

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Antonia Škarica

Razvoj strukturiranog katalizatora i napredne izvedbe reaktora
za oksidaciju aromatskih spojeva

Zagreb, 2022.

Ovaj je rad izrađen na Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu pod vodstvom prof. dr. sc. Vesne Tomašić i pod neposrednim vodstvom Filipa Cara, mag. ing. oecoing., predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2021./2022.

Rad je financiran sredstvima Hrvatske zaklade za znanost u okviru projekta *Intenzifikacija fotokatalitičkih i katalitičkih procesa za obradu otpadnih voda i otpadnih plinova, IN-PhotoCat* (IP-2018-01-8669).

POPIS SIMBOLA I KRATICA

Popis simbola

k	konstanta brzine oksidacije
k_{O_2}	konstanta brzine reoksidacije površine katalizatora
k_{VOC}	konstanta brzine oksidacije hlapljivog organskog spoja
K_{O_2}	ravnotežna konstanta adsorpcije kisika
K_{VOC}	ravnotežna konstanta adsorpcije hlapljivog organskog spoja
p_{O_2}	parcijalni tlak kisika
p_{VOC}	parcijalni tlak hlapljivog organskog spoja
r_{VOC}	brzina oksidacije hlapljivih organskih spojeva
γ	stehiometrijski koeficijent kisika tijekom oksidacije
X_A	konverzija reaktanta A

Popis kratica

WHO	engl. <i>World Health Organization</i> , Svjetska zdravstvena organizacija
EPA	engl. <i>United States Environmental Protection Agency</i> , Agencija za zaštitu okoliša Sjedinjenih Američkih Država
BTEX	engl. <i>benzene, toluena, ethylbenzene, xylene</i> , benzen, toluen, etilbenzen, izomeri ksilena
VOC	engl. <i>volatile organic compounds</i> , hlapljivi organski spojevi
CAD	engl. <i>computer assisted design</i>
ISO	engl. <i>The International Organization for Standardization</i> , Međunarodna agencija za standardizaciju
ppm	engl. <i>parts per million</i> , mg m^{-3} , mL m^{-3}
h	Planckova konstanta, $6,62607015 \cdot 10^{-34}$ Js
v	frekvencija, Hz
ASTM	engl. <i>American Society for Testing and Materials</i> , Američko društvo za ispitivanja i materijale

SADRŽAJ

1	UVOD	1
2	TEORIJSKI DIO	3
2.1	Hlapljivi organski spojevi (VOC)	3
2.1.1	Osnovne značajke hlapljivih organskih spojeva	3
2.1.2	Podjela hlapljivih organskih spojeva	4
2.1.3	Benzen, toluen, etilbenzen, ksilen (BTEX).....	6
2.1.3.1	Benzen.....	8
2.1.3.2	Toluen	9
2.1.3.3	Etilbenzen	9
2.1.3.4	Orto-ksilen	10
2.1.4	Utjecaj emisije hlapljivih organskih spojeva na živa bića i atmosferu	10
2.1.5	Pregled postupaka za smanjenje emisija VOC-a u atmosferu.....	11
2.1.5.1	Katalitička oksidacija hlapljivih organskih spojeva.....	14
2.1.5.2	Katalizatori za katalitičku oksidaciju hlapljivih organskih spojeva.....	16
2.1.5.3	Mehanizmi i kinetika heterogene katalitičke oksidacije hlapljivih organskih spojeva ...	17
2.2	Strukturirani katalizatori/ reaktori	19
2.2.1	Osnovne značajke monolitnih katalizatora	20
2.2.2	Priprema monolitnih katalizatora.....	22
2.3	Intenzifikacija procesa primjenom aditivne proizvodnje	24
2.3.1	Osnovne značajke aditivne proizvodnje.....	25
2.3.2	Postupci aditivne proizvodnje	27
2.3.3	Vrste aditivne proizvodnje	28
2.3.4	Stereolitografija.....	30
2.3.5	Materijali za aditivnu proizvodnju	31
2.3.6	Aditivna proizvodnja u katalizi.....	32
3	EKSPERIMENTALNI DIO	33
3.1	Kemikalije i materijali	33
3.2	Priprema monolitnog katalizatora.....	34
3.2.1	Izrada monolitnog nosača primjenom stereolitografije.....	34
3.2.2	Priprema strukturiranih monolitnih katalizatora	36

3.3	Opis aparature i izvedba mjerenja.....	38
3.3.1	Izvedba reaktora.....	38
3.4	Katalitička oksidacija.....	39
3.5	Analiza produkata reakcije.....	41
4	REZULTATI	42
5	RASPRAVA	50
6	ZAKLJUČAK	58
7	LITERATURA	59
8	SAŽETAK	68
9	SUMMARY	69

1 UVOD

Zrak je smjesa plinova koja je u obliku omotača gravitacijskim silama vezana uz Zemlju tvoreći njenu atmosferu, sudjelujući u njezinoj vrtnji te održavajući život na njoj [1]. Atmosfera se definira kao omotač oko Zemljine površine koji se sastoji od troposfere, tropopauze, stratosfere, stratopauze, mezofere, mezopauze te termosfere, a zrak se definira kao najdonji i najtopliji sloj atmosfere, troposfera. Kemijski sastav Zemljine atmosfere je sljedeći: najvećim se dijelom sastoji od dušika s 78 vol.%, kisika s 21 vol.% te argona s 1 vol.%, dok se u nižim slojevima nalazi i vodena para s 3 vol.% te druge plinovite komponente u tragovima s udjelom do 1 vol.%. Iako su prisutne u tragovima, uvelike utječu na kemijska svojstva atmosfere [2].

Pojam onečišćenja označava pojavu neke tvari, onečišćujuće tvari, u okolišu u određenoj koncentraciji, mjestu i vremenu, koja nije posljedica trajnog stanja [3]. Onečišćenja, koja mogu biti antropogenog ili prirodnog porijekla, najprije dospijevaju u najniži sloj atmosfere, gdje se nalazi većina vodene pare, pritom se topliji zrak podiže s površine, a hladniji spušta, pri čemu dolazi do formiranja oblaka, uragana, oluja, vremenskih fronti te podizanja onečišćujućih tvari u više slojeve atmosfere [2].

Iako se čini recentnom, problematika vezana uz onečišćenje zraka prisutna je od nastanka planeta Zemlje. Brojne prirodne aktivnosti poput vulkanskih erupcija, pješčanih oluja, požara, raspadanja odumrlog materijala biljnog i životinjskog porijekla od davnina su pridonosile te još uvijek pridonose onečišćenju zraka [2]. No, prekretnica shvaćanja ozbiljnosti problematike dogodila se 1952. godine, u vrijeme Industrijske revolucije kada dolazi do porasta upotrebe ugljena u domaćinstvima i industrijama, pri čemu je, između ostalog, nastao „londonski smog“ koji je u pet dana uzrokovao četiri tisuće smrtnih slučajeva. Tada je, ujedno, uočena poveznica između kvalitete zraka i ljudskog zdravlja [4].

Onečišćujuće tvari ili onečišćivala, dijele se na primarne i sekundarne. Primarnim onečišćivalima pripadaju lebdeće čestice (engl. *particulate matter*, PM), sumporovi spojevi kojima pripadaju sumporov(IV) oksid te sumporovodik, organski spojevi s klorom, bromom i fluorom, dušikovi spojevi kojima pripadaju dušikov(II) oksid, dušikov(I) oksid i amonijak te ugljikovi spojevi pod kojima se podrazumijevaju ugljikov(II) oksid, ugljikov(IV) oksid, metan te hlapljivi organski spojevi. Sekundarna onečišćivala ne potječu izravno iz izvora emisija, već nastaju iz primarnih onečišćivala uslijed složenih reakcija u atmosferi. To su dušikov(IV) oksid, ozon, kapljice nitrata te sumporne kiseline, aerosoli nitrata te sulfata, kao i organski aerosoli [2]. Od

prethodno navedenih spojeva, hlapljivi organski spojevi velikim dijelom sudjeluju u stvaranju fotokemijskog smoga i sekundarnih onečišćivala koja su pokazala karcinogen i toksičan učinak po ljudsko zdravlje te su znatno smanjila kvalitetu zraka diljem svijeta uzrokujući klimatske promjene i promjenu bioraznolikosti [5, 6]. Budući da emisije hlapljivih organskih spojeva dolaze iz brojnih izvora, neophodno je pronaći učinkovitu metodu koja će smanjiti njihovu koncentraciju u atmosferi [6]. Od svih metoda, koje su ujedno opisane u ovome radu, katalitička oksidacija se pokazala kao obećavajuća metoda za uklanjanje hlapljivih organskih spojeva iz industrijskih otpadnih struja [5] te je ispitivana u radu kao potencijalna metoda za oksidaciju hlapljivih aromatskih organskih spojeva, tj. benzena, toluena, etilbenzena te *orto*-ksilena (BTEX).

Katalizatori, tvari koje ubrzavaju kemijsku reakciju, a da se pritom ne mijenjaju i ne pojavljuju u nastalom produktu, čine katalitičku oksidaciju učinkovitijom u mnogim aspektima od ostalih metoda uklanjanja hlapljivih organskih spojeva iz otpadnih i/ili ispušnih plinova [7, 8]. Izbor odgovarajućeg katalizatora ovisi o selektivnosti, stabilnosti te očekivanoj aktivnosti [7]. U zaštiti okoliša monoliti se primarno upotrebljavaju kao nosači za katalitički aktivnu komponentu [9], a njihova šira primjena započela je sedamdesetih godina prošlog stoljeća u automobilskoj industriji, za potrebe uklanjanja neželjenih dušikovih oksida, ugljikovog monoksida i ugljikovodika iz ispušnih plinova motornih vozila. U usporedbi s tradicionalnim katalizatorima, monolitni su se pokazali selektivnijima, osiguravajući manji pad tlaka te poboljšavajući ukupnu učinkovitost katalizatora [10].

Cilj ovog rada je razvoj strukturiranog monolitnog katalizatora s nosačima pripremljenim tehnologijom aditivne proizvodnje (3D ispisom) koja pokazuje brojne prednosti u odnosu na konvencionalne tehnologije pripreme monolitnih katalizatora [11]. Testirat će se hipoteza može li se tehnologija stereolitografije uspješno primijeniti za pripremu napredne izvedbe katalizatora s potencijalnom primjenom u zaštiti okoliša. Kao katalitički aktivne komponente primijenjeni su miješani metalni oksidi mangana, željeza, bakra i paladija, uz mangan kao glavnu metalnu komponentu. Dodatna motivacija za provođenje planiranog istraživanja je upoznavanje s novom generacijom proizvodnih procesa te suočavanje s izazovima digitalnog društva i naprednim tehnologijama, poput aditivne proizvodnje.

2 TEORIJSKI DIO

2.1 Hlapljivi organski spojevi (VOC)

2.1.1 Osnovne značajke hlapljivih organskih spojeva

Hlapljivi organski spojevi (engl. *volatile organic compounds*, VOCs) su spojevi koji imaju niske temperature vrelišta što ih čini hlapljivima te sveprisutnima u zraku [12]. Postoje brojne definicije hlapljivih organskih spojeva, a neke od njih posebno su izdvojene u nastavku:

- Hlapljivi organski spojevi su, prema Zakonu o zaštiti zraka, definirani kao organski spojevi kojima je početna točka vrelišta niža ili jednaka 250 °C, izmjerena pri standardnom atmosferskom tlaku od 101,3 kPa [13].
- Svjetska zdravstvena organizacija (engl. *World Health Organization*, WHO) opisuje hlapljive organske spojeve prema temperaturama vrenja. Tako spojeve koji sadrže atom ugljika te koji imaju temperaturu vrelišta od 0 °C do 50 °C definira kao jako hlapljive organske spojeve, a one temperatura od 50 °C do 100 °C te od 240 °C do 260 °C hlapljivim organskim spojevima [12], s daljnjom podjelom kako je prikazano u poglavlju 2.1.2.
- Definicija Agencije za zaštitu okoliša Sjedinjenih Američkih Država (engl. *United States Environmental Protection Agency*, EPA) podrobnije opisuje hlapljive organske spojeve kao spojeve koji se sastoje od atoma ugljika, pritom ne uključujući ugljikov(I) oksid, ugljikov(II) oksid, metalne karbide ili karbonate, ugljičnu kiselinu te amonijev karbonat, koji sudjeluju u atmosferskim fotokemijskim reakcijama [14].

S obzirom da VOC pripadaju organskim spojevima, njihovu strukturu čine barem jedan atom ugljika te jedan ili više atoma vodika, sumpora, dušika, kisika, fosfora ili halogenih elemenata [15].

2.1.2 Podjela hlapljivih organskih spojeva

Postoje različite podjele VOC-a koji se ispuštaju u atmosferu. Prema kemijskom sastavu obično se dijele na aromatske ugljikovodike, alifatske ugljikovodike, oksigenirane VOC, halogenirane VOC te VOC spojeve koji sadrže dušik ili sumpor [16]. Obzirom na polarnost dijele se na polarne i nepolarne spojeve [17], a obzirom na temperaturu vrelišta, hlapljivi organski spojevi se dijele u tri kategorije: jako hlapljivi, hlapljivi te polu hlapljivi spojevi s temperaturama vrelišta kao što je prikazano u tablici 1 [12].

Tablica 1. Podjela hlapljivih organskih spojeva obzirom na temperaturu vrelišta [12]

Naziv	Temperatura vrelišta
Jako hlapljivi organski spojevi (engl. <i>Very volatile organic compounds</i> , VVOC)	< 0 do 100 °C
Hlapljivi organski spojevi (engl. <i>Volatile organic compounds</i> , VOC)	< 250 °C
Polu hlapljivi organski spojevi (engl. <i>Semi-volatile organic compounds</i> , SVOC)	od 240 °C do 400 °C

Jako hlapljivi organski spojevi su, prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji, vrlo važna onečišćivala unutarnjih prostora. Primjeri ovih spojeva su metanol, etan, propan, *n*-butan, *n*-pentan, *n*-heksan, ugljikov disulfid, dietilamin te brojni drugi. Njima pripadaju i brojne organske kiseline koje imaju visok korozijski potencijal stvarajući štetu u unutrašnjim prostorijama [18].

Hlapljivi organski spojevi prethodno su definirani, a njihovi predstavnici su skupine organskih spojeva: aldehidi, ketoni, halogenirani hlapljivi spojevi, aromatski spojevi te brojni drugi [8]. Benzen, toluen, etilbenzen te ksileni (engl. *benzene*, *toluene*, *ethyl-benzene*, *xylene*, BTEX) pripadaju najvažnijim aromatskim hlapljivim organskim spojevima jer imaju veliku ulogu u troposferskim reakcijama te pokazuju negativan učinak na ljudsko zdravlje [19]. Podrobnije će biti opisani u poglavlju 2.1.3.

Polu hlapljive organske spojeve karakteriziraju visoke temperature vrelišta [12]. Karakteristični predstavnici ovih spojeva su usporivači gorenja, ftalati te pesticidi [20].

Hlapljivi organski spojevi dopijevaju u okoliš iz antropogenih i biogenih izvora što omogućava drugu moguću podjelu ovih spojeva [21]. Pod antropogenim izvorima

podrazumijevaju se sve ljudske aktivnosti koje rezultiraju ispuštanjem organskih spojeva u atmosferu [22]. To su, primjerice, ispušni plinovi iz automobila te drugih prijevoznih sredstava, otpadni plinovi mnogobrojnih industrija, kao što su kemijska, farmaceutska, automobilska, prehrambena industrija, otpadni plinovi iz naftnih postrojenja, a čovjek je s njima svakodnevno u kontaktu na mnogobrojne načine [23].

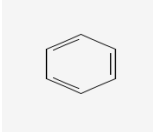
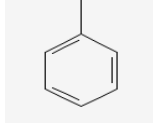
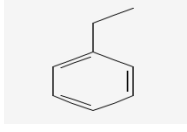
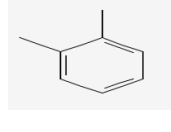
Hlapljive organske spojeve ispuštaju građevinski materijali, boje, namještaji, mnogobrojna uredska oprema, dezinficijensi, duhanski dim, a u njih se ubrajaju ispušni plinovi vozila. Duhanski dim te ispušni plinovi vozila sadrže stotine različitih hlapljivih organskih spojeva [21]. No, najveći postotak ispuštanja organskih tvari u atmosferu dolazi iz eksploatacije fosilnih goriva [22]. Antropogeni hlapljivi organski spojevi, s dušikovim oksidom, čine glavne prekursore troposferskog ozona [24], čije će nastajanje biti opisano u nastavku rada.

Iako su hlapljivi organski spojevi antropogenog porijekla mnogobrojniji [25], oni iz biogenih izvora su ponekad reaktivniji. Pod biogenim izvorima hlapljivih organskih spojeva podrazumijeva se vegetacija koja oslobađa velike količine organskih plinova u zrak [22]. Primjeri najvažnijih biogenih hlapljivih organskih spojeva su izopreni, monoterpeni, etileni te reaktivni spojevi poput acetaldehida i formaldehida, kao i manje reaktivni poput acetona, mravlje i octene kiseline. Hlapljivi organski spojevi biogenog porijekla su potrebni biljkama za rast, razvoj, reprodukciju, obranu, za zaštitu protiv biotičkih i abiotičkih stresova, a ispuštaju se iz nadzemnih i podzemnih dijelova biljke, najvećim dijelom iz listova. Od svih prethodno navedenih spojeva, izopren je najvažniji biogeni hlapljivi organski spoj koji ima značajan učinak na atmosfersku kemiju [26]. Oksidacijom izoprena u prisutnosti hidroksilnih radikala može doći do stvaranja hidroksiperoksida, koji pretvaraju dušikov(II) oksid u dušikov(IV) oksid, pri čemu se stvara ozon, a izopren gubi jedan vodikov atom iz svoje strukture. Dok god postoje veze između ugljika i vodika, ugljikovodik podliježe ciklusima reakcija u kojima nastaje ozon. Stoga, jedna molekula izoprena može stvoriti puno molekula ozona, osobito u prisutnosti visokih koncentracija dušikovih oksida. Budući da u takvim reakcijama nastaju i radikali, teško je u potpunosti procijeniti reakcije u kojima oni mogu sudjelovati u atmosferi. Nadalje, problem vezan uz izopren je i stvaranje aerosola koji uzrokuju zdravstvene probleme [27].

2.1.3 Benzen, toluen, etilbenzen, ksilen (BTEX)

Akronim BTEX označava komponente aromatskih ugljikovodika benzena, toluena, etilbenzena te izomere ksilena koji pripadaju hlapljivim organskim spojevima [28]. Komponente BTEX-a su mono aromati koje karakterizira osnovna struktura benzenskog prstena što ih čini, uglavnom, nereaktivnim [29]. Navedeni spojevi su pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi bezbojne tekućine karakterističnog mirisa koje imaju visok tlak para i relativno nisku temperaturu vrelišta [30, 31]. Unutar znanstvene zajednice najčešće se promatraju zajedno, pod akronimom BTEX, jer su najčešći hlapljivi organski spojevi u atmosferi te površinskim vodama koji se smatraju štetnim onečišćivalima okoliša [32, 33]. Fizikalna svojstva komponenata benzena, toluena, etilbenzena te *o*-ksilena koji su ispitivani u ovom radu prikazana su u tablici 2 [34 - 37].

Tablica 2. Fizikalna svojstva komponenata BTEX

Osnovna svojstva	Benzen	Toluen	Etilbenzen	<i>o</i> -ksilen (1,2-ksilen)
Strukturna formula				
Molekulska formula	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆ CH ₃	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂
Molarna masa	78,11	92,14	106,16	106,16
Temperatura vrelišta / °C	80,0	110,6	136,1	144,5
Temperatura tališta / °C	5,5	-94,9	-94,9	-25,2
Gustoća pri 20 °C /g cm ⁻³	0,8756	0,8623	0,8626	0,8801
Topljivost u vodi pri 25°C/ mg L ⁻¹	1790	526	170	178

BTEX dolaze u atmosferu antropogenim i prirodnim putem, a kako sudjeluju u stvaranju ozona i fotokemijskim reakcijama u atmosferi imaju veliku ulogu u atmosferskoj kemiji [38, 39].

Atmosferski vijek benzena je nešto manji od devet i pol dana, što objašnjava njegovu veliku koncentraciju u okolišu, dok je vijek ostalih komponenata BTEX puno kraći, od jednog sata do par dana [40]. Kako je vidljivo u tablici 2, benzen je najtopljiviji u vodi od svih komponenata BTEX-a te se iz zraka uklanja kišom, pri čemu dolazi do onečišćenja površinskih i podzemnih voda [31]. U tablici 3 prikazane su koncentracije komponenata BTEX u otpadnoj vodi iz industrija te iz domaćinstava koje imaju zdravstvene posljedice na ljude, poput benzena, ili utječu na okus, miris i boju pitke vode prema izvješću Svjetske zdravstvene organizacije [41].

Tablica 3. Smjernice za spojeve BTEX iz industrijskih izvora koje su od značaja za zdravlje u vodi za piće [41]

Kemijski spoj	Najveća dopuštena koncentracija, mg L⁻¹
Benzen	0,01
Etilbenzen	0,30
Toluen	0,70
Ksileni	0,50

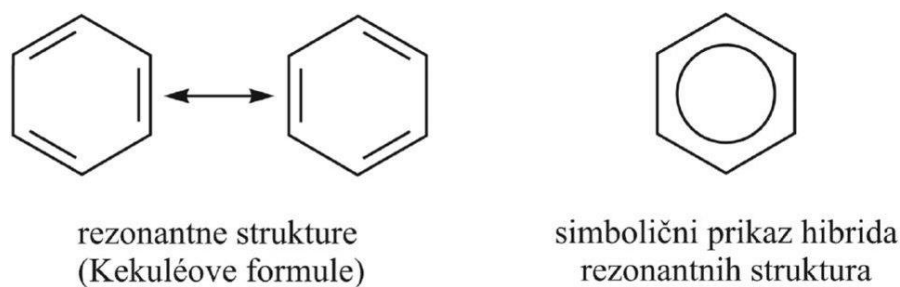
Glavni izvor BTEX-a u okolišu su ispušni plinovi automobila te njihov prosječan maseni udio u nafti iznosi 18 % [31, 42]. Dobivanje i sintetiziranje komponenata BTEX-a provodi se krekiranjem nafte, katalitičkim reformiranjem i različitim kemijskim reakcijama. Nakon što su izolirane, koriste se u brojnim proizvodima, kao što su odmašćivači, boje, goriva, lakovi, ljepila, premaz, pesticidi, kao i brojni proizvodi koji se nalaze u domaćinstvima, tvrtkama, školama. Također, naširoko se upotrebljavaju u kemijskoj i farmaceutskoj industriji, kao međuprodukti sinteza tisuće drugih organskih spojeva, što ih čini najviše proizvedenim kemikalijama na svijetu [28, 43]. Stoga, može se zaključiti da se komponente BTEX-a emitiraju iz mnogobrojnih industrija, boja te iz prijevoznih sredstava, a njihova koncentracija je najveća u gradskim sredinama zbog povećane industrijalizacije i urbanizacije [38, 44]. Prirodni izvori BTEX-a su vulkani i šumski požari [28]. Budući da su navedene komponente sastojci cigareta, izloženost spojevima BTEX-a povećava se kod aktivnih i pasivnih pušača [31].

Benzen, toluen, etilbenzen te izomeri ksilena mogu ući u ljudski organizam inhalatorno, preko kože, pluća te putem probavnog sustava. Inhalatorni put je najvažniji i najčešći [31]. Razlikuju se akutna i kronična izloženost ovim komponentama, pri čemu dolazi do dermatoloških, respiratornih

problema, kao i problema s krvlju, bubrezima, jetrom te problema sa središnjim živčanim sustavom [45]. Svaka od komponenata detaljnije je opisana u poglavljima 2.1.3.1, 2.1.3.2., 2.1.3.3 te 2.1.3.4.

2.1.3.1 Benzen

Benzen, molekulske formule C_6H_6 , najjednostavniji je aromatski ugljikovodik koji je pri standardnim uvjetima bezbojna, lakohlapljiva, otrovna tekućina karakterističnog mirisa čija se struktura prikazuje Kekuléovim strukturnim formulama [46]. Kekuléove strukturne formule su sastavljene od šest ugljikovih atoma naizmjenice povezanim jednostrukim i dvostrukim vezama čineći pravilan šesterokut kako je i prikazano na slici 1 [47,48]. Delokalizacija njegovih šest elektrona čini benzen stabilnim, što je objašnjeno teorijom molekularskih orbitala i teorijom valentne veze [46].



Slika 1. Struktura benzena [46]

Benzen je planarna molekula s veznim kutovima između atoma ugljika od 120° te duljine veze 140 pm, što odgovara sp^2 hibridizaciji [48]. Slabo je topljiv u vodi, ali je dobro topljiv u organskim otapalima poput alkohola, etera i benzina [46]. Otapa ulja, masti i smole [47]. Izvori benzena u okolišu mogu biti antropogeni i prirodni, pri čemu prirodni izvori uključuju emisije iz šumskih požara te vulkana, a antropogeni emisije iz prijevoznih sredstava te mnogobrojnih industrijskih procesa. Benzen se koristi za proizvodnju kemikalija cikloheksana, etilbenzena, kumena, anilina te plastike, deterdženata, pesticida, lijekova, sintetike, plastike, guma, maziva te sintetičkih vlakana [49]. Ostali se aromati imenuju kao derivati benzena ili srodnih osnovnih struktura, pri čemu se položaji dvaju supstituenata na benzenskom prstenu označavaju prefiksima ili brojevima. Tako *orto-* (*o*) označava položaje supstituenata 1,2, *meta-* (*m*) 1,3 te *para-* (*p*) 1,4 [48].

Benzen može doći u ljudsko tijelo putem kože, pluća i gastrointestinalno [49] te može uzrokovati akutne i kronične zdravstvene probleme, od kojih valja istaknuti karcinogenost. Kod

akutnog trovanja može doći do vrtoglavice, glavobolje, pospanosti, poremećaja rada srca, vida, mučnine, oštećenja bubrega i jetre. Kronično izlaganje dovodi do umora, glavobolje, pospanosti, nervoze, psiholoških smetnji, oštećenja koštane srži, leukemije, anemije, pojave plikova, dermatitisa, a udisanje para dvopostotne koncentracije u razdoblju od pet do deset minuta izaziva smrt. Zbog velike toksičnosti, kad god je moguće, benzen se u procesima zamjenjuje manje toksičnim spojevima [30]. Međunarodna agencija za istraživanje raka (engl. *International Agency for Research on Cancer*, IARC) 2017. godine uvrstila je benzen kao karcinogen grupe 1 za ljude te ga je definirala kao spoj koji je genotoksičan, hematotoksičan te imunosupresivnog djelovanja [50].

2.1.3.2 Toluen

Toluen (metilbenzen), molekulske formule $C_6H_5CH_3$, aromatski je ugljikovodik koji je na sobnim uvjetima zapaljiva, bezbojna tekućina, slatkastog te oštrog mirisa poput benzena [51, 52]. Nastaje prilikom aromatizacije ugljikovodika, katalitičke konverzije benzina te kao produkt prilikom izgaranja koksa u pećima [30]. Toluen se dodaje automobilskom te avionskom gorivu kako bi im se povećao oktanski broj. Vrlo je dobro organsko otapalo koje se naširoko koristi u proizvodnji lijekova, boja, parfema, saharina, smola, guma, razrjeđivača, u proizvodnji ljepila, lakova, poliuretanskih vlakana, parfema, derivata benzena, plastičnih igračaka [52] te kozmetičkih pripravaka. Udisanje para toluena dovodi do umora, slabosti, gubitka apetita, sluha, vida, nesvjestice, mučnine, pospanosti pa i smrti kod jedan posto slučajeva [30]. Neurotoksin je [31] izostaje kancerogenost, no teratogen je. Kod toluena tehničke čistoće prisutan je i benzen, pri čemu se povećava štetnost toluena [30].

2.1.3.3 Etilbenzen

Etilbenzen, molekulske formule $C_6H_5C_2H_5$, bezbojna je zapaljiva tekućina karakterističnog mirisa [36]. Rijetko se koristi kao procesno otapalo, a najviše se upotrebljava kao intermedijer u proizvodnji stirena te stirenskih proizvoda poput kopolimera i polimera. Izvori etilbenzena su naftni derivati, nepotpuno izgaranje prirodnih materijala te duhanski dim [53]. Prema Agenciji zaštite okoliša Sjedinjenih Američkih Država, etilbenzen pripada jednom od deset najčešćih sastojka premaza, boja, dječjih igračaka, namještaja te sportske opreme [43]. Ljudi apsorbiraju ovaj spoj oralnim, respiratornim te dermalnim putem. Ima nisku akutnu te kroničnu toksičnost

[30], no nije teratogen ni kancerogen. Zasada, nema podataka da djeluje loše na imunski sustav [53].

2.1.3.4 *Orto*-ksilen

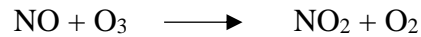
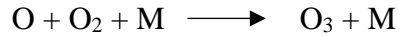
Orto-ksilen, molekulske formule $C_6H_4(CH_3)_2$, bezbojna je tekućina slatkog mirisa koja se najvećim dijelom koristi u proizvodnji ftalnog anhidrida [37, 54]. Ostale primjene su u premazima, mazivima, ljepilima, punilima, biocidima, rashladnim tekućinama te u brojnim drugim proizvodima [55]. *Orto*-ksilen je jedan od tri izomera ksilena, a sva tri izomera (*orto*, *meta* i *para*) dobiveni su katalitičkim reformiranjem sirove nafte [54]. U organizam se unosi udisanjem para te uzrokuje poteškoće neurološkog spektra, poput vrtoglavice, glavobolje i poremećaja osjeta za ravnotežu. Također, može dovesti do iritacije nosa, očiju, kože i grla, probavnih smetnji i mučnine [30].

2.1.4 Utjecaj emisije hlapljivih organskih spojeva na živa bića i atmosferu

Hlapljivi organski spojevi štetni su za ljude te za biljni i životinjski svijet [25]. Budući da su tekućine i da lako isparavaju, ljudi ih mogu apsorbirati dermalnim, gastrointestinalnim te inhalatornim putem [56], a njihovi učinci na ljudsko zdravlje ovisit će o koncentraciji i duljini izloženosti dotičnoj kemikaliji [30]. Zdravstvene tegobe koje se javljaju uslijed kratkotrajne izloženosti su alergijske kožne reakcije, glavobolja, umor, vrtoglavica, anemija, a uslijed dugotrajne izloženosti javljaju se kardiološke, neurološke, reproduktivne, imunološke poteškoće te oštećenja mozga, bubrega i jetre [25]. Većina emitiranih hlapljivih organskih spojeva doprinosi nastanku troposferskog ozona te sekundarnih organskih aerosola koji imaju toksičan i kancerogen učinak na ljudsko zdravlje [5]. Hlapljivi organski spojevi doprinose stvaranju „lošeg“ ozona, onečišćivala koje je teško kontrolirati jer se ne emitira direktno u zrak, već nastaje fotokemijskim reakcijama u atmosferi [25]. Iako je ozon jedan od najvažnijih komponenata stratosfere [57] gdje stvara ozonski omotač [4] koji blokira sunčevo ultraljubičasto zračenje (UVB zračenje) [58], u troposferi pojačava učinak staklenika te u obliku fotokemijskog smoga smanjuje vidljivost i narušava zdravlje ljudi [57]. Osim štete koju nanosi ljudima, utječe i na bioraznolikost [58].

Nastajanje fotokemijskog smoga može opisati idućim reakcijama koje se zbivaju u atmosferi u prisutnost Sunčevog zračenja ($h\nu$) pri čemu reagiraju dušikovi oksidi i ozon:





Ugljikovodici i hlapljivi organski spojevi omogućuju pretvorbu dušikovog(II) oksida u dušikov(IV) oksid bez sudjelovanja molekula ozona pri čemu dolazi do njegove akumulacije. Slovo „M“ u prethodno navedenim izrazima označava molekulu dušika ili kisika [57].

2.1.5 Pregled postupaka za smanjenje emisija VOC-a u atmosferu

Postoje brojne metode kojima se smanjuje emisija hlapljivih organskih spojeva [6], a sâm odabir ovisit će o fizikalnim i kemijskim svojstvima onečišćivala, o njihovom agregatnom stanju, izvoru emisije, mjestu ispuštanja u okoliš, potrebnoj razini kontrole, koncentracijama onečišćivala, brzinama protoka otpadnih struja, o potrebnoj predobradi, troškovima izvedbe te o brojnim drugim čimbenicima [59].

S obzirom na pristup problematici moguće je razlikovati *primarne ili preventivne* i *sekundarne* postupke. Primarni pristup označava smanjivanje ili u potpunosti izbjegavanje nastajanja otpadnih tokova prije ispuštanja u okoliš na način da se primjenjuju tzv. proizvodne- ili procesne-integrirane mjere [59]. Takav pristup odgovara „zelenoj kemiji“ [25], pri čemu procesno-integrirani pristup uključuju sve metode koje smanjuju ili onemogućavaju nastajanje otpadnih tokova. Primjeri takvog pristupa zaštiti okoliša su razni načini optimiranja procesa, primjena novih katalizatora, otapala, novih načina sintetiziranja, recikliranje, primjena otpadnih struja kao sirovina za druge procese ili za proizvodnju energije [59].

Sekundarni pristup, (engl. *end of the pipe*) označava upotrebu različitih postupaka i metoda naknadne obrade otpadnih struja pri čemu se razlikuju postupci oporabe i postupci razgradnje [25, 59]. Postupci oporabe su nedestruktivni postupci, a temelje se na uklanjanju pojedinih sastojaka i otpadnih plinova te njihovoj ponovnoj upotrebi u drugim procesima ili njihovom recikliranju [59]. Primjeri takvih procesa su apsorpcija, adsorpcija, kondenzacija te membranska separacija [6].

Apsorpcija hlapljivih organskih spojeva (engl. *absorption*) provodi se u apsorpcijskim kolonama, a koristi za njihovo uklanjanje iz tokova plinova na način da onečišćeni zrak dolazi u kontakt s tekućim otapalom, pri čemu će topljivi hlapljivi organski spoj prijeći u tekuću fazu, ostavljajući struju zraka čistom. Kako bi se poboljšao kontakt struja te prijenos mase često se koriste plitice (engl. *tray packing*) [6]. Kao otapalo može se koristiti voda za one tvari koje su

topljive u vodi slijedeći načelo slično se otapa u sličnom, kao i alkalne komponente, otopine natrijevog hidrogensulfata, alkalno-oksidacijske otopine i dr. [59] Takav proces ima učinkovitost uklanjanja hlapljivih organskih spojeva između 95 % i 98 % za koncentracije hlapljivih organskih spojeva od 500 do 5 000 ppm [6]. Jedan je od najznačajnijih je procesa kojim se smanjuju emisije otpadnih plinova u atmosferu [59].

Adsorpcija hlapljivih organskih spojeva (engl. *adsorption*) može biti kemisorpcija ili fizikalna adsorpcija koje se međusobno razlikuju po načinu interakcija između adsorbensa i adsorbata [6]. Adsorbat označava onečišćivalo, a adsorbens krutinu [59]. Kemijska adsorpcija se temelji na nastajanju nepovratnih kemijskih reakcija između adsorbenta i adsorbata [60], a fizikalna adsorpcija označava vezivanje organskih molekula na adsorbens slabim Van der Waalsovima silama, a ovisno o načinu djelovanja razlikuju se toplinska (engl. *thermal swing adsorption*) i tlačna adsorpcija (engl. *pressure swing adsorption*). Ovaj proces je neekonomičan u slučaju niskih koncentracija hlapljivih organskih spojeva prisutnih u zraku [6].

Kondenzacija se provodi povećanjem tlaka i/ili smanjenjem temperature pri čemu dolazi do kondenzacije hlapljivih organskih spojeva [6], koji se potom obrađuju u obliku kapljevine [61] kako bi se uklonila kondenzirana voda te odvojile razni kemijski spojevi. Ovaj je proces ekonomičan pri koncentracijama onečišćivala većim od 5 000 ppm te ukoliko su temperature vrelišta velike [6].

Membranska separacija hlapljivih organskih spojeva dijeli se na plinsku permeaciju i reverznu osmozu. Iako su pilot pokusi pokazali vrlo dobre rezultate u laboratorijskom mjerilu, postoje mnogobrojne prepreke za njihovu implementaciju u industrijskom mjerilu te se stoga ovi procesi još uvijek istražuju. Membrane su vrlo skupe i nedostupne, kratkog vijeka, a uz to su osjetljive na radne uvjete jer može doći do njihovih onečišćenja i kontaminacije bakterijama. Također, proces je spor, a svako povećanje brzine rezultira većim troškovima [6].

Postupcima razgradnje, tj. destruktivnim postupcima, uklanjanju se hlapljivi organski spojevi iz otpadnih tokova, ne zahtijevajući njihovu ponovnu uporabu [59]. Razlikuju se toplinska oksidacija, katalitička oksidacija, oksidacija u reaktorima s obrnutim tokom (engl. *reverse flow reactor*) i biorazgradnja [6]. U novije vrijeme izučava se i hibridna plazma- katalitička tehnologija koja objedinjuje netermalnu plazmu (engl. *non-thermal plasma*, NTP) i katalitičko djelovanje, pri čemu se pokazuje kao učinkovita napredna tehnologija za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva [62].

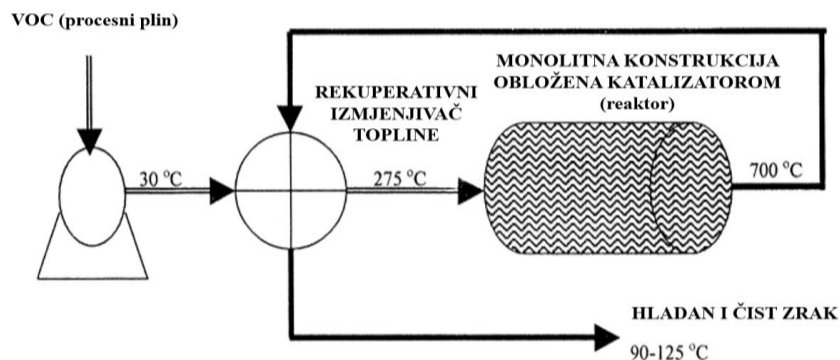
Od svih prethodno navedenih metoda, oksidacijske se metode najčešće primjenjuju za uklanjanje hlapljivih organskih spojeva iz zraka, a njihova učinkovitost može biti i do 99,99 % [6]. Katalitička i toplinska oksidacija zasnivaju se na istom principu koji se temelji na zagrijavanju ulazne struje na visoke temperature, pri čemu dolazi do svladavanja energije aktivacije, a u prisutnosti katalizatora potrebna je niža temperatura u procesu [25].

Toplinska oksidacija je proces oksidacije zapaljivih plinova i mirisa u struji otpadnog plina koje se provodi zagrijavanjem smjese onečišćivala sa zrakom ili kisikom iznad točke samozapaljenja pri čemu nastaje ugljikov dioksid i voda [63]. Postoji načelo „tri T“ (engl. *temperature, time, turbulence*) koje se odnosi na temperaturu, vrijeme, turbulenciju (miješanje), uz koje i količina kisika utječe na učinkovitost i brzinu procesa sagorijevanja [25, 63]. Ovim procesom dolazi do oksidacije hlapljivih organskih spojeva do ugljikovog(IV) oksida i vode [25], na temperaturama od 700 °C – 1000 °C [6]. Razlikuju se procesi oksidacije izravnim plamenom, rekuperativni te regenerativni procesi oksidacije [63]. U ovom radu primjenjivana je katalitička oksidacija, a detaljnije će biti opisana u poglavlju 2.1.5.1. Oksidacija u reaktorima s obrnutim tokom primjer je nestacionarnog sustava u kojem je smjer strujanja protoka povremeno preokrenut, pri čemu dolazi do uštede energije i u konačnici do bolje ekonomičnosti. Pri velikim dimenzijama sličan je adijabatskom procesu [6].

Biofiltracija je proces u kojem onečišćeni zrak prolazi kroz porozni medij (biofilar) na kojem se nalaze određeni mikroorganizmi. Mikroorganizmi adsorbiraju organska onečišćivala te ih, u aerobnim uvjetima, prevode u ugljikov dioksid, vodu, biomasu te anorganske proizvode. Metoda se pokazala vrlo dobrom pri niskim koncentracijama onečišćivala, tj. pri koncentracijama do nekoliko ppm. Iako zbog selektivnosti procesa nije pronašla veću uporabu u komercijalne svrhe, znanstvenici smatraju da bi ova metoda mogla biti dobra alternativa oksidacijskim procesima u budućnosti [6].

2.1.5.1 Katalitička oksidacija hlapljivih organskih spojeva

Katalitička oksidacija, poznata i pod pojmom katalitičko spaljivanje, preferirajuća je metoda kontrole onečišćenja zraka u kojoj su zrak i hlapljivi organski spoj u plinovitoj fazi, pri čemu dolazi do oksidacije pomoću katalizatora uz nastanak ugljikovog(IV) oksida i vode [5, 23, 59]. Budući da se primjenjuje katalizator čija je osnovna uloga smanjiti energiju aktivacije, reakcija oksidacije se, za razliku od toplinske, odvija brže i na nižim temperaturama, između 250 °C i 500 °C [8, 25]. Prihvatljiva je za okoliš zbog rada na niskim temperaturama i stvaranja manje štetnih proizvoda, a preferirajuća je, jer je ekonomična i najdjelotvornija za potpuno sagorijevanje hlapljivih organskih spojeva [8]. Način rada tijekom katalitičke oksidacije je sljedeći: zrak koji sadrži hlapljive organske spojeve dovodi se u katalitički sustav prolazeći kroz izmjenjivač topline radi predgrijavanja, pri čemu se najčešće koristi rekuperativni izmjenjivač topline [25]. Nadalje, struja plinova prolazi kroz monolitni nosač obložen katalizatorom [6], gdje se u sloju katalizatora odvija reakcija oksidacije hlapljivih organskih spojeva [25]. Katalitički sustav, shematski prikazan na slici 2, prikladan je za niske koncentracije ispitivanih spojeva ili za cikličke procese [6].

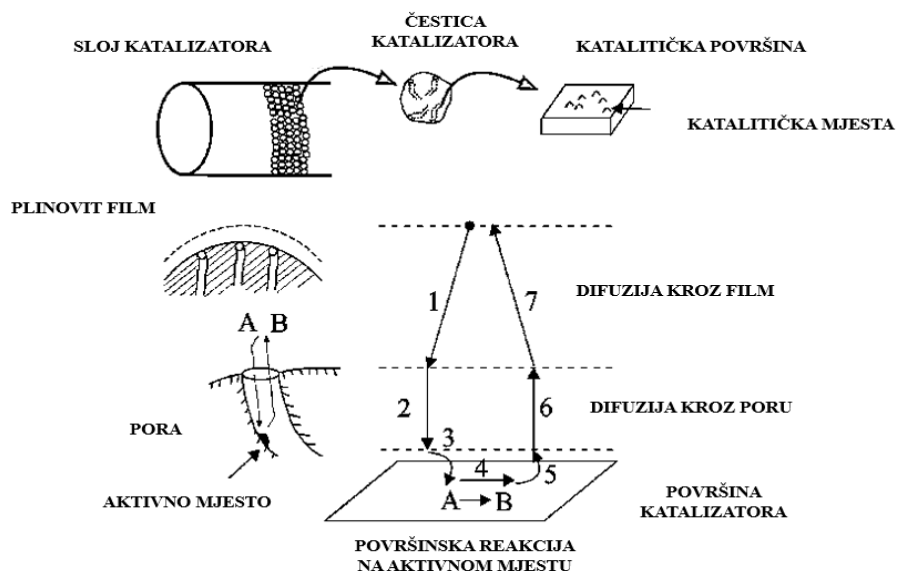


Slika 2. Shematski prikaz katalitičke oksidacije [6]

Katalitička oksidacija se zasniva na načelima heterogene katalitičke reakcije koja podrazumijeva prisustvo sustava plinovite i krute faze ili kapljevite i krute faze, pri čemu je kruta faza ujedno i katalizator [64]. Heterogena katalitička reakcija se provodi u sedam stupnjeva koji su shematski prikazani na slici 3, a promatrajući proces od reaktanta A do produkta B sastoji se od idućih uzastopnih stupnjeva:

- 1) difuzija kroz film ili međufazna difuzija – prijenos reaktanta A koji se nalazi u masi fluida kroz granični sloj do vanjske površine katalizatora,

- 2) difuzija kroz poru ili unutarfazna difuzija – prijenos reaktanta A kroz poru katalizatora do mjesta gdje se provodi reakcija,
- 3) adsorpcija reaktanta A na katalitički aktivnom centru koji se nalazi na površini katalizatora,
- 4) površinska reakcija na aktivnom centru,
- 5) desorpcija produkta B s katalitički aktivnog centra,
- 6) difuzija kroz poru ili unutarfazna difuzija - desorpcija produkta B kroz poru do vanjske površine katalizatora,
- 7) difuzija kroz film ili međufazna difuzija – prijenos produkta B s vanjske površine katalizatora kroz granični sloj u masu fluida [7].



Slika 3. Shematski prikaz provođenja reakcije reaktanta A do produkta B na čvrstom poroznom katalizatoru [7, 65]

2.1.5.2 Katalizatori za katalitičku oksidaciju hlapljivih organskih spojeva

Tijekom posljednja dva desetljeća pomno se istražuje katalitička oksidacija BTEX komponenata uz primjenjuju raznih katalizatora koji se za ovu vrstu reakcije dijele na:

- a) plemenite metalne katalizatore
- b) neplemenite metalne oksidne katalizatore [5, 66].

Katalizator koji se primjenjuje pri katalitičkoj oksidaciji hlapljivih organskih spojeva trebao bi biti djelotvoran za kapacitet ulazne struje čiji se protok kreće od $0.47 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ do $47 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, kao i ulazne koncentracije hlapljivih organskih spojeva od 100 do 2000 ppm [6]. Također, mora biti vrlo selektivan, temperaturno stabilan te aktivan [67]. Selektivnost omogućuje ubrzanje samo jedne od mogućih reakcija uz smanjenje nepoželjnih produkata [7], a potrebna je kako bi produkti reakcije bili voda, ugljikov(IV) oksid te drugi manje štetni spojevi [8, 67]. Stabilnost katalizatora definira vijek trajanja katalizatora i procesa [7], a toplinska stabilnost će omogućiti oksidaciju pri niskim temperaturama [67]. Aktivnost katalizatora, izražava se pomoću energije aktivacije, omjera konstanti brzina i razlikom brzina katalitičke i nekatalitičke reakcije, a predstavlja ubrzanje kemijske reakcije koja je uzrokovana prisutnošću katalizatora [7]. Dobra aktivnost je neophodna, jer proces uključuje male koncentracije hlapljivih organskih spojeva koji se nalaze u smjesi plinova velikog volumena [67].

Katalizator uključuje prikladan nosač katalizatora [8], tj. komponentu koja služi kao podloga za katalitički aktivnu tvar, a njezina je glavna funkcija povećati površinu aktivne komponente i stabilizirati strukturu te površine. Nosač, čije su najvažnije mehaničke značajke gustoća i čvrstoća, trebao bi biti kemijski inertan prema komponentama reakcijske smjese i prema aktivnoj tvari. Budući da nosači čine više od 99 % ukupne mase katalizatora, potrebno je osigurati veliku površinu na koju će biti dispergirana katalitički aktivna tvar [7]. Kao nosači u katalitičkoj oksidaciji hlapljivih organskih spojeva koriste se montmoriloniti, zeoliti, Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , CeO_2 , MgO , CuO , Fe_2O_3 , La_2O_3 , TiO_2 te ugljikovi materijali [8].

Plemeniti metalni katalizatori se najčešće koriste za katalitičku oksidaciju hlapljivih organskih spojeva. Učinak ovih katalizatora ovisi o nosaču, prirodi metala te o koncentraciji hlapljivih organskih spojeva [66]. Nosači katalizatora za ovu vrstu katalizatora mogu biti metalni ili keramički materijali. Nedostatci takvih katalizatora su visoka cijena, mogućnost trovanja i sinteriranja te nedovoljna selektivnost ukoliko se upotrebljavaju samostalno. Plemeniti metalni katalizatori poput platine, rodija i paladija pokazali su se učinkovitima u uklanjanju hlapljivih

organskih spojeva na niskim temperaturama, a paladij, ima veću toplinsku otpornost u usporedbi s ostalim katalizatorima ove grupe pokazao se vrlo učinkovit u uklanjanju benzena, toluena, ksilena i metana [8].

Neplemeniti metalni oksidni katalizatori pokazali su se boljima od plemenitih metala radi manje cijene i veće otpornosti na trovanja sumporom i klorom [66]. Međutim, pokazuju manju katalitičku aktivnost od nemetalnih katalizatora. Ne zahtijevaju nosače, no, uz njih pokazuju bolju katalitičku aktivnost pri oksidaciji hlapljivih organskih spojeva, jer pritom dolazi do bolje disperzije aktivne komponente. Najčešće se upotrebljavaju prijelazni metali i metalni oksidi, poput oksida bakra, željeza, nikla, kroma, kobalta, mangana [8]. U ovom radu korišteni su miješani manganovi oksidi željeza, bakra uz dodatak paladija.

2.1.5.3 Mehanizmi i kinetika heterogene katalitičke oksidacije hlapljivih organskih spojeva

Oksidacija hlapljivih organskih spojeva najčešće se opisuje sljedećim modelima:

- a) Langmuir-Hinshellwoodov (L-H) model,
- b) Eley Ridealov (E-R) model,
- c) Mars-Van Krevelenov (MVK) model.

Odabir kinetičkog modela ovisi o primijenjenom katalizatoru, nosaču te o vrsti hlapljivog organskog spoja [8].

Langmuir-Hinshellwoodov mehanizam pretpostavlja da se reakcija događa na površini između adsorbiranih reaktanata, odnosno da se reakcija provodi između adsorbiranog kisika i hlapljivog organskog spoja na površini katalizatora [8, 68]. Oba reaktanta adsorbirana su na susjednim katalitički aktivnim centrima površine [7]. Obzirom provodi li se reakcija na istoj vrsti aktivnih centara (engl. *single site*) ili na različitim vrstama aktivnih centara (engl. *duel site*), razlikovat će se jednadžbe za opis brzine katalitičke oksidacije hlapljivih organskih spojeva [8]:

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

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

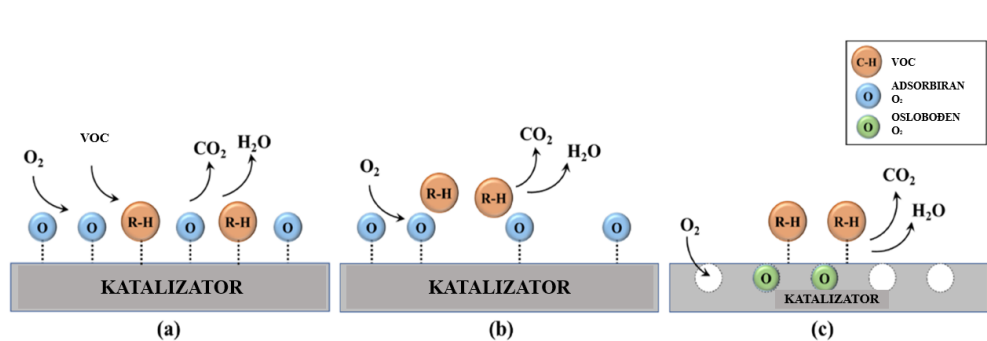
Eley-Ridealov mehanizam pretpostavlja da je jedan reaktant adsorbiran te da reagira s drugim reaktantom koji dolazi iz plinske faze ili iz van der Waalsovog sloja, odnosno da adsorbirani kisik reagira s molekulom reaktanta koja se nalazi u plinovitoj fazi pri čemu vrijedi jednačba [7, 8]:

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

Mars-Van Krevelenov (MVK) mehanizam, koji se još naziva redoks ili regenerativni mehanizam [69], pretpostavlja da se reakcija provodi u dva koraka. Prvi korak podrazumijeva reakciju adsorbiranog hlapljivog organskog spoja s kisikom koji se nalazi u katalizatoru rezultirajući redukcijom metalnog oksida. U drugom koraku se reducirani metalni oksid ponovo oksidira kisikom iz plinovite faze. Budući da se katalizator reducira pa ponovo oksidira, mehanizam je poznat pod imenom redoks mehanizam. Ovaj mehanizam često se koristi za oksidaciju ugljikovodika na metilnim oksidima kao katalizatorima [8]. Brzina kemijske reakcije se u tom slučaju opisuje sljedećim izrazom [8]:

$$-r_{VOC} = \frac{k_{O_2} k_{VOC} p_{O_2} p_{VOC}}{\gamma k_{VOC} p_{VOC} + k_{O_2} p_{O_2}}$$

Prethodno navedeni mehanizmi oksidacije hlapljivih organskih spojeva shematski su prikazani na slici 4.



Slika 4. Shematski prikaz a) Langmuir-Hinshelwoodov mehanizam, b) Eley-Ridealov mehanizam te c) Mars-Van Krevelenov mehanizam [70]

2.2 Strukturirani katalizatori/ reaktori

Strukturirani katalizatori i reaktori uspješno se primjenjuju u brojnim procesima, najčešće procesima vezanim uz primjenu katalize u zaštiti okoliša, integrirajući se u procese separacije, izmjenjivanja topline te mnogobrojne kemijske reakcije. Najpoznatiji primjeri njihove primjene uključuju smanjenje emisija onečišćujućih tvari iz motornih vozila, smanjenje emisija dušikovih oksida (NO_x), ugljikovog monoksida (CO), ugljikovodika, hlapljivih organskih spojeva iz različitih izvora te katalitičko izgaranje goriva u plinskim turbinama [71, 72].

Selektivna katalitička redukcija (engl. *selective catalytic reduction*, SCR) NO_x u postrojenjima za proizvodnju toplinske i električne energije, energanama na otpad, pri proizvodnji dušične kiseline, u industriji stakla, čelika te cementa, izvrsni su primjeri uporabe strukturiranih katalizatora i reaktora, gdje dolazi do redukcije dušikovih oksida u bezopasan, inertni dušik (N_2) [72]. Takvi katalizatori posebno su prikladni za rad u procesima koji se provode pri relativno velikim protocima reaktanata (primjena u zaštiti okoliša), odnosno u procesima za koje je potrebno osigurati vrlo kratko vrijeme zadržavanja (npr. u procesima selektivne oksidacije ugljikovodika) [73]. Kada se govori o strukturiranim katalizatorima i reaktorima obično se misli na sustave u kojima nestaju uobičajene razlike između katalizatora kao mikro- i mezo- razine izučavanja i reaktora kao mega-razine, što je rezultat najčešće zanemarivih otpora fizičkim procesima prijenosa tvari i topline koji su često dominantni i limitirajući stupnjevi u tradicionalnim heterogenim katalitičkim sustavima [74].

Pojam *strukturirani katalizatori/reaktori* obuhvaća monolitne katalizatore/reaktore [74], mikrostrukturirane sustave (mikroreaktori i mikrokanalni reaktori s katalitičkim stijenkama) s jako malim karakterističnim dimenzijama (obično ispod 1 mm), membranske reaktore i druge složene strukture koje se koriste u heterogenoj katalizi, a njihova ključna značajka je značajno smanjenje otpora prijenosu tvari i topline te povećanje učinkovitosti i ekonomičnosti procesa [75]. To rezultira intenziviranjem procesa uz mogućnost izvrsne kontrole temperature, te uz poboljšanu kvalitetu proizvoda i sigurnost procesa u cjelini [76].

Priprema homogenog i dobro prijanjajućeg sloja katalizatora na površini takvih složenih supstrata (najčešće služe kao nosači katalitički aktivnih komponenata), koji dolaze u različitim dimenzijama i oblicima, vrlo je teško postići, a postupci koji se koriste za tu svrhu u mnogim slučajevima su na granici između znanosti i umjetnosti, uz jako ograničenu dostupnost potrebnih

informacija u literaturi. Glavne poteškoće vezane uz takve sustave uglavnom su povezane s različitim značajkama supstrata i katalitičkog sloja, modifikacijama kojima je izložen katalizator tijekom procesa pripreme i nanošenja katalitičkog sloja na supstrat te sa sve većom složenošću oblika novih naprednih izvedbi potencijalnih supstrata [76], kao i novih tehnologija koje se pritom primjenjuju, kao npr. u slučaju aditivne proizvodnje [11]. Monolitni katalizatori/reaktori najpoznatiji su predstavnici strukturiranih katalizatora/reaktora, pa će stoga u nastavku teksta biti detaljnije opisani [9].

2.2.1 Osnovne značajke monolitnih katalizatora

Riječ monolit potječe od grčkih riječi *mono* značenja jedan te *lithos* značenja kamen, koja u tehničkoj literaturi označava jednake jedinice koje se sastoje od paralelnih stijenki različitih oblika i veličina čineći jednu strukturu [9, 76], kako je i prikazano na slici 5. Primjena monolitnih struktura započela je sedamdesetih godina prošlog stoljeća u automobilske industriji za uklanjanje ugljikovodika, NO_x te CO u heterogenim sustavima koji uključuju kontakt plina i krutine (katalizatora) [10]. Mnogi problemi na koje nailazimo pri provođenju heterogenih katalitičkih procesa u višefaznim reaktorima uvjetovali su njihov razvoj i primjenu, posebno u zadnjih tridesetak godina [9, 76]. Danas se monoliti kao nosači katalizatora upotrebljavaju u obradi otpadnih plinova, selektivnoj katalitičkoj redukciji dušikovih oksida, uklanjanju hlapljivih organskih spojeva, katalitičkom sagorijevanju, što ih čini najčešće primjenjivanim katalitičkim sustavom u zaštiti okoliša [9, 77].



Slika 5. Shematski prikaz keramičkog monolita [78]

U heterogenoj katalizi, monoliti se upotrebljavaju kao nosači katalitičke aktivne tvari ili kao katalizatori ukoliko je katalitički aktivna tvar integrirana u monolitnoj strukturi, pri čemu su nosači strukture sastavljene od ponavljajućih kanala, koji mogu biti međusobno povezani ili odvojeni u jednoj cjelini, najčešće kružnog, trokutastog, kvadratnog te heksagonalnog presjeka, no i brojnih

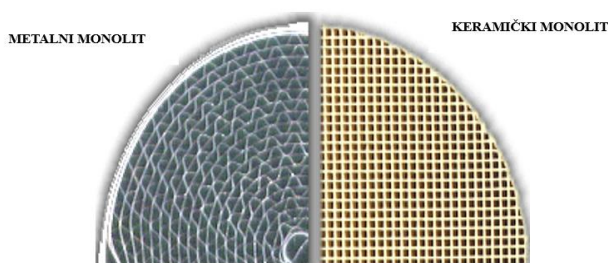
drugih izvedbi [9, 10, 74, 79]. Monolitne strukture (engl. *honeycomb structure*) podsjećaju na pčelinje saće, a geometrija njihovih kanala pozitivno utječe na prijenos mase i topline, kao i na učinkovitost katalizatora [9, 74]. Fizikalna i geometrijska svojstva monolita poput veličine i oblika kanala, debljine i poroznosti stijenki te debljine i mikrostrukture katalitičkog sloja ovisi o zahtjevima procesa [74].

Monolitni katalizatori omogućavaju bolji maseni protok, veću toplinsku stabilnost i mehaničku čvrstoću te manji pad tlaka od konvencionalnih katalizatora [9]. U odnosu na ostale višefazne reaktore, imaju brojne prednosti: manji pad tlaka pri velikim protocima fluida, veću specifičnu vanjsku površinu, nižu aksijalnu disperziju i povratno miješanje, veliku selektivnost, smanjuju mogućnost onečišćenja i začepljenja katalizatora, omogućuju lakše čišćenje nakupljenih čestica na stijenkama kanala, jednostavno uvećanje na veće mjerilo (engl. *scale-up*) [10]. Posebnost monolitnih reaktora u odnosu na ostale višefazne reaktore je i u tome što kod monolita nema razlike između zrna katalizatora i reaktora s obzirom na razinu djelovanja pa se mogu jednoznačno primjenjivati pojmovi *monolitni reaktor* i *monolitni katalizator* [76]. No, imaju i neke nedostatke u odnosu na višefazne reaktore, kao što su mala radijalna brzina prijenosa topline i poteškoće u praćenju temperature u tankoslojnim monolitnim nosačima, prijenos topline s monolita na unutarnje stijenke reaktora, moguća nejednolika raspodjela fluida što dovodi do niže učinkovitosti reaktora, poteškoće i veći trošak kod ekstrudiranja i prenošenja procesa u industrijsko mjerilo, kao i nedostatan iskustvo vezano uz primjenu u procesima velikih razmjera [10]. Također, nedostatak monolita s paralelnim kanalima je u tome da se mogu koristiti samo za adijabatske procese [79].

Pozitivne značajke učinkovitih monolitnih katalizatora su: niski toplinski kapacitet, dobra kemijska stabilnost, mehanička čvrstoća te otpornost na djelovanja visokih temperatura i vibracija, kao i dobra učinkovitost ukoliko dođe do promjena u sastavu ulazne struje. Također, trebaju imati dobru toplinsku vodljivost kako bi se omogućilo brzo zagrijavanje katalizatora na radnu temperaturu koja osigurava zadovoljavajuću katalitičku aktivnost [74].

Monolitni katalizatori se najčešće dobivaju tako da se sloj katalitički aktivne tvari ili prikladnog nosača (npr. zeoliti, SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ugljik) koji sadrži jednu ili više katalitički aktivnih tvari (npr. zeoliti, Pt, Pd) nanese na ili unutar stijenki inertne monolitne strukture. Monolitni se katalizatori, obzirom na konstrukcijski materijal, dijele na metalne i keramičke monolite [74], a razlikuju se prema fizikalnim i kemijskim značajkama [9]. Metalni monoliti mogu se izraditi s

tanjim stijenkama, što rezultira većim promjerom kanala i nižim padom tlaka od keramičkih i manjim gubitkom energije. Također, njihov ekspanzijski koeficijent je puno veći nego kod keramičkih [79], što zahtijeva posebne načine obrade metalne površine. Metalni se monoliti izrađuju od odgovarajućih legura metala, poput željezovih, aluminijevih te od nehrđajućeg čelika. Nedostatak metalnih monolita je ograničavajuća toplinska stabilnost pri temperaturama iznad 1573 K. Keramički monoliti, čija se struktura sastoji od velikog broja ravnih i najčešće paralelnih kanala, imaju bolju poroznost i toplinsku stabilnost od metalnih te se dijele na kordijerite i na keramičke pjene [9, 74]. Od mnogobrojnih vrsta (poput TiO_2 , ZrO_2 , SiC , AlN) više od devedeset posto primjena katalizatora pri uklanjanju ispušnih plinova iz automobila čini kordijeritna keramika (molekulske formule $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) kao nosač katalitički aktivne komponente [74]. Na slici 6 predočena je usporedba metalnih i keramičkih monolita.



Slika 6. Usporedba metalnog i keramičkog monolita [80]

2.2.2 Priprema monolitnih katalizatora

Priprema monolitnih katalizatora započinje odabirom osnovnog strukturnog materijala, metalnog ili keramičkog, nakon čega slijedi nanošenje sekundarnog nosača te katalitički aktivnog sloja. Budući da reaktanti prolaze kroz paralelne kanale monolita te dolaze u interakciju s aktivnom fazom koja je i sama prisutna na sekundarnom nosaču i izlaze kao produkti, nanošenje sekundarnog nosača prije aktivne komponente neophodno je jer obje vrste strukturnog materijala imaju malu specifičnu površinu pa se na ovaj način osigurava bolje prijanjanje i disperzija [9].

a) Priprema monolita

Metalni monoliti dobivaju se nabiranjem (engl. *corrugation*), a nabrane jedinice mogu se pripremiti na nekoliko načina nakon čega se izrezuju kako bi se dobili potrebni oblici [9]. Stijenke se najčešće rade od željezovih legura s malim količinama aluminijske oksidacije. Oksidacijom aluminijske nastaje sloj aluminijskog oksida koji je vrlo važan za dobru adheziju drugog sloja oksida, koji se nanosi u idućim stupnjecima pripreme služeći kao nosač katalitički aktivne komponente. Keramički monoliti se najčešće dobivaju ekstruzijom te u manjoj mjeri nabiranjem [74]. Ekstruzija je proces koji se provodi u ekstruderima, u nekoliko koraka [9]. Ekstruderi mogu biti pužni, klipni ili prstenasti, a temelje se na istiskivanju paste pomoću rotirajućih spirala, klipa te rotacijskih cilindara u perforirane bubnjeve [7]. Postupak se sastoji od „suhog“ miješanja krutih sirovina poput oksida, aditiva ili soli, nakon čega dolazi do „mokrog“ miješanja i potiskivanja uz primjenu vode i aditiva koji mogu biti organski ili anorganski. Posljedično dolazi do ekstruzije paste, prilikom čega nastaje monolitna struktura. Slijedi sušenje pri temperaturama od 30 °C - 100 °C te pečenje i uklanjanje privremenih veziva, koje se provodi na temperaturama od 400 °C - 800 °C [77]. Dodatak plastifikatora ili drugih aditiva, kao i surfaktanata ili vlakana služi da bi se dobila jednolična struktura koja se neće lomiti (engl. *cracking*) [9]. Također, aditivi omogućavaju postizanje bolje poroznosti i adsorpcije, zadovoljavajuće otpornost na nagle temperaturne promjene, poboljšanje mehaničkih značajki te postizanje malog koeficijenta toplinskog rastezanja. Značajke keramičkog monolita koji je dobiven ekstruzijom ovisit će o fizikalno-kemijskim značajkama polaznih komponenata, sadržaju vode, aditivima, pH vrijednosti te o sili koja se primjenjuje [76].

Metoda nabiranja uključuje dodavanje anorganskih oksida ili soli u smjesu polaznih materijala, aditiva poput plastifikatora, veziva, vlakana te postupak kalciniranja na odgovarajućoj temperaturi [9]. Detalji o pripremi keramičkih monolitnih struktura su jako ograničeni te se pronalaze u patentnoj literaturi i u malom broju znanstvenih publikacija [76].

Budući da je geometrija monolitnih struktura ograničena postupkom ekstruzije te prisutnošću paralelnih kanala koji nameću laminaran režim strujanja fluida, ograničavajući pritom učinkovitost aktivnih katalitičkih tvari (koje su često skupe), razvoj nove tehnologije pripreme monolita, tehnologije aditivne proizvodnje (engl. *additive manufacturing*, tj. 3D ispisa (engl. *3Dprinting*), predstavlja prekretnicu u katalizi i drugim područjima, zbog brojnih prednosti koje će detaljnije biti opisane u poglavlju 2.3.1 [11, 81].

b) Nanošenje sekundarnog nosača na monolitnu strukturu

S obzirom da je specifična površina primarnog keramičkog i metalnog nosača vrlo mala, potrebno je nanijeti sekundarni nosač koji će poboljšati prijanjanje i disperziju aktivnih komponenata [76]. Tehnike kojima se nanose ovise o značajkama aktivnog sloja, a točan kemijski sastav nosača katalitički aktivne komponente poznat je samo proizvođačima monolitnih katalizatora [9]. Za nanošenje sekundarnog sloja (engl. *support*) na monolitnu strukturu najčešće se primjenjuje *wash-coating*, metoda koja zahtijeva pripremu otopine ili koloidne suspenzije. Koloidna suspenzija mora sadržavati prekursor ili prekursore jednog ili više oksida. Prekursor je prisutan u obliku suspendiranih čestica [76].

c) Nanošenje katalitički aktivne komponente

Jedna ili više katalitički aktivnih komponenata nanose se na sekundarni nosač primjenom uobičajenih metoda za pripremu katalizatora, kao što su impregnacija, ionska izmjena, precipitacija, koprecipitacija, sol-gel metoda, adsorpcija, *in situ* kristalizacija te metoda uranjanja u odgovarajuću suspenziju, nakon čega slijedi sušenje, redukcija ili kalciniranje [76].

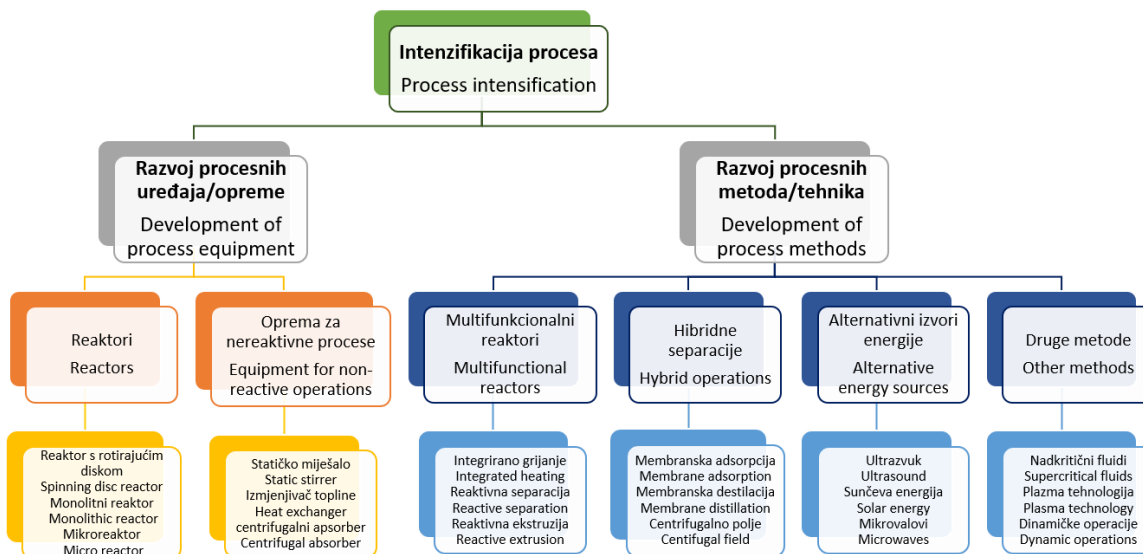
2.3 Intenzifikacija procesa primjenom aditivne proizvodnje

U novije vrijeme u kemijskom inženjerstvu sve češće se primjenjuje novi pristup poznat pod nazivom intenzifikacija procesa. Takav pristup podrazumijeva otkriće novih procesnih uređaja i tehnika, koji predstavljaju velik iskorak u odnosu na dosadašnja saznanja o kemijskim procesnim postrojenjima i omogućavaju razvoj integriranih, sigurnijih, energetski učinkovitijih i ekološki prihvatljivijih tehnologija. Zahvaljujući razvoju znanosti, intenzifikacija procesa počinje se promatrati kao nova i zasebna disciplina unutar područja kemijskog inženjerstva, u širem smislu uključujući dva osnovna inženjerska pristupa, kako je i prikazano na slici 7 [82]:

a) razvoj novih procesnih uređaja ili opreme (npr. naprednih izvedbi reaktora i procesnih uređaja koji se razlikuju od tradicionalnih izvedbi, a omogućavaju intenzivno miješanje, dobar prijenos topline i tvari i sl.) te

b) razvoj novih procesnih metoda i/ili tehnika (npr. novi ili hibridni separacijski procesi, integracija reakcije i separacije, razvoj višenamjenskih reaktora (npr. reaktori s reverznim tokom, reaktivna destilacija, membranski reaktori, gorive ćelije i sl.), napredne tehnike koje primjenjuju alternativne izvore energije (npr. Sunčeva energija, ultrazvuk, mikrovalovi, plazma tehnologija i sl.) te primjenu novih metoda vođenja i razvoja procesa (npr. namjerno izazvana nestacionarnost procesa) [82].

Ovo istraživanje usmjereno je na razvoj procesnih metoda i tehnika, jer se oslanja na primjenu aditivne tehnologije (ili tehnike 3D ispisa) kao napredne tehnike pripreme složenih katalizatora odnosno naprednih izvedbi reaktora.



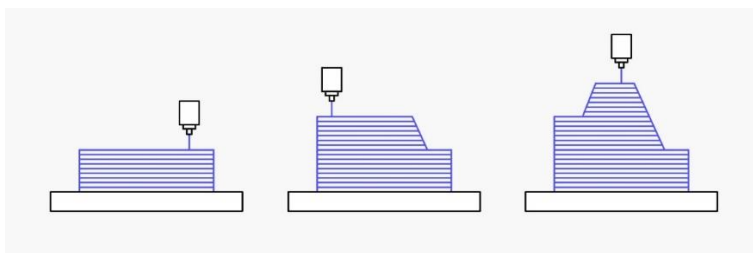
Slika 7. Elementi intenzifikacije procesa i primjeri upotrebe [82]

2.3.1 Osnovne značajke aditivne proizvodnje

Aditivna proizvodnja dio je strojarstva koji se bavi izradom predmeta na način da se nanose čestice u tankim slojevima. Cjelokupni proizvodni proces započinje digitaliziranjem prostornog oblika postojećeg objekta primjenom trodimenzijskih skenera ili osmišljavanjem trodimenzijskog modela (3D modela) CAD (engl. *computer assisted design*) računalnim programima za modeliranje [83, 84]. Tako pripremljen model pretvara se u niz vodoravnih poprečnih presjeka, koji se strojem za proizvodnju struktura otiskuju sloj po sloj, engl. *layer-by-layer*) debljinama u rasponu od 15 μm do 500 μm , do konačnog proizvoda [83, 84, 85]. Današnji naziv za ovakvu vrstu proizvodnje potječe iz 2009. godine, kada je normom *ASTM F42* nastao kao zamjena za naziv „brza proizvodnja prototipova“ (engl. *rapid prototyping*) koja se počela razvijati osamdesetih godina prošlog stoljeća [86].

Aditivna proizvodnja je područje koje izaziva sve veći interes i koristi se u industrijskim i znanstvenim sredinama, u zrakoplovnoj industriji, biomedicinskom inženjerstvu, mehanici, elektronici, za izradu prototipova reaktora, kemijskim procesima te u brojnim drugim područjima [11, 84, 87]. Prema industriji 4.0, koja nastoji implementirati inteligentne sustave i napredne informacijske tehnologije u tvrtkama, aditivna proizvodnja se smatra ključnom tehnologijom koja će uvjetovati ubrzan razvoj industrije [88].

Glavna prednost takve vrste proizvodnje je tzv. proizvodnja od dna prema vrhu (engl. *bottom-up manufacturing*) koja slijedeći pristup „sloj po sloj“ omogućuje veliku slobodu u izgradnji složenih, hibridnih te kompozitnih struktura, što nije slučaj u tradicionalnoj proizvodnji [85]. Princip izgradnje „sloj po sloj“, prikazan na slici 8, prisutan je kod svih postupaka proizvodnje aditivnih tvorevina [86], koje će podrobnije biti opisane u poglavlju 2.3.3.



Slika 8. Shematski način proizvodnje „sloj po sloj“ [89]

Ostale prednosti 3D ispisa uključuju:

1. izravno dobivanje željenog dizajna u obliku trodimenzijske strukture,
2. izrada strukture bez dodatnih alata i dodatnih troškova, bez ili s minimalnom naknadnom obradom,
3. veliko iskorištenje polaznih sirovina,
4. funkcionalno dizajniranje koje omogućuje izradu složenih unutrašnjih struktura, koje mogu biti sa rešetkama ili šupljinama,
5. približavanje proizvodnji bez otpada,
6. manji operativni troškovi,
7. smanjeno vrijeme dobivanja proizvoda te brži prijenos na tržište,
8. izvrsna konfigurabilnost [85].

No, postoje i nedostaci kao što su:

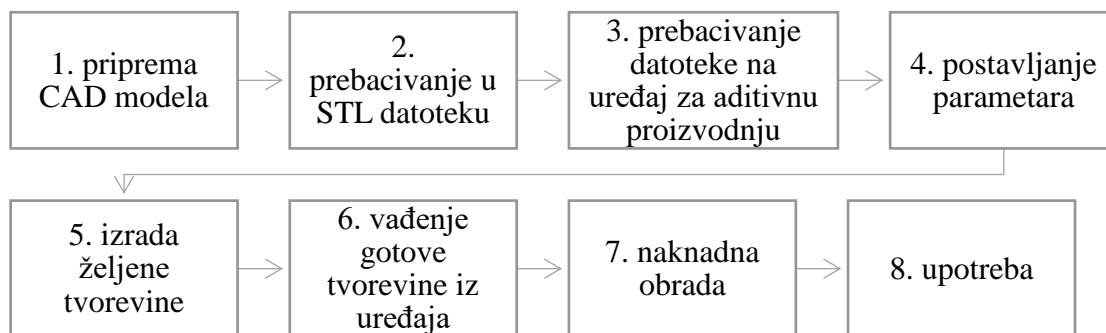
1. veći troškovi za velike serije proizvodnje,
2. smanjen izbor materijala,
3. ograničena čvrstoća te postojanost boje, otpornost na vlagu i toplinu [87].

2.3.2 Postupci aditivne proizvodnje

Aditivna proizvodnja započinje izradom trodimenzijskog geometrijskog modela primjenom CAD programa. Takav se model sprema u različitim formatima, u obliku STL (engl. *Standard Tessellation Language*) ili AMF datoteke (engl. *Additive Manufacturing File*) koje čine standard u području aditivne proizvodnje. Datoteka STL nema boje i prikazuje predmet kao mrežu povezanih trokuta, a AMF datoteka je u boji te pokazuje jedan ili više objekata koji su raspoređeni u vektore [86].

Nakon što se postave parametri poput debljine sloja, snage, brzine i dr., izrađuje se prototip. Prilikom vađenja prototipa iz uređaja potrebno je brinuti i o vlastitoj sigurnosti pazeći na temperaturu radnog prostora. U nekim postupcima aditivne proizvodnje, kao što je stereolitografija, potrebno je naknadno umrežavanje kako bi se završio postupak polimerizacije te se poboljšala mehanička svojstva [86].

Slijedi naknadna obrada poput bojenja, uklanjanja potporne strukture, čišćenja viška materijala i sl. Ukratko opisan postupak na kojem se temelji aditivna proizvodnja prikazan je na slici 9 [86].



Slika 9. Prikaz osam koraka aditivne proizvodnje [86]

2.3.3 Vrste aditivne proizvodnje

Postupci aditivne proizvodnje su prema Međunarodnoj agenciji za standardizaciju, (The International Organization for Standardization, ISO) te Američkom društvu za ispitivanja i materijale (engl. *American Society for Testing and Materials*, ASTM) ISO/ASTM 52900:2015 podijeljeni u sedam kategorija:

- 1) ekstruzija materijala (engl. *material extrusion*, ME),
- 2) fotopolimerizacija (engl. *vat photopolymerization*, VP),
- 3) izravno taloženje materijala (engl. *directed energy deposition*, DED),
- 4) laminiranje (engl. *sheet lamination*, SL),
- 5) raspršivanje veziva (engl. *binder jetting*, BJ),
- 6) raspršivanje materijala (engl. *material jetting*, MJ),
- 7) taložno srašćivanje (engl. *powder bed fusion*, PBF) [85].

Ekstruzija materijala je postupak u kojem se materijal selektivno dozira kroz mlaznicu (engl. *nozzle*). Pod ovu kategoriju pripadaju *fused filament fabrication (FFF)*, *3D dispensing* i *3D bioplotting* [84]. Materijali koji se pritom koriste su polimeri i kompoziti. Prednosti ove metode su pristupačna cijena, široka upotreba, fleksibilnost, mogućnost dobivanja funkcionalnih dijelova, a nedostaci vertikalna anizotropija (engl. *staircase effect*) te nemogućnost oblikovanja finijih dijelova [85].

Fotopolimerizacija je proces u kojem se tekući fotopolimeri selektivno stvrdnjavaju u kadici (engl. *tank*) procesom polimerizacije svjetlom određene valne duljine [84]. Navedeni postupak obuhvaća stereolitografiju (engl. *Stereolithography*, SLA) te obradu digitalnim svjetlom (engl. *digital light processing*, DLP) koji koriste fotopolimere kao materijale. Prednosti ovih metoda su mogućnost konstruiranja velikih dijelova, detalja, kao i vrlo dobra točnost i obrada površine, a nedostaci su ograničenost metode na fotopolimere koji imaju loša mehanička svojstva, kratak rok trajanja, visoka cijena te trajanje procesa [85]. Stereolitografija, koja je primjenjivana u izradi ovog rada, bit će opisana u poglavlju 2.3.4.

Izravno taloženje materijala je proces u kojem se toplinska energija, dobivena pomoću lasera ili plazme, koristi za spajanje materijala postupkom staljivanja. Ovaj proces je trenutačno rezerviran samo za metale [84] što je nedostatak ove tehnike. Prednosti su velika kvaliteta i

kontrola dobivenih struktura. Pod ovu kategoriju pripadaju *laser deposition (LD)*, *Laser Engineered NetShaping (LENS)*, *electron beam, plasma arc melting* [85].

Laminiranje je postupak u kojem se tanki dijelovi materijala u obliku plosnatih oblika međusobno povezuju tvoreći željenu strukturu [84]. Razlikuju se *laminated object manufacturing (LOM)*, *ultrasound consolidation/ultrasound additive manufacturing (UC/UAM)* Materijali koji se koriste su polimeri, metali i keramika. Prednosti metode su cijena, jednostavno rukovanje, brzina postupka, a nedostaci čvrstoća dobivenih tvorevina, delaminacija te mogućnost potrebe za naknadnom obradom [85].

Raspršivanje veziva je tehnika aditivne proizvodnje za koju je specifično povezivanje čestica praškastog materijala pomoću odgovarajućeg veziva [84]. Upotrebljavaju se polimeri, kompoziti, keramika i metali. Prednosti metode su cijena, brzina ispisa te mogućnost dizajniranja proizvoljnih konstrukcija velikih dimenzija, a nedostaci su nedostatak mehanička svojstva te mogućnost potrebe za naknadnom obradom. Primjer tehnologije je *3D Inkjet technology* [85].

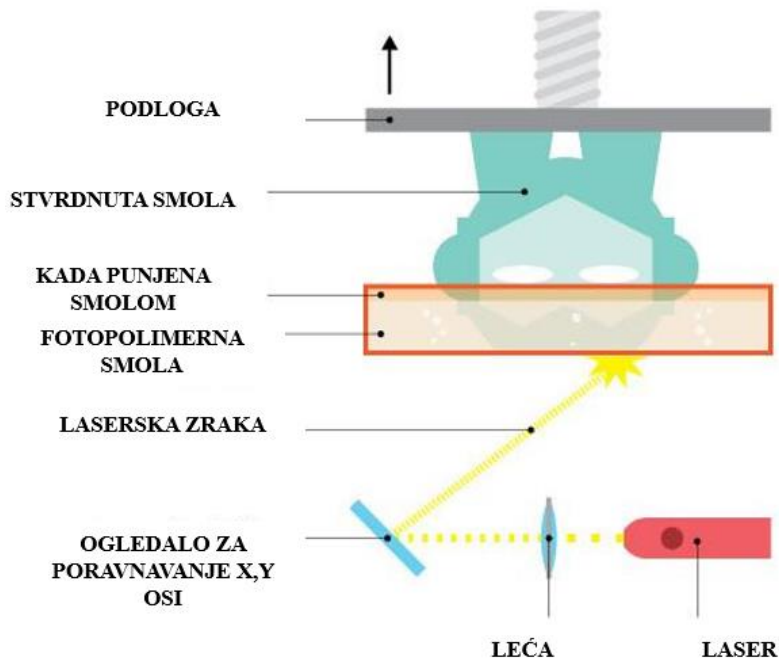
Raspršivanje materijala je postupak u kojem se kapljice materijala, primjerice fotopolimera ili termoplastičnog materijala, selektivno talože [84]. Razlikuju se *3D Inkjet technology* te *direct ink writing*. Prednosti metode su mogućnost dobivanja tvorevine različitih boja i materijala, visoka točnost i nastajanje male količine otpada. Nedostatak postupka je upotreba metode najvećim dijelom za fotopolimere i termoreaktivne smole, iako je metoda ponekad prikladna i za polimere, keramiku, biološke materijale te kompozite [85].

Taložno srašćivanje je postupak u kojem toplinska energija selektivno spaja područja gdje se nalazi prah [84]. Razlikuju se *electron beam melting (EBM)*, *direct metal laser sintering (DMLS)*, *selective laser sintering/melting (SLS/SLM)*. Koriste se metali, keramika, polimeri i kompoziti. Prednosti metode su pristupačna cijena, širok raspon materijala koji se mogu koristiti te prah koji služi kao potpora. Nedostaci metode su ograničenost veličine, potreba za velikom snagom te brzina procesa [85].

2.3.4 Stereolitografija

Stereolitografija je često primjenjivana tehnologija aditivne proizvodnje koja se intenzivno koristi u cijelom svijetu. Primjenjuje se od 1986. godine, a temelji se na procesu fotopolimerizacije, kako je i navedeno u prethodnom poglavlju [90]. Tehnologija se temelji na korištenju izvora svjetlosti određene valne duljine, najčešće svjetlosti ultraljubičastog spektra, pri čemu dolazi do selektivnog očvršćivanja tekuće smole koja uglavnom sadrži fotopolimerizirajući monomer u kojem se nalaze različiti aditivi, posebice fotoinicijatori [90]. Kao i kod drugih tehnologija aditivne proizvodnje, stereolitografija se zasniva na izradi dvodimenzijskih presjeka koje se slažu sloj po sloj, slijedeći napravljeni računalni model. Slojevi se skrućuju u kadici s fotopolimernom smolom na način da laser prolazi preko površine smole ili preko cijelog sloja, kako je i prikazano na slici 10. Struktura koja se radi nalazi se u kadici u kojoj je uronjena smola, a dobiva se podlogom koja se se kreće gore-dolje ostavljajući ispisani sloj u kadici [90, 91].

Ovom se tehnologijom mogu izraditi fine površine dimenzija mikrometarskih veličina od 1-50 μm [90]. Fotopolimeri korišteni u stereolitografiji obično su mješavine epoksida i (poli)akrilata, u kombinaciji s odgovarajućim fotoinicijatorima [91].



Slika 10. Shematski prikaz procesa stereolitografije [90]

2.3.5 Materijali za aditivnu proizvodnju

Odabir materijala za 3D ispis primarno će ovisiti o primijenjenom načinu 3D ispisa te o primjeni konačne strukture [92]. Nadalje, izbor materijala ovisit će o potrebnim mehaničkim svojstvima, jednostavnosti završne obrade, o rukovanju, skladištenju te cijeni materijala. Najčešće se upotrebljavaju polimerni materijali, kao što su akrilonitril/butadien/stiren (ABS), polikarbonat (PC), poliamid (PA), poli(metil-metakrilat) (PMMA), poliuretani, poli(vinil-klorid) (PVC), epoksidne smole, metali poput aluminijska, titana te čelik i druge lake legure [86]. Stoga se razlikuju praškasti materijali, tekući, plosnati te žičani materijali [92]. Materijali koji se koriste u aditivnoj proizvodnji moraju osigurati dobro prijanjanje slojeva, pri čemu se razlikuju četiri mehanizma koja omogućavaju njihovo srašćivanje [92]:

- 1) srašćivanje potpomognuto drugom fazom (engl. *secondary phase assisted binding*),
- 2) sinteriranje u čvrstoj fazi (engl. *solid phase sintering*),
- 3) kapljevinsko srašćivanje (engl. *liquid fusion*),
- 4) kemijski potaknuto spajanje (engl. *chemically induced binding*).

Srašćivanje potpomognuto drugom fazom, kako sam naziv kaže, uključuje drugu fazu poput praha, tekućine ili premaza koja se može dodati različitim tehnikama kao što su ubrizgavanje, miješanje, premazivanje kako bi povezal materijale u jednu cjelinu. Vezivanje se postiže adhezivnim aditivima, isparavanjem i hidratacijskim vezanjem ili sinteriranjem u tekućem stanju (engl. *liquid phase sintering, LPS*). Prisutno je u mnogim postupcima aditivne proizvodnje, poput laminiranja, raspršivanja veziva te brojnim drugim [92].

Sinteriranje u čvrstoj fazi je mehanizam čvrstog vezivanja koje se uglavnom primjenjuje kao tehnika naknadne obrade. Primjerice, naknadno sinteriranje u pećima će ukloniti polimerno vezivo od keramike te će zgusnuti njene porozne dijelove [92].

Kapljevinsko srašćivanje podrazumijeva primjenu kapljevine kao mehanizma stapanja. Kod plastike, zagrijana će se plastika stopiti sa prethodnim slojem, a kod metala potaknut će se proces taljenja korištenjem izvora topline. Ovaj je mehanizam prisutan kod raspršivanja materijala, ekstruzije metala, taložnog srašćivanja te izravnog taloženja materijala [92].

Kemijski potaknuto spajanje koristi kemijsku reaktivnost materijala kako bi se spojio sloj materijala bez korištenja dodatne faze. Razlikuju se procesi polimerizacije i srašćivanje reakcijom. Takav proces je prisutan kod fotopolimerizacije te kod raspršivanja materijala [92].

2.3.6 Aditivna proizvodnja u katalizi

Primjena aditivne proizvodnje u području katalize relativno je novijeg datuma te se stoga većina istraživanja i razvoja provodi u laboratorijskom mjerilu [11]. Budući da industrija 4.0 pridaje veliku važnost 3D ispisu, 2019. godine bilježi se veliki porast objavljenih zdravstvenih radova koji integriraju aditivnu proizvodnju u područje katalize. Modernizacija kemijskih procesa, u domeni nove industrijske revolucije, podrazumijeva održivost procesa, osiguravajući veliku produktivnost, minimalno energetska i ekonomska ulaganja te smanjenu emisiju ugljikovog dioksida (engl. *CO₂ footprint*), tj. poboljšanje procesa na svim razinama (engl. *process intensification*) [93].

Jedan od primjera poboljšanja procesa odnosi se na primjenu reaktora sa stijenkama na mikro razini (engl. *microchannel reactors*) koji, zbog vrlo malih promjera stijenki, omogućavaju dobar prijenos tvari i topline, osiguravajući veliku selektivnost i veću energetska učinkovitost u manjem volumenu. Međutim, primjena takvih reaktora je ograničena zbog složenosti dizajna i visokih troškova proizvodnje, kao i zbog malog volumena katalizatora po jedinici volumena reaktora. Navedeni izazovi mogu se riješiti aditivnom proizvodnjom [93].

Aditivna proizvodnja u katalizi omogućuje ispis katalitičkih reaktora, nosača katalizatora, protočnih reaktora, pri čemu primjena ovisi o čimbenicima kao što su fizikalno-kemijske značajke materijala, primijenjena tehnologija ispisa, primijenjen uređaj ispisa, katalizator i sl. [93, 94] Prednosti ove vrste proizvodnje su mogućnost izrade složenijeg dizajna, kontrola stehiometrije reaktanata, brza izrada prototipova, mogućnosti imobilizacije katalizatora (engl. *unique catalyst immobilisation options*), ispis u jednom „koraku“ što smanjuje operativne troškove, poboljšanje radijalnog miješanja i sl. [94, 95]. Od tehnologija koje su navedene u poglavlju 2.3.3, u katalizi i kemijskom inženjerstvu koriste se raspršivanje veziva, ekstruzija, stereolitografija te taložno srašćivanje [91].

3 EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio ovog rada obuhvaća popis kemikalija te ostalih materijala, kao i opis korištenih instrumenata. Naveden je pregled radnih uvjeta, opisana je eksperimentalna aparatura, kao i izvedba mjerenja. Nosači za katalitički aktivne tvari pripremljeni su primjenom aditivne proizvodnje, tj. tehnikom stereolitografije. Katalitički aktivne tvari nanošene su na površinu keramičkih strukturiranih nosača postupkom mokre impregnacije. Reakcija oksidacije provedena je pri različitim radnim uvjetima. Uspješnost provedene reakcije praćena je pomoću plinske kromatografije te primjenom računalnog programa za prikupljanje i obradu eksperimentalnih podataka.

3.1 Kemikalije i materijali

U tablici 4. naveden je popis upotrijebljenih kemikalija i materijala tijekom rada.

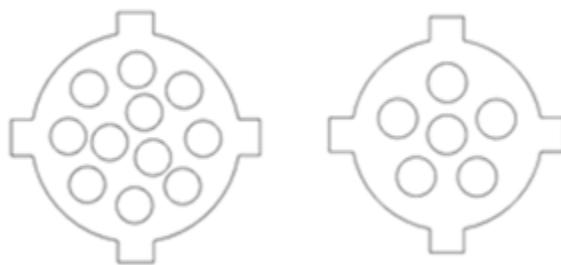
Tablica 4. Popis upotrijebljenih kemikalija i materijala

Kemikalija/materijali, opis	Proizvođač
Fotopolimerna smola <i>Ceramic resin</i>	Formlabs
Kvarcna vuna	Acros Organics
Destilirana voda, H ₂ O	FKIT
Etanol, C ₂ H ₅ OH, 95%	Gram mol
Izopropanol, C ₃ H ₇ OH	Gram mol
Bakrov (II) nitrat trihidrat, Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O, 1 M	Honeywell
Manganov (II) nitrat tetrahidrat, Mn(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O, 1 M	Fisher Chemical
Željezov (II) nitrat nonahidrat, Fe(NO ₃) ₂ · 9H ₂ O, 1 M	BDH Prolabo
Paladijev(II) nitrat monohidrat, Pd(NO ₃) ₂ · H ₂ O, 0,1 mas. %	Alfa Aesar
Plinska mješavina benzen/toluen/etilbenzen/ <i>o</i> -ksilen, C ₆ H ₆ /C ₆ H ₅ CH ₃ /C ₆ H ₆ CH ₂ CH ₃ /C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ , (51,1/ 51,7/ 51,2/ 48,8) ppm	Messer
Dušik, N ₂ , UPP (ultračisti plin)	SOL Group
Vodik, H ₂ , UPP (ultračisti plin)	SOL Group
Sintetski zrak, (20,5 vol.% u N ₂)	SOL Group

3.2 Priprema monolitnog katalizatora

3.2.1 Izrada monolitnog nosača primjenom stereolitografije

Monolitni nosač, tj. monolitna struktura izrađena je tehnikom stereolitografije pomoću uređaja (ispisivača) *Form 2*, proizvođača Formlabs uz primjenu fotopolimerne smole *Ceramic resin* istog proizvođača. Kao što je navedeno u poglavlju 2.3, izrada započinje dizajniranjem modela monolitne strukture u CAD računalnom programu. Korišten je program *Autodesk Fusion 360*. Dizajnirani trodimenzijski model prebacuje se u STL datoteku, koja se potom otvara u programu *PreForm* definirajući parametre koji su vezani uz ispisivanje trodimenzijskog modela. Stoga su definirane dimenzije, tj. duljina (x), širina (y) i visina (z) te faktori uvećanja za iste osi iznosa 1,14 te „z-scale“ faktor iznosa 1,12, kako bi ispisani nosač imao željene dimenzije. Navedene vrijednosti faktora uvećanja pokazale su se prikladnim u ranijim ispitivanjima provedenim za tu svrhu. Definirana je i debljina sloja (100 μm) te promjeri kružnih kanala (1 mm i 1,4 mm). Željenom modelu dodaje se potporna struktura (engl. *support structure*) kako bi se ispisani monolitni nosač mogao odvojiti od podloge bez oštećenja te da bi se osigurala mehanička stabilnost modela nosača katalizatora uslijed 3D ispisa. Karakteristične geometrije monolitnih nosača korištene u radu prikazane su na slici 11.



Slika 11. Geometrije monolitnih nosača (lijevo – promjer kanala 1 mm, desno – promjer kanala 1,4 mm)

Nadalje, uslijedila je priprema 3D pisača. U kadicu (engl. *tank*) potrebno je dodati fotopolimernu smolu, koja se nalazi u spremniku (engl. *cartridge*) i koju treba snažno protresti jednu minutu kako bi se homogenizirala. Ukoliko je smola već prisutna u kadici, potrebno ju je homogenizirati pomicanjem miješala lijevo - desno. Homogenizacija je vrlo važna da bi izrađeni trodimenzijski model bio ujednačenih svojstava, što daje sigurnost da u postupcima toplinske obrade neće doći do pucanja strukture (engl. *cracking*) [96]. Nadalje, podloga za ispis prebriše se izopropanolom te se izbrusi brusnim papirom (granulacije 180) kako bi se uklonili ostaci potporne strukture. Kada se obave prethodni koraci učitava se izrađena STL datoteka. Upotrijebljeni 3D pisar prikazan je na slici 12.



Slika 12. 3D pisar Form 2

Nakon što se potvrdi STL datoteka, namješta se temperatura ispisivanja koja za korištenu smolu iznosi 35 °C, prema preporukama proizvođača. Prilikom pokretanja ispisa, može se uočiti podloga koja pomicanjem lijevo-desno ostavlja sloj po sloj do izrade željene strukture. Monolitna struktura se ispisuje nekoliko sati, ovisno o visini željenog oblika.

Dobiveni monolitni nosač toplinski se obrađuje u nekoliko koraka. Pečenje započinje zagrijavanjem nosača od radne temperature do temperature izgaranja koja iznosi 240 °C. U ovom koraku dolazi do uklanjanja polimera koji se nalazi unutar keramičke smole, a koji je nepostojan

pri višim temperaturama. Zatim slijedi dodatno zagrijavanje na temperaturu sinteriranja (1250 °C – 1300 °C), pri čemu dolazi do povezivanja čestica keramike. Slijedi hlađenje nosača na sobnu temperaturu pri manjoj brzini kako ne bi došlo do pucanja nosača. Nakon provedene toplinske obrade, osigurana je postojanost izrađenog monolitnog nosača na visokim temperaturama na kojima će se provoditi katalitička oksidacija [96].

3.2.2 Priprema strukturiranih monolitnih katalizatora

U poglavlju 2.2.2. navedene su metode nanošenja katalitički aktivnih komponenata na monolitne nosače. Jedna od metoda je impregnacija, koja je primijenjena u ovom radu. Pripremljene su otopine katalitički aktivnih komponenti; 1 M otopine bakrovog(II) nitrata trihidrata, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, manganovog(II) nitrata tetrahidrata, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, željezovog(II) nitrata nonahidrata, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ te otopina paladija (0,1 mas. %). Zatim je pomiješano 10 ml otopine bakrovog(II) nitrata trihidrata s 10 ml otopine manganovog(II) nitrata tetrahidrata, kao i 10 ml otopine željezovog(II) nitrata nonahidrata te 10 ml otopine manganovog(II) nitrata tetrahidrata. Nadalje, slijedila je priprema monolitnih nosača za postupak impregnacije. Pripremljeni monolitni nosači ispirali su se u 95 %-tnom etanolu kako bi se uklonile eventualne nečistoće te su se sušili u sušioniku na 120 °C u trajanju od 15 minuta. Tako pripremljeni nosači spremni su za postupak impregnacije koja se provela uranjanjem nosača u napravljene otopine u trajanju od 15 minuta. Primijenjeno trajanje impregnacije pokazalo se optimalnim u preliminarnim istraživanjima. Monolitni nosači uranjali su se u pripremljenu otopinu bakrovog(II) nitrata trihidrata i manganovog(II) nitrata tetrahidrata te u otopinu željezovog(II) nitrata nonahidrata i manganovog(II) nitrata tetrahidrata. Također, jedan monolitni nosač se uronio u pripremljenu otopinu paladijevog(II) nitrata monohidrata (0,1 mas. %). Zatim je ponovno uslijedilo sušenje na 120 °C u trajanju od 30 minuta. Nadalje, uslijedilo je kalciniranje na 500 °C tijekom dva sata. Tijekom kalciniranja pripremljeni monolitni katalizatori poprimili su crnu boju uslijed oksidacije katalitičkih prekursora te nastajanja miješanih manganovih oksida prijelaznih metala bakra i željeza. Nosač s paladijem poprimio je tamno smeđu boju, što je praćeno sa značajno manjom masom u usporedbi s ostalim pripremljenim katalitičkim slojevima.

Inovativnost ovog rada je izrada strukturiranog katalizatora na način da su se monolitni segmenti duljine 1, 2, 3 te 4 cm, koji su prekriveni katalitički aktivnim slojem kako je prikazano u tablici 5.

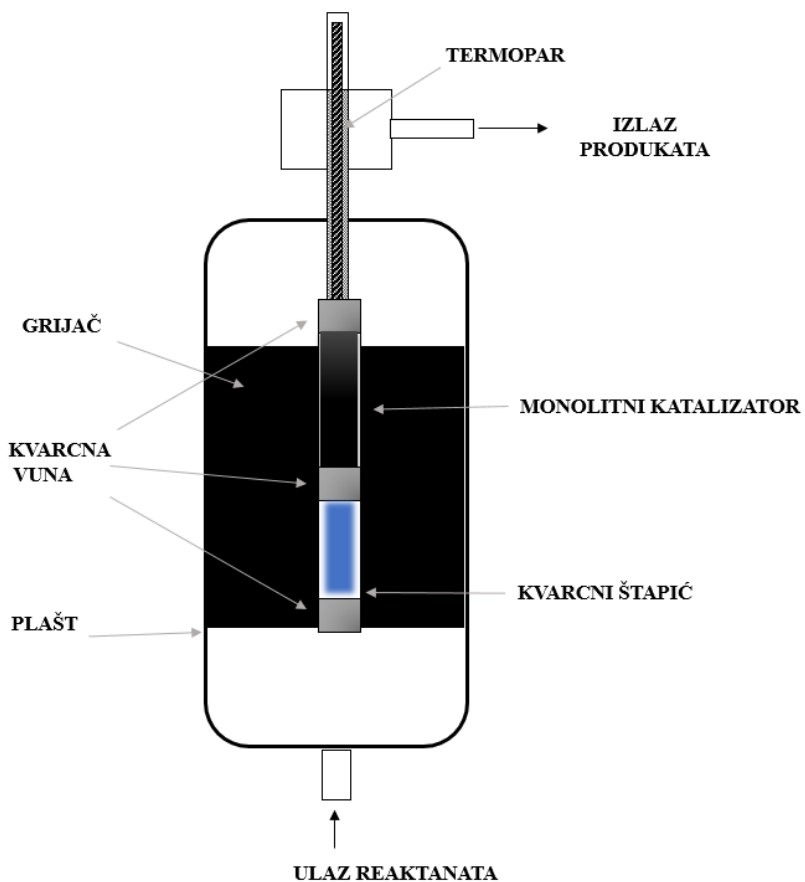
Tablica 5. Priprema monolitnih segmenata

Duljina nosača/ cm	Katalitički aktivna komponenta	Promjer kružnih kanala/mm	Geometrijska površina monolita/cm²	Oznaka
2	MnFeO _x	1	24	G1
2	MnCuO _x			
2	MnCuO _x	1	24	G2
2	MnFeO _x			
2	MnFeO _x	1	30	G3
2	MnCuO _x			
1	Pd			
3	MnCuO _x	1	24	G4
1	Pd			
3	MnFeO _x	1	24	G5
1	Pd			
2	MnCuO _x	1	24	G6
2	Pd			
4	MnCuO _x	1	24	G7
4	MnCuO _x	1,4	24	G8

3.3 Opis aparature i izvedba mjerenja

3.3.1 Izvedba reaktora

Monolitni reaktor u kojem se provodila reakcija katalitičke oksidacije zahtijeva primjenu metalnog uloška u obliku cijevi u koji se smještaju monolitni katalizatori. Najprije je nanesen sloj kvarcne vune, koja osigurava jednoliku raspodjelu reaktanata, zatim metalni umetak, koji predgrijava reakcijsku smjesu prije kontakta s monolitnim katalizatorom te ponovo sloj kvarcne vune na koji se nanosi monolitni katalizator i završni sloj kvarcne vune. Kućište je obloženo električnim grijačem, a unutar reaktora se nalazi termopar spojen s regulatorom temperature kojim se održava temperatura u reaktoru u željenom radnom području, kako je i prikazano na slici 13.



Slika 13. Shema monolitnog reaktora

3.4 Katalitička oksidacija

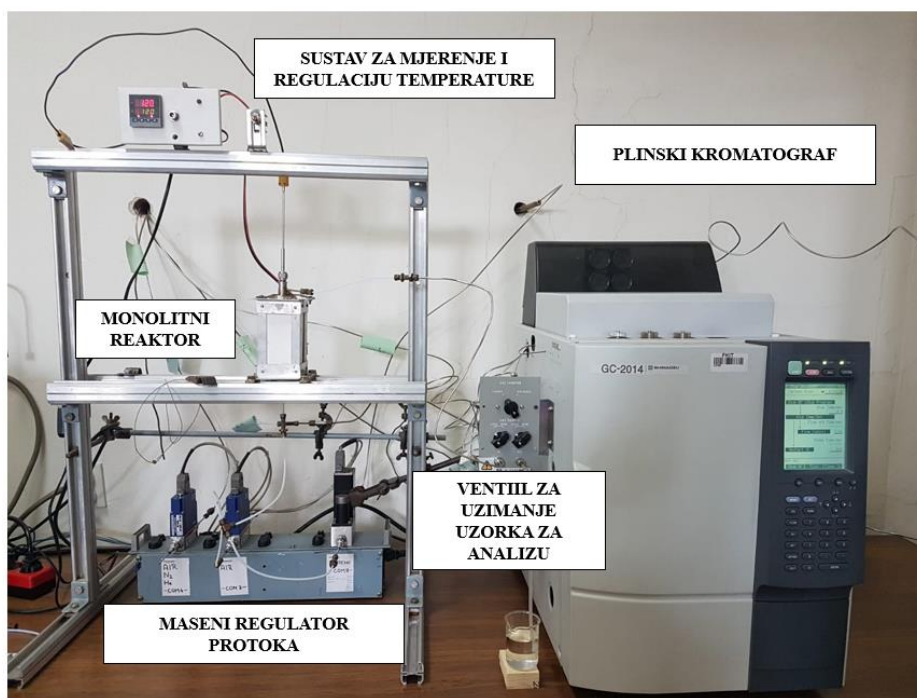
Postupak katalitičke oksidacije opisan je u poglavlju 2.1.5.1, a za katalitičku oksidaciju plinske smjese BTEX-a primjenjivani su prethodno dizajnirani i pripremljeni monolitni katalizatori. Reakcija je provedena pri atmosferskom tlaku, različitim temperaturama (25 °C - 350 °C) te uz konstantan ukupan volumni protok reakcijske smjese (92 cm³ min⁻¹) te uz konstantan omjer reaktanata i oksidansa (6,67). Uvjeti provođenja katalitičke reakcije prikazani su u tablici 6.

Tablica 6. Radni uvjeti pri kojima je provedena reakcija katalitičke oksidacije BTEX-a

Tlak, p/Pa	atmosferski	
Temperatura, T/°C	sobna - 350	
Ukupni volumni protok reakcijske smjese BTEX i zrak, v₀/(cm³ min⁻¹)	92	
Početa koncentracija reaktanata, c₀/ppm	benzen	51,1
	toluen	51,7
	etilbenzen	51,2
	<i>o</i> -ksilen	48,8
Vrsta monolitnog katalizatora s obzirom na kemijski sastav	G1	3D ispisani nosač + MnFeO _x i MnCuO _x
	G2	3D ispisani nosač + MnCuO _x i MnFeO _x
	G3	3D ispisani nosač + MnFeO _x , MnCuO _x i Pd
	G4	3D ispisani nosač + MnCuO _x i Pd
	G5	3D ispisani nosač + MnFeO _x i Pd
	G6	3D ispisani nosač + MnCuO _x i Pd
	G7, G8	3D ispisani nosač + MnCuO _x
Masa katalitičkog sloja, m/g	G1	m(MnFeO _x)= 0,0061, m(MnCuO _x)= 0,0039
	G2	m(MnCuO _x)= 0,0039, m(MnFeO _x)= 0,0061
	G3	m(MnFeO _x)= 0,0061, m(MnCuO _x)= 0,0039 , m(Pd)= 0,0004
	G4	m(MnCuO _x)= 0,0051, m(Pd)= 0,0004
	G5	m(MnFeO _x)= 0,0073, m(Pd)= 0,0004
	G6	m(MnCuO _x)= 0,0039, m(Pd)= 0,0007
	G7	m(MnCuO _x) = 0,0071 (s 1 mm kanalima)
	G8	m(MnCuO _x)= 0,0054 (s 1,4 mm kanalima)

Aparatura za provedbu katalitičke oksidacije prikazana je na slici 14 te se sastoji od:

- sustava za mjerenje i regulaciju temperature pomoću kojeg se definira željena temperatura u reaktoru,
- monolitnog reaktora,
- dva masena mjerača protoka (engl. *mass flow controller*, MFC): za reaktante (BTEX) i za sintetski zrak (oksidans),
- plinskog kromatografa *GC Shimadzu 2014* za analizu reakcijske smjese na izlazu iz reaktora te
- računalnog programa (*GC Solution*) za prikupljanje i obradu eksperimentalnih podataka.



Slika 14. Aparatura za provedbu reakcije katalitičke oksidacije

3.5 Analiza produkata reakcije

Reakcijska smjesa benzena, toluena, etilbenzena, *o*-ksilena (BTEX) te oksidansa (sintetskog zraka) prolazila je od dna prema vrhu monolitnog reaktora, kako je prikazano na slici 13. Za analizu reakcijske smjese na izlazu iz reaktora primijenjen je plinski kromatograf *GC Shimadzu 2014* s plameno-ionizacijskim detektorom (engl. *Flame Ionization Detector*, FID). Kad se uspostavi željena temperatura prethodno namještena na termostatu, postiže se izotermno te stacionarno stanje, pri čemu se na temelju veličine pikova (engl. *peak*) na kromatogramima određuje koncentracija BTEX komponenata na temelju koje se računa konverzija. Konverzija u ovom slučaju označava promjenu koncentracije reaktanata (BTEX) za vrijeme reakcije u ovisnosti o početnoj koncentraciji reaktanata. Uvjeti plinsko- kromatografske analize reakcijske smjese na izlazu iz reaktora prikazani su u tablici 7.

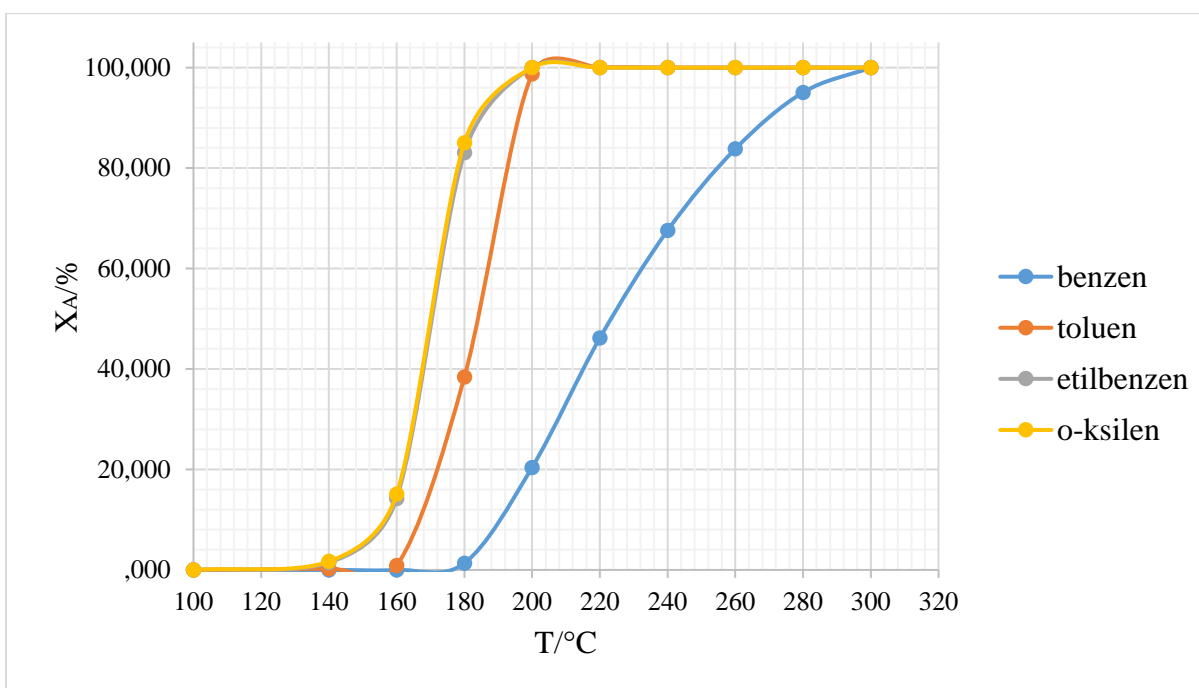
Tablica 7. Uvjeti plinsko-kromatografske analize reakcijske smjese na izlazu iz reaktora

Model plinskog kromatografa	Shimadzu 2014
Kolona	RTX-Wax
Duljina kolone/ m	30
Unutarnji promjer kolone/ mm	0,53
Stacionarna faza	<i>Crossbond carbowax polyethylene glycol</i>
Debljina sloja stacionarne faze/ μm	1
Volumen petlje za uzimanje uzoraka/ cm^3	0,50
Temperatura injektora/ $^{\circ}\text{C}$	200
Temperatura kolone/ $^{\circ}\text{C}$	100
Temperatura plameno-ionizacijskog detektora/ $^{\circ}\text{C}$	200
Plin nosilac	N_2

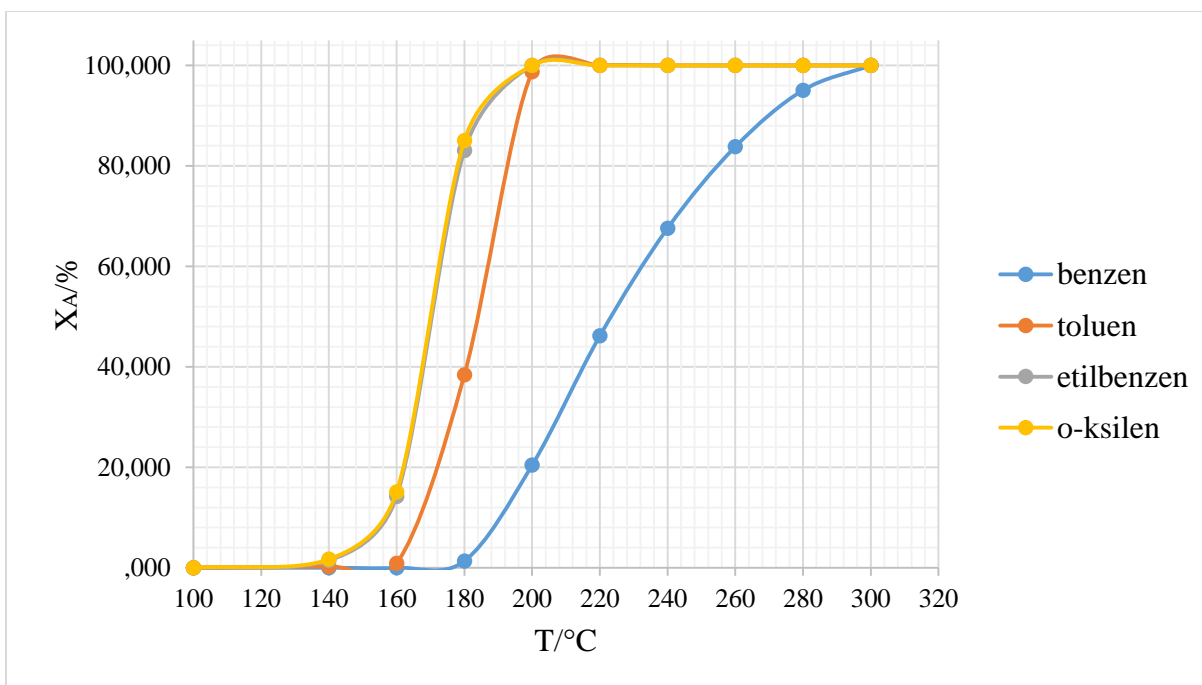
4 REZULTATI

U ovom poglavlju prikazani su dobiveni rezultati u grafičkom obliku.

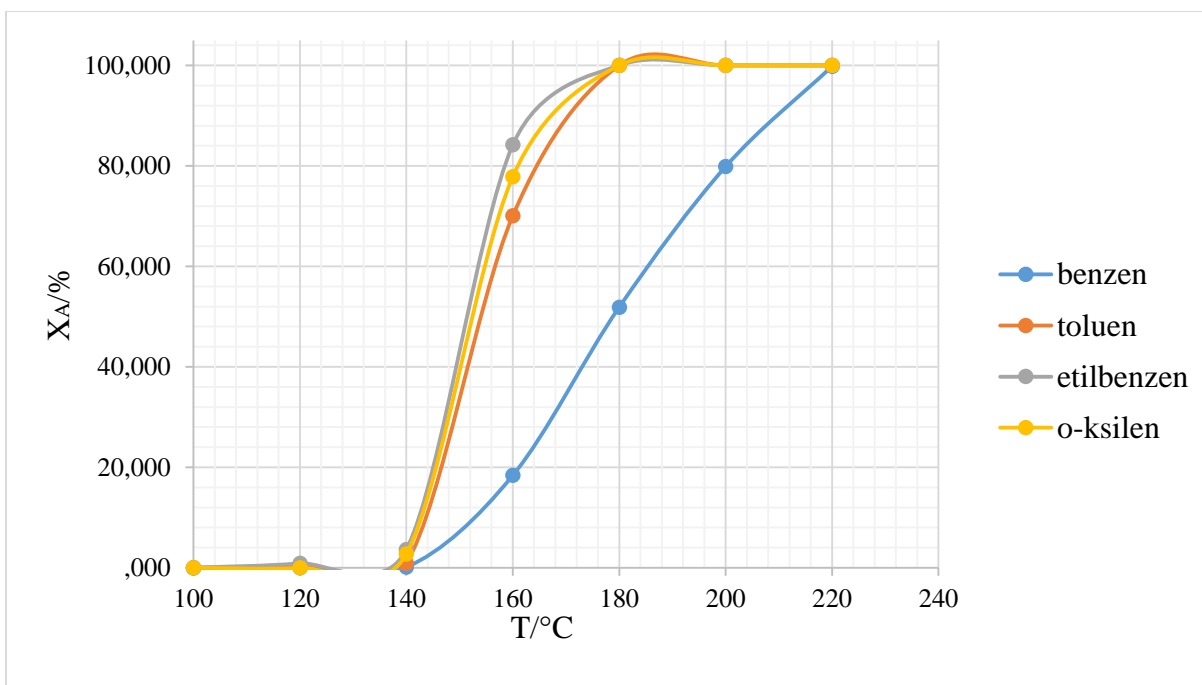
Rezultati ispitivanja katalitičke aktivnosti pripremljenih monolitnih kazalizatora



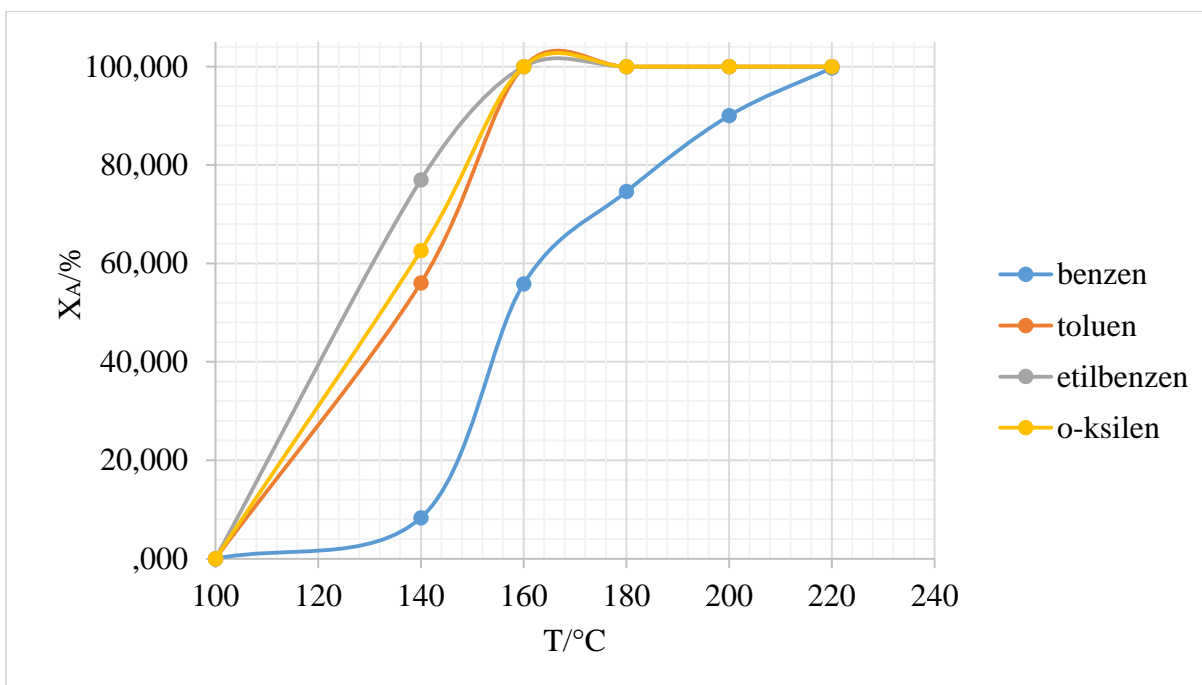
Slika 15. Utjecaj temperature na konverziju BTEX komponenti u reaktoru s monolitnim katalizatorom **G1**, uz početne koncentracije benzena od 52,1 ppm, toluena 52,4 ppm, etilbenzena 49,9 ppm te *o*-ksilena 55,4 ppm te uz stalni volumni protok BTEX-a od 80 cm³ min⁻¹ te protok zraka od 12 cm³ min⁻¹.



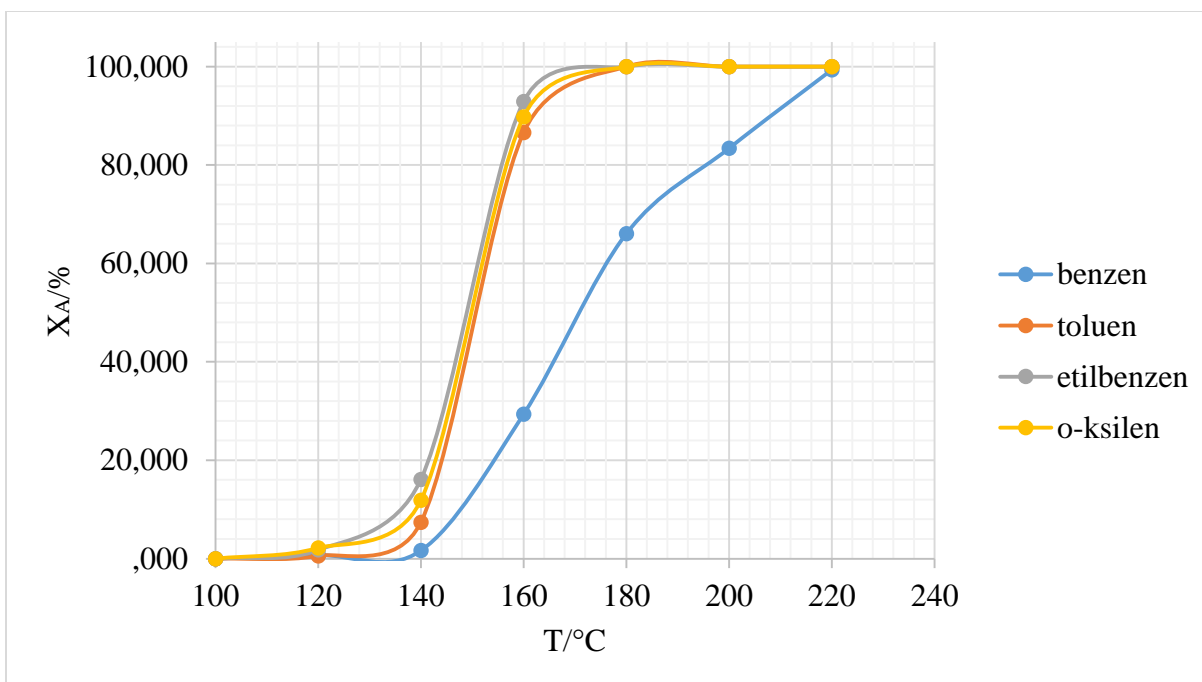
Slika 16. Utjecaj temperature na konverziju BTEX komponenti u reaktoru s monolitnim katalizatorom **G2**, uz početne koncentracije benzena od 52,1 ppm, toluena 52,4 ppm, etilbenzena 49,9 ppm te *o*-ksilena 55,4 ppm te uz stalni volumni protok BTEX-a od $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ te protok zraka od $12 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.



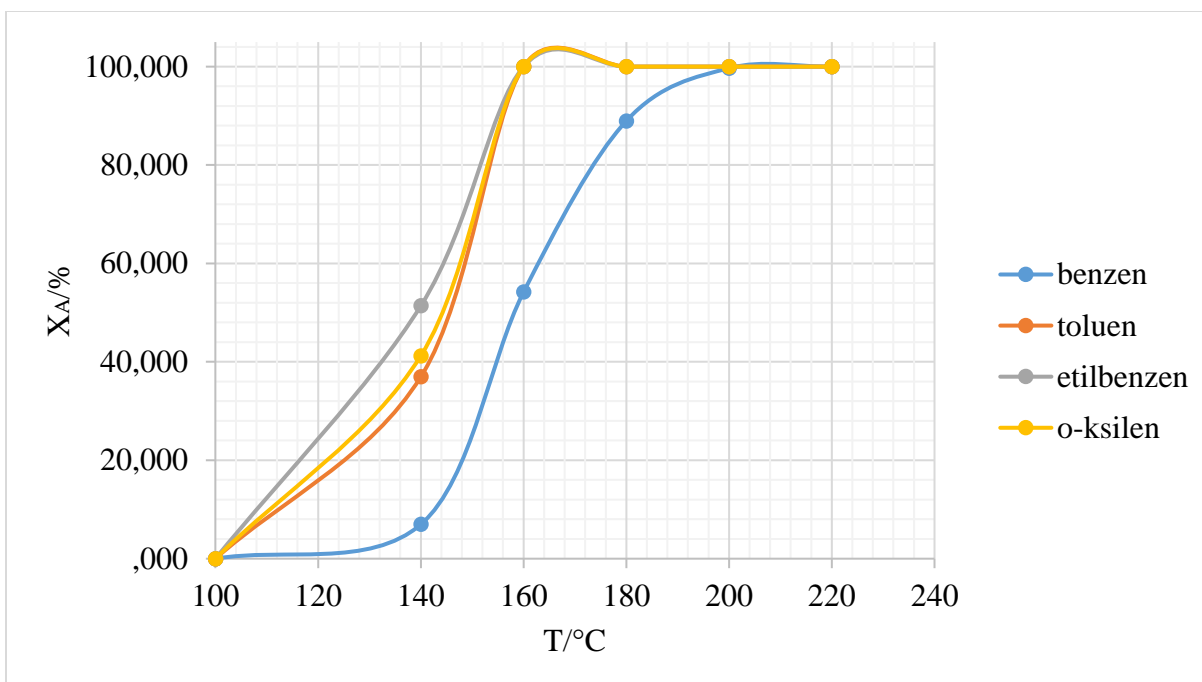
Slika 17. Utjecaj temperature na konverziju BTEX komponenti u reaktoru s monolitnim katalizatorom **G3**, uz početne koncentracije benzena od 52,1 ppm, toluena 52,4 ppm, etilbenzena 49,9 ppm te *o*-ksilena 55,4 ppm te uz stalni volumni protok BTEX-a od $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ te protok zraka od $12 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.



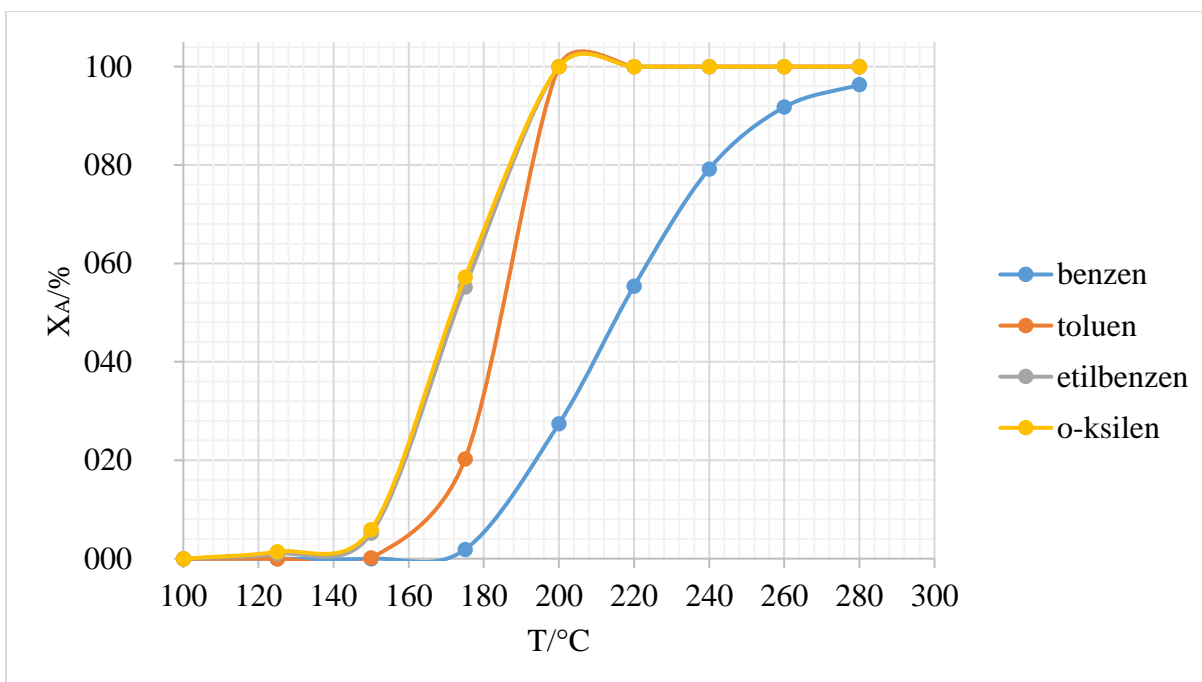
Slika 18. Utjecaj temperature na konverziju BTEX komponenti u reaktoru s monolitnim katalizatorom **G4**, uz početne koncentracije benzena od 52,1 ppm, toluena 52,4 ppm, etilbenzena 49,9 ppm te *o*-ksilena 55,4 ppm te uz stalni volumni protok BTEX-a od $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ te protok zraka od $12 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.



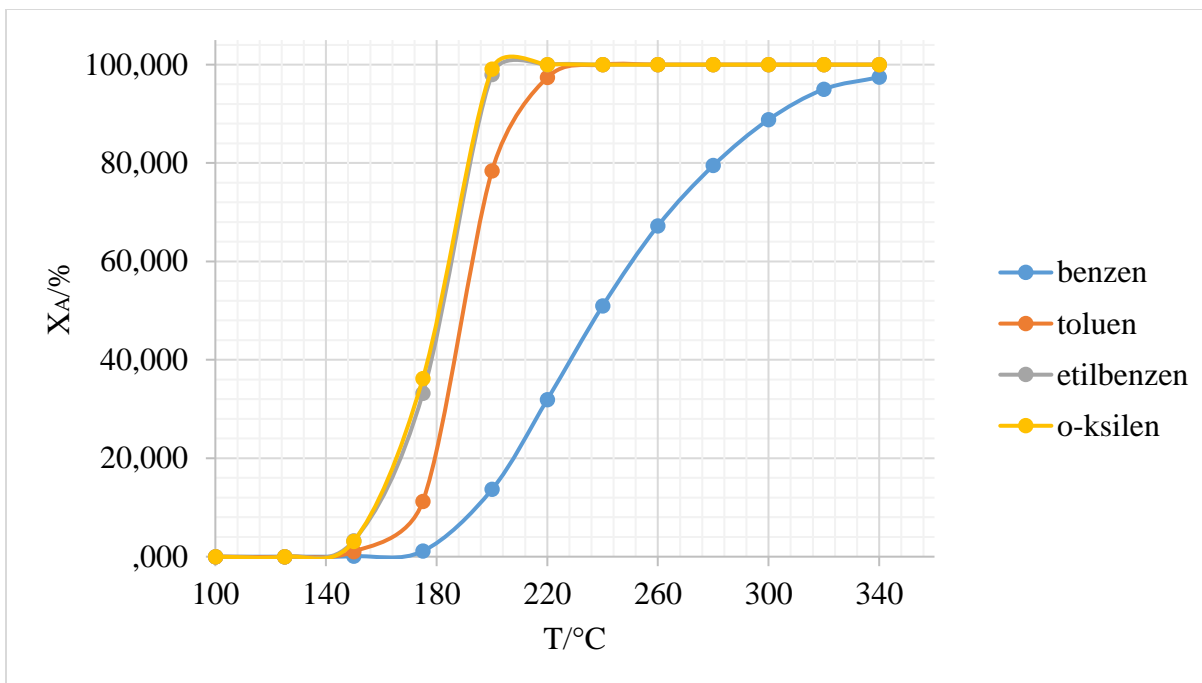
Slika 19. Utjecaj temperature na konverziju BTEX komponenti u reaktoru s monolitnim katalizatorom **G5**, uz početne koncentracije benzena od 52,1 ppm, toluena 52,4 ppm, etilbenzena 49,9 ppm te *o*-ksilena 55,4 ppm te uz stalni volumni protok BTEX-a od $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ te protok zraka od $12 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.



Slika 20. Utjecaj temperature na konverziju BTEX komponenti u reaktoru s monolitnim katalizatorom **G6**, uz početne koncentracije benzena od 52,1 ppm, toluena 52,4 ppm, etilbenzena 49,9 ppm te *o*-ksilena 55,4 ppm te uz stalni volumni protok BTEX-a od 80 cm³ min⁻¹ te protok zraka od 12 cm³ min⁻¹.



Slika 21. Utjecaj temperature na konverziju BTEX komponenti u reaktoru s monolitnim katalizatorom **G7**, uz početne koncentracije benzena od 52,1 ppm, toluena 52,4 ppm, etilbenzena 49,9 ppm te *o*-ksilena 55,4 ppm te uz stalni volumni protok BTEX-a od $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ te protok zraka od $12 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.



Slika 22. Utjecaj temperature na konverziju BTEX komponenti u reaktoru s monolitnim katalizatorom **G8**, uz početne koncentracije benzena od 52,1 ppm, toluena 52,4 ppm, etilbenzena 49,9 ppm te *o*-ksilena 55,4 ppm te uz stalni volumni protok BTEX-a od 80 cm³ min⁻¹ te protok zraka od 12 cm³ min⁻¹.

5 RASPRAVA

Onečišćenje zraka, kao i posljedice koje ono donosi, sve je prisutnije i vidljivije. Današnja generacija svjedok je brojnih vremenskih nepogoda, temperaturnih ekstrema, lošije kvalitete zraka, vode i tla, kao i zdravstvenih posljedica koje nastaju kao rezultat onečišćenja. Iako je onečišćenje prisutno od davnina, tek je u zadnjih nekoliko godina porasla svijest o tome, pri čemu se primjenom znanja iz različitih znanstvenih disciplina pokušava spriječiti ubrzano onečišćenje okoliša. To je rezultiralo pojavom koncepta kružnog gospodarstva, primjenom principa zelene kemije, s naglaskom na uporabu alternativnih oblika energije, električnih automobila i drugih pristupa, u cilju smanjivanja globalnog štetnog utjecaja ljudskih djelatnosti na okoliš. Prema poražavajućim podacima Svjetske zdravstvene organizacije, devet od deset ljudi diljem svijeta živi u mjestima u kojima kvaliteta zraka prelazi dozvoljene kriterije [97].

Općenito, razlikuju se primarna i sekundarna onečišćivala, a primarnim onečišćivalima zraka smatraju se i hlapljivi organski spojevi koji velikim dijelom sudjeluju u nastajanju fotokemijskog smoga i sekundarnih onečišćivala. Zbog velike hlapljivosti i sveprisutnosti VOC-a u domaćinstvima, industrijama, gorivima kojima se pogone prijevozna sredstva itd., potrebno je razviti i primijeniti odgovarajuću tehnologiju kojom će se postići smanjenje emisija navedenih spojeva u sve segmente ekosustava. Prema dokumentima Europske komisije, jedan od šest prioriteta za razdoblje od 2019. g. do 2024., pored izlaza iz pandemije bolesti COVID-19, navodi se Europski zeleni plan, pri čemu Europa želi biti prvi klimatski neutralan kontinent [98, 99].

U ovom radu proučavana je katalitička oksidacija benzena, toluena, etilbenzena te *o*-ksilena (BTEX), kao predstavnika posebno problematičnih aromatskih hlapljivih organskih spojeva prisutnih u atmosferi te u površinskim i podzemnim vodama. Navedeni spojevi smatraju se štetnim onečišćivalima okoliša, koja ostavljaju brojne posljedice po ljudsko zdravlje te predstavljaju ozbiljnu prijetnju biljnom i životinjskom svijetu. Kao prikladni katalizator korištene su monolitne strukture pripremljene tehnologijom aditivne proizvodnje, kao obećavajućom tehnologijom industrije 4.0, na koje su metodom impregnacije nanese katalitički aktivne komponente (miješani manganovi oksidi $MnCuO_x$, $MnFeO_x$ uz eventualni dodatak plemenitog metala, Pd). Inovativnost ovog rada sastoji se u primjeni posebno dizajniranog strukturiranog katalizatora, kao novog aspekta u ovoj problematici. Rezultati provedenih istraživanja ukazuju da se tehnikom stereolitografije mogu uspješno pripremiti monolitni nosači složene geometrije, što je nemoguće postići primjenom klasičnog postupka ekstrudiranja. Tehnika stereolitografije osobito je prikladna

i za izradu prototipova monolitnih katalizatora za potrebe laboratorijskih istraživanja. S obzirom da je uvećanje procesa ne predstavlja poseban problem u slučaju monolitnih struktura za očekivati je da bi se spomenuta tehnika mogla koristiti i za pripremu monolitnih katalizatora većih dimenzija s potencijalnom primjenom u realnim industrijskim procesima, pri čemu bi primjenjivost tehnike zavisila o izvedbi odgovarajućeg 3D pisaa. Primjenska svojstva, odnosno uspješnost pripremljenih katalizatora za katalitičku oksidaciju BTEX-a praćena je primjenom plinske kromatografije uz određivanje konverzija pojedinaćnih BTEX komponenti nakon uspostavljanja stacionarnog stanja.

Ispitivanje katalitićke aktivnosti novo pripremljenih monolitnih katalizatora

Ispitivanje katalitićke aktivnosti prethodno pripremljenih monolitnih katalizatora provedno je primjenom katalitićke oksidacije BTEX smjese kao modelne komponente. Ispitivanja su provedena u izotermnim uvjetima te uz konstantan ukupni protok reakcijske smjese, tj. zraka i smjese BTEX-a ($92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Kao što je prethodno navedeno u tablici 5, pripremljeno je osam hibridnih izvedbi monolitnih katalizatora koji su se razlikovali s obzirom na osnovnu geometriju monolitnog nosaa, s obzirom na raspodjelu katalitićke komponente uzduž monolitnog nosaa te s obzirom na kemijski sastav katalitićkog sloja, a ukljućivali su sljedeće uzorke:

- hibridni monolitni uzorak koji je ukljućivao 2 cm MnFeO_x te 2 cm MnCuO_x s kružnim kanalima promjera 1 mm (G1)
- hibridni monolitni uzorak koji je ukljućivao 2 cm MnCuO_x te 2 cm MnFeO_x s kružnim kanalima promjera 1 mm (G2)
- hibridni monolitni uzorak koji je ukljućivao 2 cm MnFeO_x te 2 cm MnCuO_x te 1 cm Pd s kružnim kanalima promjera 1 mm (G3)
- hibridni monolitni uzorak koji je ukljućivao 3 cm MnCuO_x te 1 cm Pd s kružnim kanalima promjera 1 mm (G4)
- hibridni monolitni uzorak koji je ukljućivao 3 cm MnFeO_x te 1 cm Pd s kružnim kanalima promjera 1 mm (G5)
- hibridni monolitni uzorak koji je ukljućivao 2 cm MnCuO_x te 2 cm Pd s kružnim kanalima promjera 1 mm (G6)
- monolitni uzorak koji je ukljućivao 4 cm MnCuO_x s kružnim kanalima promjera 1 mm (G7)
- monolitni uzorak koji je ukljućivao 4 cm MnCuO_x s kružnim kanalima promjera 1,4 mm (G8).

Kako je ranije navedeno, učinkovitost katalitičke oksidacije smjese BTEX-a praćena je na temelju promjene konverzija modelnih komponenti pri različitim temperaturama nakon uspostavljanja stacionarnog stanja. S obzirom da su reaktanti bili prisutni u vrlo malim koncentracijama (reda veličine ppm) te zbog rada pri relativni velikim prostornim brzinama, pretpostavljeni su izotermni uvjeti rada. Provedena je usporedba različitih izvedbi strukturiranih monolitnih katalizatora koji su sadržavali različite katalitički aktivne komponente (uglavnom miješane okside MnCuO_x , MnFeO_x uz dodatak plemenitog metala, Pd), pri čemu je katalitički sloj na različite načine raspoređen po duljini monolitnog katalizatora. Prilikom provedbe mjerenja pri različitim temperaturama dobivene su krivulje „S“ – oblika, što je uobičajeno kako za reakcije oksidacije ugljikovodika, tako i za oksidaciju ugljikovog(I) oksida. Na temelju slika 15-22 vidljivo je da konverzije rastu s porastom temperature te da se maksimalne konverzije pojedinih BTEX predstavnika postižu pri različitim temperaturama. Pritom je uočeno da su temperature potrebne za postizanje odgovarajućih konverzija benzena značajno pomaknute u desno, tj. prema višim temperaturama. To se objašnjava njegovom izuzetno stabilnom strukturom, kako je i navedeno u poglavlju 2.1.3.1. Kod istraživanja koja se odnose na katalitičku oksidaciju različitih ugljikovodika uobičajeno je raditi usporedbe na temelju karakterističnih temperatura pri kojima se postižu 10 %-tne, 50 %-tne te 90 %-tne konverzije, tj. vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} . Karakteristične vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} za monolitne uzorke koji su bili obuhvaćeni provedenim istraživanjima, na temelju rezultata prikazanih na slikama 15-22, prikazane su u tablicama 8 - 15.

Tablica 8. Karakteristične temperature T_{10} , T_{50} te T_{90} prilikom konverzije BTEX komponenti u reaktoru s monolitnim katalizatorom **G1**, uz početne koncentracije benzena od 52,1 ppm, toluena 52,4 ppm, etilbenzena 49,9 ppm te *o*-ksilena 55,4 ppm te uz stalni volumni protok BTEX-a od 80 cm³ min⁻¹ te protok zraka od 12 cm³ min⁻¹.

Karakteristične temperature	Komponenta			
	Benzen	Toluen	Etilbenzen	<i>o</i> -ksilen
$T_{10}/ ^\circ\text{C}$	196	164	157	156
$T_{50}/ ^\circ\text{C}$	226	184	170	170
$T_{90}/ ^\circ\text{C}$	268	196	184	184

Tablica 9. Karakteristične temperature T_{10} , T_{50} te T_{90} prilikom konverzije BTEX komponenti u reaktoru s monolitnim katalizatorom **G2**, uz početne koncentracije benzena od 52,1 ppm, toluena 52,4 ppm, etilbenzena 49,9 ppm te *o*-ksilena 55,4 ppm te uz stalni volumni protok BTEX-a od 80 cm³ min⁻¹ te protok zraka od 12 cm³ min⁻¹.

Karakteristične temperature	Komponenta			
	Benzen	Toluen	Etilbenzen	<i>o</i> -ksilen
$T_{10}/ ^\circ\text{C}$	188	168	156	156
$T_{50}/ ^\circ\text{C}$	224	184	170	170
$T_{90}/ ^\circ\text{C}$	268	196	186	184

Tablica 10. Karakteristične temperature T_{10} , T_{50} te T_{90} prilikom konverzije BTEX komponenti u reaktoru s monolitnim katalizatorom **G3**, uz početne koncentracije benzena od 52,1 ppm, toluena 52,4 ppm, etilbenzena 49,9 ppm te *o*-ksilena 55,4 ppm te uz stalni volumni protok BTEX-a od $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ te protok zraka od $12 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Karakteristične temperature	Komponenta			
	Benzen	Toluen	Etilbenzen	<i>o</i> -ksilen
$T_{10}/ ^\circ\text{C}$	152	144	143	142
$T_{50}/ ^\circ\text{C}$	178	153	152	150
$T_{90}/ ^\circ\text{C}$	208	172	164	168

Tablica 11. Karakteristične temperature T_{10} , T_{50} te T_{90} prilikom konverzije BTEX komponenti u reaktoru s monolitnim katalizatorom **G4** s kružnim kanalima promjera 1 mm i površine iznosa 24 cm^2 , uz početne koncentracije benzena od 52,1 ppm, toluena 52,4 ppm, etilbenzena 49,9 ppm te *o*-ksilena 55,4 ppm te uz stalni volumni protok BTEX-a od $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ te protok zraka od $12 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Karakteristične temperature	Komponenta			
	Benzen	Toluen	Etilbenzen	<i>o</i> -ksilen
$T_{10}/ ^\circ\text{C}$	142	108	105	106
$T_{50}/ ^\circ\text{C}$	154	136	126	132
$T_{90}/ ^\circ\text{C}$	200	154	148	154

Tablica 12. Karakteristične temperature T_{10} , T_{50} te T_{90} prilikom konverzije BTEX komponenti u reaktoru s monolitnim katalizatorom **G5**, uz početne koncentracije benzena od 52,1 ppm, toluena 52,4 ppm, etilbenzena 49,9 ppm te *o*-ksilena 55,4 ppm te uz stalni volumni protok BTEX-a od $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ te protok zraka od $12 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Karakteristične temperature	Komponenta			
	Benzen	Toluen	Etilbenzen	<i>o</i> -ksilen
$T_{10}/ ^\circ\text{C}$	148	142	136	140
$T_{50}/ ^\circ\text{C}$	171	149	148	150
$T_{90}/ ^\circ\text{C}$	208	162	160	160

Tablica 13. Karakteristične temperature T_{10} , T_{50} te T_{90} prilikom konverzije BTEX komponenti u reaktoru s monolitnim katalizatorom **G6**, uz početne koncentracije benzena od 52,1 ppm, toluena 52,4 ppm, etilbenzena 49,9 ppm te *o*-ksilena 55,4 ppm te uz stalni volumni protok BTEX-a od $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ te protok zraka od $12 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Karakteristične temperature	Komponenta			
	Benzen	Toluen	Etilbenzen	<i>o</i> -ksilen
$T_{10}/ ^\circ\text{C}$	144	113	108	112
$T_{50}/ ^\circ\text{C}$	158	146	140	144
$T_{90}/ ^\circ\text{C}$	180	156	155	156

Tablica 14. Karakteristične temperature T_{10} , T_{50} te T_{90} prilikom konverzije BTEX komponenti u reaktoru s monolitnim katalizatorom s monolitom duljine **G7**, uz početne koncentracije benzena od 52,1 ppm, toluena 52,4 ppm, etilbenzena 49,9 ppm te *o*-ksilena 55,4 ppm te uz stalni volumni protok BTEX-a od $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ te protok zraka od $12 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Karakteristične temperature	Komponenta			
	Benzen	Toluen	Etilbenzen	<i>o</i> -ksilen
$T_{10}/^\circ\text{C}$	184	168	150	150
$T_{50}/^\circ\text{C}$	216	184	172	172
$T_{90}/^\circ\text{C}$	254	196	192	192

Tablica 15. Karakteristične temperature T_{10} , T_{50} te T_{90} prilikom konverzije BTEX komponenti u reaktoru s monolitnim katalizatorom **G8**, uz početne koncentracije benzena od 52,1 ppm, toluena 52,4 ppm, etilbenzena 49,9 ppm te *o*-ksilena 55,4 ppm te uz stalni volumni protok BTEX-a od $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ te protok zraka od $12 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Karakteristične temperature	Komponenta			
	Benzen	Toluen	Etilbenzen	<i>o</i> -ksilen
$T_{10}/^\circ\text{C}$	188	176	148	148
$T_{50}/^\circ\text{C}$	229	184	180	180
$T_{90}/^\circ\text{C}$	300	214	188	188

Na temelju rezultata prikazanih na slikama 15 – 22 te u tablicama 8 – 15 ustanovljeno je da katalitička oksidacija BTEX spojeva započinje pri temperaturama u intervalu od 120°C - 150°C , a maksimalne konverzije se postižu pri temperaturama od 200°C - 340°C , ovisno o primijenjenom katalizatoru i promatranoj komponenti. Zaključeno je da uz primjenu monolitnog katalizatora G1 katalitička oksidacija započinje pri temperaturi od 120°C , a završava pri 280°C , kada ujedno benzen postiže 100 %-tnu konverziju. Primjenom monolitnog uzorka G2 dobiveni su slični rezultati, pri čemu katalitička oksidacija započinje pri temperaturi od 120°C , a završava na

temperaturi od 300 °C, kada ujedno benzen postiže 100 %-tnu konverziju. Dobiven je isti redoslijed reaktivnosti BTEX spojeva kao i u prethodnom slučaju. Očekivano, još bolji rezultati dobiveni su uz primjenu monolitnog uzorka G3 koji je sadržavao kombinirani sloj oksida ($\text{MnFeO}_x + \text{MnCuO}_x$) uz dodatak Pd. U tom slučaju katalitička oksidacije započinje pri temperaturi od 120 °C, a završava već pri temperaturi od 220 °C. Slični trendovi dobiveni su i uz primjenu ostalih monolitnih katalizatora.

Na temelju usporedbe karakterističnih temperatura T_{10} , T_{50} i T_{90} uočeno je da postoji opći trend, tj. da se etilbenzen oksidira pri nešto nižim temperaturama, a potom slijede *o*-ksilen, toluen i benzen. Stoga se može zaključiti da reakcija oksidacije započinje na supstituentima (metilnoj i/ili etilnoj grupi). Slijedom dobivenih rezultata najboljom učinkovitošću pokazala se izvedba G6, koja je ujedno sadržavala i najveći udio (masu) Pd. Nešto nižu katalitičku aktivnost pokazivale su izvedbe G3, G4 i G5. S obzirom na karakterističnu geometriju monolitnog nosača koji je imao veći promjer kanala, najlošijim katalizatorom pokazala se izvedba G8, što je bilo sukladno očekivanjima.

6 ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitana je katalitička oksidacija aromatskih hlapljivih organskih spojeva (BTEX) na monolitnim nosačima čije su značajke bile različite geometrije i različiti kemijski sastav katalitičkog sloja, odnosno različita raspodjela katalitičkog sloja po duljini monolitnog nosača. Na temelju dobivenih rezultata i provedene rasprave može se zaključiti sljedeće:

- Tehnologijom aditivne proizvodnje, odnosno stereolitografijom, mogu se uspješno izraditi keramički monolitni nosači katalitički aktivnih komponenti.
- Mokra impregnacija pokazala se uspješnom metodom nanošenja katalitički aktivnih komponenti na površinu 3D ispisanih monolitnih nosača.
- Karakteristične konverzije aromatskih BTEX spojeva naglo rastu s porastom temperature, što je uobičajeno prilikom oksidacije ugljikovodika.
- Katalitička oksidacija BTEX-a započinje pri relativno niskim temperaturama (120 °C - 150 °C), a završava pri temperaturama od 200 °C - 340 °C, ovisno o primijenjenom katalizatoru i promatranoj komponenti.
- Najbolji rezultati dobiveni su primjenom monolita koji je sadržavao kombinaciju kombinaciju miješanog oksida $MnCuO_x$ i Pd uz kružne kanale promjera 1 mm, na kojem oksidacija svih BTEX spojeva završava pri 200 °C, što je od izuzetne važnosti s obzirom na primjenu u realnim sustavima.
- Na temelju vrijednosti karakterističnih temperatura zaključeno je da su BTEX spojevi koji sadržavaju odgovarajući supstituent na benzenskom prstenu reaktivniji tijekom oksidacije.

7 LITERATURA

- [1] zrak. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021., <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=67451>>. (pristup 10. ožujka 2022.g.)
- [2] F. Briški, Zaštita okoliša, 1.izdanje, Element, Zagreb, 2016., str. 177. - 181.
- [3] M. Kaštelan - Macan, O neusklađenosti hrvatskih naziva u zaštiti okoliša, Mišljenja i komentari, Kem. Ind. 59 (2010) 547–550.
- [4] L. Bai, J. Wang, X. Ma , H. Lu, Air Pollution Forecasts: An Overview, Int. J. Environ. Res. Public Health 15 (2018), 780.
- [5] C. He, J. Cheng, X. Zhang, M. Douthwaite, S. Pattison, Z. Hao, Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources, Chem. Rev. 119 (2019) 4471-4568.
- [6] F. I Khan; A. K.Ghoshal, Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air., J. Loss Prev. Process Ind. 13 (2000), 527–545.
- [7] S. Zrnčević, Kataliza i katalizatori, Vol. 1, HINUS, Zagreb, 2005., str. 2. ,8., 10., 11., 59., 79.,85.,86., 87., 97.
- [8] M. Shahzad Kamal, A. Razzak Shaikh, M. M. Hossain., Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review, Atmos. Environ. 140 (2016) 117-134.
- [9] S. Govender, H. B. Friedrich, Monoliths: A review of the basics, preparation methods and their relevance to oxidation, Catalysts 7 (2017) 62.
- [10] M. M Manfe., K. S Kulkarni., A. D. Kulkarni, Industrial application of monolith catalysts/reactors: review article, IJAERS 1 (2011) 1-3.
- [11] L. R. S Rosseau., V. Middelkoop, H. A. M Willemsen., I. Roghair, M. van Sint Annaland, Review on Additive Manufacturing of Catalysts and Sorbents and the Potential for Process Intensification, Front. Chem. Eng., 4 (2022) 834547
- [12] A. H. Atif, A. Shahzad, N. Sahar, S.Arshad, Y.Iqbal, S.Rafique, M. Ashiq, Volatile Organic Compounds: Classification, Sampling, Extraction, Analysis and Health Impacts, Pharm. Chem. J. 4 (2017) 52-65.

- [13] Zakon o zaštiti zraka, Narodne novine, NN 130/2011
- [14] <https://www.epa.gov/air-emissions-inventories/what-definition-voc> (pristup 31. siječnja 2022. g.)
- [15] R. Bensouilah, S. Knani, S. Mansour, Z. Ksibi, Air pollution (volatile organic compound, etc.) and climate change, u Current Trends Future Developments on (Bio-) Membranes, A. Figoli, Y. Li, A. Basile, 1. izdanje, Elsevier, Amsterdam, 2020. str. 31.- 46.
- [16] S. Song, S. Zhang, X. Zhang, P. Verma, M. Wen, Advances in Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds over Pd- Supported Catalysts: Recent Trends and Challenges, Front. mater. 7 (2020) 595667
- [17] L. Zhu, D. Shen, K. Hong Luo, A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods, J. Hazard. Mater. 389 (2020) 122102
- [18] T. Salthammer, Very volatile organic compounds: An understudied class of indoor air pollutants, Indoor Air 26 (2014) 25-38.
- [19] R. R. Hoque R.R., P. S. Khillare, T. Agarwal., V. Shridhar, S. Balachandran, Spatial and temporal variation of BTEX in the urban atmosphere of Delhi, India, Sci. Total Environ. 392 (2008) 30-40.
- [20] R. E. Dodson, D. E. Camann, R. Morello-Frosch, J. G. Brody; Rudel, A. R. Ruthann, Semivolatile Organic Compounds in Homes: Strategies for Efficient and Systematic Exposure Measurement Based on Empirical and Theoretical Factors, Environ. Sci. Technol. 49 (2015) 113–122.
- [21] A. J. Li, V. K. Pal, K. Kannan, A review of environmental occurrence, toxicity, biotransformation and biomonitoring of volatile organic compounds, Environ. Chem. and Ecotoxicol. 3 (2021) 91–116.
- [22] S. Reimann, A. C. Lewis, Anthropogenic VOCs u R. Koppmann, Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Blackwell Publishing, Oxford, 2007., str. 33.-70.
- [23] M. Nasir Kajama, N. Claribelle Nwogu, E. Gobina, Volatile Organic Compounds Destruction by Catalytic Oxidation for Environmental Applications, Int. J. Environ. Eng 9 (2015) 635-638.

- [24] M. Araya, D. Seelenfreund, M. Buscaglia, B. Peña-Ahumada, J. Vera, C. Egas, M. Préndez, Assessment of Anthropogenic Volatile Organic Compounds in Leaves of Two Urban Tree Species in Santiago de Chile, *Front. for. glob. change* 2 (2019) 42
- [25] A. O. Rusu, E. Dumitriu, Destruction of Volatile organic compounds by catalytic oxidation, *Environ. Eng. and Manage. J.* 2 (2003) 273-302.
- [26] J. Laothawornkitkul, J. E. Taylor, N. D. Paul C. N. Hewitt, Biogenic volatile organic compounds in the Earth system: Tansley review, *New Phytol.* 183(1) (2009) 27–51.
- [27] T. D. Sharkey, A. E. Wiberley; A. R. Donohue Isoprene Emission from Plants: Why and How, *Ann. Bot.* 101(1) (2007) 5–18.
- [28] B. Akinsanya, P. O. Isibor, M. P. Kuton, E. O. Dada, J.K. Sallu, Comparative partition coefficients of BTEX and OCPs between host *Synodontis clarias* and parasite *Wenyonia acuminata*, *JOBASZ* 80 (1) (2019) <https://doi.org/10.1186/s41936-019-0090-6>
- [29] O. M. Fayemiwo, M. O. Daramola, K. Moothi, BTEX compounds in water – future trends and directions for water treatment, *Water SA* 43 (4) (2017) 602-613.
- [30] D. Poplašen, Aromatski ugljikovodici-izloženost i utjecaj na zdravlje, *Sigurnost* 57 (1) (2015) 65-67.
- [31] I. Brčić, izloženost aromatskim ugljikovodicima, *Arh. Hig. Rada i Toksikol.* 55 (2004) 291-300.
- [32] X. Duan, Y. Li., Sources and Fates of BTEX in the General Environment and Its Distribution in Coastal Cities of China, *J Environ Public Health* 1 (2) (2017) 86-106.
- [33] A. Rafiee, J.M. Delgado-Saborit, P.D. Sly, H. Amiri, M.Hoseini, Exploring urinary biomarkers to assess oxidative DNA damage resulting from BTEX exposure in street children, *Environ. Res.* 203 (2022) 111725
- [34] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Benzene#section=Density> (pristup 1. ožujka 2022. g.)
- [35] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Toluene#section=Solubility> (pristup 1. ožujka 2022. g.)

- [36] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethylbenzene> (pristup 1. ožujka 2022. g.)
- [37] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/o-Xylene> (pristup 1. ožujka 2022. g.)
- [38] C. Popitanu, G. Cioca, L. Copolovici, D. Iosif., F.D.Munteanu, D. Copolovici., The Seasonality Impact of the BTEX Pollution on the Atmosphere of Arad city, Romania, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 18 (9) (2021) 4858
- [39] M. Dehghani, M.Fazlzadeh, A. Sorooshian, H. R.Tabatabaee, M.Miri, A. N. Baghani; Delikhoon M., Mahvi A. H., Rashidi M, Characteristics and health effects of BTEX in a hot spot for urban pollution, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 155 (2018) 133–143
- [40] J. G. C. Bretón, R. M. C. Bretón, F. V. Ucan, C. B. Baeza, M. de la L. Espinosa Fuentes, E. R. Lara, M. Rangel Marrón, J. A. M. Pacheco, J. A. M. Guzmán, M. P. Uc Chi, Characterization and sources of aromatic hydrocarbons (BTEX) in the atmosphere of two urban sites located in Yucatan Peninsula in Mexico, *Atmosphere* 8 (2017) 107
- [41] World Health Organization, *Guidelines for Drinking-Water Quality, Incorporating the First Addendum*, vol. 4., World Health Organization 2014., str. 180.
- [42] A. Trusek-Holownia, A. Noworyta, Two-step treatment of harmful industrial wastewater: an analysis of microbial reactor with integrated membrane retention for benzene and toluene removal, *Pol. J. Chem. Technol.* 17 (2015) 15-22.
- [43] A. L Bolden., C. F. Kwiatkowski, T. Colborn, New Look at BTEX: Are Ambient Levels a Problem?, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 5261–5276.
- [44] E. Soleimani, Benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene: Current analytical techniques and approaches for biological monitoring, *Rev. Anal. Chem.* 39 (2020) 168–187.
- [45] F. F. Liu, B. I. Escher, S. Were, L. Duffy, J. C. Ng, Mixture Effects of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX) on lung carcinoma cells via a hanging drop air exposure System, *Chem. Res. Toxicol.* 27 (2014) 952-959.
- [46] <https://www.britannica.com/science/benzene> (pristup 4. ožujka 2022.)
- [47] benzen. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021., <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=6975> (pristup 4. ožujka 2022.)

- [48] S. H. Pine, *Organska kemija*, Vol. 3 , Školska knjiga, Zagreb, 1994., str. 62., 142.
- [49] A. Sekar, G. K. Varghese, M. K. Ravi Varma, Analysis of benzene air quality standards, monitoring methods and concentrations in indoor and outdoor environment, *Heliyon* 5 (2019) e02918
- [50] D. Loomis, K. Z. Guyton, Y. Grosse, F. El Ghissassi, V. Bouvard, L. Benbrahim-Tallaa, N. Guha, N. Vilahur, H. Mattock, K. Straif, Carcinogenicity of benzene, *Lancet Oncol.* 18 (2017) 1574-1575.
- [51] <https://www.britannica.com/science/toluene> (pristup 4. ožujka 2022.)
- [52] S. R. Clough, Toluene, u *Encyclopedia of Toxicology*, Vol. 4, Elsevier, Bedford, 2014., str. 595.-598.
- [53] M. Banton, Ethylbenzene, u *Encyclopedia of Toxicology*, Vol. 2, Elsevier, Houston, 2014., str. 516.-518.
- [54] Y. Yang, P. Bai, X. Guo, Separation of Xylene Isomers: A Review of Recent Advances in Materials, *Eng. Chem. Res* 56 (2017) 14725–14753.
- [55] <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.002.203> (pristup 7. ožujka 2022.)
- [56] S. S. Anand, B. K. Philip, H. M. Mehendale, Volatile Organic Compounds, u *Encyclopedia of Toxicology*, Vol. 4, Elsevier, 2014., str. 967.-970.
- [57] M. Kaštelan-Macan, M. Petrović, *Analitika okoliša*, Hinus: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta, Zagreb, 2013., str. 24.-25.
- [58] B. Skowera, Z. Zuśka, A. Baranowska, Temporal variability of tropospheric ozone pollution in the agricultural region of central-eastern Poland, *Sustainability* 12 (2020) 7633
- [59] V. Tomašić, F. Jović, Emisija hlapljivih organskih spojeva (VOC) u okoliš. II. dio, Pregled postupaka za uklanjanje VOC-a iz plinske faze, *Tehnoko* 3 (2008) 26- 31.
- [60] L. Zhu, D. Shen, K. Hong Luo, A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods, *J. Hazard. Mater.* 389 (2020) 122102

- [61] B. Belaisaoui, Y. Le Moullec, E. Favre, Energy efficiency of a hybrid membrane/condensation process for VOC (Volatile Organic Compounds) recovery from air: A generic approach, *Energy* 95 (2016) 291- 302.
- [62] M. Qu, Z. Cheng, Z. Sun, D. Chen, J. Yu, J. Chen, Non-thermal plasma coupled with catalysis for VOCs abatement: A review, *Process Saf. and Environ. Prot.* 153 (2021) 139–158.
- [63] T. Brinkmann, G. Giner Santonja, H. Yükseler, S. Roudier, L. Delgado Sancho, BAT reference document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control), <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/CWW>, str. 397.- 400.
- [64] S. Valange, J. C. Védrine, General and Prospective Views on Oxidation Reactions in Heterogeneous Catalysis, *Catalysts* 8 (2018) 483
- [65] E. Butler, G. Devlin, K. McDonnell, Waste Polyolefins to Liquid Fuels via Pyrolysis: Review of Commercial State-of-the-Art and Recent Laboratory Research, *Waste Biomass Valorization* 2 (2011) 227–255.
- [66] X. Mu, H. Ding, W. Pan, W. Zhou, W. Du, K. Qiu, J. Ma, K. Zhang, Research progress in catalytic oxidation of volatile organic compound acetone, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105650
- [67] V. P Da Costa Oliveira Santos, Catalytic Oxidation Of Volatile Organic Compounds, Doktorska dizertacija, Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal, 2010.
- [68] Z. Gomzi, *Kemijski reaktori*, Vol. 2., HINUS, Zagreb, 2009. str. 232.
- [69] C. Doornkamp, V. Ponc, The universal character of the Mars and Van Krevelen mechanism, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 162 (2000) 19–32.
- [70] H. S. Kim, H. J. Kim, J. H. Kim, J. H. Kim, S. H. Kang, J. H. Ryu, N. K. Park, D. S. Yun, J. W. Bae, Noble-Metal-Based Catalytic Oxidation Technology Trends for Volatile Organic Compound (VOC) Removal, *Catalysts* 12 (2022) 63
- [71] B. Gokalp. Using the three-way catalyst monolith reactor for reducing exhaust emissions, *J. Renewable Sustainable Energy*, 4 (2012) 043114

- [72] P. Forzatti, F. Arosio, C. Cristiani, Structured catalysts for environmental and energetical applications, *Advances in Science and Technology* 45 (2006) 2188-2197.
- [73] V. Tomašić, Z. Gomzi, Development of the Structured Catalysts for the Exhaust Gas Treatment, *Chem. Biochem. Eng. Q.* 15 (2001) 109- 115.
- [74] V. Tomašić, F. Jović, State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors, *Appl. Catal., A* 311 (2006) 112– 121.
- [75] M. T. Kreutzer, F. Kaptejin, J. A. Moulijn, J. J. Heiswolf, Multiphase monolith reactors: Chemical reaction engineering of segmented flow in microchannels, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 5895–5916.
- [76] V. Tomašić, Monolitni katalizatori i reaktori, *Kemija u industriji* 53 (2004) 567-578.
- [77] P. Avila, M. Montes, E. E Miró, Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies, *Chem. Eng. J.* 109 (2005) 11–36.
- [78] <https://www.ec21.com/product-details/Catalyst-Substrate-Honeycomb-Ceramic-Monolith--10980295.html> (pristup 26. ožujka 2022.)
- [79] R. M. Heck, S. Gulati, R. J. Farrauto, The application of monoliths for gas phase catalytic reactions, *Chem. Eng. J.* 82 (2001) 149–156.
- [80] https://dieselnet.com/tech/cat_substrate.php (pristup 25. ožujka 2022.g.)
- [81] C. Y. Chaparro-Garnica., E. Baillón-García, A. Davó-Quiñonero, P. Da Costa, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, High Performance Tunable Catalysts Prepared by Using 3D Printing, *Materials* 14 (2021) 5017.
- [82] I. E. Zelić, V. Gilja, I. Grčić, V. Tomašić, Intenzifikacija fotokatalitičkih procesa za obradu voda i otpadnih voda, *Kem. Ind.* 70 (2021) 273–290.
- [83] aditivna proizvodnja. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=69979>>. (pristup 27. ožujka 2022. g.)
- [84] S. Clark Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, R., Mülhaupt, Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing, *Chem. Rev.* 117 (2017) 10212-10290.

- [85] S. A. M. Tofail, E. P. Koumoulos, A. Bandyopadhyay, S. Bose, L. O'Donoghue, C. Charitidis, Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities, *Mater. Today* 21 (2018) 22-37.
- [86] A. Pilipović, Aditivna proizvodnja, *Polimeri: časopis za plastiku i gumu*, 33 (2012) 135-136.
- [87] B. Berman, 3-D printing: The new industrial revolution, *Bus. Horiz.* 55 (2012) 155-162.
- [88] U. M. Dilberoglu, B. Gharehpapagh, U. Yaman, M. Dolen, The role of additive manufacturing in the era of Industry 4.0, *Procedia Manuf.* 11 (2017) 545-554.
- [89] <https://www.hubs.com/guides/3d-printing/> (pristup 28. ožujka 2022.g.)
- [90] V. Truxova, J. Safka, M. Seidl, I. Kovalenko, L. Volesky, M. Ackermann, Ceramic 3d printing: Comparison of SLA and DLP technologies, *MM Science Journal* 6 (2020), 3905-3911.
- [91] C. Parra-Cabrera, C. Achille, S. Kuhn, R. Ameloot, 3D printing in chemical engineering and catalytic technology: structured catalysts, mixers and reactors, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 209-230.
- [92] D. Bourell, J.P. Kruth, M. Leu, G. Levy, D. Rosen, A. M. Beese, A. Vlarem, Materials for additive manufacturing, *CIRP Ann Manuf Technol* 66 (2017) 659-681.
- [93] O. H. Laguna, P. F. Lietor, F. J. I. Godino, F. A. Corpas- Iglesias, A review on additive manufacturing and materials for catalytic applications: Milestones, key concepts, advances and perspectives, *Mater. Des* 208 (2021) 109927
- [94] C. Hurt, M. Brandt, S. S. Priya, T. Bhatelia, J. Patel, P.R. Selvakannan, S. Bhargava, Combining Additive Manufacturing and Catalysis: A Review, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 3421–3439.
- [95] M. Kramer, M. McKelvie, M. Watson, Additive Manufacturing of Catalyst Substrates for Steam-Methane Reforming, *J. Mater. Eng. Perform.* 27 (2018) 21–31.
- [96] <https://formlabs.com/materials/ceramics/> (pristup 27. lipnja 2022.)
- [97] https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab_1 (pristup 17. lipnja 2022.)

[98] https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024_hr (pristup 27. lipnja 2022.)

[99] https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_hr (pristup 27. lipnja 2022.)

8 SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je ispitati mogućnost primjene napredne tehnologije aditivne metode kao potencijalne metode za pripremu monolitnih struktura vrlo složene geometrije. Pritom je uspješno potvrđena hipoteza da se tehnika stereolitografije, kao jedna od tehnika iz skupine aditivnih tehnologija može uspješno primijeniti za pripremu složenih izvedbi monolitnih katalizatora s potencijalnom primjenom u zaštiti okoliša. Kao katalitički aktivne komponente primijenjeni su miješani metalni oksidi mangana, željeza, bakra i paladija, uz mangan kao glavnu metalnu komponentu. Nađeno je da katalitička oksidacija BTEX-a započinje pri relativno niskim temperaturama (120 °C - 150 °C), a završava pri temperaturama od 200 °C - 340 °C, ovisno o primijenjenom katalizatoru i promatranoj komponenti. Provedeno je optimiranje kemijskog sastava katalitičkog sloja te je nađeno da se najbolji rezultati postižu primjenom izvedbe G6, koja je ujedno sadržavala i najveći udio (najveću masu) Pd, dok su nešto nižu katalitičku aktivnost pokazivale izvedbe G3, G4 i G5. Na temelju vrijednosti karakterističkih temperatura pri kojima se postižu 10 %-tne, 50 %-tne te 90 %-tne konverzije zaključeno je da BTEX spojevi koji sadržavaju odgovarajući supstituent na benzenovom prstenu reaktivniji tijekom oksidacije uz slijedeći trend reaktivnosti: etlbenzen > *o*-ksilen > toluen > benzen.

Ključne riječi: BTEX, katalitička oksidacija, intenzifikacija procesa, aditivna proizvodnja

9 SUMMARY

The aim of this paper was to examine the possible application of advanced additive method technology as a potential method for the preparation of monolithic structures of very complex geometry. The idea that the stereolithography method, one of the additive technology methods, can be successfully used for the preparation of intricate monolithic catalyst designs with potential environmental protection applications has been proven. Mixed metal oxides of manganese, iron, copper and palladium were used as catalytically active components, with manganese as the main metal component. It was found that the catalytic oxidation of BTEX starts at relatively low temperatures (120 °C - 150 °C) and ends at temperatures of 200 °C - 340 °C, depending on the applied catalyst and the observed component. The chemical composition of the catalytic layer was optimized and it was found that the best results were achieved by using the G6 version, which also contained the largest share (highest mass) of Pd, while slightly lower catalytic activity was shown by the G3, G4 and G5 versions. Based on the values of the characteristic temperatures at which 10 %, 50 % and 90 % conversions are achieved, it was concluded that BTEX compounds containing the corresponding substituent on the benzene ring are more reactive during oxidation with the following reactivity trend: ethylbenzene > *o*-xylene > toluene > benzene.

Key words: BTEX, catalytic oxidation, process intensification, additive manufacturing