalaze se u različitim industrijskim okruženjima kao rezultat različitih industrijskih i farmaceutskih procesa. Prirodno se pojavljuju kao komponente sirove nafte i prirodnog plina [3]. Opasnost od utjecaja BTEX spojeva veća je u urbanim sredinama s obzirom da su izvori BTEX-a obično u industrijskim postrojenjima i ispušnim sustavima automobila. Također, emisije BTEX spojeva karakteristična su za odlagališta otpada, izlivanje goriva prilikom automobilskih nesreća te curenje iz skladišnih spremnika. Na spomenuti način prolaze kroz tlo i dopijevaju u podzemne vode predstavljajući tako rizik za zdravlje ljudi i kvalitetu okoliša. Ukoliko je izlaganje BTEX spojevima prisutno u kraćem vremenskom razdoblju i pri određenim koncentracijama, rizik za zdravlje je malen. No, izlaganje visokim koncentracijama toksično je te ovisno o vremenu i koncentraciji izlaganja štetno djeluje na oči, jetru, bubrege, živčani i respiratorni sustav [4] (slika 4).

#### 2.2.1.1. Benzen ( $C_6H_6$ )

Benzen (slika 5) pripada skupini aromatskih ugljikovodika. Benzen je bezbojna, lako hlapljiva, zapaljiva tekućina slatkastog mirisa. Najveća upotreba benzena je pri proizvodnji polistirena, fenola, anilina (za boje) te dodecilbenzena (za detergente) [20, 21]. Također, koristi se u proizvodnji pesticida, smole, sintetičke gume, fotografskih kemikalija, zrakoplovnog goriva, farmaceutskih proizvoda, premaza i dr. U prirodnom okolišu pojavljuje se kao sastavni dio sirove nafte i prirodnog plina, a može ga se naći u dimu vulkana, šumskih požara te dimu cigareta. Toksičan je i kancerogen. Izloženost benzenu pri niskim koncentracijama uzrokuje pojavu pospanosti, vrtoglavice, zbunjenosti, drhtavice i nepravilnog rada srca. Pri dugotrajnoj izloženosti, benzen uzrokuje rak dok izloženost izrazito visokim koncentracijama dovodi do smrtnog ishoda kao rezultat ventrikularne fibrilacije uzrokovane naporom i oslobađanjem epinefrina. Dugotrajna izloženost benzenu nepovoljno utječe na koštanu srž i imunološki sustav, a kod žena uzrokuje i nepravilne menstruacijske cikluse te smanjenje veličine jajnika. Konzumiranje hrane ili pića koje sadrži benzen za posljedicu može imati iritaciju želuca, povraćanje, vrtoglavicu, pospanost, grčeve, nepravilan rad srca te naposljetku i smrt [21].

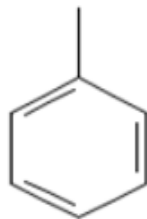


Slika 5. Strukturna formula benzena [22] .

#### 2.2.1.2. Toluen ( $C_6H_5CH_3$ )

Toluen (slika 6), aromatski ugljikovodik, pri sobnoj temperaturi je hlapljiva, zapaljiva tekućina slatkastog mirisa. Toluen je alkilbenzen koji se dobiva kao produkt sirove nafte i ugljenog katrana u procesima rafiniranja nafte. Koristi se kao primarno otapalo, gdje zamjenjuje benzen u mnogim komercijalnim proizvodima [21]. Prirodno se pojavljuje u nafti i tolu stablu. Toluen se koristi u izradi boja, lakova, lakova za nokte, razrjeđivača, ljepila, guma i dr. Također, koristi se u proizvodnji benzena, trinitrotoluena, najlona, plastike i poliuretana [23]. Toksična svojstva i utjecaj na zdravlje čovjeka toluena ovisna su o načinu na koji je toluen dospio u organizam; gutanje uzrokuje abdominalnu bol i hematemezu, udisanjem prouzrokuje aspiraciju i izazivanje

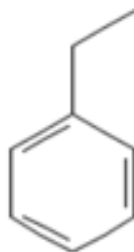
bronhospazma te pojavu hipoksemije od kemijskog pneumonitisa i akutne ozljede pluća dok izlaganje kože toluenu rezultira koagulacijskom nekrozom (ukoliko se obilno ne ispere) [24].



Slika 6. Strukturna formula toluena [23].

#### 2.2.1.3. Etilbenzen ( $C_8H_{10}$ )

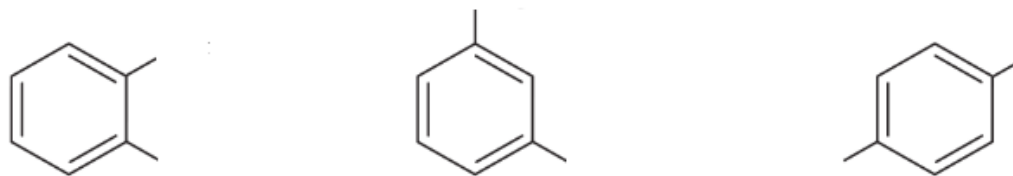
Etilbenzen (slika 7) bezbojna je i zapaljiva tekućina aromatičnog mirisa. U prirodi se pronalazi u nafti i katranu ugljena. U industriji se koristi za proizvodnju stirena i kemikalija, a može ga se pronaći u tintama, bojama i insekticidima [25]. Etilbenzen hlapi na sobnoj temperaturi te lako prelazi iz tla i vode u zrak. Pare etilbenzena teže su od zraka i mogu putovati natrag do izvora zapaljenja i ponovno se zapaliti. Slično je s etilbenzenom u tekućem stanju; kako pluta na vodi tako može ponovno doći do izvora paljenja te se zapaliti. Etilbenzen ima sposobnost akumulacije statičkog elektriciteta te reagira s oksidirajućim materijalima [26]. Izloženost visokim koncentracijama etilbenzena tijekom kraćih razdoblja uzrokuje iritaciju očiju i grla te vrtoglavicu [27].



Slika 7. Strukturna formula etilbenzena [25].

#### 2.2.1.4. Ksilen ( $C_6H_4(CH_3)_2$ )

Ksilen je aromatski ugljikovodik. Opisuje se kao bezbojna tekućina ili plin, slatkastog mirisa koji postoji u tri izomerna oblika; orto-, meta-, i para-ksilen (slika 8). U prirodi se pojavljuje u nafti, ugljenu i drvenom katranu. Također, može ga se pronaći u zrakoplovnom gorivu, benzinu i dimu cigarete. Koristi se kao otapalo u tiskarstvu i industriji gume, boja i kože, u stomatologiji u histološkim laboratorijima za obradu tkiva i dr.. Izlaganje ksilenu moguće je putem udisanja, ingestije, kontakta s očima ili kontakta s kožom. Udisanje para ksilena uzrokuje depresiju središnjeg živčanog sustava koje prati glavobolja, vrtoglavica, mučnina i povraćanje. Ksilen pokazuje svojstvo liposolubilnosti u neuronskoj membrani; nepovoljno utječe na djelovanje proteina ključnih za normalnu funkciju neurona te na taj način ugrožava središnji živčani sustav. Dugotrajna izloženost ksilenu dovodi do umora, glavobolje, nesanice, razdražljivosti, depresije, drhtavice, poremećaja koncentracije i kratkoročnog pamćenja te oštećenja jetre i bubrega. U čestom ili dugotrajnom kontaktu s kožom, ksilen može razložiti prirodna, zaštitna ulja kože te izazvati iritaciju i dermatitis [28].



Slika 8. Strukturne formule orto-, meta- i para-ksilena [29].

#### 2.2.2. Oksidacija hlapljivih organskih spojeva

Emisija VOC-ova može se smanjiti pomoću metoda temeljenih na oporavku i metoda temeljenih na razgradnji VOC-ova. Metode zasnovane na oporavku VOC-ova uključuju apsorpciju, adsorpciju, membransku separaciju i kondenzaciju. U metodama temeljenim na destrukciji VOC-ova dolazi do pretvorbe VOC-ova u ugljikov dioksid i vodu, a metode pretvorbe uključuju toplinsku i katalitičku pretvorbu te biooksidaciju. U ovom radu koristi se destruktivna metoda katalitičke oksidacije BTEX spojeva [1].

#### *2.2.2.1. Toplinska oksidacija*

Sustavi za toplinsku oksidaciju, poznati kao i spalionice, konstruirani su za postizanje 95 – 99 % učinkovitosti uništavanja i uklanjanja gotovo svih VOC-ova. Ovi sustavi mogu biti dizajnirani za rad s kapacitetima od 1700 do 85 000 m<sup>3</sup>/h uz koncentracije VOC-ova od 100 do 2000 ppm. Nominalna vremena zadržavanja kreću se u rasponu od 0,5 do 1 s. Općenito, sustavi za toplinsku oksidaciju podrazumijevaju izgaranje VOC-ova u temperaturnom rasponu od 700 do 1000 °C. Radna temperatura ovisna je o vrsti peći i koncentraciji VOC-ova te učinkovitosti uništavanja i uklanjanja spomenutih spojeva. Kod VOC-ova koji teško sagorijevaju ili su prisutni u niskim koncentracijama u ulaznoj struji potreban je velik unos topline i dulje vrijeme zadržavanja kako bi se postigla optimalna učinkovitost. Prilikom postizanja radnih temperatura blizu 1000 °C može doći do povišene razine dušikovih oksida (iz dušika u zraku), što može zahtijevati daljnju obradu selektivnom katalitičkom redukcijom. Kako bi se smanjili operativni troškovi, dostupni su i sustavi s opcijama povrata toplinske energije koji mogu biti regenerativni i rekuperativni. Ovi sustavi upotrebljavaju toplinu dobivenu iz struje ispušnih plinova za predgrijavanje ulazne struje plina prije ulaska u zonu izgaranja. Regenerativni sustavi koriste slojeve inertnog materijala (keramike) za apsorpciju topline iz plinova prilikom njihova izlaska iz zone izgaranja. Tijekom približavanja sloja materijala temperaturi zone izgaranja, prijenos topline postaje neučinkovit, pa se struja ispušnog plina prebacuje na sloj niže temperature. Dolazna struja plina prolazi kroz grijani sloj (gdje je zarobljena topline) prije ulaska u zonu izgaranja. Na ovaj način, upotrebom višestrukih slojeva inertnog materijala, omogućeno je regenerativnim sustavima postizanje i do 95 % povrata toplinske energije unesene u sustav u pogledu goriva i sadržaja topline sagorjelih VOC-ova. S druge pak strane, rekuperativni sustavi apsorbiraju toplinu pomoću metalnog, najčešće cijevnog izmjenjivača topline. Upotrebom rekuperativnih sustava moguće je postići povrat toplinske energije do 70 % energije izgaranja goriva i VOC-ova unesenih u sustav [30].

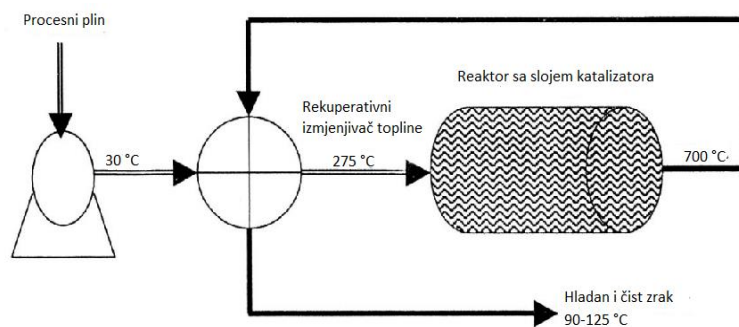
#### *2.2.2.2. Biooksidacija*

U metodi biološke oksidacije dolazi do pretvorbe VOC-ova u ugljikov dioksid djelovanjem mikroorganizama. Biooksidacija koristi energiju mikroorganizama te je pogodna za obradu onečišćujućih tvari niskih koncentracija, topivih i biorazgradivih u okolišu. Mikroorganizmi dobivaju energiju iz oksidacije VOC-ova kao primarni supstrati ili ko-metaboliziraju te pretvaraju ciljani otpadni plin u ugljikov dioksid, vodu, anorganske soli i biomasu. Glavne prednosti metode biooksidacije u odnosu na ostale metode razgradnje VOC-ova su niski

operativni i kapitalni troškovi, mogućnost provedbe procesa u okolišnim uvjetima te izostanak štetnih sporednih produkata [31].

#### *2.2.2.3. Katalitička oksidacija*

Katalitička oksidacija VOC-ova predstavlja jednu od najučinkovitijih i ekonomski najisplativijih metoda za destrukciju VOC-ova. U metodi katalitičke oksidacije dolazi do oksidacije VOC-ova uz prisutnost odgovarajućeg katalizatora pri temperaturama 250 °C - 500 °C u ugljikov dioksid, vodu i druge manje štetne spojeve. Katalitička oksidacija označava toplinski djelotvorniju metodu od ostalih nekatalitičkih metoda toplinske oksidacije te se može koristiti i za razrijeđene efluentne (otpadne) tokove VOC-ova (<1% VOC-a). Katalitička oksidacija provodi se pri nižim temperaturama od onih kod toplinske oksidacije zbog upotrebe katalizatora koji smanjuju energetske zahtjeve za izgaranjem, pa se umjerene količine kontaminiranog zraka mogu obraditi uz znatno niže troškove goriva. Katalitička oksidacija primjenjiva je za obradu tokova otpadnog plina koji sadrži različite koncentracije VOC-ova i uz različite volumne protoke, a najpogodnija je za umjerene protoke i nisku koncentracija VOC-ova. Ova metoda predstavlja ekološki prihvatljiviju metodu od ostalih destruktivnih/razgradnih metoda za smanjenje emisija VOC-ova zbog rada pri nižim temperaturama uz nastajanje manje dioksina i ostalih neželjenih produkata. Sustavi za katalitičku oksidaciju sastoje se od nekoliko dijelova: filtra, sustava za predgrijavanje, izmjenjivača topline, reaktora, katalizatora, cjevovoda, ventila, instrumentacije i kontrole te analitičke opreme (slika 9). Procesne značajke koje valja uzeti u obzir pri provođenju ove metode su koncentracija i sastav emisijske smjese, vrsta katalizatora, prisutnost katalitičkih otrova, ukupni protok i vrijeme zadržavanja, temperatura oksidacije te zbrinjavanje mogućih štetnih produkata reakcije. Metoda katalitičke oksidacije podrazumijeva zagrijavanje dolazne struje plina u rekuperativnom izmjenjivaču topline, uz dodatnu upotrebu plamenika, ukoliko je potrebno, te prolazak struje kroz potpurnu strukturu obloženu katalitičkom komponentom. Sustavi katalizatora mogu se projektirati za obradu od 1700 do 170 000 m<sup>3</sup>/h pri koncentracijama VOC-ova od 100 do 2000 ppm. Kao potporna struktura obično se u industrijskim procesima koriste monolitne strukture. Monolitne strukture pružaju niz prednosti u usporedbi s ekstrudatima ili peletima kao nosačima katalizatora, kao što su manji pad tlaka, veća otpornost na toplinske udare i habanje, ravnomjerna raspodjela protoka, kraći difuzijski put te ravnomjerniji prijenos topline [1, 32, 33].



Slika 9. Shema katalitičke oksidacije [32].

### 2.2.3. Katalizatori za katalitičku oksidaciju

Katalizatori koji se koriste za katalitičku oksidaciju VOC-ova mogu se razvrstati u tri glavne skupine: plemeniti metali, metalni oksidi te miješani metali i/ili metalni oksidi. U skupini plemenitih metala ističu se metali na nosaču kao što su Pt, Pd i Rh zbog visoke aktivnosti i učinkovitosti za uklanjanje VOC-eva pri niskim temperaturama. Kao nosači koriste se monolitni nosači ili nosači u obliku saća, a također, mogu se koristiti i keramički nosači (kordijeritna keramika). Katalizatori na bazi plemenitih metala relativno su skupi, pa je njihova upotreba ograničena na specifične industrije. Uz to, skloni su deaktivaciji sinteriranjem ili trovanjem te ne pokazuju visoku selektivnost. Njihova učinkovitost zavisna je o načinu pripreme, vrsti prekursora, veličini čestica, vrsti reaktora, volumnom protoku plina te o koncentraciji VOC-a. Katalizatori utemeljeni na metalnim oksidima mogu biti nanoseni na nosač ili se mogu koristiti bez nosača. S obzirom na veću disperziju aktivne komponente, katalizatori na bazi metalnih oksida na nosaču pokazuju bolju aktivnost pri oksidaciji VOC-ova. Najčešći metalni oksidi koji se primjenjuju kao katalitički aktivne komponente su oksidi bakra, mangana, željeza, nikla, kroma i kobalta. Ovu skupinu katalizatora karakterizira dostupnost i relativno niska cijena, što ih čini primljenjivijima za oksidaciju VOC-ova u odnosu na katalizatore na bazi plemenitih metala. Od ostalih prednosti valja istaknuti veću toleranciju na djelovanje katalitičkih otrova, dug životni vijek, sposobnost reaktivacije te dostupnost u različitim veličinama i oblicima metalnih oksida. Metode pripreme nosača od izričite su važnosti prilikom određivanja učinkovitosti ove skupine katalizatora. Porozni nosači, velikih površina i pora pogoduju visokoj disperziji i katalitičkoj aktivnosti prilikom oksidacije VOC-ova. Katalizatori na bazi manganovih oksida posebice  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$  i  $Mn_3O_4$  nalaze svoju primjenu u katalitičkoj oksidaciji ponajviše zbog svoje niske cijene, visoke učinkovitosti te

niske toksičnosti. Njihova izvedba ovisi o strukturi katalizatora, metodi pripreme, specifičnoj površini, prirodi nosača te oksidacijskom stanju. Mangan poprima različita valentna stanja,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Mn^{6+}$  te  $Mn^{7+}$  što mu omogućuje učinkovit prijenos elektrona. Također, ovi katalizatori pokazuju otpornost na trovanje klorom u katalitičkoj oksidaciji VOC-ova te su u tom slučaju ekološki prihvatljiv odabir. Njihova aktivnost ispitana je pri oksidaciji mnogih VOC-ova, n-heksana, acetona, benzena, etanola, propana, kao i  $NO_x$ -a. Aktivnost katalizatora  $MnO_2$  za oksidaciju etil-acetata i n-heksana pokazala se većom od  $Pt/TiO_2$  katalizatora što se pripisuje koegzistenciji mješovitih valentnih stanja  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  ili  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  s kisikom gdje je atom kisika O1 koordiniran sa tri manganova atoma dok je atom kisika O2 koordiniran s dva manganova atoma. Prilikom oksidacije ugljikova monoksida pokazalo se da najveću učinkovitost pokazuje  $Mn_2O_3$ , a zatim  $MnO_2$  i  $MnO$ . Općenito, učinkovitost katalizatora koji se sastoje od samo jednog metalnog oksida manja je u odnosu na katalizatore na bazi plemenitih metala. Učinkovitost katalizatora može se poboljšati kombiniranjem dvaju ili više metalnih oksida. Veća učinkovitost opažena je u nizu katalizatora miješanih metalnih oksida primjerice Mn-Ce oksida, Mn-Cu oksida, Ce-Cu oksida te Co-Ce oksida. Nađeno je da je brzina uklanjanja kisika iz metalnog oksida ključna pri oksidaciji što ukazuje da je reducibilnost metalnog oksida izuzetno važna za tumačenje njihovog djelovanja. Kako bi se povećala reducibilnost metalnog oksida, često se dodaje drugi kation ili, drugi metalni oksid. Aktivnost katalizatora koji sadrže cerij može se poboljšati dodatkom drugih metalnih oksida kao što su nikal, bakar i vanadij. Dodatkom drugih metalnih oksida katalizatoru na bazi  $CeO_2$  utječe se na povećanje kapaciteta katalizatora za pohranjivanje kisika te se povećava toplinske stabilnost. Mn-Co miješani oksidi također pokazuju poboljšanu učinkovitost u usporedbi s pojedinačnim metalnim oksidima mangana ili kobalta, zahvaljujući većoj površini i poroznosti strukture katalizatora [1, 32, 34].

#### *2.2.3.1. Monolitni katalizatori*

Zbog svojih pogodnih svojstava, monolitne strukture predstavljaju dobru alternativu uobičajenim katalizatorima koji dolaze u obliku zrna, peleta ili praha. To su jednolični blokovi koji se sastoje od paralelnih kanala, a mogu se ekstrudirati u različite oblike i veličine. S obzirom na kemijski sastav, mogu biti keramički ili metalni. Mogu se također ekstrudirati i iz drugih materijala kao što su različiti zeoliti i/ili ugljici. Svojstva koja ih čine konkurentnijima u odnosu na klasične pelete ili prahove katalizatora su: bolji prijenos mase, niski pad tlaka, dobra mehanička čvrstoća te toplinska stabilnost. Monoliti mogu biti različitih oblika i veličina: kružni, kvadratni, trokutasti ili šesterokutni. Geometrija kanala utječe na katalitičku učinkovitost s obzirom na mogućnost prijenosa tvari i topline. Geometrija kanala monolita određuje se na temelju reakcije koja se izučava. Npr. trokutasti kanali zbog svojih oštih kutova



pokazuju slabiju sposobnost prijenosa tvari i topline, kao i mogućnost hlađenja/zagrijavanja plina u katalitičkim komorama za izgaranje u usporedbi s kvadratnim i kružnim kanalima. Heksagonalni kanali odlikuju se boljim značajkama prijenosa tvari i topline od kvadratnih kanala. Geometrijski model monolita opisuje se sljedećim izrazima (1)-(4):

$$\text{Gustoća kanala} = 1/I^2 \quad (1)$$

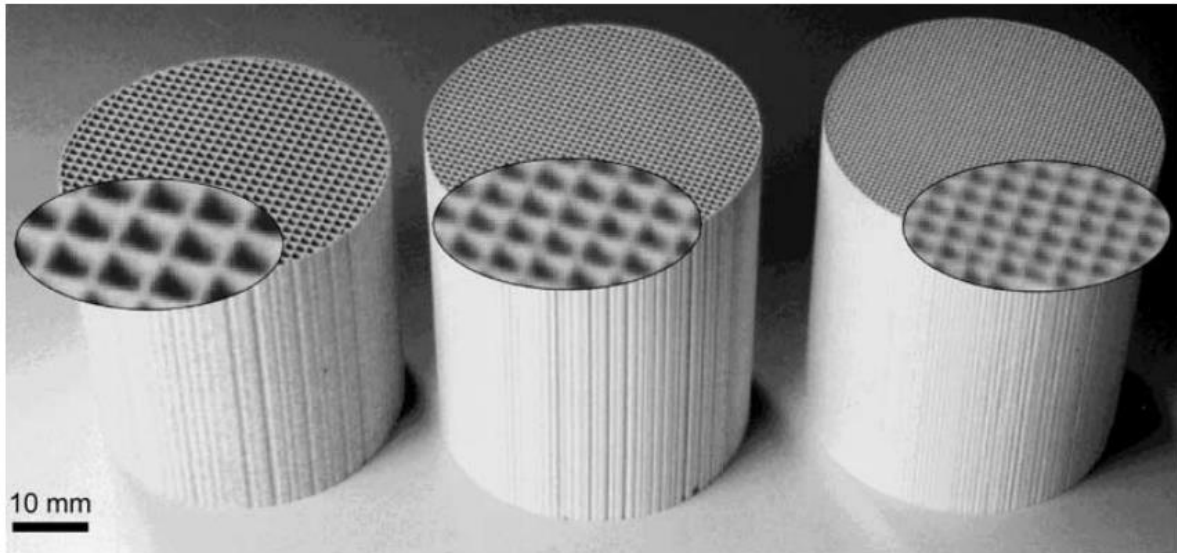
$$\text{Otvoreno prednje područje} = (I-t_w)^2/I^2 \quad (2)$$

$$\text{Geometrijska površina} = 4(I-t_w)/I^2 \quad (3)$$

$$\text{Hidraulički promjer} = 4(\text{Otvoreno prednje područje})/(\text{Geometrijska površina}) \quad (4)$$

gdje  $I$  predstavlja širinu/duljinu kanala, a  $t_w$  označava debljinu stijenke. Fizičke dimenzije monolita uglavnom se iskazuju gustoćom kanala dok je ona određena širinom kanala. Veća geometrijska površina monolita rezultira većom konverzijom, ali dovodi do većeg pada tlaka. Hidraulički promjer ovisan je o širini kanala i debljini stijenke te se može koristiti za određivanje učinka na hidrodinamiku zavisno o veličini kanala. Zbog velike otvorenosti, odnosno velikog udjela praznina po poprečnom presjeku, u usporedbi s katalizatorima u obliku zrna ili peleta, kod monolitnih katalizatora postoji mali otpor protoku reakcijske smjese kroz kanale, što omogućuje postizanje velikih brzina strujanja reakcijske smjese što je izrazito važno kod obrade ispušnih/otpadnih plinova. Kod pripreme monolitnog katalizatora najprije treba odabrati vrstu strukturnog materijala (metalni ili keramički). Zatim slijedi nanošenje sekundarnog nosača zbog postizanja bolje adhezije katalitički aktivnog sloja te male specifične površine monolitnih nosača u završnoj fazi do nanošenja katalitički aktivnog sloja. Prolazeći kroz paralelne kanale, reaktanti reagiraju s aktivnom fazom, a produkti nastali reakcijom izlaze iz monolitnih kanala. Keramički i metalni monoliti međusobno se razlikuju prema svojim kemijskim i fizikalnim značajkama. Keramički monoliti pokazuju bolju poroznost i toplinsku stabilnost zbog niskog koeficijenta toplinskog širenja/istezanja u odnosu na metalne monolite. Za metalne monolite karakterističan je bolji prijenos topline, manji pad tlaka, veća mehanička stabilnost, manja debljina stijenke i manji ukupni volumen. Najčešće upotrebljavan materijal za izradu keramičkih monolitnih struktura je kordijerit. Kordijerit je keramički materijal koji se sastoji od magnezija, silicija i glinice u omjeru 2:5:2. Značajke koje ga najbolje opisuju su velika mehanička čvrstoća, dobro podnošenje visokih temperatura i temperaturnih šokova te mali

koeficijent toplinskog širenja. Od ostalih materijala koji se koriste u pripremi monolitnih struktura izdvajaju se metali, mulit (mješoviti oksid silicija i glinice u omjeru 2:3) te silicijev karbid. Nedostatak svih spomenutih metala je mala specifična površina [35, 36]. Slika 10 prikazuje fotografiju kordijeritnih monolita gustoće kanala 508, 1016 i 1524 kanala po cm.



Slika 10. Fotografija kordijeritnih monolita gustoće kanala 508, 1016 i 1524 kanala po cm [36].

### 2.3. Nanošenje aktivnog sloja na monolitni nosač

Uobičajene metode koje se koriste za nanošenje aktivnog sloja na monolitni nosač su impregnacija, sol-gel metoda i metoda ionske izmjene.

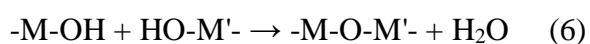
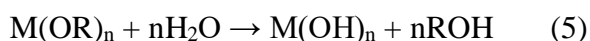
#### 2.3.1. Metoda impregnacije

Metoda impregnacije najraširenija je metoda nanošenja katalitičkog sloja na monolitne nosače. Postoje dvije vrste impregnacije: mokra i suha impregnacija. Ukoliko je količina otopine prekursora veća od volumena pora nosača govori se o mokroj impregnaciji. Prednosti mokre impregnacije su ekonomičnost, učinkovitost i jednostavnost. Mokra impregnacija omogućuje ravnomjernu raspodjelu impregnacijskog sredstva duž cijelog materijala te je prikladna za gotovo sve materijale koji mogu apsorbirati ili biti premazani impregnacijskim sredstvom. Kako bi se spriječila neravnomjerna raspodjela metala, uranjanje se vrši u što kraćem vremenskom intervalu. Ako je volumen otopine ograničen samo na ispunjavanje pora nosača radi se o suhoj impregnaciji. Suha impregnacija može biti izazovna ukoliko se radi o velikim

strukturama monolita. Naime, kod velikih monolitnih struktura, veoma je zahtjevno opskrbiti pore monolita s točno određenom količinom otopine za ispunjavanje volumena njegovih pora te lako može doći do neravnomjerne raspodjele. [35, 36].

### 2.3.2. Sol-gel metoda

Sol-gel metoda sastoji se od pripreme sola odnosno hidrolize prekursora, polikondenzacije hidroliziranih prekursora tj. geliranja, starenja, sušenja i kalciniranja. Prekursori za pripremu koloidnih otopina odnosno suspenzija čestica veličine 1-1000 nm, sastoje se od metala ili metaloidnog elementa okruženog ligandima. U koloidnim otopinama prisutno je Brownovo gibanje, tj. nasumično kretanje molekula uslijed sudara. Sol-gel predstavlja dispergirani oblik međusobno povezanih čestica, sol označava dispergirani oblik koloidne otopine, a do geliranja dolazi prilikom nastajanja mreže između koloidnih čestica. Solovi se priređuju kako iz organskih tako i iz anorganskih spojeva. Priprema solova može se provoditi hidrolitičkim (5) ili nehidrolitičkim putem (6).



gdje M označava metal, npr. aluminij.

Jednadžba (5) prikazuje reakciju hidrolize metalnog alkoksida korištenjem odgovarajuće kiseline, baze ili vode. Jednadžba (6) prikazuje kondenzaciju do koje dolazi prilikom pripreme sola s toplinskom obradom. Ove dvije reakcije najčešće se provode istovremeno, a brzina reakcije ovisna je o vrsti prekursora, pH, ionskoj jakosti i temperaturi. Ovisno o načinu sušenja mogu se prirediti različiti monoliti. Ukoliko se sušenje provodi postupkom isparavanja, rezultat su poluporozni monoliti odnosno kserogelovi. Ako se tijekom postupka sušenja koriste superkrična otapala poput superkričnog CO<sub>2</sub>, nastaju visokoporozni monoliti tj. aerogelovi. Provodi li se pak sušenje uz pomoć ionskih tekućina dolazi do nastanka ionogelova [34, 37].

### 2.3.3. Metoda ionske izmjene

Metoda ionske izmjene jedna je od najčešćih metoda za nanošenje katalitičkog sloja na površinu nosača. U otopinu metalnih soli (pozitivno ili negativno nabijenih kompleksa) stavlja se nosač te dolazi do interakcije kompleksa s površinskim skupinama nosača putem adsorpcije ili reakcije. Za pripremu monolitnih katalizatora mogu se koristiti metode ionske izmjene koje se koriste za pripremu tradicionalnih katalizatora koje osiguravaju homogenu raspodjelu metala

na površini nosača. Ukoliko otopina metalnih soli koja cirkulira kroz monolit premašuje volumen monolita neće doći do neravnomjerne raspodjele. Glavna prednost metode ionske izmjene leži u tome što metal reagira s nosačem te postoji izrazito mala vjerojatnost pojave neprikladne raspodjele metala prilikom sušenja [35].

### 3. Eksperimentalni dio

Cilj ovog diplomskog rada je testiranje aktivnosti monolitnih katalizatora za katalitičku oksidaciju smjese aromatskih hlapljivih BTEX spojeva. Katalitičke komponente nanošene su na monolitne nosače izrađene tehnikama proizvodnje rastaljenim filamentom i stereolitografije te na komercijalni monolitni nosač izrađen ekstrudiranjem. Kao katalitički aktivne komponente primjenjeni su miješani metalni oksidi mangana i željeza ( $MnFeO_x$ ), mangana i cinka ( $MnZnO_x$ ), mangana i bakra ( $MnCuO_x$ ), mangana i kroma ( $MnCrO_x$ ) te mangana i kobalta ( $MnCoO_x$ ).

Plan eksperimentalnog dijela rada uključuje:

- pripremu otopina prekursora,
- nanošenje katalitički aktivnog sloja na kordijeritne i 3D-ispisane monolitne nosače tehnikom mokre impregnacije,
- provedbu katalitičke oksidacije smjese BTEX spojeva na monolitnim katalizatorima različitih geometrija pri različitim radnim uvjetima.

#### 3.1. Korištene kemikalije i materijali

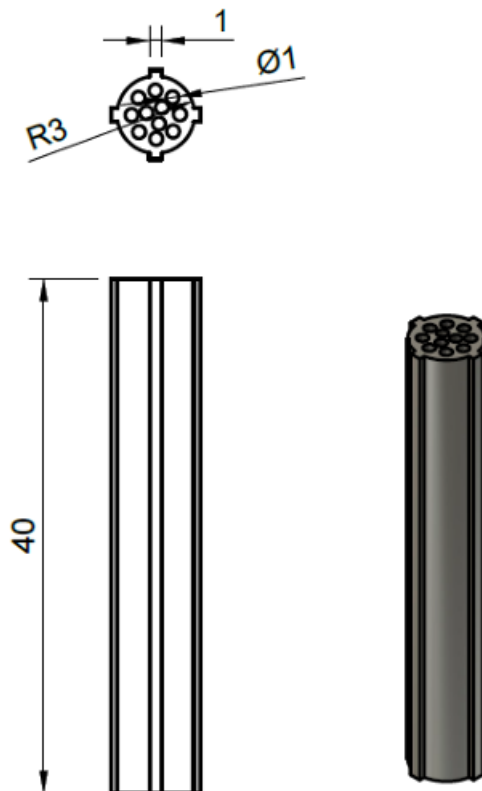
U izradi ovog diplomskog rada korištene su sljedeće kemikalije i materijali:

- deionizirana voda (FKIT),
- etanol  $C_2H_6O$ , 96 % (Gram mol),
- komercijalni kordijeritni monolitni nosači katalizatora (Corning),
- kompozitna fotoosjetljiva keramička smola Ceramic Resin (Formlabs),
- keramički filament White Zirkonia (Zetamix),
- manganov(II) nitrat tetrahidrat,  $Mn(NO_3)_2 \times 4H_2O$  (Fisher Scientific),
- željezov(III) nitrat nonahidrat,  $Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O$  (Fisher Scientific),
- bakrov(II) nitrat trihidrat,  $Cu(NO_3)_2 \times 3H_2O$  (Fisher Scientific),
- kromov(III) nitrat nonahidrat,  $Cr(NO_3)_3 \times 9H_2O$  (Fisher Chemical),
- kobaltov(II) nitrat heksahidrat,  $Co(NO_3)_2 \times 6H_2O$  (Fisher Chemical),

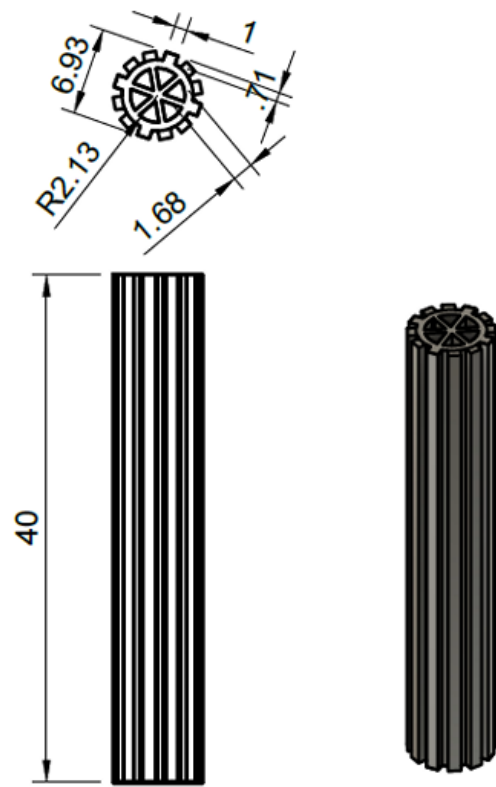
- cinkov(II) nitrat heksahidrat,  $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$  (Fisher Chemical),
- plinska mješavina BTEX (benzen, toluen, etilbenzen i *o*-ksilen) u dušiku, nominalne koncentracije 50 ppm za svaku komponentu (Messer),
- sintetski zrak čistoće *Research* (SOL Group),
- dušik čistoće 5,0 (SOL Group),
- vodik čistoće 5,5 (SOL Group),
- kvarcna vuna, *fine* 4  $\mu m$  (Acros Organics).

### 3.2. Geometrija monolitnih nosača

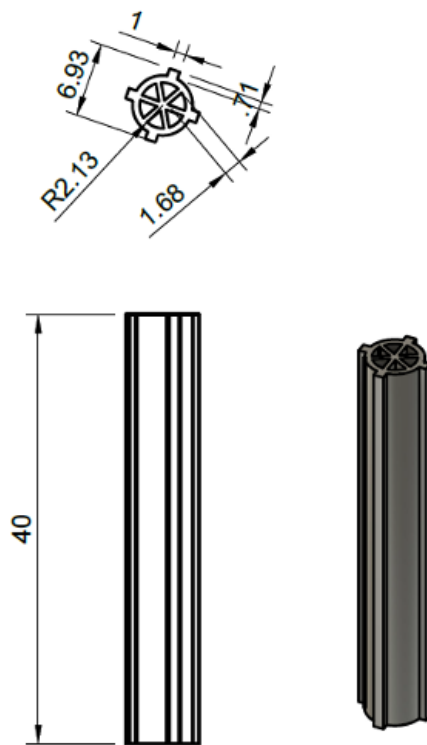
Na slikama 11-14 prikazani su korišteni 3D ispisani monolitni nosači sa karakterističnim strukturama (geometrijama) čije su dimenzije dane u milimetrima [38].



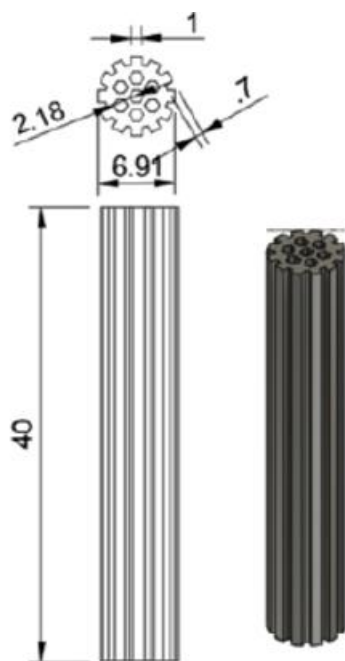
Slika 11. 3D ispisani monolitni nosač – model 1KK [38].



Slika 12. 3D ispisani monolitni nosač – model ZDP [38].



Slika 13. 3D ispisani monolitni nosač – model ZS [38].



Slika 14. 3D ispisani monolitni nosač – model HDP [38].

### 3.3. Nanošenje katalitički aktivnih komponenata na monolitne nosače

3D- ispisani monolitni nosači (izrađeni tehnikama FFF i SLA) koji su u ovom radu korišteni za nanošenje katalitičkih slojeva pripremljeni su u okviru ranijih istraživanja provedenih na Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Za nanošenje katalitički aktivnih komponenti rabljena je tehnika mokre impregnacije. Impregnacijske otopine pripremljene su otapanjem katalitičkih prekursora (nitratnih soli prijelaznih metala Mn, Fe, Cu, Cr, Co i Zn) u deioniziranoj vodi. Otopine pojedinačnih prekursora koncentracije 1M pomiješane su u istom volumnom omjeru kako bi se dobio isti molarni omjer prekursorskih komponenti Mn:Fe, Mn:Cu, Mn:Cr, Mn:Co, Mn:Zn=1:1 (slika 15). U pripremljene otopine uronjeni su kordijeritni monolitni nosači tako da u cijelosti budu prekriveni impregnacijskim sredstvom. Kako bi se spriječilo zaostajanje mjehurića zraka u kanalima nosača, nosači su protreseni nekoliko puta. Tehnika mokre impregnacije provodila se u trajanju 15 minuta (što se u prethodnim eksperimentalnim ispitivanjima pokazalo kao optimalno vrijeme) pri uvjetima sobne temperature i atmosferskog tlaka. Po završetku, nosači se laboratorijskom pincetom uklanjaju iz otopine, a njihovim blagim protresanjem uklanja se višak otopine iz kanala monolita. Nosači su zatim sušeni u laboratorijskom sušioniku 30 minuta pri 120 °C . Sušenje se provodi u svrhu isparavanja viška vode kako bi se spriječila moguća oštećenja (toplinski šok) nosača i katalitičkog sloja uslijed naglog isparavanja vode tijekom

kalciniranja koje se provodi u naknadnim stupnjevima pri vrlo visokim temperaturama (slika 16). Kalciniranje nosača provodi se u peći za kalciniranje tijekom 3 sata i 20 minuta do temperature kalciniranja od 500 °C , gdje su zadržani 2 sata (slika 17). Katalitički slojevi su dobiveni toplinskom razgradnjom katalitičkih prekursora. Postupak je ponovljen i za ostale monolitne nosače, izrađene tehnikom proizvodnje rastaljenim filamentom i tehnikom stereolitografije. Duljine svih nosača iznosile su 4 cm. Geometrijske površine kordijeritnih monolitnih nosača iznose 29 cm<sup>2</sup>, dok geometrijske površine za 3D ispisane monolitne nosače iznose: a) monolitni nosač HDP: 25 cm<sup>2</sup>, b) monolitni nosač ZS: 22 cm<sup>2</sup>, c) monolitni nosač KK: 23 cm<sup>2</sup>, d) monolitni nosač ZDP-SLA: 28 cm<sup>2</sup>, e) monolitni nosač ZDP-FFF: 53,4 cm<sup>2</sup> [38].



Slika 15. Monolitni nosači uronjeni u impregnacijske otopine.



Slika 16. Monolitni nosači prije kalciniranja.





Slika 17. Monolitni nosači nakon kalciniranja.

### 3.4. Katalitička oksidacija BTEX spojeva

Katalitička oksidacija BTEX spojeva provedena je u monolitnom reaktoru pri atmosferskom tlaku te pri različitim temperaturama (od sobne do 370 °C). Slika 18 prikazuje eksperimentalni sustav za provođenje katalitičke oksidacije s označenim ključnim dijelovima opreme [38].

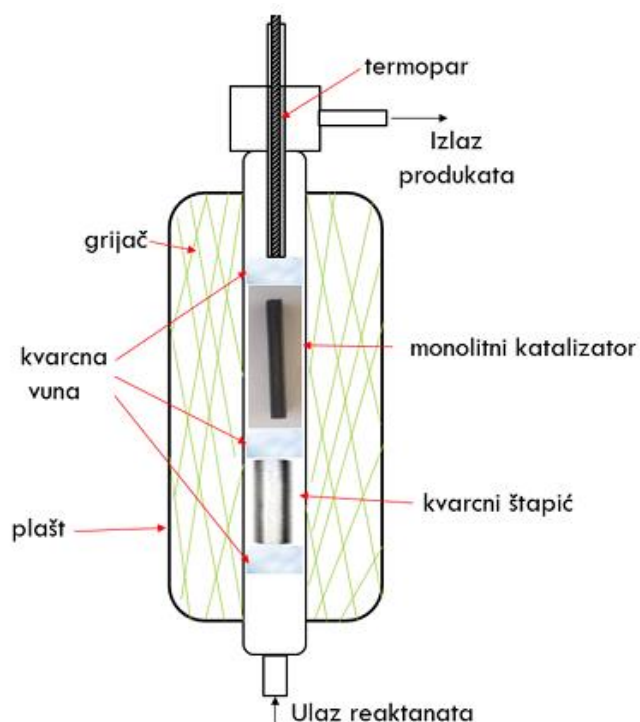


Slika 18. Sustav za katalitičku oksidaciju BTEX spojeva.

Glavni dijelovi sustava za katalitičku oksidaciju BTEX spojeva su sljedeći:

- 1 – maseni regulatori protoka (engl. *Mass Flow Controllers*, MFC) za kontroliranje volumnog protoka BTEX-a i sintetskog zraka (oksidansa),
- 2 – monolitni reaktor s vanjskim grijačem,
- 3 – jedinica za regulaciju temperature (engl. *Temperature Control Unit*, TCU),
- 4 – upravljačka ploča za uzorkovanje reakcijske smjese na izlazu iz reaktora,
- 5 – plinski kromatograf (engl. *Gas Chromatograph*, GC) za analizu reakcijske smjese na izlazu iz reaktora,
- računalo za prikupljanje i obradu eksperimentalnih podataka.

Reakcijska smjesa BTEX spojeva i sintetskog zraka (oksidansa) ulazi u monolitni reaktor koji je ispunjen od ulaza prema izlazu slojem kvarcne vune, kvarcnom ispunom, monolitnim katalizatorom te još jednim slojem kvarcne vune. Kvarcna vuna u monolitnom reaktoru ima ulogu smanjenja mrtvog volumena u reaktoru te pospješivanje jednolike raspodjele reaktanata duž reaktora. Kvarcna ispuna (kvarcni štapić), ujedno služi za predgrijavanje reakcijske smjese na radnu temperaturu prije kontakta s monolitnim katalizatorom [38]. Slika 19 prikazuje shemu monolitnog reaktora [38].



Slika 19. Shema monolitnog reaktora [38].

Tablica 1 daje pregled radnih uvjeta pri kojima je provedena katalitička oksidacija BTEX spojeva.

Tablica 1. Radni uvjeti pri kojima je provedena katalitička oksidacija BTEX spojeva.

Temperatura, $T / ^\circ\text{C}$	sobna - 370
Tlak, $p / \text{Pa}$	atmosferski
Protok smjese BTEX-a, $v_0 / \text{cm}^3\text{min}^{-1}$	80
Protok zraka, $v_0 / \text{cm}^3\text{min}^{-1}$	12
Ukupni volumni protok reakcijske smjese, $v_0 / \text{cm}^3\text{min}^{-1}$	92
Omjer protoka smjese BTEX-a i zraka, -	6,67

Analiza produkata provedena je pomoću plinskog kromatografa GC-2014 (Shimadzu) s plameno-ionizacijskim detektorom (engl. *Flame Ionization Detector*, FID). Konverzija BTEX spojeva praćena je na temelju smanjenja površine karakterističnih pikova, odnosno koncentracija ispod karakterističnih signala na dobivenim kromatogramima. Tablica 2 prikazuje uvjete plinsko-kromatografske analize reakcijske smjese.

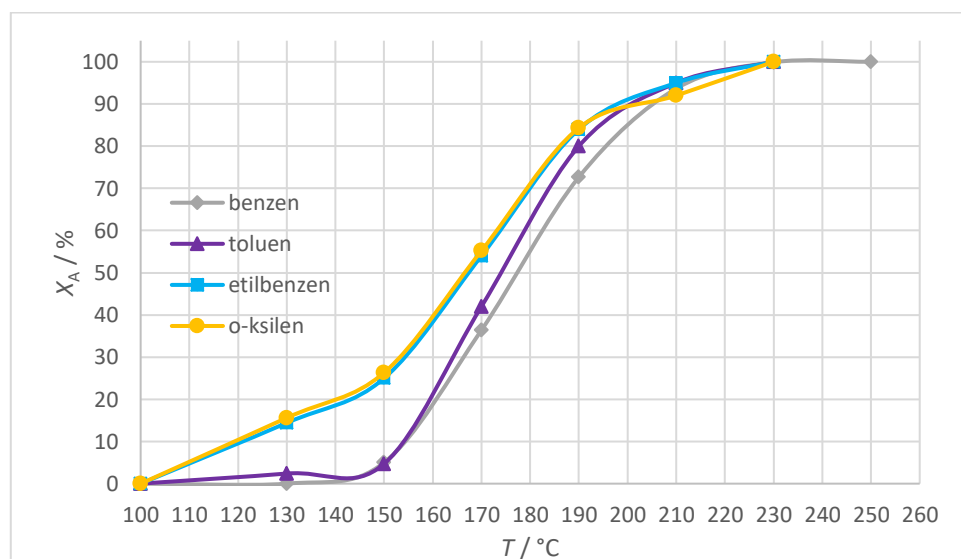
Tablica 2. Uvjeti plinsko-kromatografske analize reakcijske smjese [38].

Kolona	RTX - Wax
Duljina kolone	30 m
Unutarnji promjer kolone	0,53 mm
Stacionarna faza	<i>Crossbond Carbowax polyethylene glycol</i>
Debljina 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 i rasprava

### 4.1. Katalitička oksidacija BTEX spojeva

Katalitička oksidacija smjese benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena (BTEX) provedena je u svrhu ispitivanja katalitičke učinkovitosti 3D ispisanih monolitnih nosača izrađenih tehnikama proizvodnje rastaljenim filamentom i stereolitografije s nanesenim katalitički aktivnim komponentama. S ciljem usporedbe učinkovitosti tako pripremljenih monolitnih katalizatora, korišteni su i monolitni katalizatori pripremljeni iz komercijalnih kordijeritnih monolitnih nosača na koje su nanošene iste katalitički aktivne komponente. Katalitička oksidacija provedena je u temperaturnom intervalu od sobne temperature do 370 °C uz konstantni volumni protok reaktanata i zraka ( $92 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ ). Početne koncentracije pojedinačnih komponenata BTEX smjese iznosile su: 53,6 ppm benzena, 51,3 ppm toluena, 53,3 ppm etilbenzena te 50,7 ppm *o*-ksilena. Rezultati su prikazani grafički i tablično. Kao kriterij usporedbe učinkovitosti monolitnih katalizatora korištene su vrijednosti  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  (°C) koje odgovaraju temperaturama neophodnim za postizanje 10 %-tne, 50 %-tne i 90 %-tne konverzije BTEX komponenti.



Slika 20. Utjecaj temperature na konverzije benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena na kordijeritnom monolitnom nosaču s  $\text{MnFeO}_x$  kao katalitičkim slojem pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka  $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

Utjecaj temperature na konverzije benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena na kordijeritnom monolitnom nosaču s MnFeO<sub>x</sub> kao katalitičkim slojem pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka 92 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> prikazan je na slici 20, a karakteristične vrijednosti T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> i T<sub>90</sub> (°C) dane su u tablici 3.

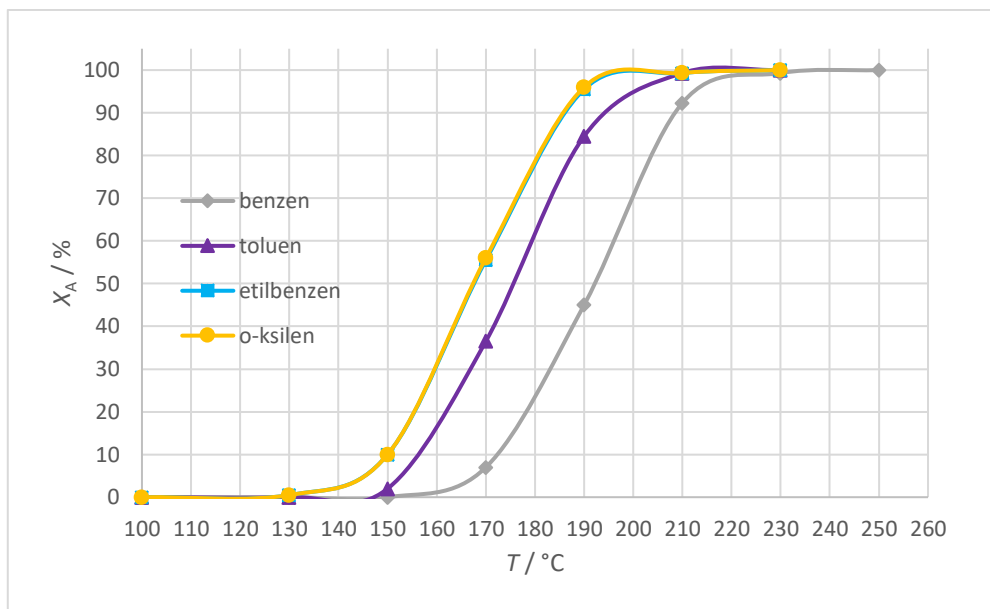
Tablica 3. Vrijednosti T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> i T<sub>90</sub> (°C) za benzen, toluen, etilbenzen i *o*-ksilen pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka 92 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> za kordijeritni monolitni nosač s MnFeO<sub>x</sub> kao katalitičkim slojem.

Komponenta	T <sub>10</sub>	T <sub>50</sub>	T <sub>90</sub>
Benzen	155,5	177,8	199,5
Toluen	151,8	115,0	195,3
Etilbenzen	121,4	167,3	194,0
<i>O</i> -ksilen	120,0	166,6	194,0

Tablica 4. Vrijednosti masa kordijeritnog monolitnog nosača, katalitičkog sloja MnFeO<sub>x</sub> te kordijeritnog monolitnog nosača s nanesenim katalitičkim slojem MnFeO<sub>x</sub>.

m (kordijeritni monolitni nosač) /g	0,5006
m (MnFeO <sub>x</sub> ) g	0,011
m (kordijeritni monolitni nosač + MnFeO <sub>x</sub> ) /g	0,5116

Na temelju rezultata prikazanih u tablici 3 vidljivo je da se 90%-tno uklanjanje svih komponenti postiže pri temperaturama do 199,5 °C. Vrijednosti T<sub>90</sub> za sve komponente su približno jednake, dok je najviša vrijednost T<sub>90</sub> postignuta za benzen te iznosi 199,5 °C. Masa katalitičkog sloja MnFeO<sub>x</sub> na testiranom monolitnom katalizatoru iznosila je 0,011 g (tablica 4).



Slika 21. Utjecaj temperature na konverzije benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena na kordijeritnom monolitnom nosaču s  $\text{MnCoO}_x$  kao katalitičkim slojem pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka  $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

Utjecaj temperature na konverzije benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena na kordijeritnom monolitnom nosaču s  $\text{MnCoO}_x$  kao katalitičkim slojem pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka  $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  prikazan je na slici 21, karakteristične vrijednosti  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  (°C) dane su u tablici 5, a odgovarajuće mase katalitičkog sloja u tablici 6.

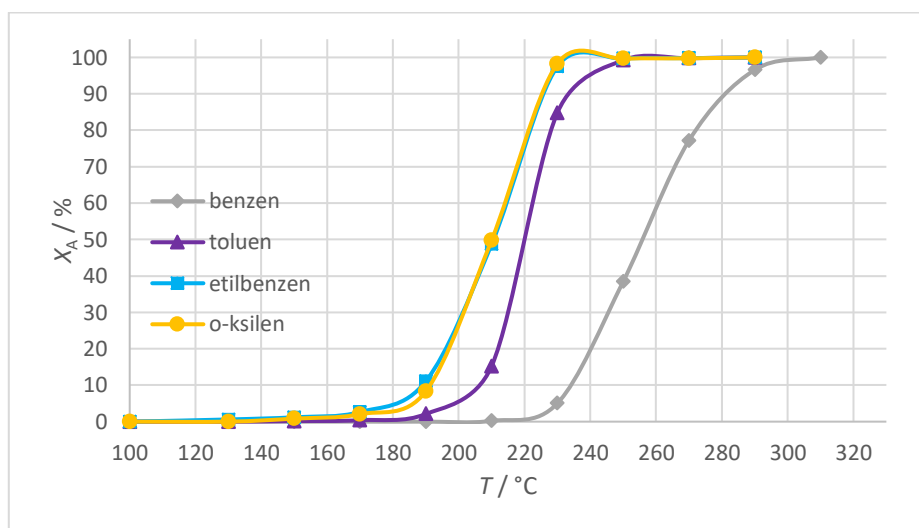
Tablica 5. Vrijednosti  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  (°C) za benzen, toluen, etilbenzen i *o*-ksilen pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka  $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  za kordijeritni monolitni nosač s  $\text{MnCoO}_x$  kao katalitičkim slojem.

Komponenta	$T_{10}$	$T_{50}$	$T_{90}$
Benzen	171,4	189,5	203,0
Toluen	154,7	175,8	194,0
Etilbenzen	150,0	167,8	179,5
<i>O</i> -ksilen	150,0	167,4	179,2

Tablica 6. Vrijednosti masa kordijeritnog monolitnog nosača, katalitičkog sloja  $\text{MnCoO}_x$  te kordijeritnog monolitnog nosača s nanesenim katalitičkim slojem  $\text{MnCoO}_x$ .

m (kordijeritni monolitni nosač) /g	0,4693
m ( $\text{MnCoO}_x$ ) g	0,0091
m (kordijeritni monolitni nosač + $\text{MnCoO}_x$ ) /g	0,4784

Rezultati prikazani u tablici 5 ukazuju da se najviša vrijednost  $T_{90}$  postiže se za benzen (203,0 °C), dok su ostale vrijednosti  $T_{90}$  nešto niže. Vrijednost  $T_{90}$  za toluen iznosila je 194,0 °C, za etilbenzen 179,5 °C, dok je za *o*-ksilen vrijednost  $T_{90}$  jednaka 179,2 °C. Masa katalitičkog sloja  $\text{MnCoO}_x$  iznosila je 0,0091 g (tablica 6).



Slika 22. Utjecaj temperature na konverzije benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena na kordijeritnom monolitnom nosaču s  $\text{MnZnO}_x$  kao katalitičkim slojem pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka  $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

Tablica 7. Vrijednosti  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  (°C) za benzen, toluen, etilbenzen i *o*-ksilen pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka  $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  za kordijeritni monolitni nosač s  $\text{MnZnO}_x$  kao katalitičkim slojem.

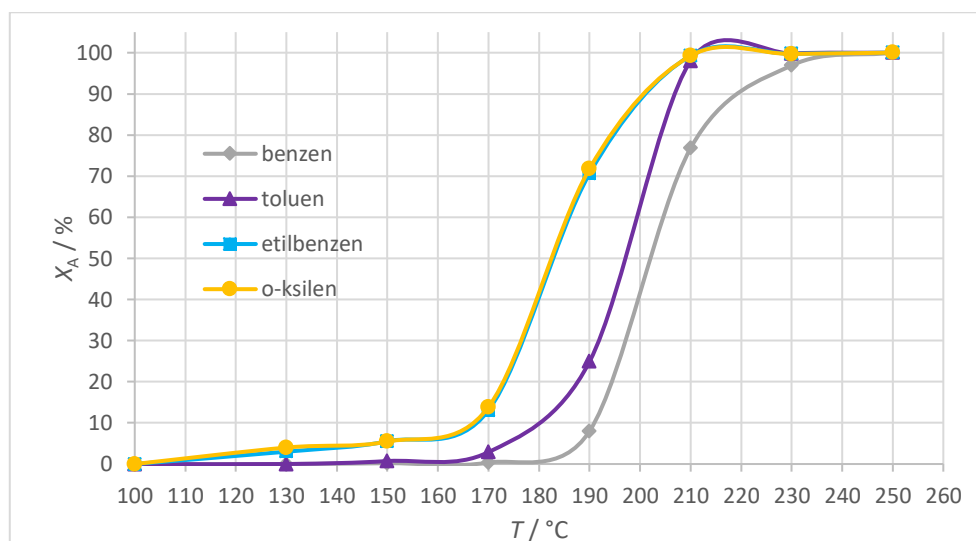
Komponenta	$T_{10}$	$T_{50}$	$T_{90}$
Benzen	233,5	256,2	283,7
Toluen	202,3	220,1	238,0
Etilbenzen	187,8	210,8	227,1
<i>O</i> -ksilen	191,0	210,4	226,7

Tablica 8. Vrijednosti masa kordijeritnog monolitnog nosača, katalitičkog sloja  $\text{MnZnO}_x$  te kordijeritnog monolitnog nosača s nanesenim katalitičkim slojem  $\text{MnZnO}_x$ .

m (kordijeritni monolitni nosač) /g	0,4552
m ( $\text{MnZnO}_x$ ) g	0,009
m (kordijeritni monolitni nosač + $\text{MnZnO}_x$ ) /g	0,4642

Utjecaj temperature na konverzije benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena na kordijeritnom monolitnom nosaču s  $\text{MnZnO}_x$  kao katalitičkim slojem pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka  $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  prikazan je na slici 22, karakteristične vrijednosti  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) dane su u tablici 7, a odgovarajuće mase katalitičkog sloja u tablici 8.

Rezultati za vrijednosti  $T_{90}$  u tablici 7. ukazuju su vrijednosti  $T_{90}$  za toluen, etilbenzen i *o*-ksilen približno jednake, dok je najviša vrijednost  $T_{90}$  postignuta za benzen i iznosila je  $283,7^{\circ}\text{C}$ . Masa katalitičkog sloja  $\text{MnZnO}_x$  iznosila je  $0,009 \text{ g}$  (tablica 8).



Slika 23. Utjecaj temperature na konverzije benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena na kordijeritnom monolitnom nosaču s  $\text{MnCrO}_x$  kao katalitičkim slojem pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka  $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .



Tablica 9. Vrijednosti  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  (°C) za benzen, toluen, etilbenzen i *o*-ksilen pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka  $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  za kordijeritni monolitni nosač s  $\text{MnCrO}_x$  kao katalitičkim slojem.

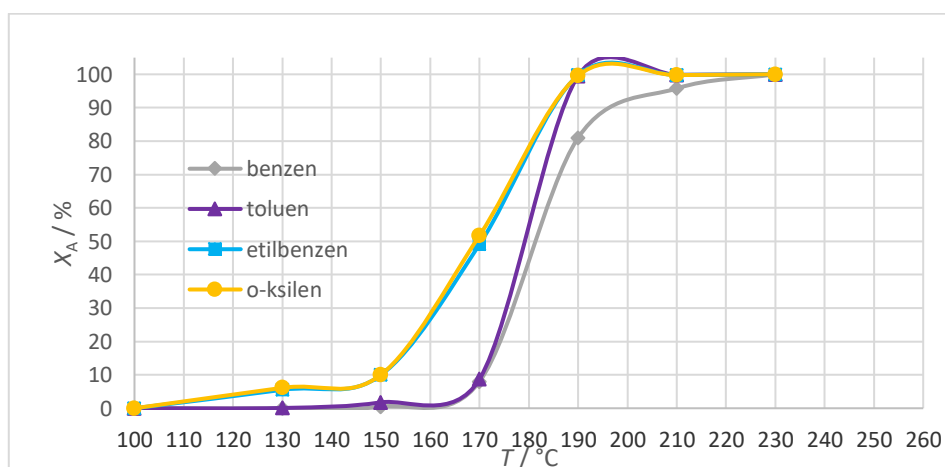
Komponenta	$T_{10}$	$T_{50}$	$T_{90}$
Benzen	192,6	203,2	224,0
Toluen	177,8	197,0	207,8
Etilbenzen	162,5	183,0	203,8
<i>O</i> -ksilen	162,5	182,8	203,5

Tablica 10. Vrijednosti masa kordijeritnog monolitnog nosača, katalitičkog sloja  $\text{MnCrO}_x$  te kordijeritnog monolitnog nosača s nanesenim katalitičkim slojem  $\text{MnCrO}_x$ .

m (kordijeritni monolitni nosač) /g	0,4986
m ( $\text{MnCrO}_x$ ) g	0,0102
m (kordijeritni monolitni nosač + $\text{MnCrO}_x$ ) /g	0,5088

Utjecaj temperature na konverzije benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena na kordijeritnom monolitnom nosaču s  $\text{MnCrO}_x$  kao katalitičkim slojem pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka  $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  prikazan je na slici 23, karakteristične vrijednosti  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  (°C) dane su u tablici 9, a odgovarajuće mase katalitičkog sloja u tablici 10.

Najviša vrijednost  $T_{90}$  postignuta je za benzen te iznosi  $224,0 \text{ °C}$  (tablica 9). Vrijednosti  $T_{90}$  ostalih komponenti su jako podudarne. Masa katalitičkog sloja  $\text{MnCrO}_x$  iznosila je  $0,0102 \text{ g}$  (tablica 10).



Slika 24. Utjecaj temperature na konverzije benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena na kordijeritnom monolitnom nosaču s  $\text{MnCuO}_x$  kao katalitičkim slojem pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka  $92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

Tablica 11. Vrijednosti  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) za benzen, toluen, etilbenzen i *o*-ksilen pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka  $92\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$  za kordijeritni monolitni nosač s  $\text{MnCuO}_x$  kao katalitičkim slojem.

Komponenta	$T_{10}$	$T_{50}$	$T_{90}$
Benzen	172,5	182,3	202,9
Toluen	170,4	179,2	188,0
Etilbenzen	150,5	170,4	186,4
<i>O</i> -ksilen	147,0	169,5	186,3

Tablica 12. Vrijednosti masa kordijeritnog monolitnog nosača, katalitičkog sloja  $\text{MnCuO}_x$  te kordijeritnog monolitnog nosača s nanesenim katalitičkim slojem  $\text{MnCuO}_x$ .

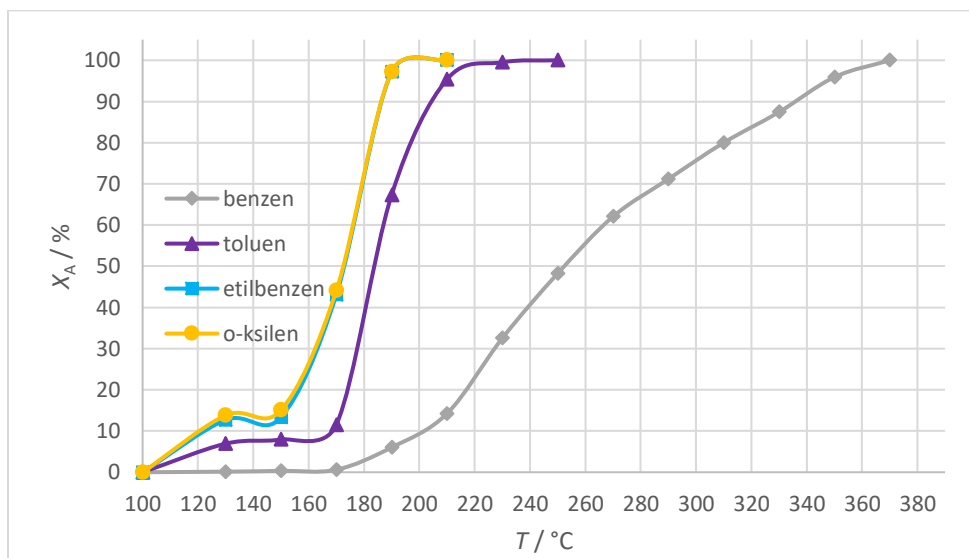
m (kordijeritni monolitni nosač) /g	0,4903
m ( $\text{MnCuO}_x$ ) g	0,0078
m (kordijeritni monolitni nosač + $\text{MnCuO}_x$ ) /g	0,4981

Utjecaj temperature na konverzije benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena na kordijeritnom monolitnom nosaču s  $\text{MnCuO}_x$  kao katalitičkim slojem pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka  $92\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$  prikazan je na slici 24, karakteristične vrijednosti  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) dane su u tablici 11, a odgovarajuće mase katalitičkog sloja u tablici 12.

Na temelju rezultata prikazanih u tablici 11 vidljivo je da se 90%-tna konverzija sve komponente postiže pri temperaturama do  $202,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ , zavisno o promatranoj BTEX komponenti. Najviša vrijednost  $T_{90}$  postignuta je za benzen. Vrijednosti  $T_{90}$  ostalih komponenti ne razlikuju se značajno. Masa katalitičkog sloja  $\text{MnCuO}_x$  iznosila je  $0,0078\text{ g}$  (tablica 12).

Uspoređujući vrijednosti  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) dobivene za benzen, toluen, etilbenzen i *o*-ksilen pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka  $92\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$  za sve katalitičke slojeve nanese na kordijeritne monolitne nosače iste geometrijske površine ( $29\text{ cm}^2$ ), zaključuje se da je najučinkovitiji katalitički sloj bio  $\text{MnFeO}_x$  [38]. Masa tog katalitičkog sloja iznosila je  $0,011\text{ g}$ , što je ujedno bila i najveća masa katalitičkog sloja u usporedbi s ostalim masama katalitičkih slojeva na kordijeritnim monolitnim nosačima. Budući da su geometrijske površine svih monolita bile jednake, može se zaključiti da je ključnu ulogu u učinkovitosti izučavanih katalizatora vjerojatno imala masa katalitičkog sloja, pored njegovog kemijskog sastava.

Temperatura pri kojoj su postignute 90-tne konverzije za sve BTEX komponente primjenom kordijeritnog monolitnog nosača s  $\text{MnFeO}_x$  kao katalitičkim slojem iznosila je  $199,5\text{ }^\circ\text{C}$ , što je najniža temperatura u odnosu na vrijednosti  $T_{90}$  preostalih kordijeritnih monolitnih katalizatora. S obzirom na navedeno, u nastavku istraživanja katalitički sloj  $\text{MnFeO}_x$  nanošen je na 3D ispisane monolitne nosače koji su se razlikovali prema karakterističnim geometrijama (slika 25-29).



Slika 25. Utjecaj temperature na konverzije benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena na ZS monolitnom nosaču s  $\text{MnFeO}_x$  kao katalitičkim slojem pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka  $92\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ .

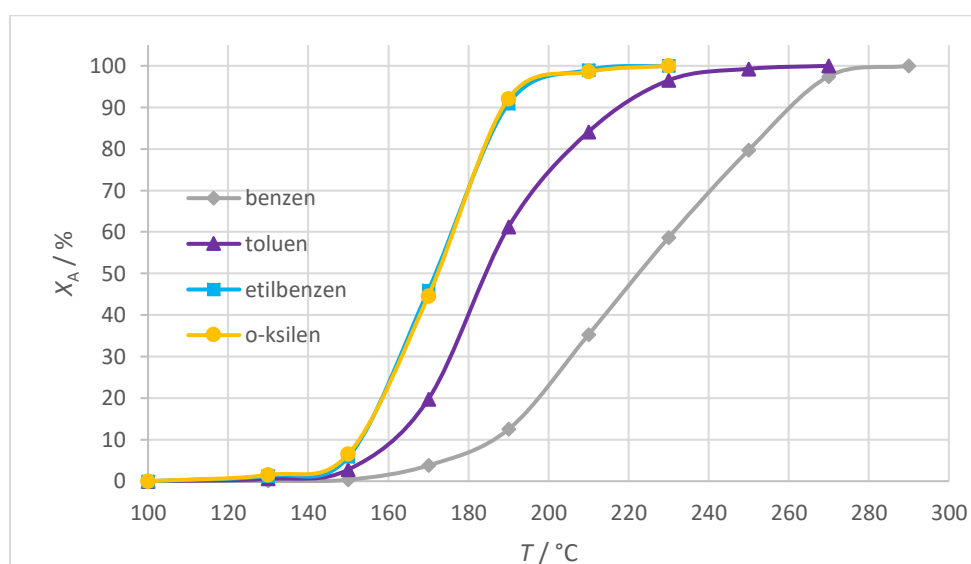
Tablica 13. Vrijednosti  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  ( $^\circ\text{C}$ ) za benzen, toluen, etilbenzen i *o*-ksilen pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka  $92\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$  za ZS monolitni nosač s  $\text{MnFeO}_x$  kao katalitičkim slojem.

Komponenta	$T_{10}$	$T_{50}$	$T_{90}$
Benzen	200,0	254,0	337,5
Toluen	165,0	184,0	206,4
Etilbenzen	125,0	172,6	187,4
<i>O</i> -ksilen	123,1	172,3	187,4

Tablica 14. Vrijednosti masa ZS monolitnog nosača, katalitičkog sloja  $\text{MnFeO}_x$  te ZS monolitnog nosača s nanesenim katalitičkim slojem  $\text{MnFeO}_x$ .

m (ZS monolitni nosač) /g	1,7983
m ( $\text{MnFeO}_x$ ) g	0,0074
m (ZS monolitni nosač + $\text{MnFeO}_x$ ) /g	1,8057

Obzirom na rezultate prikazane u tablici 13 zaključuje se da se 90%-tna konverzija za sve komponente postiže pri temperaturama do 337,5 °C, koja odgovara vrijednosti  $T_{90}$  za benzen. Geometrijska površina ZS monolitnog nosača iznosila je 22 cm<sup>2</sup> [38], a masa katalitičkog sloja  $\text{MnFeO}_x$  0,0074 g (tablica 14).



Slika 26. Utjecaj temperature na konverzije benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena na HDP monolitnom nosaču s  $\text{MnFeO}_x$  kao katalitičkim slojem pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka 92 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.

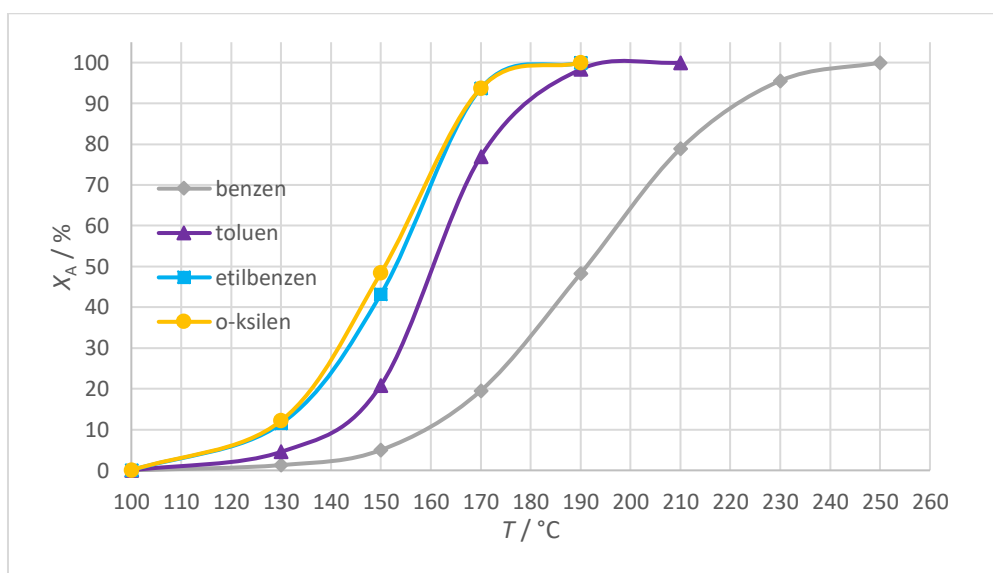
Tablica 15. Vrijednosti  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  (°C) za benzen, toluen, etilbenzena i *o*-ksilen pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka 92 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> za HDP monolitni nosač s  $\text{MnFeO}_x$  kao katalitičkim slojem.

Komponenta	$T_{10}$	$T_{50}$	$T_{90}$
Benzen	185,6	223,0	262,2
Toluen	159,4	184,8	220,0
Etilbenzen	152,5	172,2	189,6
<i>O</i> -ksilen	152,1	172,5	189,2

Tablica 16. Vrijednosti masa HDP monolitnog nosača, katalitičkog sloja  $\text{MnFeO}_x$  te HDP monolitnog nosača s nanesenim katalitičkim slojem  $\text{MnFeO}_x$ .

m (SAĆE monolitni nosač) /g	1,5735
m ( $\text{MnFeO}_x$ ) g	0,0072
m (SAĆE monolitni nosač + $\text{MnFeO}_x$ ) /g	1,5807

Iz rezultata u tablici 15 uočava se da se 90%-tna konverzija za sve komponente postiže pri temperaturama do 262,2 °C, koja odgovara vrijednosti  $T_{90}$  za benzen. Geometrijska površina HDP monolitnog nosača iznosila je 25 cm<sup>2</sup> [38], a masa katalitičkog sloja  $\text{MnFeO}_x$  0,0072 g (tablica 16).



Slika 27. Utjecaj temperature na konverzije benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena na KK monolitnom nosaču s  $\text{MnFeO}_x$  kao katalitičkim slojem pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka 92 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.

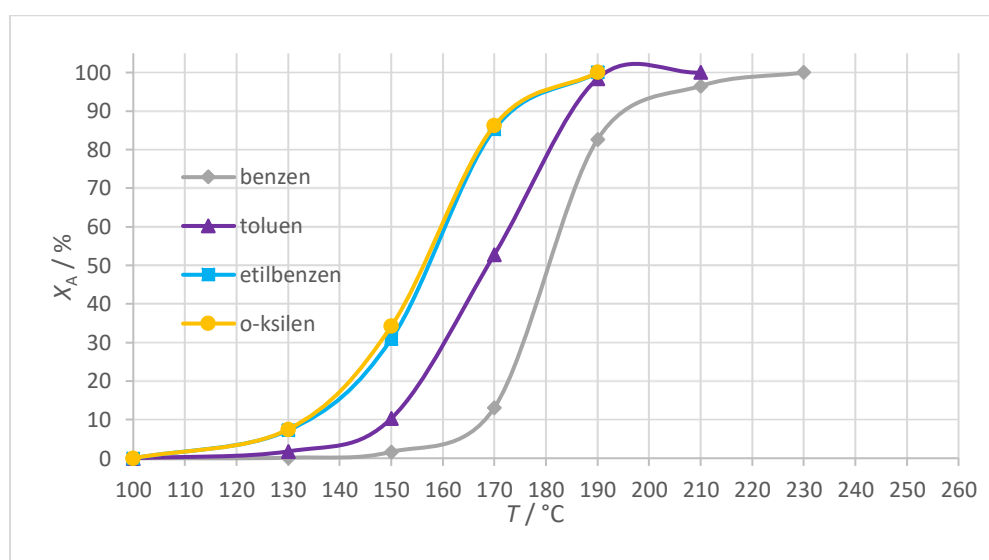
Tablica 17. Vrijednosti  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  (°C) za benzen, toluen, etilbenzena i *o*-ksilen pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka 92 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> za KK monolitni nosač s  $\text{MnFeO}_x$  kao katalitičkim slojem.

Komponenta	$T_{10}$	$T_{50}$	$T_{90}$
Benzen	158,8	191,3	224,1
Toluen	137,5	160,7	182,7
Etilbenzen	127,3	152,8	168,8
<i>O</i> -ksilen	125,0	150,9	168,7

Tablica 18. Vrijednosti masa KK monolitnog nosača, katalitičkog sloja  $\text{MnFeO}_x$  te KK monolitnog nosača s nanesenim katalitičkim slojem  $\text{MnFeO}_x$ .

m (KK monolitni nosač) /g	1,6431
m ( $\text{MnFeO}_x$ ) g	0,0143
m (KK monolitni nosač + $\text{MnFeO}_x$ ) /g	1,6574

Vrijednost  $T_{90}$  za benzen iznosila je 224,1 °C (tablica 17), dok su karakteristične  $T_{90}$  vrijednosti za ostale komponente bile nešto niže. Geometrijska površina KK monolitnog nosača iznosila je 23 cm<sup>2</sup> [38], a masa katalitičkog sloja  $\text{MnFeO}_x$  0,0143 g (tablica 18).



Slika 28. Utjecaj temperature na konverzije benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena na ZDP-SLA monolitnom nosaču s  $\text{MnFeO}_x$  kao katalitičkim slojem pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka 92 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.

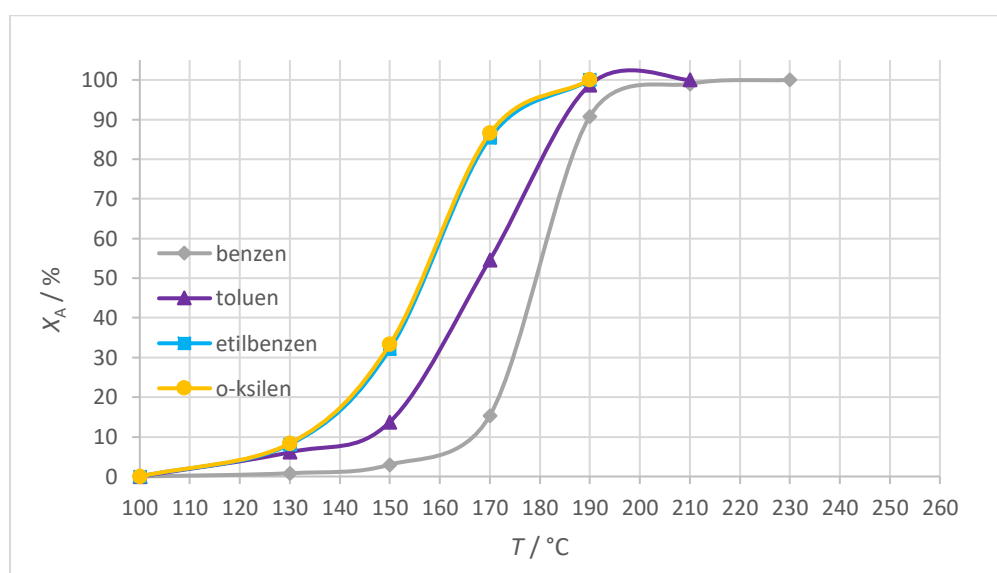
Tablica 19. Vrijednosti  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  (°C) za benzen, toluen, etilbenzen i *o*-ksilen pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka 92 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> za ZDP-SLA monolitni nosač s  $\text{MnFeO}_x$  kao katalitičkim slojem.

Komponenta	$T_{10}$	$T_{50}$	$T_{90}$
Benzen	165,0	180,7	201,4
Toluen	137,1	169,0	186,5
Etilbenzen	132,6	157,3	176,7
<i>O</i> -ksilen	132,2	156,2	175,7

Tablica 20. Vrijednosti masa ZDP-SLA monolitnog nosača, katalitičkog sloja  $MnFeO_x$  te ZDP-SLA monolitnog nosača s nanesenim katalitičkim slojem  $MnFeO_x$ .

m (ZDP-SLA monolitni nosač) /g	1,6128
m ( $MnFeO_x$ ) g	0,0155
m (ZDP-SLA monolitni nosač + $MnFeO_x$ ) /g	1,6283

Rezultati prikazani u tablici 19 ukazuju da se 90%-tna konverzija za sve komponente postiže do temperature od 201,4 °C, koja odgovara benzenu. Geometrijska površina ZDP-SLA monolitnog nosača iznosila je 28 cm<sup>2</sup> [38], a masa katalitičkog sloja  $MnFeO_x$  0,0155 g (tablica 20).



Slika 29. Utjecaj temperature na konverzije benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena na ZDP-FFF monolitnom nosaču s  $MnFeO_x$  kao katalitičkim slojem pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka 92 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.

Tablica 21. Vrijednosti  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  (°C) za benzen, toluen, etilbenzen i *o*-ksilen pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka 92 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> za ZDP-FFF monolitni nosač s  $MnFeO_x$  kao katalitičkim slojem.

Komponenta	$T_{10}$	$T_{50}$	$T_{90}$
Benzen	162,3	179,3	189,7
Toluen	141,4	168,0	186,4
Etilbenzen	131,7	156,8	176,7
<i>O</i> -ksilen	131,6	156,4	175,7

Tablica 22. Vrijednosti masa ZDP-FFF monolitnog nosača, katalitičkog sloja  $\text{MnFeO}_x$  te ZDP-FFF monolitnog nosača s nanesenim katalitičkim slojem  $\text{MnFeO}_x$ .

m (ZDP-FFF monolitni nosač) /g	5,1777
m ( $\text{MnFeO}_x$ ) g	0,0099
m (ZDP-FFF monolitni nosač + $\text{MnFeO}_x$ ) /g	5,1876

Maksimalna temperatura pri kojoj se postiže 90 %-tna konverzija svih komponenti iznosila je 189,7 °C (tablica 21). Geometrijska površina ZDP-FFF monolitnog nosača iznosila je 53,4 cm<sup>2</sup> [38], a masa katalitičkog sloja  $\text{MnFeO}_x$  0,0099 g (tablica 22).

Na temelju prethodne analize može se zaključiti da učinkovitost katalitički aktivnih komponenti za oksidaciju BTEX-a s obzirom na kemijski sastav katalitičkog sloja nanesen na komercijalni kordijeritni nosač prati sljedeći redoslijed:  $\text{MnFeO}_x > \text{MnCuO}_x > \text{MnCoO}_x > \text{MnCrO}_x > \text{MnZnO}_x$ . Uspoređujući učinkovitosti svih monolitnih nosača s nanesenim slojem katalitički aktivnih komponenti dolazi se do sljedećeg redoslijeda (poredana od najveće do najmanje): ZDP-FFF nosač ( $\text{MnFeO}_x$ ) > kordijeritni nosač ( $\text{MnFeO}_x$ ) > ZDP-SLA nosač ( $\text{MnFeO}_x$ ) > kordijeritni nosač ( $\text{MnCuO}_x$ ) > kordijeritni nosač ( $\text{MnCoO}_x$ ) > kordijeritni nosač ( $\text{MnCrO}_x$ ) > KK nosač ( $\text{MnFeO}_x$ ) > HDP nosač ( $\text{MnFeO}_x$ ) > kordijeritni nosač ( $\text{MnZnO}_x$ ) > ZS nosač ( $\text{MnFeO}_x$ ).

Sukladno prethodno navedenom odnosno uspoređujući sve navedene vrijednosti  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  (°C) dobivene za benzen, toluen, etilbenzen i *o*-ksilen pri ukupnom volumnom protoku reaktanata i zraka 92 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> može se zaključiti da su najbolji rezultati postignuti primjenom monolitnog katalizatora koji je izrađen iz monolitnog nosača ZDP-FFF. Vrijednost  $T_{90}$  benzena, odnosno zadnje komponente koja oksidira, kod ZDP-FFF monolitnog nosača s nanesenim katalitičkim slojem  $\text{MnFeO}_x$  iznosila je 189,7 °C, što je bila najniža temperatura za uklanjanje svih BTEX spojeva u usporedbi s ostalim monolitnim nosačima i nanesenim katalitičkim komponentama. Takav rezultat je očekivan s obzirom na geometrijske površine. Veća geometrijska površina monolitnog nosača osigurava i veću specifičnu površinu katalitičkog sloja za oksidaciju BTEX komponenti. Geometrijska površina ZDP-SLA monolitnog nosača iznosila je 28 cm<sup>2</sup>, dok je geometrijska površina ZDP-FFF monolitnog nosača iznosila 53,4 cm<sup>2</sup> [38]. Vrijednost  $T_{90}$  za benzen uz ZDP-SLA kao monolitni nosač i  $\text{MnFeO}_x$  kao katalitički sloj iznosila je 201,4 °C.



Uspoređujući vrijednosti  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  najučinkovitijeg kordijeritnog monolitnog nosača s nanesenim  $\text{MnFeO}_x$  kao katalitičkim slojem s vrijednostima  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  ZDP-FFF monolitnog nosača s istim katalitičkim komponentama uočava se da je vrijednost  $T_{90}$  za benzen na kordijeritnom katalizatoru nešto viša. Navedeno proizlazi iz činjenice da je geometrijska površina ZDP-FFF nosača veća u odnosu na geometrijsku površinu spomenutog kordijeritnog nosača. Vrijednost  $T_{90}$  za benzen (337,5 °C) kod ZS nosača s nanesenim katalitičkim slojem  $\text{MnFeO}_x$  najviša je u odnosu na sve ostale vrijednosti  $T_{90}$  za benzen, što je i u skladu s najmanjom geometrijskom površinom (22 cm<sup>2</sup>) spomenutog nosača te jednom od najmanjih masa nanesenog katalitičkog sloja. Aktivnost katalizatora s obzirom na vrijednost temperature potrebne za postizanje 90 %-tne konverzije komponente koja zadnja oksidira (benzen) može se poredati od najveće do najmanje na sljedeći način: ZDP-FFF nosač ( $\text{MnFeO}_x$ ) > kordijeritni nosač ( $\text{MnFeO}_x$ ) > ZDP-SLA nosač ( $\text{MnFeO}_x$ ) > kordijeritni nosač ( $\text{MnCuO}_x$ ) > kordijeritni nosač ( $\text{MnCoO}_x$ ) > kordijeritni nosač ( $\text{MnCrO}_x$ ) > KK nosač ( $\text{MnFeO}_x$ ) > HDP nosač ( $\text{MnFeO}_x$ ) > kordijeritni nosač ( $\text{MnZnO}_x$ ) > ZS nosač ( $\text{MnFeO}_x$ ).

## 5. Zaključak

Cilj ovog rada bio je testirati i usporediti učinkovitost različitih monolitnih katalizatora za katalitičku oksidaciju smjese aromatskih organskih BTEX spojeva. Pritom je ispitan utjecaj tehnike pripreme monolitnog nosača (proizvodnja rastaljenim filamentom i stereolitografija u usporedbi s tehnikom ekstrudiranja koja se uobičajeno koristi kod pripreme komercijalnih kordijeritnih nosača) i kemijskog sastava katalitičkog sloja (miješani metalni oksidi  $\text{MnFeO}_x$ ,  $\text{MnZnO}_x$ ,  $\text{MnCuO}_x$ ,  $\text{MnCrO}_x$  i  $\text{MnCoO}_x$ ). Katalitička oksidacija provedena je u monolitnom reaktoru u uvjetima atmosferskog tlaka te u širokom rasponu temperatura (do maksimalno 370 °C) uz konstantan ukupni volumni protok reaktanata i zraka ( $92 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ ). Kao kriterij usporedbe učinkovitosti monolitnih katalizatora korištene su vrijednosti  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  (°C) koje odgovaraju temperaturama potrebnim za postizanje 10 %-tne, 50 %-tne i 90 %-tne konverzije BTEX spojeva. Na temelju eksperimentalnih istraživanja i rasprave dobivenih rezultata zaključeno je sljedeće:

- Uspoređujući vrijednosti  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  (°C) kordijeritnih nosača istih geometrijskih površina ( $29 \text{ cm}^2$ ) s nanesenim različitim katalitički aktivnim komponentama uočeno je da je najučinkovitiji monolitni katalizator koji je sadržavao kordijeritni nosač s  $\text{MnFeO}_x$  kao katalitičkim slojem. Vrijednost  $T_{90}$  zadnje komponente koja oksidira, odnosno benzena iznosila je 199,5 °C, što je ujedno bila i najmanja vrijednost  $T_{90}$  za benzen u odnosu na vrijednosti  $T_{90}$  za ostale kordijeritne nosače s nanesenim katalitičkim slojem. Potencijalno objašnjenje dobivenih rezultata, pored kemijskog sastava, je najveća masa katalitičkog sloja  $\text{MnFeO}_x$  koja je iznosila 0,011 g.
- Uspoređujući vrijednosti  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  i  $T_{90}$  (°C) za 3D-ispisane monolitne nosače s  $\text{MnFeO}_x$  kao katalitičkim slojem, najveća učinkovitost postignuta je uz monolitni katalizator koji je sadržavao ZDP-FFF nosač i rezultirao najnižom vrijednošću temperature potrebne za postizanje 90 %-tne konverzije. Vrijednost  $T_{90}$  za benzen iznosila je 189,7 °C. ZDP-FFF nosač u usporedbi sa svim ostalim monolitnim nosačima imao je najveću geometrijsku površinu ( $53,4 \text{ cm}^2$ ), koja je rezultirala i najvećom specifičnom površinom katalitičkog sloja neophodnom za oksidaciju BTEX.
- Učinkovitost monolitnih katalizatora, poredana od najveće do najmanje, prati sljedeći radoslijed: ZDP-FFF nosač ( $\text{MnFeO}_x$ ) > kordijeritni nosač ( $\text{MnFeO}_x$ ) > ZDP-SLA nosač

(MnFeO<sub>x</sub>) > kordijeritni nosač (MnCuO<sub>x</sub>) > kordijeritni nosač (MnCoO<sub>x</sub>) > kordijeritni nosač (MnCrO<sub>x</sub>) > KK nosač (MnFeO<sub>x</sub>) > HDP nosač (MnFeO<sub>x</sub>) > kordijeritni nosač (MnZnO<sub>x</sub>) > ZS nosač (MnFeO<sub>x</sub>).

## 6. Popis simbola i skraćenica

### Popis simbola

$T_{10}$  – temperatura pri kojoj je razgrađeno 10 % reaktanta s obzirom na početnu vrijednost, °C

$T_{50}$  – temperatura pri kojoj je razgrađeno 50 % reaktanta s obzirom na početnu vrijednost, °C

$T_{90}$  – temperatura pri kojoj je razgrađeno 90 % reaktanta s obzirom na početnu vrijednost, °C

$v_0$  – protok reakcijske smjese,  $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$

### Popis skraćenica

ABS – akrilonitril butadien stiren

AM – aditivna proizvodnja (engl. *Additive Manufacturing*)

APWW – višeslojni materijal sastavljen od polimera i aluminijske

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*)

DED – usmjereno taloženje energije (engl. *Directed Energy Deposition*)

FDM – proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *Fused Deposition Modeling*)

FFF – proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *Fused Filament Fabrication*)

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

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

HDPE – polietilen visoke gustoće

LDPE – polietilen niske gustoće

MFC – maseni regulator protoka (engl. *Mass Flow Controller*)

MJ – raspršivanje materijala (engl. *Material Jetting*)

PA – poliamid

PBF – fuzija sloja praha (engl. *Powder Bed Fusion*)

PC – polikarbonat

PCL – polikaprolakton

PEEK – polieter eter keton

PETG – polietilen tereftalat glikol

PLA – poliaktična kiselina

PMMA – polimetil metakrilat

PP – polipropilen

PS – polistiren

SL – laminacija listova (engl. *Sheet Lamination*)

SLA – stereolitografija (engl. *Stereolithography*)

STL – format datoteke koji CAD datoteku pretvara u trianguliranu datoteku (engl. *Standard Triangulation Language*)

TCU – jedinica za regulaciju temperature (engl. *Temperature Control Unit*)

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

2D – dvodimenzijsko/i

3D – trodimenzijsko/i

## 7. Literatura

- [1] Kamal, M., S., Razzak, S., A., Hossain, M., Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds (VOCs) – A Review, *Atmos. Environ.*, **140** (2016) 117-134.
- [2] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC8700805/> (pristup 12. lipnja 2024.)
- [3] <https://www.bioairsolutions.com/identifying-treating-btex-industrial-facilities/> (pristup 2. svibnja 2024.)
- [4] <https://www.phoslab.com/btex-risks-and-control-measures/> (pristup 2. svibnja 2024.)
- [5] Diegel, O., Additive Manufacturing: An Overview, In: Hashmi, S., Batalha, F. G., Van Tyne, C. J., Yilbas, B., *Comprehensive Materials Processing*, Amsterdam, Elsevier, 10 (2014) 3-18.
- [6] <https://www.engineering.com/story/what-are-the-most-popular-3d-printing-technologies> (pristup 1. lipnja 2024.)
- [7] Kumar, R., Kumar, M., Chohan, J., S., The Role of Additive Manufacturing for Biomedical Applications: A Critical Review, *J. Manuf. Process.*, **64** (2021) 828-850.
- [8] Masood, S. H., Advances in Fused Deposition Modeling, In: Hashmi, S., Batalha, F. G., Van Tyne, C. J., Yilbas, B., *Comprehensive Materials Processing*, Amsterdam, Elsevier, 10 (2014) 69-91.
- [9] Dey, A., Eagle, I., N., R., Yodo, N., A Review on Filament Materials for Fused Filament Fabrication, *J. Manuf. Mater. Process.*, **5** (2021) 1-40.
- [10] Fico, D., Rizzo, D., Casciaro, R., Corcione, C., E., A Review of Polymer-Based Materials for Fused Filament Fabrication (FFF): Focus on Sustainability and Recycled Materials, *Polym. (Basel)*, **14** (2022) 465.
- [11] <https://formlabs.com/eu/blog/ultimate-guide-to-stereolithography-sla-3d-printing/> (pristup 20. srpnja 2024.)
- [12] <https://protosfera.hr/stereolitografija-sla-precizna-tehnologija-3d-printanja/> (pristup 20. srpnja 2024.)
- [13] <https://www.engineering.com/what-are-the-most-popular-3d-printing-technologies/> (pristup 20. srpnja 2024.)

- [14] <https://www.hubs.com/knowledge-base/what-is-sla-3d-printing/> (pristup 20. srpnja 2024.)
- [15] <https://manufactur3dmag.com/stereolithography-sla-3d-printing-works/> (pristup 20. srpnja 2024.)
- [16] <https://www.hubs.com/knowledge-base/introduction-material-jetting-3d-printing/> (pristup 20. srpnja 2024.)
- [17] Gülcan, O., Günadın, K., Tamer, A., The State of the Art of Material Jetting- A Critical Review, *Polym.*, **13** (2021) 2829.
- [18] <https://www.3ds.com/make/guide/process/material-jetting> (pristup 21. srpnja 2024.)
- [19] <https://everkemproducts.com/volatile-organic-compounds-in-the-built-environment/> (pristup 21. srpnja 2024.)
- [20] <https://www.britannica.com/science/aromatic-compound> (pristup 10. svibnja 2024.)
- [21] Mirkin, D. B., Benzene and Related Aromatic Hydrocarbons, In: Shannon, M. W., Borron, S.W., Burns, M. J., Haddad and Winchester's Clinical Management of Poisoning and Drug Overdose, Amsterdam, Elsevier, 4 (2007) 1363-1376.
- [22] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Benzene> (pristup 10. svibnja 2024.)
- [23] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1140> (pristup 11. svibnja 2024.)
- [24] <https://emedicine.medscape.com/article/818939-clinical?form=fpf> (pristup 11. svibnja 2024.)
- [25] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethylbenzene> (pristup 11. svibnja 2024.)
- [26] <https://www.dccew.gov.au/environment/protection/npi/substances/fact-sheets/ethylbenzene> (pristup 11. svibnja 2024.)
- [27] <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxFAQs/ToxFAQsDetails.aspx?faqid=382&toxid=66> (pristup 11. svibnja 2024.)
- [28] Kandyala, R., Raghavendra, S., P., C., Rajasekharan, S., T., Xylene: An Overview of its Health Hazards and Preventive Measures, *J. Oral. Maxillofac. Pathol.*, **14** (2010) 1-5.

- [29] <https://www.pearson.com/channels/organic-chemistry/asset/7d9ef60d/the-three-isomers-of-dimethylbenzene-are-commonly-named-ortho-xylene-meta-xylene> (pristup 11. svibnja 2024.)
- [30] Choi, B., Simulation and Optimization on the Regenerative Thermal Oxidation of Volatile Organic Compounds, *Chem. Eng. J.*, **76** (2000) 103-114.
- [30] Khan, F. I., Kr. Goshal, A., Removal of Volatile Organic Compounds from Polluted Air, *JLPPI*, **13** (2000) 527-545.
- [31] Padhi, S. K., Gokhale, S., Biological Oxidation of Gaseous VOCs – Rotating Biological Contactor a Promising and Eco-friendly Technique, *J. Environ. Chem. Eng.* **2** (2014) 2085-2102.
- [32] Ojala, S. et al., Catalysis in VOC Abatement, *Top. Catal.*, **54** (2011) 1224-1256.
- [33] Wang, J. Zhao, H., Song, J., Zhu, T., Xu, W., Structure – Activity Relationship of Manganese Oxide Catalytic Oxidation of (chloro) – VOCs, *Catalyst*. **9** (2019) 1-17.
- [34] Govender, S., Friedrich, H., B., Monoliths: A Review of the Basics, Preparation Methods and Their Relevance to Oxidation, *Catalysts*, **7** (2017) 62.
- [35] Nijhuis, T., A., Beers, A., E., W., Vergunst, T., Hoek, I., Kapteijn, F., Moulijn, J., A., Preparation of Monolithic Catalysts, *Catalysis Review*, **43** (2001) 345-380.
- [36] Mehrabadi, B., A., T., Eskandari, S., Khan, U., White, R., D., Regalbuto, J., R., A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts, u: *Advances in Catalysis*, Amsterdam, Elsevier, 61 (2017) 1-35.
- [37] Gvishi, R., Monolithic Sol-Gel Materials, u: Levy, D., Zayat, M., *The Sol-Gel Handbook*, Hoboken, Wiley Online Library, 1 (2015) 317-344.
- [38] F. Car, Razvoj monolitnih katalizatora za katalitičku oksidaciju aromatski hlapljivih organskih spojeva primjenom tehnologije 3D-ispisa, doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2022).