

Razvoj keramičkog monolitnog katalizatora za oksidaciju aromatskih hlapljivih organskih spojeva primjenom tehnologije aditivne proizvodnje

Vesna Tomašić¹, Filip Car¹, Andrea Matejaš¹, Domagoj Vrsaljko¹, Zoran Gomzi¹

¹Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb

Sažetak: Cilj rada je razvoj keramičkog monolitnog katalizatora za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva. Smjesa benzena, toluena, etilbenzena i o-ksilena (BTEX) je korištena kao izvor modelnih komponenti. Za izradu monolitnog nosača korištena je tehnika aditivne proizvodnje. Na monolitne nosače metodom impregnacije nanoseni su miješani oksidi mangana i bakra te mangana i željeza kao katalitičke aktivne komponente. Katalitička oksidacija BTEX-a provedena je pri konstantnoj početnoj koncentraciji modelnih komponenti, konstantnom omjeru reaktanta i oksidansa (sintetski zrak) te pri različitim temperaturama i prostornim vremenima. Nađeno je da se postupkom stereolitografije mogu uspješno izrađivati keramički monolitni nosači. Utvrđeno je dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s pretpostavljenim jednodimenzijskim (1D) heterogenim modelom reaktora. Na temelju usporedbe ključnih parametara modela izveden je zaključak o učinkovitosti pripremljenih katalizatora za oksidaciju BTEX-a.

Ključne riječi: aditivna proizvodnja, stereolitografija, BTEX, katalitička oksidacija, monolitni katalizator

1. Uvod

Hlapljivi organski spojevi (VOC) intenzivno se primjenjuju u svakodnevnoj praksi, a nastaju u različitim industrijskim procesima (naftna industrija, farmaceutska industrija, automobilska industrija, proizvodnja vlakana i tekstila, proizvodnja elektroničkih komponenata, prehrambena industrija, proizvodnja organskih kemijskih proizvoda i sl.), procesima izgaranja (termoenergetska i industrijska postrojenja, izgaranje goriva u motornim vozilima, kućanstvima, itd.), pri uporabi organskih kemijskih proizvo-

da, otapala, boja, lakova, a mogu nastati i u postrojenjima za obradu otpadnih voda [1-4]. Mnogi hlapljivi organski spojevi opasni su za ljude (karcinogeni, mutageni ili teratogeni), a uzrokuju i značajno onečišćenje atmosfere jer pridonose nastajanju ozona (O_3), peroksiacetil nitrata (PAN) i sekundarnih organskih aerosola (SOA) te uništavanju ozonskog omotača [5-8].

Benzen, toluen, etilbenzen i izomeri ksilena, poznatiji pod skraćenicom BTEX, ubrajaju se u skupinu monocikličkih aromatskih hlapljivih organskih spojeva, a uglavnom se nalaze u nafti i naftnim derivatima [9,10]. Intenzivno se primjenjuju kao prekursori u proizvodnji različitih proizvoda te kao industrijska otapala. Akutna i dugotrajna izloženost navedenim spojevima štetna je za kožu, a također može rezultirati neurološkim oštećenjima te oštećenjima dišnog i središnjeg živčanog sustava [1]. Zbog sve veće potrošnje goriva i progresivnog povećanja emisija BTEX-a u okoliš potrebno je uložiti dodatni napor za smanjenje njihovih emisija, posebice iz plinskih otpadnih tokova iz kojih ih je najteže ukloniti.

Katalitička oksidacija obećavajuća je tehnologija, kako za djelomičnu oksidaciju ugljikovodika pri proizvodnji visoko-vrijednih produkata, tako i za potpunu oksidaciju VOC-a do konačnih produkata oksidacije odnosno mineralizacije do CO_2 i H_2O [11-14]. Prednost katalitičkih tehnologija u odnosu na ostale tehnologije za uklanjanje VOC-a posebno dolazi do izražaja kada postoji potreba za uklanjanjem vrlo malih koncentracija VOC-a iz otpadnih plinova [14].

Ključne komponente heterogenih katalizatora su katalitički aktivna komponenta i prikladan nosač. Uobičajeni katalizatori za oksidaciju uključuju plemenite metale (Au, Pt, Pd i Rh) na odgovarajućem nosaču te okside prijelaznih metala (npr. Mn, Cu, Fe, Co, Ce) i prikladne kombinacije oksida [15-18]. Ključna prednost plemenitih metala je velika aktivnost, ali njihova je primjena ograničena zbog visoke cijene i ograničene stabilnosti zbog osjetljivosti na sinteriranje, koksiranje i trovanje [19,20]. U novije vrijeme oksidi prijelaznih metala privlače sve veću pozornost kao potencijalni katalizatori za oksidaciju VOC-a zbog velike aktivnosti, niske cijene, visoke otpornosti na katalitičke otrove te zbog dostupnih resursa [21,22]. Manganovi oksidi, Mn_xO_y tema su brojnih istraživanja zbog različitih oksidacijskih stanja (+2, +3, +4), što dovodi do povoljnijih elektronskih značajki, odnosno do poboljšanog prijenosa elektrona između Mn iona i metalnog ko-kationa u dopiranim i miješanim manganovim oksidima. Iako postoji značajan napredak u dizajniranju i pripremi Mn_xO_y katalizatora, njihova primjena u realnim sustavima još uvijek je u začecima i ograničena je brojnim izazovima [23]. Nađeno je da Mn_xO_y pokazuju aktivnost koja je usporediva s aktivnošću plemenitih metala, stoga mogu poslužiti kao njihova jeftinija zamjena [5,24-26].

Da bi se osigurala specifična površina neophodna za obradu voluminoznih otpadnih plinova katalizatori za oksidaciju VOC-a obično se nanose na monolitni nosač koji prema svom kemijskom sastavu može biti metalni ili keramički. Prednosti takvih

katalizatora u odnosu na tradicionalne izvedbe katalizatora su neznatan pad tlaka, velika specifična površina te prihvatljiva toplinska i mehanička stabilnost, što su ujedno i specifični zahtjevi neophodni za njihovu uspješnu primjenu za pročišćavanje otpadnih plinova. Zbog toga je kod specifičnih primjena monolita potrebno pažljivo odabrati odgovarajuću geometriju koja zavisi o parametrima kao što su oblik i veličina kanala, debljina stijenki, gustoća kanala te debljina ili ukupna masa katalitičkog sloja, ukoliko se radi o katalizatorima. Keramički monolitni supstrati uobičajeno se pripremaju postupcima ekstrudiranja. Međutim, tradicionalni postupci ekstrudiranja nisu dovoljno fleksibilni s obzirom na mogućnost izbora polaznog materijala za ekstrudiranje i izradu složenih geometrija prilagođenih specifičnim zahtjevima procesa. S druge strane, moderne tehnologije aditivne proizvodnje (ili 3D-ispisa) osiguravaju znatno veću fleksibilnost te personaliziranu proizvodnju i troškovno učinkovit pristup, eliminirajući pritom ograničenja tehnike ekstrudiranja [27,28]. Zbog toga napredne tehnologije 3D-ispisa dobivaju sve veće značenje u području katalitičkih istraživanja, jer se u potpunosti oslanjaju na potencijale postojećih katalizatora, uz dodatne mogućnosti optimiranja unutarnje strukture i geometrije s ciljem intenziviranja prijenosa tvari, minimiziranja pada tlaka i poboljšanja reaktivnosti i ukupne učinkovitosti katalitičkog sustava [28-30].

Cilj ovog rada bio je razvoj keramičkog monolitnog katalizatora za katalitičku oksidaciju smjese benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena (BTEX). Za izradu monolitnog nosača primijenjena je stereolitografija kao jedna od tehnika aditivne proizvodnje, koja u relativno kratkom vremenu omogućava izradu proizvoda relativno složene geometrije na temelju računalnog 3D-modela. Kao katalitički sloj korišteni su miješani oksidi mangana i bakra te mangana i željeza ($MnCuO_x$, $MnFeO_x$), koji se metodom impregnacije nanose na 3D-ispisan monolitni nosač. Katalitička oksidacija BTEX-a na pripremljenim monolitnim katalizatorima provedena je pri različitim radnim uvjetima. U završnom dijelu rada predloženi su odgovarajući kinetički modeli koji su uvršteni u model monolitnog reaktora te je provedena procjena parametara modela i ocjena prihvatljivosti predloženih modela.

2. Eksperimentalni dio

2.1 Izrada monolitnih nosača tehnikom aditivne proizvodnje

Monolitni nosači izrađeni su stereolitografijom primjenom fotopolimerne smole *Ceramic Resin* proizvođača Formlabs. 3D-model izrađen je u programu *Autodesk Fusion 360*, koji se potom prebacuje u STL datoteku. STL datoteka otvara se u programu *Preform* koja omogućava upravljanje 3D-modelom i određivanje parametara za ispis 3D-modela (tzv. *slicer*). Pritom je potrebno definirati debljinu sloja koja u ovom radu iznosi 100 μm te faktore uvećanja kako bi 3D-ispisani monoliti poprimili željene dimenzije nakon njihove toplinske obrade. Faktor uvećanja u smjeru sve tri koordi-

natne osi iznosio je 1,14, dok je u smjeru z-osi korišten i dodatni, tzv. *z-scale* faktor u iznosu 1,12 [29]. Model je dodatno uvećan u smjeru z-osi, kako bi se osiguralo zadržavanje željene duljine modela uslijed mehaničkog odvajanja podloge modela i brušenja, da bi se uklonila eventualna začepljenja kanala monolitnog nosača katalizatora uzrokovana zaostalom neumreženom ili djelomično umreženom kompozitnom smolom. Potom se 3D-modelu dodaje potporna struktura da bi se osigurala mehanička stabilnost modela do završetka 3D-ispisa. Za izradu monolitnih nosača korišten je 3D-pisač *Form 2* proizvođača Formlabs. 3D-pisač potrebno je pripremiti prije početka izrade monolitne strukture, što podrazumijeva vađenje podloge na koju se ispisuje željena struktura (engl. *build platform*) te kadice u kojoj se nalazi smola (engl. *resin tank*). Podloga za 3D-ispis prebriše se *i*-propanolom te se lagano izbrusi brusnim papirom (granulacije 180) radi poboljšanja adhezije između podloge i prvih nekoliko slojeva fotopolimerne smole. Ukoliko se u kadici već nalazi smola, potrebno ju je homogenizirati pomicanjem “miješala” lijevo – desno, a spremnik u kojem se nalazi smola (engl. *cartridge*) potrebno je snažno protresti. Nakon toga 3D-pisač se uključuje te započinje 3D-ispis. U kadicu se po potrebi nadopunjuje smola (3D-pisač u pravilu to automatski regulira) koja se zagrijava na radnu temperaturu od 35 °C, a potom se 3D-modeli monolitne strukture ispisuju u slojevima. Ispisana monolitna struktura odvaja se od podloge i uklanja se potporna struktura, a kanali se ispiru s *i*-propanolom kako bi se uklonila zaostala smola. Slijedi toplinska obrada monolitne strukture koja se provodi u pet stupnjeva. Toplinska obrada započinje zagrijavanjem od radne temperature do temperature izgaranja (240 °C), slijedi izgaranje tijekom kojeg dolazi do uklanjanja polimerne matrice koja se nalazi unutar keramičke smole. Da bi se polimer u potpunosti uklonio nužno je osigurati dovoljno dug period izgaranja koji ovisi o debljini stijenke osnovne monolitne strukture. Po završetku uklanjanja polimera započinje dodatno zagrijavanje na temperaturu sinteriranja (1250 – 1300 °C), pri čemu dolazi do povezivanja čestica keramike. Uslijed toplinske obrade dolazi do smanjenja dimenzija konačnog proizvoda (engl. *shrinking*) za 15-20 % po sve tri koordinatne osi [30]. Na kraju se provodi hlađenje do sobne temperature pri kontroliranoj brzini hlađenja da bi se spriječilo pucanje (engl. *cracking*) i vitoperenje (engl. *warping*) monolitne strukture. Keramika je nakon toplinske obrade mehanički, toplinski i kemijski stabilna te spremna za nanošenje katalitički aktivnih komponenti.

2.2 Nanošenje katalitički aktivne komponente

Monolitni nosači izrađeni stereolitografijom ispirani su 95 %-tnom otopinom etanola da bi se uklonile nečistoće, a zatim su sušeni u sušioniku na 120 °C u trajanju od 30 minuta. Nakon toga slijedi postupak impregnacije, tj. nanošenja katalitičkog sloja na prethodno pripremljeni monolitni nosač. Kao prekursori za pripremu katalitičkog sloja korištene su otopine manganova(II) nitrata tetrahidrata ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$), bakrova(II) nitrata trihidrata ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$) i željezovog(II) nitrata nonahidrata ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \times 9\text{H}_2\text{O}$). Primjenom stehiometrijskih omjera polaznih prekursora pripre-

mljeni su miješani oksidi mangana i bakra ($MnCuO_x$) te mangana i željeza ($MnFeO_x$). Postupak impregnacije proveden je u vremenu od 30 minuta. Nakon impregnacije provedeno je sušenje pri 120 °C (1 sat), a nakon toga kalciniranje pri 500 °C (2 sata). Tijekom kalciniranja keramički monolitni katalizatori poprimili su crnu boju zbog oksidacije polaznih prekursora i nastajanja miješanih oksida mangana i primijenjenih prijelaznih metala (bakar i željezo).

2.3 Opis eksperimentalnog sustava i katalitičkih mjerenja

Kao modelna komponenta korištena je smjese benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena (BTEX) u dušiku. Katalitička oksidacija smjese BTEX na pripremljenim monolitnim katalizatorima provedena je pri različitim temperaturama i prostornim vremenima, pri konstantnom omjeru volumnih protoka smjese BTEX-a oksidansa (sintetski zrak) te pri atmosferskom tlaku. Prostorna vremena mijenjana su promjenom ukupnog protoka reakcijske smjese uz konstantan volumen monolitnog katalizatora odnosno masu katalitičkog sloja. Pregled radnih uvjeta dan je u Tablici 1.

Aparatura za katalitičku oksidaciju sastojala se od katalitičkog monolitnog reaktora, dvaju masenih regulatora protoka za smjesu BTEX-a i zraka (Brooks SLA5850 i Brooks 4850, Brooks Instruments), sustava za regulaciju temperature (TC), plinskog kromatografa za analizu produkata reakcije (Shimadzu GC-2014) te sustava za prikupljanje i obradu kromatografskih podataka. Temperatura u reaktoru mjerena je pomoću termopara smještenog u centralnom dijelu reaktora, povezanog sa sustavom za mjerenje i regulaciju temperature.

Analiza produkata oksidacije reakcije na izlazu iz reaktora provedena je uporabom plinske kromatografije s plameno ionizacijskim detektorom. Program za mjerenje i obradu podataka nalazio se u okviru programske podrške *Shimadzu GCSolution*® pomoću koje je analizirana plinska smjesa. Reakcija oksidacije praćena je mjerenjem konverzije svih komponenata BTEX smjese.

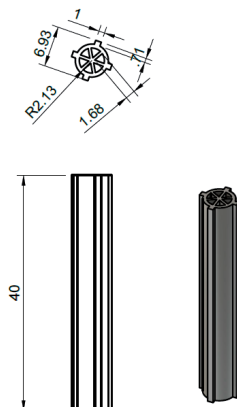
Tablica 1: Pregled radnih uvjeta pri kojima je provedena katalitička oksidacija

Temperatura, T (°C)	100-280
Tlak, p (Pa)	atmosferski
Volumni protok BTEX-a, v_0 (cm ³ min ⁻¹)	20 – 120
Volumni protok zraka, v_0 (cm ³ min ⁻¹)	3 - 17,9
Ukupni volumni protok reakcijske smjese, v_0 (cm ³ min ⁻¹)	23 – 137,9
Volumni omjer protoka BTEX-a i zraka, -	6,67

Početna koncentracija reaktanta, φ /ppm	benzen: 51,2 toluen: 53,9 etilbenzen: 52,3 <i>o</i> -ksilen: 53,9
Tip monolitnog katalizatora	3D-ispisani monolitni nosač + MnFeO _x 3D- ispisani monolitni nosač + MnCuO _x

3. Rezultati i diskusija

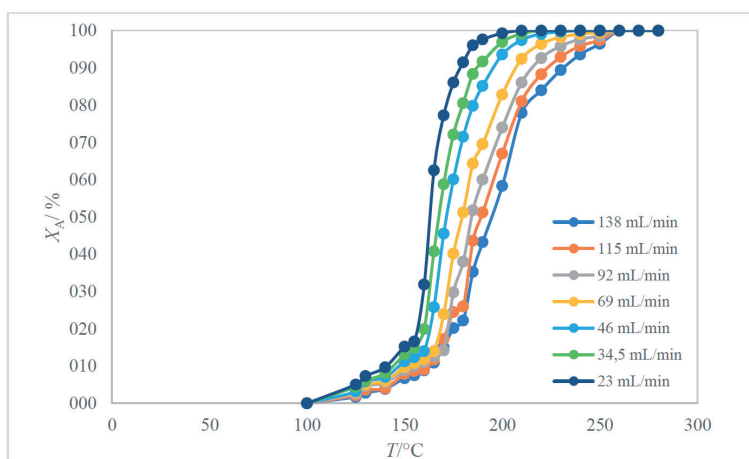
Katalitička oksidacija jedna je od najučinkovitijih i najekonomičnijih tehnologija za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu. Kako bi proces katalitičke oksidacije bio uspješan potrebno je razviti učinkoviti katalizator. Plemeniti metali, poput Pt i Pd često se koriste kao katalizatori za oksidaciju zbog velike katalitičke aktivnosti pri relativno niskim temperaturama. Međutim, njihovi glavni nedostaci su osjetljivost na trovanje katalitičkim otrovima i visoka cijena. Zbog toga se kao alternativa plemenitim metalima izučavaju oksidi prijelaznih metala. Glavne prednosti oksida prijelaznih metala su veća otpornost na trovanje, zadovoljavajuća toplinska stabilnost i ekonomska prihvatljivost [17]. U realnim sustavima za pročišćavanje otpadnih plinova uglavnom se primjenjuju katalizatori koji dolaze u monolitnom obliku. U novije vrijeme metodologija intenzifikacije procesa dobiva sve veću važnost pri razvoju složenih ili tzv. strukturiranih izvedbi katalizatora i kemijskih reaktora, uključujući i monolitne izvedbe. Općenito, pojam monolit odnosi se na složene tvorevine pravilne i nepromjenjive geometrije, koje uglavnom služe kao nosači odgovarajućih katalitički aktivnih komponenata ili kao monolitni katalizatori ukoliko je katalitička komponenta sastavni dio osnovne monolitne strukture. U novije vrijeme pozornost istraživača usmjerena je na primjenu tehnologija aditivne proizvodnje (3D-ispisa) čiji potencijali za pripremu složenih monolitnih struktura još uvijek nisu dovoljno istraženi [30,31]. Iako je spomenuta tehnologija još uvijek u početnim stupnjevima razvoja, ona predstavlja budućnost pripreme složenih izvedbi strukturiranih katalizatora i/ili reaktora s potencijalnom primjenom u kemijskoj procesnoj industriji, kao i u zaštiti okoliša. Cilj ovog rada bio je primijeniti stereolitografiju (SLA) kao jednu od mogućih tehnika aditivne proizvodnje za pripremu keramičkog monolitnog nosača definirane geometrije (Slika 1). Na tako pripremljen nosač metodom mokre impregnacije nanoseni su miješani metalni oksidi (MnCuO_x i MnFeO_x) te su u nastavku istraživanja ispitane i uspoređene katalitičke značajke pripremljenih monolitnih katalizatora za oksidaciju smjese BTEX-a. U završnom dijelu rada provedeno je modeliranje i analiza rada monolitnog reaktora, procijenjeni su parametri modela te je provedena ocjena prihvatljivosti predloženih modela.



Slika 1: Geometrija 3D-ispisanog keramičkog monolitnog nosača

3.1 Ispitivanje katalitičke aktivnosti pripremljenih monolitnih katalizatora

Utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju benzena u monolitnom reaktoru s MnCuO_x kao katalitičkim slojem prikazan je na Slici 2. Slični rezultati dobiveni su i za ostale komponente BTEX smjese.

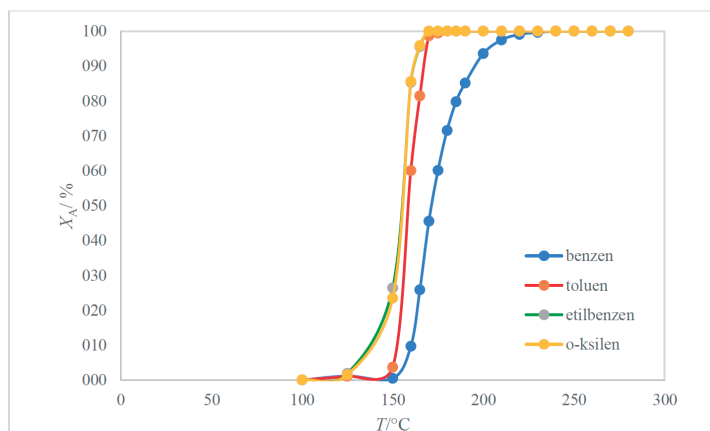


Slika 2: Utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju benzena u monolitnom reaktoru s MnCuO_x kao katalitički aktivnim slojem

Može se uočiti da su dobivene krivulje S-oblika, koje su karakteristične za egzotermne reakcije oksidacije ugljikovog monoksida i različitih ugljikovodika. Krivulja takvog oblika u literaturi je poznata pod nazivom krivulja samozapaljenja (engl. *light*

off curve). Takav oblik krivulje karakterističan je za egzotermne reakcije oksidacije pri kojima može doći do naglog oslobađanja reakcijske topline te do prijelaza iz kinetičkog u difuzijsko područje. Iz karakterističnog oblika S-krivulja moguće je dobiti i uvid u kinetičke značajke samog katalizatora odnosno izvesti zaključke o redu reakcije te utjecaju unutarfazne i međufazne difuzije na ukupnu brzinu reakcije [32]. Iz oblika krivulja koje su dobivene na katalizatorima izučavanim u ovom radu može se zaključiti da se radi o kemijskim reakcijama prvoga reda. U skladu s očekivanjima, s porastom ukupnog protoka reakcijske smjese odnosno sa smanjenjem prostornog vremena krivulje odnosno profili konverzija pomiču se u desno, odnosno prema višim temperaturama. Nađeno je da sve komponente BTEX smjese pokazuju sličnu zavisnost o temperaturi (Slika 3). Etilbenzen i *o*-ksilen su najreaktivniji i njihova oksidacija na MnCuO_x započinje već pri 125 °C, dok se oksidacija toluena i benzena provodi pri nešto višim temperaturama. Maksimalne konverzije toluena, etilbenzena i *o*-ksilena postignute su već pri 165 °C, a maksimalna konverzija benzena pri 190 °C.

Uobičajeni način uspoređivanja različitih katalizatora za oksidaciju izučavane komponente pri identičnim uvjetima provođenja reakcije obično se svodi na određivanje karakterističnih temperatura pri kojima se postižu 10 %-tna, 50 %-tna i 90 %-tna konverzija, odnosno karakterističnih vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} . Spomenute vrijednosti za sve modelne komponente dobivene za dva različita kemijska sastava katalitičkog sloja (MnCuO_x i MnFeO_x) pri ukupnom protoku reakcijske smjese od $46 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ prikazane su u Tablici 2. Usporedbom karakterističnih vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} može se zaključiti da je MnCuO_x učinkovitiji u odnosu na MnFeO_x , s obzirom da su vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} za sve četiri modelne komponente na MnCuO_x uglavnom niže u odnosu na one dobivene uz MnFeO_x . Pritom treba napomenuti da se kriterij učinkovitosti katalizatora odnosi na postizanje odgovarajućih konverzija pri što nižim temperaturama, što je izravno povezano s energetskim potrebama odnosno s ekonomičnošću procesa.



Slika 3: Utjecaj temperature na konverziju benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena u monolitnom reaktoru s MnCuO_x kao katalitičkim slojem pri ukupnom protoku od $46 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

Tablica 2: Pregled temperatura pri kojima se postižu 10 %, 50 % i 90 % - tne konverzije svih modelnih komponenti na monolitnim katalizatorima ($\text{MnFeO}_x/\text{monolit}$ i $\text{MnCuO}_x/\text{monolit}$) pri ukupnom protoku reakcijske smjese od $46 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

	BTEX komponenta	$\text{MnFeO}_x/\text{monolit}$	$\text{MnCuO}_x/\text{monolit}$
$T_{10} / ^\circ\text{C}$	benzen	161,5	160,2
	toluen	153,4	152,5
	etilbenzen	147,2	137,8
	o-ksilen	147,3	139,6
$T_{50} / ^\circ\text{C}$	benzen	169,2	171,4
	toluen	159,1	158,5
	etilbenzen	155,8	155,3
	o-ksilen	155,9	155,6
$T_{90} / ^\circ\text{C}$	benzen	186,0	195,3
	toluen	164,6	167,2
	etilbenzen	161,7	161,5
	o-ksilen	162,0	161,6

3.2 Modeliranje monolitnog reaktora i predlaganje kinetičkog modela

Modeliranje monolitnih reaktora provodi se primjenom temeljne metodologije kemijskog inženjerstva i osnovnog pristupa koji se odnosi na modeliranje reaktora s nepokretnim slojem katalizatora. Jedan od najprikladnijih modela za opisivanje i analizu rada monolitnog reaktora je jednodimenzijski (1D) heterogeni model, koji uzima u obzir heterogenost sustava odnosno prisutnost dviju faza. Činjenica da je model jednodimenzijski ukazuje da su karakteristične veličine stanja funkcije samo jedne nezavisne varijable, tj. dužine monolitnog reaktora, dok su po presjeku reaktora svojstva fluidne faze ista. Prilikom izvođenja modela uzete su u obzir sljedeće pretpostavke: stacionarno stanje, izotermnost rada, idealno strujanje reakcijske smjese, reakcija na površini katalitičkog sloja, međufazna difuzija modelnih komponenti do površine katalizatora te zanemariv pad tlaka kroz monolitnu strukturu. Polazeći od prethodno navedenog, zbog različitih koncentracijama modelnih komponenti u fluidnoj fazi (c_A) u odnosu na koncentracije na površini katalizatora (c_A^s), odgovarajuće bilance tvari napisane su odvojeno za svaku fazu, uz definiranje rubnih uvjeta na ulazu u monolitni reaktor:

a) bilanca tvari za fluid:

$$-u \frac{dc_A}{dz} = k_g a (c_A - c_A^s) \quad (1)$$

b) *bilanca tvari na površini katalizatora:*

$$r_s \rho_b = k_g a (c_A^s - c_A) \quad (2)$$

Rubni uvjeti na ulazu reaktor:

$$z = 0, c_A(0) = c_{A0}, c_A^s(0) = c_{A0} \quad (3)$$

Kao što se može uočiti, bilanca tvari za fluidnu fazu povezana je s bilancom tvari na površini katalizatora pomoću člana kojim se opisuje međufazni prijenos tvari. Odogovarajući koeficijent međufaznog prijenosa tvari (k_g) uobičajeno se izračunava na temelju izraza koji ga povezuje sa Sherwoodovom značajkom, koeficijentom molekularne difuzije u fluidu i karakterističnom geometrijom monolitnog kanala. U literaturi postoje različite korelacije tog tipa, a u ovom radu primijenjena je opće prihvaćena Hawthornova korelacija [33].

S obzirom da nisu bili dostupni podaci o sporednim produktima oksidacije, reakcije katalitičke oksidacije svih komponenti smjese BTEX-a opisane su jednostavnim kinetičkim modelom za reakciju prvog reda s obzirom na polazne reaktante:

$$r_s \rho_b = k c_A^s \quad (4)$$

Pritom su reakcije oksidacije svih četiriju modelnih komponenti razmatrane odvojeno i svaka je zasebno testirana. Kinetički gledano, reakcije oksidacije BTEX-a analizirane su kao nepovratne reakcije prvoga reda. U izrazu (4) brzina površinske reakcije po masi katalizatora (r_s) i brzina reakcije po jedinici volumena reaktora povezane su s nasipnom gustoćom katalizatora (ρ_b) kako bi se osigurala konzistentnost jedinica.

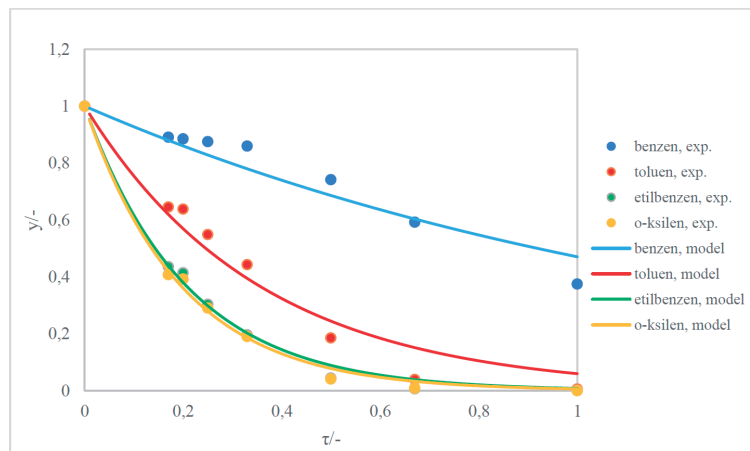
Ocjena prihvatljivosti predloženog modela reaktora provedena je usporedbom eksperimentalnih podataka s teorijskim predviđanjima dobivenim prema modelu. Jedini procijenjeni parametar modela bila je konstanta brzine reakcije (k). Procjena parametra modela provedena je primjenom diferencijalne metode analize te Nelder-Meadove metode nelinearnog optimiranja. Kao kriterij slaganja korišten je korijen srednjeg kvadratnog odstupanja između eksperimentalno izmjerenih udjela modelnih komponenti i teorijskih vrijednosti dobivenih prema modelu. Detaljni opis numeričkog rješavanja i ocjene prihvatljivosti predloženog modela dan je ranije [34].

U Tablici 3 navedene su vrijednosti procijenjenih konstanti brzine (k) i pripadajuće vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja (SD) za katalitičku oksidaciju

smjese BTEX pri različitim temperaturama uz MnCuO_x kao katalitički sloj. Slični rezultati dobiveni su i uz MnFeO_x (rezultati nisu ovdje prikazani). Očekivano, konstante brzine reakcije rastu s porastom temperature, što ukazuje na uobičajenu ovisnost brzine reakcije o temperaturi. Na Slici 4 prikazano je slaganje eksperimentalnih rezultata s teorijskim predviđanjima prema pretpostavljenom modelu uz MnCuO_x kao katalitički sloj pri temperaturi od 165 °C te pri različitim prostornim vremenima (τ). Treba napomenuti da su prostorno vrijeme (τ) i odgovarajuća dužina monolitnog reaktora (z) povezani jednostavnom relacijom, $z = \tau(z)u$, pri čemu se u odnosi na linearnu brzinu. Naravno, spomenuta relacija vrijedi samo uz pretpostavku idealnog strujanja reakcijske smjese, što je ovdje i bio slučaj. Na temelju rezultata prikazanih na Slici 4 i dobivenih vrijednosti SD u Tablici 3 može se zaključiti da je postignuto vrlo dobro slaganje te da se 1D heterogeni model može uspješno primijeniti za opisivanje oksidacije BTEX-a u keramičkom monolitnom reaktori pri reakcijskim uvjetima korištenim u ovom radu.

Tablica 3: Procijenjeni parametar modela (k) i vrijednosti srednjeg kvadratnog odstupanja (SD) za monolitni katalizator uz MnCuO_x kao katalitički sloj

$T / ^\circ\text{C}$	Benzen		Toluen		Etilbenzen		<i>o</i> -ksilen	
	k / min^{-1}	SD-10 ²	k / min^{-1}	SD-10 ²	k / min^{-1}	SD-10 ²	k / min^{-1}	SD-10 ²
125	1,75E-02	0,71	3,29E-02	1,27	8,64E-02	1,4	3,48E-02	1,33
130	4,62E-02	1,2	7,89E-02	1,32	0,15	1,76	0,12	1,73
140	4,48E-02	2,21	0,12	2,08	0,47	2,68	0,42	2,65
155	0,15	1,07	0,80	2,89	1,88	1,9	1,88	1,84
160	0,31	1,38	1,59	4,4	2,80	2,73	2,88	2,64
165	0,75	1,85	2,82	2,19	4,84	8,36	5,10	7,18
170	1,14	2,3	4,63	1,84	8,16	0,8	9,16	0,65
175	1,70	1,39	6,05	1,28	10,11	0,51	10,93	0,41
180	2,10	1,88	9,07	1,16	15,39	0,35	17,65	0,16
185	3,00	0,77	12,33	0,68	20,40	0,15	22,67	0,15
190	3,60	0,41	21,10	8,45E-02				
200	5,37	0,25						
210	8,38	0,38						
220	10,66	0,12						
230	13,08	8,73E-02						
240	15,90	8,63E-02						
250	19,05	0,11						

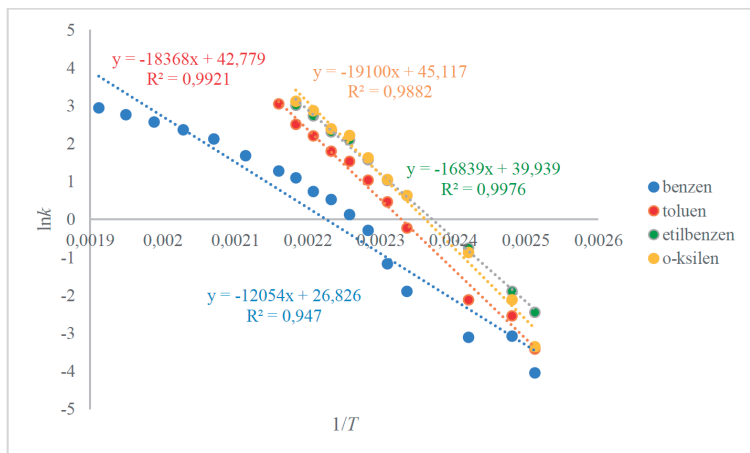


Slika 4: Usporedba eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema modelu uz MnCuO_x kao katalitički sloj pri temperaturi od $165\text{ }^\circ\text{C}$

Energije aktivacije (E_a) i Arrheniusove značajke (A_r) određene su iz grafičkog prikaza ovisnosti $\ln k$ o $1/T$, odnosno iz grafičkog testa Arrheniusovog izraza, kao što je prikazano na Slici 5. Dobivene vrijednosti za sve četiri BTEX komponente prikazane su u Tablici 4. Usporedba izračunatih vrijednosti za E_a na MnCuO_x i MnFeO_x još jednom potvrđuje da je MnCuO_x bolji katalizator za oksidaciju smjese BTEX-a u odnosu na MnFeO_x , s obzirom da su uz MnCuO_x dobivene manje vrijednosti E_a .

Tablica 4: Vrijednosti energija aktivacija (E_a) i Arrheniusovih značajki (A_r) za pojedinačne komponente BTEX smjese uz primjenu MnFeO_x i MnCuO_x

Katalizator	BTEX komponenta	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	A_r / min^{-1}
$\text{MnFeO}_x/\text{monolit}$	Benzen	107,292	4,011E+12
	Toluen	153,684	4,685E+18
	Etilbenzen	179,017	1,005E+22
	<i>o</i> -ksilen	171,226	1,132E+21
$\text{MnCuO}_x/\text{monolit}$	Benzen	100,217	4,471E+11
	Toluen	152,712	3,790E+18
	Etilbenzen	139,999	2,215E+17
	<i>o</i> -ksilen	158,797	3,927E+19



Slika 5: Određivanje energija aktivacije (E_a) i Arrheniusovih značajki (A_r) za sve komponente smjese BTEX-a uz MnCuO_x kao katalitički sloj

4. Zaključak

Stereolitografijom kao jednom od tehnika aditivne proizvodnje uspješno je pripremljen keramički monolitni nosač definirane geometrije na koji je impregnacijom jednostavno nanosena željena katalitički aktivna komponenta. Sukladno očekivanjima nađeno je da konverzija svih komponenata BTEX smjese raste s porastom temperature i smanjenjem ukupnog protoka reakcijske smjese odnosno s povećanjem prostornog vremena. Katalitička oksidacija BTEX-a na MnFeO_x kao katalitički aktivnom sloju nanosenom na monolitni nosač započinje pri 150 °C, pri čemu su najreaktivniji etilbenzen, *o*-ksilen i toluen, dok oksidacija benzena započinje pri temperaturama višim od 160 °C. Potpune konverzije toluena, etilbenzena i *o*-ksilena postižu se pri temperaturama iznad 170 °C, dok se benzen u potpunosti oksidira pri 190 °C. Katalitička oksidacija svih komponenata na MnCuO_x sloju započinje već pri 125 °C. Maksimalne konverzije toluena, etilbenzena i *o*-ksilena također se postižu pri nešto nižim temperaturama (165 °C), dok se maksimalna konverzija benzena postiže pri 190 °C neovisno o kemijskom sastavu katalitičkog sloja. Navedeno ukazuje da je MnCuO_x učinkovitiji katalizator za oksidaciju BTEX.

U završnom dijelu istraživanja provedeno je testiranje eksperimentalnih rezultata na pretpostavljeni 1D heterogeni model koji je uključivao kinetički model za reakciju prvog reda za sve BTEX komponente. Postignuto je dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu te je zaključeno da se predloženi model može uspješno primijeniti za opisivanje promatranog eksperimentalnog sustava.

Zahvala: Ovaj rad je dijelom financirala Hrvatska zaklada za znanost u okviru projekata IP 2022-10-8004.

5. Literatura

- [1] Mathur, A. K., Majumder, C. B., Chatterjee, S., Combined removal of BTEX in air stream by using mixture of sugar cane bagasse, compost and GAC as biofilter media, *Journal of Hazardous Materials*, **148** (2007) 64-74, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.02.030
- [2] Gentner, D. R., Isaacman, G., Worton, D.R., Chan, A.W.H., Dallmann, T.R., Davis, L., Liu, S., Day, D.A., Russell, L.M., Wilson, K.R., Weber, R., Guha, A., Harley, R.A., Goldstein, A.H.: Elucidating secondary organic aerosol from diesel and gasoline vehicles through detailed characterization of organic carbon emissions, *PNAS*, **109** (2012) 45, 18318-18323, doi: 10.1073/pnas.121227210
- [3] Nørgaard, A. W., Jensen, K. A., Janfelt, C., Lauritsen, F. R., Clausen, P. A., Wolkoff, P.: Release of VOCs and Particles During Use of Nanofilm Spray Products, *Environmental Science & Technology*, **43** (2009) 7824-7830, doi: 10.1021/es9019468
- [4] <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality#Sources> *Pristupljeno:* 2024-03-15
- [5] Agüero, F. N., Barbero, B. P., Gambaro, L., Cadius, L. E., Catalytic combustion of volatile organic compounds in binary mixtures over MnOx/Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, **91** (2009) 108-112, doi: 10.1016/j.apcatb.2009.05.012
- [6] Fiedler, N., Laumbach, R. R., Kelly-McNeil, K., Liou, P., Fan, Z.-H., Zhang, J., Ottenweller, J.; Ohman-Strickland, P.; Kipen, H.: Health effects of a mixture of indoor air volatile organics, their ozone oxidation products, and stress, *Environmental Health Perspectives*, **113** (2005) 1542-1548, doi: 10.1289/ehp.8132
- [7] Finlayson-Pitts, B. J., Pitts, J. N.: Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Particles, *Science*, **276** (1997) 1045-1051, doi: 10.1126/science.276.5315.1045
- [8] Pandhy, P. K., Varshney, C. K.: Isoprene emission from tropical tree species, *Environmental Pollution*, **135** (2005) 101-109, doi: 10.1016/j.envpol.2004.10.003
- [9] Rene, E. R., Murthy, D. V. S., Swaminathan, T.: Performance evaluation of a compost biofilter treating toluene vapours, *Process Biochemistry*, **40** (2005) 2771-2779, doi: 10.1016/j.procbio.2004.12.010
- [10] Homer Babbidge Library, University of Connecticut Libraries. U.S. Environmental Protection Agency Home Page: Waste and Cleanup Risk Assessment Glossary, <http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/glossary.htm> *Pristupljeno:* 2012-01-07
- [11] Li, W. B., Chu, W. B., Zhuang, M., Hua, J.: Catalytic oxidation of toluene on Mn containing mixed oxides prepared in reverse microemulsions, *Catalysis Today*, **93** (2004) 205-209, doi: 10.1016/j.cattod.2004.06.042

- [12] Morales, M. R., Barbero, B. P., Cadús, L. E.: Evaluation and characterization of Mn-Cu mixed oxide catalysts for ethanol total oxidation: Influence of copper content, *Fuel*, **87** (2008) 1177-1186, doi: 10.1016/j.fuel.2007.07.015
- [13] Zhang, K., Ding, H., Pan, W., Mu, X., Qiu, K., Ma, J., Zhao, Y., Song, J., Zhang, Z.: Research Progress of a Composite Metal Oxide Catalyst for VOC Degradation, *Environmental Science & Technology*, **56** (2022) 9220–9236, doi: 10.1021/acs.est.2c02772
- [14] Shahzad Kamal, M., Razzak, S.A., Hossain, M. M.: Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review, *Atmospheric Environment*, **140** (2016) 117e134, doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.05.031
- [15] Mei, J., Zhao, S., Huang, W., Qu, Z., Yan, N.: Mn-Promoted Co₃O₄/TiO₂ as an Efficient Catalyst for Catalytic Oxidation of Dibromomethane (CH₂Br₂), *Journal of Hazardous Materials*, **318** (2016) 1-8, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.06.010
- [16] Tomatis, M., Xu, H. H., He, J.; Zhang, X.-D.: Recent Development of Catalysts for Removal of Volatile Organic Compounds in Flue Gas by Combustion: A Review, *Journal of Chemistry*, **2016** (2016) 1-15, doi: 10.1155/2016/8324826
- [17] Huang, H., Xu, Y., Feng, Q., Leung, D. Y. C.: Low Temperature Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review, *Catalytic Science & Technology*, **5** (2015) 2649-2669, doi: 10.1039/C4CY01733A
- [18] Zhu, J., Li, H., Zhong, L., Xiao, P., Xu, X., Yang, X., Zhao, Z., Li, J.: Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis, *ACS Catalysis*, **4** (2014) 2917-2940, doi: 10.1002/chin.201444242
- [19] Kim, S. C., Shim, W. G.: Catalytic Combustion of Vocs over a Series of Manganese Oxide Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **98** (2010) 180-185, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.05.027
- [20] Rotter, H., Landau, M. V., Herskowitz, M.: Combustion of Chlorinated VOC on Nanostructured Chromia Aerogel as Catalyst and Catalyst Support, *Environmental Science & Technology*, **39** (2005) 6845-6850, doi: 10.1021/es0500052
- [21] Grimaud, A., Diaz-Morales, O., Han, B., Hong, W. T., Lee, Y. L., Giordano, L., Stoerzinger, K. A., Koper, M. T. M., Shao-Horn, Y.: Activating Lattice Oxygen Redox Reactions in Metal Oxides to Catalyse Oxygen Evolution, *Nature Chemistry*, **9** (2017) 457-465, doi: 10.1038/nchem.2695
- [22] Mei, J., Xie, J., Sun, Y., Qu, Z., Yan, N.: Design of Co₃O₄/CeO₂-Co₃O₄ Hierarchical Binary Oxides for the Catalytic Oxidation of Dibromomethane, *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, **73** (2019) 134-141, doi: 10.1016/j.jiec.2019.01.016
- [23] Lu, T., Su, F., Zhao, Q., Li, J., Zhang, C., Zhang, R., Liu, P.: Catalytic oxidation of volatile organic compounds over manganese-based oxide catalysts: Performance, deactivation and future opportunities, *Separation and Purification Technology*, **296** (2022) 121436, doi: 10.1016/j.seppur.2022.121436
- [24] Delimaris, D., Ioannides, T.: VOC oxidation over MnO_x-CeO₂ catalysts prepared by a combustion method, *Applied Catalysis B: Environmental*, **84** (2008) 1, 303-312, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.04.006

- [25] Lahousse, C., Bernier, A., Grange, P., Delmon, B., Papaefthimiou, P., Ioannides, T., Verykios, X.: Evaluation of γ -MnO₂ as a VOC Removal Catalyst: Comparison with a Noble Metal Catalyst, *Journal of Catalysis*, **178** (1998) 214-225, doi: 10.1006/jcat.1998.2148
- [26] Trawczyński, J., Bielak, B., Miśta, W.: Oxidation of ethanol over supported manganese catalysts – effect of the carrier, *Applied Catalysis B: Environmental*, **55** (2005) 4, 277-285, doi: 10.1016/j.apcatb.2004.09.005
- [27] Lawson, S., Li, X., Thakkar, H., Rownaghi, A.A., Rezaei, F.: Recent Advances in 3D Printing of Structured Materials for Adsorption and Catalysis Applications, *Chemical Reviews*, **121** (2021) 10, 6246-6291, doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00060
- [28] Chen L., Zhou S., Li M., Mo F., Yu S., Wei J.: Catalytic Materials by 3D Printing: A Mini Review, *Catalysts*, **12** (2022) 10, 1081, doi: 10.3390/catal12101081
- [29] Car, F., Brnadić, G., Tomašić, V., Vrsaljko, D.: Advanced preparation method of monolithic catalyst carriers using 3D-printing technology. *Progress in Additive Manufacturing*. **7** (2022) 797-808, doi: 10.1007/s40964-022-00266-x
- [30] Zhu, J., Wu, P., Chao, Y., Yu, J., Zhu, W., Liu, Z., Xu, C.: Recent advances in 3D printing for catalytic applications, *Chemical Engineering Journal*, **433** (2022) 1, 1385-8947, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134341>
- [31] Hosseini, S., Moghaddas, H., Masoudi Soltani, S., Kheawhom, S.: Technological applications of honeycomb monoliths in environmental processes: A review, *Process Safety and Environmental Protection*, **133** (2020) 286-300, doi: 10.1016/j.psep.2019.11.020
- [32] Duprat, F.: Light-off curve of catalytic reaction and kinetics, *Chemical Engineering Science*, **57** (2002) 901-911, doi: 10.1016/S0009-2509(01)00409-2
- [33] Hawthorn, R.D.: Afterburner catalysts-effect of heat and mass transfer between gas nad catalyst surface, *AIChE Symposium Series*, **70** (1974) 137, 428-438
- [34] Car, F.: Razvoj monolitnih katalizatora za katalitičku oksidaciju aromatskih hlapljivih organskih spojeva primjenom tehnologije 3D-ispisa, Sveučilište u Zagreb, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, doktorski rad, 2022.