

Priprema keramičkih monolitnih nosača katalizatora na osnovi ZrO₂ primjenom tehnologije proizvodnje rastaljenim filamentom

Zekić, Nikolina

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:685872>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Nikolina Zekić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2023.

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

Kandidatkinja **Nikolina Zekić**

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

Povjerenstvo u sastavu:

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

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

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

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

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

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

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Nikolina Zekić

**PRIPREMA KERAMIČKIH MONOLITNIH NOSAČA KATALIZATORA NA
OSNOVI ZrO_2 PRIMJENOM TEHNOLOGIJE PROIZVODNJE RASTALJENIM
FILAMENTOM**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Vesna Tomašić

dr. sc. Filip Car

prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2023.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Vesni Tomašić na stručnom vodstvu, savjetima i razumijevanju pri izradi ovog rada. Zahvaljujem dr. sc. Filipu Caru na vodstvu i svakoj pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada.

Zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na razumijevanju, strpljenju i velikoj podršci za vrijeme studija.

Sažetak

U ovom diplomskom radu pripremljeni su keramički monolitni nosači katalizatora na bazi cirkonijeva dioksida (ZrO_2) primjenom tehnologije proizvodnje rastaljenim filamentom. Na dobivene nosače nanosene su katalitički aktivne komponente postupkom mokre impregnacije. Testiranje aktivnosti pripremljenih katalizatora provedeno je provedbom katalitičke oksidacije smjese aromatskih spojeva, odnosno smjese benzena, toluena, etilbenzena i o-ksilena (BTEX). Određena je učinkovitost pripremljenih monolitnih katalizatora za katalitičku oksidaciju BTEX-a s obzirom na kemijski sastav katalitički aktivne komponente ($MnFeO_x$, $MnCuO_x$ i $MnNiO_x$) te s obzirom na geometriju monolitnog nosača (ZDP, Z i M). Prije kinetičkih mjerenja ispitana je dimenzijska stabilnost 3D-ispisanih monolitnih nosača i mehanička stabilnost katalitičkog sloja te je provedena karakterizacija korištenog ZrO_2 filamenta.

Rendgenskom difrakcijskom analizom utvrđeno je da se keramička faza materijala sastoji od monoklinskog i tetragonskog ZrO_2 . Laserskom difrakcijskom analizom utvrđeno je da su u uzorku prisutne čestice dimenzija 71 - 3000 μm . Vrijednost medijana veličine čestica (d_{50}) u populaciji iznosila je 540,10 μm , dominantna veličina keramičkih čestica u populaciji (d_{mode}) iznosila je 562,34 μm , a Sauterov promjer ($d_{3,2}$) čestica 886,25 μm . Simultanom TGA/DTA analizom ispitana su toplinska svojstva ZrO_2 filamenta koji je poslužio za pripremu monolitnog nosača.

Na temelju izmjenjenog odstupanja karakterističnih dimenzija 3D-ispisanih monolitnih nosača od dimenzija predviđenih CAD modelom određen je dimenzijski korekcijski faktor koji je iznosio 1,18. Na temelju testova odstupanja mase 3D-ispisanih nosača utvrđena je jednolika raspodjela čestica keramike ispisanih nosača. Mehanička stabilnost katalitičkog sloja određena je testovima adhezije, odnosno izlaganjem katalizatora ultrazvuku radne frekvencije 37 kHz. Gubitak katalitičkog sloja uslijed djelovanja ultrazvučnih vibracija iznosio je od 0,016 % do 0,051 %, čime je dokazana izvrsna mehanička stabilnost pripremljenih katalitičkih slojeva.

Rezultati ispitivanja učinkovitosti katalizatora za oksidaciju BTEX-a pokazali su da je 3D-ispisani model M koji je sadržavao $MnFeO_x$ kao katalitički aktivnu komponentu najuspješniji katalizator za oksidaciju BTEX spojeva. Navedeni katalizator omogućava katalitičku oksidaciju svih komponenata BTEX smjese već pri temperaturi od 177 °C.

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

Abstract

In this work, ceramic monolithic catalyst carriers based on zirconium dioxide (ZrO_2) were prepared by fused filament fabrication. The active catalyst components were deposited on the obtained supports by the wet impregnation technique. The activity of the prepared catalysts was tested by carrying out the catalytic oxidation of a mixture of aromatic compounds, including benzene, toluene, ethylbenzene, and o-xylene (BTEX). The efficiency of the prepared monolithic catalysts used for the catalytic oxidation of BTEX was determined with respect to the chemical composition of the catalytically active component ($MnFeO_x$, $MnCuO_x$, and $MnNiO_x$) and with respect to the geometry of the monolithic carrier (ZDP, Z, and M). Prior to the kinetic measurements, the dimensional stability of the 3D-printed monolithic carriers and the mechanical stability of the catalyst layer were investigated. Characterization of the ZrO_2 filament used was performed too.

X-ray diffraction analysis showed that the ceramic phase of the material consists of monoclinic and tetragonal ZrO_2 . The size of the ceramic particles was determined by laser diffraction analysis. The results of the analysis showed that the size of the ceramic particles ranged from 71 to 3000 μm . The median value of the particle size (d_{50}) in the population was 540.10 μm . The predominant size of the ceramic particles in the population (d_{mode}) was 562.34 μm , and the Sauter diameter ($d_{3,2}$) of the particles was 886.25 μm . The thermal properties of the ZrO_2 filament used to prepare monolithic carriers were investigated by simultaneous TGA/DTA analysis.

The dimensional correction factor was determined by measuring the characteristic dimensions of the 3D-printed monolithic carriers against the dimensions predicted by the CAD model. The value of the dimensional correction factor was 1.18. Based on the measured mass deviation of the 3D-printed carriers, a uniform distribution of the ceramic particles in the printed carriers was observed. The mechanical stability of the catalytic layer was determined by adhesion tests. The catalyst was exposed to ultrasound at a frequency of 37 kHz. The loss of the catalytic layer due to the ultrasonic vibrations was from 0.016% to 0.051%, proving the excellent mechanical stability of the prepared catalytic layers.

The results of the efficiency of the prepared monolithic catalysts used for the catalytic oxidation of BTEX showed that the 3D-printed model M, which contained $MnFeO_x$ as the catalytically active component, was the most successful catalyst for the oxidation of BTEX compounds. The mentioned catalyst enables catalytic oxidation of all components of the BTEX mixture at a temperature of 177 $^{\circ}C$.

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

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Teorijski dio	3
2.1. Monolitni katalizatori	3
2.1.1. Priprema monolitnih katalizatora	5
2.1.2. Primjena monolitnih katalizatora	11
2.2. Aditivna proizvodnja (3D-ispis).....	13
2.2.1. Postupak aditivne proizvodnje	14
2.2.1. Klasifikacija aditivne proizvodnje	15
2.2.3. Primjena aditivne proizvodnje	19
2.3. Hlapljivi organski spojevi	20
2.3.1. Antropogeni izvori onečišćenja hlapljivih organskih spojeva	21
2.3.2. BTEX spojevi	22
2.3.3. Metode uklanjanja hlapljivih organskih spojeva.....	23
3. Eksperimentalni dio.....	27
3.1. Materijali i instrumentacija	27
3.1.1. Materijali	27
3.1.2. Instrumentacija	27
3.2. Izrada monolitnih nosača katalizatora	28
3.3. Nanošenje katalitički aktivnih komponenti na monolitne nosače	31
3.4. Metode karakterizacije	32
3.4.1. Rendgenska difrakcijska analiza	32
3.4.2. Određivanje raspodjele veličina čestica	33
3.4.3. Termogravimetrijska analiza/diferencijalna toplinska analiza.....	33
3.4.4. Testovi odstupanja dimenzija i mase 3D-ispisanih nosača	34

3.4.5. Testovi adhezije katalitičkog sloja	34
3.5. Katalitička oksidacija BTEX spojeva	35
4. Rezultati i rasprava.....	38
4.1. Izrada monolitnih nosača katalizatora.....	38
4.1.1. Određivanje optimalnih postavki ispisa	38
4.1.2. Izrada monolitnih nosača katalizatora upotrebom optimalnih postavki.....	41
4.2. Nanošenje katalitički aktivnih komponenti.....	43
4.3. Testovi odstupanja dimenzija i mase 3D-ispisanih nosača	44
4.4. Testovi adhezije katalitičkog sloja	46
4.5. Karakterizacija materijala.....	48
4.5.1. Rendgenska difrakcijska analiza	48
4.5.2. Određivanje raspodjele veličina čestica	48
4.5.3. Termogravimetrijska analiza/diferencijalna toplinska analiza.....	49
4.6. Katalitička oksidacija BTEX spojeva	50
4.6.1. Određivanje najučinkovitijeg katalizatora s obzirom na sastav katalitičkog sloja.	51
4.6.2. Određivanje katalitičke aktivnosti različitih geometrija nosača.....	53
5. Zaključak.....	57
6. Popis simbola i skraćenica	59
7. Literatura	62
8. Životopis.....	69

1. Uvod

S brzim razvojem industrije, raste i emisija onečišćujućih tvari u okoliš. Glavnim onečišćivačima zraka smatraju su hlapljivi organski spojevi (engl. *Volatile Organic Compounds*, VOC), odnosno organski spojevi čija je temperatura vrelišta manja od 250 °C pri standardnom atmosferskom tlaku od 101,325 kPa. Emisije VOC-a uglavnom su povezane s antropogenim aktivnostima, kao što su ispušni plinovi automobila, rafiniranje nafte i upotreba otapala u industrijskim procesima. VOC doprinose stvaranju troposferskog ozona, organskih aerosola i fotokemijskog smoga, što uzrokuje smanjenje kvalitete zraka. Dugotrajna izloženost visokim koncentracijama ovih spojeva značajno utječe na ljudsko zdravlje, a najčešće na oštećenja dišnog sustava i središnjeg živčanog sustava.

Iako trenutno postoje različite tehnologije za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš, katalitička oksidacija posebno se ističe kao jedna od najpoželjnijih i ekološki prihvatljivih metoda koje se primjenjuju za tu svrhu. Katalitičke tehnologije za pročišćavanje otpadnih plinskih tokova gotovo isključivo se zasnivaju na primjeni monolitnih katalizatora. Monolitni katalizatori su kontinuirane i jednolične strukture koje se sastoje od mnoštva manjih i, uglavnom, paralelnih kanala. Unutar ili na stijenkama kanala monolita, uglavnom je prisutna jedna ili više katalitički aktivnih komponenata. Monolitne katalizatore čine poželjnima njihova povoljna svojstva, poput niskog pada tlaka kroz monolitnu strukturu, izvrsnih mehaničkih značajki i učinkovite primjene aktivne faze [1, 2]. Tehnologija aditivne proizvodnje, odnosno 3D-ispis, u novije vrijeme ističe se kao brza, jednostavna i ekonomična metoda izrade proizvoda sa složenom strukturom. U heterogenoj katalizi navedena tehnologija nalazi sve veću primjenu, jer omogućuje izradu katalizatora vrlo složene strukture koje je teško ili gotovo nemoguće pripremiti konvencionalnim metodama izrade. 3D-ispis moguće je koristiti za izradu monolitnih katalizatora, specifičnih izvedbi kemijskih reaktora, statičkih miješala i sličnih izvedbi koje imaju potencijalnu primjenu u kemijskoj procesnoj industriji, farmaceutskoj industriji, stomatologiji, zaštiti okoliša i drugim područjima ljudske djelatnosti. Ova metoda omogućuje izradu monolitnih struktura s mnoštvom kanala milimetarske veličine te na taj način olakšati tok reakcijske smjese uz minimalni pad tlaka te uz poboljšani prijenos tvari kroz takvu strukturu [3].

Cilj ovog rada bio je razvoj keramičkog monolitnog katalizatora primjenom tehnologije aditivne proizvodnje, odnosno tehnologijom proizvodnje rastaljenim filamentom i

testiranje njegovih katalitičkih značajki zavisno o geometriji monolitnog nosača i kemijskom sastavu katalitički aktivne komponente. Za nanošenje katalitički aktivne komponente na 3D-ispisane monolitne nosače korišten je postupak mokre impregnacije, a pripremljeni monolitni katalizatori korišteni su za katalitičku oksidaciju smjese benzena, toluena, etilbenzena i o-ksilena (BTEX-a). Eksperimentalno je određen najučinkovitiji katalizatora za katalitičku oksidaciju BTEX-a s obzirom na kemijski sastav katalitički aktivne komponente u katalitičkom sloju (MnFeO_x , MnCuO_x i MnNiO_x) te s obzirom na karakterističnu geometriju monolitnog nosača katalizatora (ZDP, Z i M).

2. Teorijski dio

2.1. Monolitni katalizatori

Monolitni katalizatori su kontinuirane i jednolične strukture koje se sastoje od mnoštva manjih i, uglavnom, paralelnih kanala. Unutar ili na stijenkama navedenih kanala, prisutna je katalitički aktivna komponenta [1]. Osnovne fizičke značajke monolitnih katalizatora uključuju veličinu i geometriju kanala, udio šupljina (poroznost) i gustoću ćelija [4]. Uobičajene prednosti monolitnih katalizatora u odnosu na konvencionalne katalizatore su bolji prijenos tvari, nizak pad tlaka, dobra toplinska stabilnost i zadovoljavajuće mehaničke značajke [5]. Prednosti i nedostaci monolitnih katalizatora u odnosu na konvencionalno pripremljene katalizatore u obliku peleta prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Prednosti i nedostaci monolitnih katalizatora u odnosu na konvencionalno pripremljene katalizatore u obliku peleta [6]

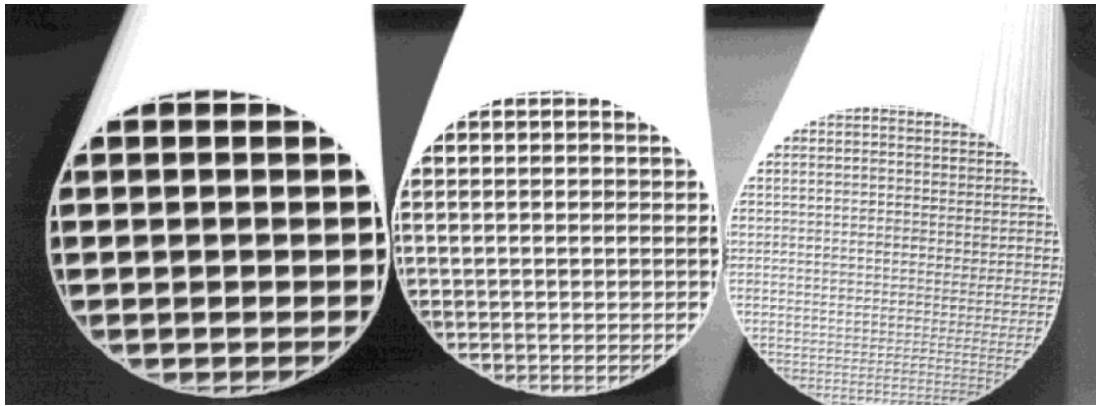
Prednosti	Nedostaci
Nizak pad tlaka	Ograničena brzina radijalnog prijenosa topline
Veća vanjska specifična površina	Otežana regulacija temperature prilikom primjene monolitnih nosača s tankim stijenkama
Smanjeno ograničenje ukupne brzine zbog otpora prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom	Otežan prijenos topline s vanjske na unutarnje stijenske monolitnog reaktora
Jednostavnije čišćenje	Nejednolika raspodjela fluida na ulazu u monolit što može prouzrokovati nižu učinkovitost reaktora
Jednostavno uvećanje (engl. <i>scale-up</i>)	

Monolitne strukture prema kemijskom sastavu moguće je podijeliti na keramičke, metalne, polimerne te kompozitne monolitne strukture. Uobičajeni elementi koji se

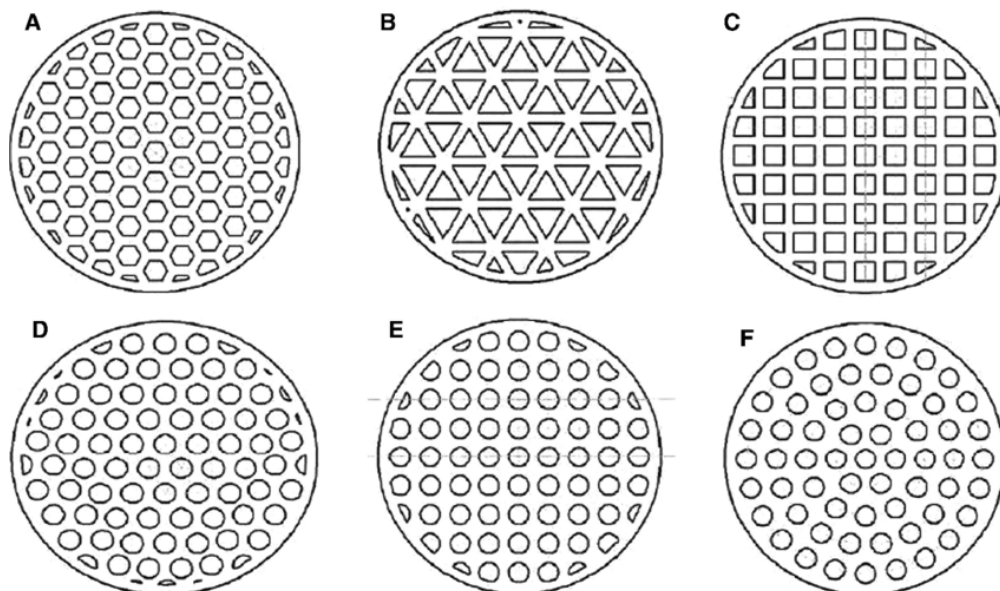
često koriste za njihovu pripremu su aluminij, ugljik, cirkonij, silicij, titanij i magnezij (tablica 2) [2], a mogu se proizvesti u različitim oblicima i veličinama (slika 1). Neke od mogućih izvedbi monolita s obzirom na karakterističnu geometriju kanala su kružna, kvadratna, trokutasta i šesterokutna izvedba (slika 2). Geometrija kanala može utjecati na prijenos tvari i topline, a time i na katalitičku aktivnost [5].

Tablica 2. Svojstva monolitnih nosača pripremljenih iz različitih materijala [2]

Naziv	Sastav	Cijena	Svojstvo
Aluminijev oksid	α - ili γ - Al_2O_3	Niska	Najčešće se koristi za rad pri niskim temperaturama
Kordijerit	$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	Srednja	Najniže toplinsko širenje
Mulit	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	Srednja	Dobra otpornost na koroziju
Zeolit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	Visoka	Visoka toplinska i kemijska stabilnost
Cirkonijev dioksid	ZrO_2	Visoka	Mogućnost primjene pri temperaturama iznad 2480 K
Metalni	Nehrđajući čelik, Fe, Cr, Al, Y	Niska	Mogućnost rada pri temperaturama do 1670 K



Slika 1. Monolitni nosači s različitim veličinama, odnosno gustoćama kanala [4]



Slika 2. Različiti oblici i rasporedi monolitnih kanala: a) šesterokutni oblik, b) trokutasti oblik, c) kvadratni oblik, d) kružni oblik, trokutasti raspored, e) kružni oblik, kvadratni raspored, f) kružni oblik, kružni raspored [7]

2.1.1. Priprema monolitnih katalizatora

Monolitni katalizatori se obično sastoje od tri dijela: monolitnog nosača, sekundarnog sloja i katalitički aktivnog sloja. Nosač katalizatora služi kao osnovni „kostur“ monolitnog katalizatora te sadrži mnoštvo kanala i unutarnjih pora koji osiguravaju dobar prijenos tvari i topline, toplinsku i mehaničku stabilnost te nizak pad tlaka. Prisutnost sekundarnog sloja osigurava bolju adheziju između monolitnog nosača i katalitički aktivnog sloja te povećanje specifične površine nosača katalizatora [8].

Najčešće metode za pripremu katalitičkog sloja su impregnacija, precipitacija, ionska izmjena i sol-gel tehnika [9].

2.1.1.1. Monolitni nosači

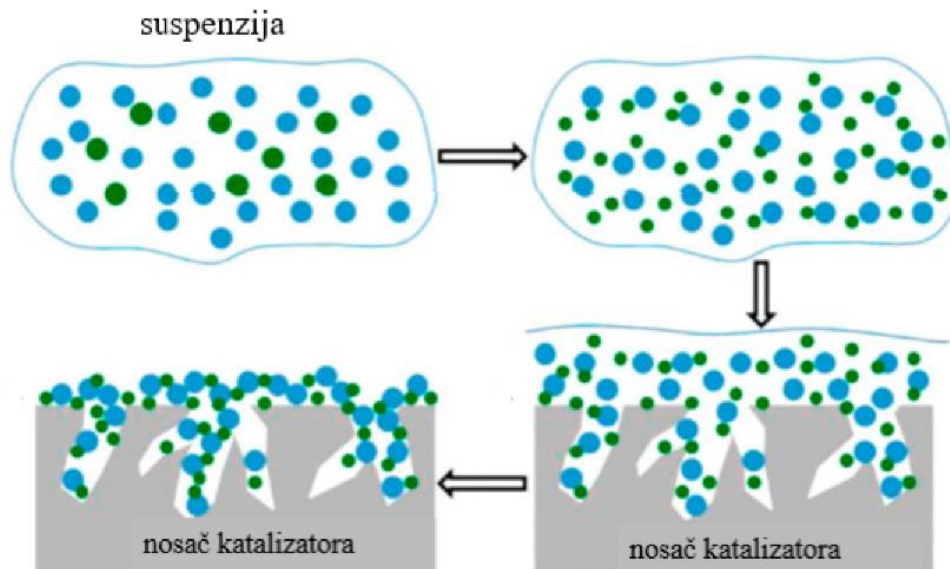
Dva najčešće primjenjivana monolitna nosača s obzirom na kemijski sastav su metalni i keramički monoliti. Keramički monoliti sadrže više pora čime se osigurava bolja toplinska stabilnost i bolje prijanjanje katalitičkog sloja u odnosu na metalne monolite. Iako su skuplji, metalni monoliti pokazuju bolju mehaničku čvrstoću i toplinsku vodljivost, što omogućuje izradu tanjih stijenki, veću gustoću ćelija i manji pad tlaka [10].

Membrane ojačane vlaknima, načinjenim od materijala kao što su aluminijev oksid (Al_2O_3) i silicijev dioksid (SiO_2), sve više privlače pozornost kao potencijalni nosači katalizatora odnosno katalitički aktivnih spojeva. Dimenzije vlakana obično su male, s tipičnim promjerom u rasponu od 10 do 1000 μm , zbog čega ovi materijali posjeduju velik omjer površine i volumena što pozitivno utječe na međufazni prijenos tvari i topline. Budući da se katalitički aktivan materijal nanosi u obliku tankog filma ili sloja, difuzijski put je vrlo kratak, što reaktantima omogućuje bolju pristupačnost aktivnih centara (manji otpor prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom). Također, velika prednost ovih struktura je visoki udio šupljina i velika otvorenost strukture (70–85 %), što dovodi do manjeg pada tlaka. Zakrivljenost vlaknastog sloja može poboljšati miješanje tekućine u radijalnom smjeru, što doprinosi ravnomjernosti temperature i protoka [11].

2.1.1.2. Nanošenje sekundarnog sloja na monolitni katalizator

Monolitni nosači obično imaju malu specifičnu površinu stoga se na njih nanosi sekundarni sloj. Sekundarni slojevi obično su oksidi velike površine čime se osigurava bolje prijanjanje i veća disperzija katalitički aktivnog sloja. Tehnike koje se najčešće koriste za nanošenje sekundarnog sloja su: nanošenje sekundarnog sloja u pore nosača (engl. *pore filling*) i nanošenje tankog sekundarnog sloja na nosač katalizatora (engl. *slurry coating*). Od navedenih tehnika, nanošenje sekundarnog sloja u pore nosača koristi se rjeđe. Razlog navedenog je nemogućnost ispune svih pora nosača katalizatora zbog njihovih malih dimenzija što uzrokuje velike gubitke katalizatora. Metoda uranjanja (engl. *dip-coating*) najčešća je korištena tehnika nanošenja sekundarnog sloja na monolitne nosače. Nanošenje sekundarnog sloja na nosač katalizatora provodi se njegovim uranjanjem u gustu suspenziju (engl. *slurry*) finih čestica potpornog materijala

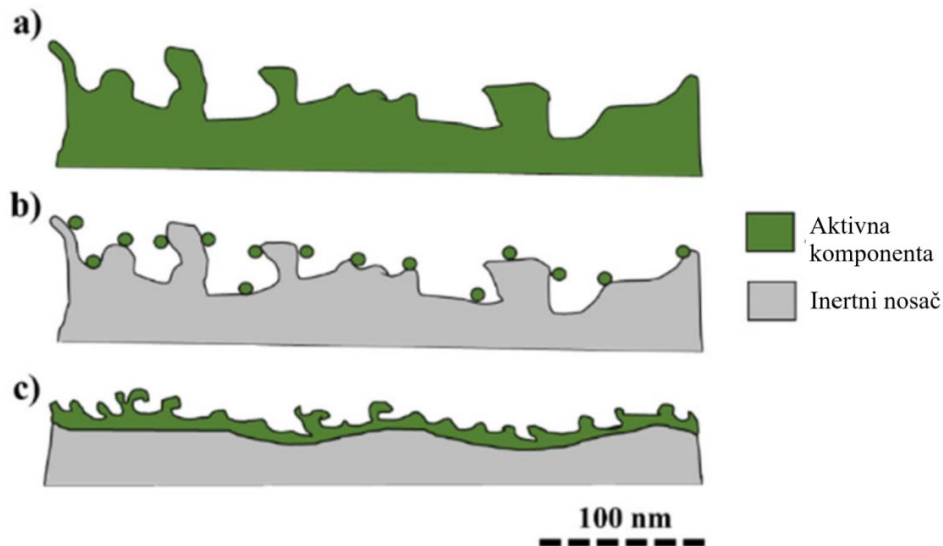
(2-5 μm), nakon čega slijedi propuhivanje kako bi se uklonio višak suspenzije te se na kraju provodi sušenje i kalciniranje. Nakon nekoliko provedenih ciklusa, postiže se jednolik sloj [5, 8]. Slika 3 prikazuje proces nanošenja sekundarnog sloja na nosač katalizatora.



Slika 3. Proces nanošenja sekundarnog sloja na nosač katalizatora metodom uranjanja [8]

2.1.1.3. Nanošenje katalitički aktivnog sloja na monolitni katalizator

Katalitički aktivni sloj nanosi se na površinu sekundarnog sloja i ima važnu ulogu u katalitičkom procesu, odnosno utječe na njegovu učinkovitost. Monolitni katalizatori mogu se podijeliti prema načinu nanošenja katalitički aktivne komponente na integralne monolite (engl. *integral monoliths*), monolite velike specifične površine (engl. *high-surface monoliths*) i monolite male specifične površine (engl. *low-surface monoliths*). Integralni monoliti su djelomično ili u potpunosti izgrađeni od aktivne komponente. Ovi monoliti dobivaju se od paste koja se ekstrudira ili oblikuje, a zatim peče na temperaturi iznad 1000 °C. Monoliti velike specifične površine posjeduju poroznu strukturu preko koje se prekursori aktivnih komponenti, obično soli, mogu se izravno taložiti impregnacijom. Monoliti malene specifične površine imaju veću mehaničku čvrstoću od monolita velike specifične površine. Njihova je uloga potpora za nanošenje premaza velike specifične površine. Materijal za oblaganje može biti komercijalni katalizator velike specifične površine ili visoko porozni nosač, npr. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [12]. Navedene monolitne vrste prikazane su na slici 4.



Slika 4. Vrste monolitnih katalizatora s obzirom na način nanošenja aktivne komponente: a) integralni monoliti b) monoliti velike specifične površine c) monoliti malene specifične površine [12]

2.1.1.4. Metoda impregnacije

Impregnacija je jednostavna i često korištena metoda nanošenja katalitički aktivnog sloja na površinu nosača [13]. Nanošenje se provodi uranjanjem nosača katalizatora u otopinu katalitičkih prekursora, nakon čega se dobivena suspenzija suši i kalcinira pri određenoj temperaturi. Razlikuju se dva postupka impregnacije: suha impregnacija (engl. *incipient wetness impregnation* ili *dry impregnation*) i mokra impregnacija (engl. *wet impregnation*). Za nanošenje aktivne komponente na već oblikovani nosač, koristi se suha impregnacija. Volumen otopine koja se dodaje jednak je volumenu pora, a ponekad se dodaje i nešto manja količina otopine od potrebne za popunjavanje pora. Međutim, suha impregnacija je zahtjevna metoda ukoliko se radi o većim strukturama budući da je monolitni nosač teško opskrbiti točnom količinom otopine katalitičkih prekursora koja je dovoljna za popunjavanje njegovih pora. Središnji dio nosača katalizatora stoga može ostati suh, a vanjski dio sadrži višak otopine, što uzrokuje neravnomjernu raspodjelu prekursora duž nosača. Iz tog razloga, češće se koristi mokra impregnacija. Pri primjeni postupka mokre impregnacije dodaje se značajno veći volumen otopine katalitičkih prekursora od volumena koji je potreban za popunjavanje pora nosača. Suhi nosač se uranja u otopinu katalitičkih prekursora te se nakon određenog vremena izvadi iz otopine i ostavlja na sušenje pri nižim temperaturama prije kalciniranja kako bi se spriječilo pucanje katalizatora tijekom kalciniranja. Kako bi se

spriječila neravnomjerna raspodjela katalitičkih prekursora, postupak uranjanja potrebno je provesti u što kraćem vremenu. Ukoliko postupak uranjanja traje predugo, može doći do viška adsorpcije prekursora na nosaču. Istraživanja su pokazala da kod metode mokre impregnacije pH otopine ima značajnu ulogu, odnosno da se s povećanjem pH otopine povećava i adsorpcija aktivne komponente na nosač. Također, postoji granica pH vrijednosti iznad koje dolazi do otapanja nosača te se ta granica ne smije prekoračiti. Npr. za nosače izrađene od silicija i aluminijske oksida, granični pH pri kojemu dolazi do otapanja iznosi 9 [14, 15].

2.1.1.5. Precipitacija i koprecipitacija

Precipitacijom se nanosi katalitički aktivna tvar iz otopine na nosač katalizatora kontroliranim taloženjem. Pripremom katalizatora ovom metodom, može se izbjeći razgradnja aktivnog sloja tijekom sušenja i kalcinacije, kao što je to slučaj kod impregnacije [16]. Metoda se provodi taloženjem metalnih katalitičkih prekursora na suspendirani nosač katalizatora. Taloženje se može postići kontroliranim povećanjem pH vrijednosti otopine soli metalnog katalitičkog prekursora. Prema van der Lee i sur. [17] postepeno povećanje pH vrijednosti postignuto je dodavanjem uree i zagrijavanjem do 90 °C, pri čemu dolazi do njene hidrolize. Hidrolizom uree raste koncentracija OH⁻ iona, što uzrokuje povećanje pH vrijednosti otopine i rezultira taloženjem katalitičkog/ih prekursora. Posljedica navedenog je ravnomjerno taloženje katalitički aktivne komponente na površinu nosača katalizatora [16].

Koprecipitacija je tehnika slična precipitaciji, a razlikuju se po tome što se koprecipitacijom istovremeno može izdvojiti više komponenta, odnosno koriste se za sustave na osnovi više komponenti. Ukoliko se katalizatori pripremaju koprecipitacijom sastav otopina određuje sastav konačnog proizvoda. Za navedeni postupak značajni su relativna topljivost taloga i mogućnost stvaranja miješanih faza. Ukoliko je jedna komponenta više topljiva od druge, može doći do uzastopnog taloženja. Navedeno dovodi do stvaranja gradijenata koncentracije u produktu i slabijeg miješanja komponenti. Ako se ovaj učinak ne kompenzira adsorpcijom topljivije komponente, taloženje se treba provesti pri visokoj zasićenosti kako bi se istovremeno premašio produkt topljivosti obje komponente. Taloženje manje topljivog produkta odvijat će se brže, a početno formirane čestice mogu djelovati kao mjesta nukleacije za topljiviji talog koji nastaje heterogenim taloženjem. Ukoliko obje komponente tvore netopivu vrstu, ovaj problem nije toliko izražen [18].

2.1.1.6. Metoda ionske izmjene

Metoda se temelji na izmjeni pozitivno ili negativno nabijenih iona nosača katalizatora i iona suprotnog naboja iz otopine s kojom je nosač u kontaktu putem elektrostatskih interakcija. Do ionske izmjene dolazi uranjanjem nosača u otopinu katalitičkih prekursora čiji je volumen veći od volumena pora nosača. Ioni iz otopine katalitičkog prekursora prodiru u pore nosača, a ioni nosača prelaze u otopinu sve do uspostavljanja ravnoteže između otopine i krutine [16]. Osim promjena u kemijskom sastavu i katalitičkoj aktivnosti, ionskom se izmjenom također može utjecati na promjenu veličine unutarnjih pora materijala i njihovu bolju pristupačnost, odnosno dolazi do promjene sekundarne strukture. Zbog navedenog, ionska je izmjena izvrsna i svestrana metoda za pripremu modificiranih materijala koji se zatim mogu upotrijebiti za pripremu katalizatora [19].

2.1.1.7. Sol-gel tehnika

Sol-gel tehnika često se koristi u pripravi keramičkih materijala kao što su metalni oksidi, nitridi i karbidi. Tehnika se temelji na hidrolizi i polikondenzaciji katalitičkih prekursora čime se stvara sol koja se nakon niza kemijskih i termičkih postupaka pretvara u gel. Hidroliza može biti kiselo ili bazno katalizirana, a tijekom nje dolazi do zamjene alkoksidne (RO^-) skupine hidroksilnom (OH^-) skupinom iz vode. Zatim dolazi do kondenzacije hidroliziranih molekula sola, pri čemu dolazi do njihovog povezivanja, a kao sporedni produkti nastaju voda ili alkohol. Budući da kiseli uvjeti promoviraju hidrolizu, a lužnati kondenzaciju, pH vrijednost utječe na strukturu dobivenog gela. Stoga se u cilju kontrole i oblika čestica dobivenih sol-gel postupkom mogu koristiti kiseli, odnosno lužnati uvjeti, te katalizatori za promoviranje hidrolize, odnosno polikondenzacije. Prednosti ove tehnike nad drugim tehnikama pripreme katalizatora su niska temperatura reakcije, dobra kontrola sastava, visoka razina čistoće te sposobnost razvoja procesa za korištenje kod velikih površina. Sol-gel tehnika obično se koristi za sintezu TiO_2 nanomaterijala iz prekursora titana (najčešće klorida i alkoksida), nakon čega slijedi kondenzacija. Hidrolizu i kondenzaciju potrebno je provoditi odvojeno jer se tako bolje kontrolira poroznost i morfologija TiO_2 . U tu svrhu, alkoksidi se često kompleksiraju koordinirajućim agensima koji se slabije hidroliziraju (npr. karboksilati) budući da se snažno vežu za metal. Nakon provedene reakcije, potrebno je ukloniti organski dio te provesti kristalizaciju TiO_2 anatasa ili rutila termičkom obradom (450-

600 °C). Proces kalciniranja uzrokuje smanjenje površine i mezoporoznosti, gubitak površinskih hidroksilnih skupina te inducira fazne i morfološke promjene [20, 21].

2.1.2. Primjena monolitnih katalizatora

Monolitni katalizatori razvijeni su sredinom 1970-tih godina za automobilsku industriju u svrhu smanjenja emisija ispušnih plinova, odnosno dušikovih oksida (NO_x), ugljikovog monoksida (CO) i ugljikovodika (HC), provedbom heterogenih reakcija plin-krutina, budući da su produkti procesa izgaranja izuzetno štetni za zdravlje ljudi i okoliš. Monolitni katalizatori koji se koriste za tu svrhu obično su keramički monoliti (npr. kordijerit i zeoliti) ili metalni monoliti. Katalizatori koji se najčešće koriste, sastoje se od magnezijeva kordijerita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) sa saćastom strukturom na koju je nanesen sloj γ -aluminijevog oksida ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) koji služi za povećanje specifične površine i kao potpora/sekundarni nosač za plemenite metale kao aktivne komponente, uglavnom platinu (Pt), paladij (Pd) i rodij (Rh). Navedeni plemeniti metali promoviraju katalitičku redukciju i/ili oksidaciju onečišćujućih plinova (NO_x , CO, VOC) u manje štetne spojeve, kao što su ugljikov dioksid (CO_2), vodena para (H_2O) i molekularni dušik (N_2) [22].

Monolitni katalizatori primjenu su pronašli i u višefaznim reakcijama kao potencijalna zamjena za prokapni reaktor (engl. *Trickle-bed reactor*) i suspenzijski reaktor s mehaničkim miješanjem (engl. *Slurry reactor*). Uspješna primjena monolita u višefaznim reakcijama je komercijalna proizvodnja vodikovog peroksida katalitičkom hidrogenizacijom antrakinona u odgovarajući hidrokinon. Za tu se svrhu koristi monolitni nosač izrađen od silicijeva dioksida (SiO_2) i paladija (Pd) kao katalitički aktivne komponente koja se nanosi na površinu monolita metodom bestrujnog prevlačenja (engl. *Electroless plating*). Prednosti navedenog postupka u odnosu na konvencionalne reaktore su veća selektivnost prema očekivanom produktu i duži vijek trajanja katalizatora. Osim navedenog, monoliti u višefaznim reaktorima koriste se u sljedećim procesima:

- hidropriprava frakcija nafte i ukapljenog ugljena,
- hidrogenizacija ili dehidrogenizacija koje su povezane s raznim aromatskim spojevima i drugim organskim spojevima, kao što su nitrobenzen, cikloheksen, acetilen, etil benzen,
- oksidacija vodenih fenola, octene kiseline, glukoze i celuloze [6].

Monolitni katalizatori također se mogu koristiti za selektivnu katalitičku redukciju (engl. *Selective catalytic reduction*, SCR) NO_x, tj. za smanjenje koncentracije NO_x u industrijskim dimnim plinovima. Postoje različite izvedbe katalizatora koje se koriste u navedenom procesu, međutim u komercijalnoj primjeni često se koristi nosač na bazi titanijeva dioksida (TiO₂), u obliku anatasa, na koji se nanose katalitički aktivne komponente, odnosno vanadijev pentaoksid (V₂O₅) i volframov trioksid (WO₃) ili molibdenov trioksid (MoO₃). TiO₂-anatas posebno se ističe kao dobar nosač za SCR katalizator, budući da se TiO₂ slabo i reverzibilno sulfatira u uvjetima provođenja SCR reakcije, što poboljšava njegovu katalitičku učinkovitost. Također, pokazalo se da je TiO₂-anatas „aktivirajući“ nosač, stoga se nanošenjem vanadijevih oksida na TiO₂-anatas dobivaju vrlo aktivni katalizatori, aktivnijih od onih koji su dobiveni primjenom drugih nosača [23].

Kao preventivni pristup za smanjenje emisija NO_x u atmosferu primjenjuje se i tehnologija katalitičkog izgaranja metana. U tom procesu koriste se monolitni katalizatori za pretvorbu metana u više ugljikovodike i sintetski plin. Pd katalizatori na Al₂O₃ nosačima pokazuju dobru aktivnost za oksidaciju metana te su stoga opsežno proučavani. Katalizatoru se često dodaje otopina CeO₂-ZrO₂ s ciljem povećavanja interakcija između metala i nosača, a rezultat je i poboljšana stabilnost γ -Al₂O₃. Stoga se CeO₂-ZrO₂ smatra odličnim promotorom u heterogenoj katalizi te se često primjenjuje. Također, Pd katalizatori na mezoporoznom SiO₂ (SBA-15) pokazuju dobru aktivnost pri katalitičkom izgaranju metana [24].

Monolitni katalizatori koriste se u Fischer-Tropsch sintezi (FTS) za proizvodnju sintetskih goriva i kemikalija iz sintetskog plina. Kobalt (Co) smatra se najprikladnijim niskotemperaturnim FTS katalizatorom ($T \leq 280$ °C) zbog visoke aktivnosti, relativno niske cijene, dobre selektivnosti prema dugim linearnim parafinima i niske *water-gas shift* aktivnosti. Najčešće se koriste SiO₂ i Al₂O₃ nosači. SiO₂ nosači pokazali su slabije interakcije s metalima u usporedbi s Al₂O₃ nosačima, stoga se češće koriste za hidrotermalnu sintezu zeolita. Al₂O₃ koristi se kao nosač Co katalizatora budući da dovodi do snažnih interakcija s kobaltovim oksidima, što rezultira malom veličinom kristalita i visokom disperzijom Co. Navedeno rezultira poboljšanjem volumetrijske produktivnosti [25].

Monolitni katalizatori pronašli su svoju primjenu i za uklanjanje hlapljivih organskih spojeva (VOC) procesom katalitičke oksidacije. Navedena metoda rezultira visokom učinkovitošću uklanjanja uz nisko sekundarno onečišćenje nastalim sporednim produktima oksidacije. Na taj način učinkovito se uklanjaju uobičajeni hlapljivi organski spojevi, kao što su ketoni, aldehidi, toluen i diklorometan. Korišteni katalizatori uglavnom se sastoje od aktivne komponente (npr. Pt, Pd, Ni i Cu) nanese na porozne materijale kao što su: Al_2O_3 , SiO_2 i TiO_2 [26].

2.2. Aditivna proizvodnja (3D-ispis)

Aditivna proizvodnja (engl. *Additive Manufacturing*, AM) može se definirati kao automatizirani, aditivni proces 3D proizvodnje čvrstih predmeta primjenom digitalnog odnosno CAD (engl. *Computer Aided Design*) modela. Za aditivnu proizvodnju često se koristi i izraz 3D-ispis, međutim aditivna proizvodnja je tehnički izraz prihvaćen od strane industrije i organizacije za standardizaciju [27].

Početak razvoja aditivne proizvodnje započeo je 1981. godine u Japanu kao metoda proizvodnje polimera. Hideo Kodama razvio je prototip automatizirane proizvodnje polimera složenih oblika skrućivanjem slojeva tekućih polimera pomoću ultraljubičastih zraka. Ovu tehniku unaprjeđuje Charles Hall te je 1984. godine patentirao stereolitografiju (SLA), odnosno uređaj koji očvršćuje tanke slojeve tekućeg fotoosjetljivog polimera pod utjecajem snopa ultraljubičastih zraka. Stereolitografija smatra se prvom tehnologijom aditivne proizvodnje, a kao prednosti nove metode Hall ističe brzinu, pouzdanost, preciznost i točnost. Nakon Hallovog izuma, slijedi razvoj raznih naprednijih tehnologija aditivne proizvodnje koje se primjenjuju u današnje vrijeme [27, 28].

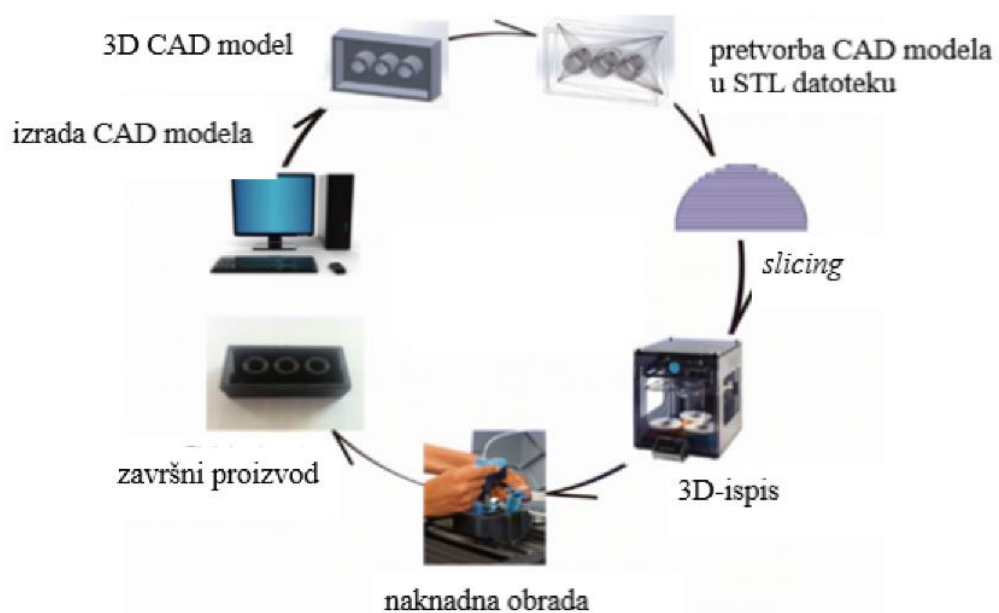
Aditivna proizvodnja sve više privlači pozornost budući da posjeduje brojne prednosti nad konvencionalnim metodama proizvodnje, kao što su brzina i jednostavnost, niža cijena izrade, mogućnost korištenja raznih materijala te ekološka prihvatljivost, budući da se ne stvara otpadni materijal [27, 29]. U tablici 3 prikazana je usporedba aditivne proizvodnje i konvencionalne proizvodnje.

Tablica 3. Usporedba aditivne proizvodnje i konvencionalne proizvodnje [29, 30]

Aditivna proizvodnja	Konvencionalna proizvodnja
Izrada 3D-oblika sloj po sloj	Izrada 3D-oblika oblikovanjem materijala
Mala količina otpada	Velika količina otpada
Manja ograničenja s obzirom na oblik	Ograničeni oblici
Omogućuje izradu predmeta u jednom koraku	Izrada predmeta u jednom ili više koraka
Isplativija izrada prototipa	Izrada prototipa često je skupa te je masovna proizvodnja često isplativija
Velika mogućnost prilagodbe proizvoda	Prilagodba proizvoda je ograničena

2.2.1. Postupak aditivne proizvodnje

Nevisno o vrsti tehnologije aditivne proizvodnje, ovaj proces može se podijeliti u nekoliko faza: izrada CAD modela, pretvorba CAD modela u STL (engl. *Standard Triangle Language*) datoteku, učitavanje STL datoteke u specijalizirani računalni program, 3D-ispis modela i naknadna obrada (slika 5) [31].



Slika 5. Stupnjevi u postupku aditivne proizvodnje [31]

Prvi korak aditivne proizvodnje je izrada 3D-modela koji u potpunosti opisuje vanjsku i unutarnju geometriju željenog proizvoda u jednom od brojnih računalnih CAD programa za čvrsto modeliranje, npr. *Autodesk Fusion 360*. Izrađeni 3D-model pretvara se u STL datoteku. STL datoteka opisuje vanjske zatvorene površine izvornog CAD modela i čini osnovu za rezanje u slojeve. Rezanje 3D-modela u slojeve provodi se učitavanjem STL datoteke u specijalizirani računalni program, tzv. *slicer*, koji daje uređaju upute za ispis modela. Prije početka ispisa potrebno je ispravno postaviti uređaj, a neki od parametara koji se podešavaju su: protok materijala, debljina slojeva i brzina ispisa. Zatim slijedi sam postupak 3D-ispisa, koji je automatiziran, stoga u pravilu nije potreban nadzor samog procesa. Nakon što je model ispisan, potrebno ga je obraditi. Obrada ispisanog modela uključuje uklanjanje potporne strukture i viška materijala, bojanje, itd. Dobiveni model se zatim kemijski obrađuje (engl. *debinding*) kako bi se uklonilo organsko vezivo prije postupka sinteriranja. Uklanjanje veziva pomoću otapala je brza i vrlo učinkovita metoda čiji su troškovi niski. Metoda se provodi uranjanjem modela u niskomolekulska otapala, pri čemu dolazi do otapanja veziva. Uz kemijsko uklanjanje veziva često se primjenjuje i toplinsko uklanjanje veziva (engl. *firing*). Kombinacija kemijske i toplinske metode uklanjanja veziva omogućuje potpuno uklanjanje veziva iz svih dijelova modela te se smanjuju deformacije ili pukotine u modelu. Nakon uklanjanja veziva slijedi sinteriranje. Sinteriranje se provodi pečenjem u peći na povišenoj temperaturi, obično između 50 % i 90 % temperature taljenja, pri čemu dolazi do fizikalno-kemijskih promjena koje ispisanom modelu daju konačna svojstva i strukturu [29, 32, 33, 34].

2.2.1. Klasifikacija aditivne proizvodnje

Dugogodišnjim razvijanjem aditivne proizvodnje, razvile su se i mnogobrojne tehnike aditivne proizvodnje. Tehnike se razlikuju u upotrjebljenim materijalima, principu rada i potrebnim uređajima. Prema ISO/ASTM 52900:2021 normi tehnike aditivne proizvodnje klasificiraju se u 7 kategorija: fotopolimerizacija u kadici, mlazno izbacivanje materijala, mlazno izbacivanje veziva, ekstruzija materijala, proizvodnja spaljivanjem/taljenjem sloja praha, laminiranje i izravno taljenje materijala [35]. Pregled navedenih tehnika prikazan je u tablici 4.

Tablica 4. Pregled tehnika aditivne proizvodnje prema ISO/ASTM 52900:2021 normi [27, 36]

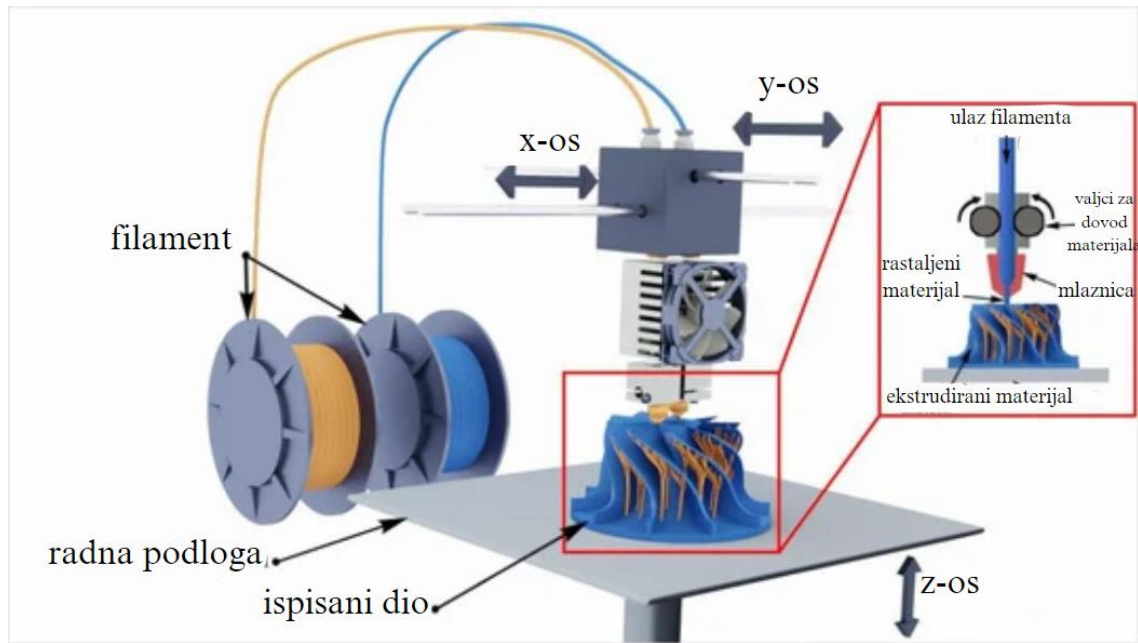
Tehnika	Opis tehnike
<p>Fotopolimerizacija u kadici (engl. <i>VAT photopolymerization</i>, VP)</p>	<p>Koristi se tekući fotoosjetljivi polimeri koji se očvršćuju pod utjecajem ultraljubičastog zračenja, a model se gradi sloj po sloj. Proces je relativno brz i površine nastalog modela su glatke, međutim koriste se relativno skupi materijali.</p>
<p>Mlazno izbacivanje materijala (engl. <i>Material jetting</i>, MJ)</p>	<p>Materijal u obliku kapljica (najčešće smole i voskovi) se izbacuje iz mlaznica te se selektivno taloži sloj na sloj. Nakon taloženja primjenjuje se hlađenje ili fotopolimerizacija u svrhu bržeg očvršćivanja. Proces je brz i jeftin, ali raspon materijala koji se mogu primijeniti je ograničen.</p>
<p>Mlazno izbacivanje veziva (engl. <i>Binder jetting</i>, BJ)</p>	<p>Koriste se dva materijala, jedan je materijal u obliku praha, a drugi je vezivo (tekućina). Kapi veziva se pomoći mlaznica izbacuju na sloj praha i sljepljuju ga. Prednost procesa je mogućnost korištenja raznih materijala, a veliki nedostatak je velika poroznost i krtost nastalih struktura.</p>
<p>Ekstruzija materijala (engl. <i>Material extrusion</i>, ME)</p>	<p>Zagrijani materijal izlazi kroz mlaznicu i taloži sloj po sloj. Proces je jeftin, a koristiti se može svaki samoočvršćujući viskozni ili rastaljeni materijal.</p>

<p>Proizvodnja sinteriranjem/taljenjem sloja praha (engl. <i>Powder bed fusion, PBF</i>)</p>	<p>Koristi se prah koji se nanosi na podložak u tankom sloju, a zatim se selektivno sinterira ili topi visokoenergetskim izvorom elektromagnetskog zračenja. Na ovaj način lako se mogu kreirati složene geometrije. Međutim, proces je spor i troši dosta energije.</p>
<p>Laminiranje (engl. <i>Sheet lamination, SL</i>)</p>	<p>Koriste se ravne plohe čvrstog materijala (papir, plastika ili metal) koje se međusobno povezuju sloj po sloj postupcima kao što su ultrazvučno zavarivanje i lijepljenje. Materijali su jeftini i jednostavni za rukovanje, ali su ograničeni samo na materijale u listovima.</p>
<p>Izravno taljenje materijala (engl. <i>Directed Energy Deposition, DED</i>)</p>	<p>Složeni način ispisa koji se koristi usmjerenom toplinskom energijom (npr. laserom, elektronskim snopom) kako bi se već postojeći materijal popravio ili mu se pridodala nova komponenta. Raspon materijala je ograničen, a koriste se praškasti materijal ili žica (obično metali).</p>

2.2.1.1. Ekstruzija materijala - Proizvodnja rastaljenim filamentom

Proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *Fused filament fabrication, FFF*) tehnika je aditivne proizvodnje koja se temelji na ekstruziji materijala te je jedna od najraširenijih tehnika aditivne proizvodnje. Tvrtka Stratasys prva je započela s komercijalnom primjenom ove tehnike 80-tih godina prošlog stoljeća, patentiranjem tehnike pod nazivom *Fused Deposition Modeling (FDM)*. Metoda je vrlo brzo postala popularna zahvaljujući svojoj jednostavnosti, mogućnosti izrade kompliciranih dijelova u razumnom vremenu i širokom rasponu materijala koji se mogu koristiti [36]. Odabir materijala za FFF proces temelji se na zahtjevima za primjenu konačnog proizvoda ili zahtjevima drugih ugrađenih dijelova. S obzirom na željenu primjenu, trebaju zadovoljiti svojstva kao što su: kemijska otpornost, biokompatibilnost, toplinska otpornost, fleksibilnost i čvrstoća. Najpoznatiji i najkorišteniji termoplastični polimeri

su akrilonitril butadien stiren (ABS) i polilaktid (PLA). Oba materijala imaju svoje prednosti i ograničenja. ABS ispušta štetne plinove pri taljenju na visokim temperaturama te dolazi do njegovog značajnog skupljanja tijekom hlađenja. S druge strane, PLA se smatra biorazgradivim, ali posjeduje nisku toplinsku otpornost te je veoma lomljiv [37]. Slika 6 shematski prikazuje FFF proces.



Slika 6. Shematski prikaz procesa za proizvodnju rastaljenim filamentom [38]

Proces proizvodnje rastaljenim filamentom provodi se ekstruzijom, a materijal se u obliku filameta kontinuirano dovodi u glavu 3D-pisača rotacijom kotačića za doziranje filameta te se unutar glave 3D-pisača zagrijava i tali. Temperatura zagrijavanja se podešava kako bi se održala stalna temperatura taline, a pri tome treba pripaziti da ona ne bude previsoka, jer može doći do degradacije polimera od kojega je filament načinjen i do njegova gorenja čime se otežava čišćenje glave 3D-pisača te se gubi materijal. Nakon taljenja materijala, slijedi njegova ekstruzija. Korištena mlaznica određuje oblik i veličinu ekstrudiranog filameta. Veći promjer mlaznice omogućit će brži protok materijala, međutim ispisani model više će se razlikovati u odnosu na CAD model budući da se povećanjem protoka smanjuje rezolucija. Promjer mlaznice također određuje minimalnu veličinu značajke koju je moguće ispisati, stoga nijedna značajka ne smije biti manja od promjera mlaznice. S obzirom na navedeno, ova tehnika je prikladnija za veće dijelove s debljim stijenkama koje su najmanje dvostruko veće od promjera korištene mlaznice. Konačni model ispisuje se sloj po sloj pomicanjem radne podloge u z-osi i glave pisača u xy-osi. Nakon što je jedan sloj ispisan, radna podloga se

spušta za razinu sloja, a cijeli postupak se ponavlja sve dok se model ne ispiše u cijelosti [32].

2.2.3. Primjena aditivne proizvodnje

Aditivna proizvodnja naširoko se koristi za proizvodnju raznih kućanskih, industrijskih i komercijalnih predmeta. Automobilska industrija među prvima je započela s primjenom aditivne proizvodnje, koju je koristila za izradu interijera i eksterijera automobila. Neki od dijelova koji se ispisuju su spremnici za gorivo, kućišta zvučnika, unutarnja svjetla i branici. Aditivna proizvodnja primjenu je pronašla i u izradi predmeta za svakodnevnu upotrebu, kao što su kućište mobilnih uređaja, svjetiljke, igračke i razni dekorativni predmeti (npr. zdjele, vaze i figurice). Također, često se primjenjuje i u medicini za izradu prilagođenih pomagala, kao što su implantati, ortopedska pomagala i proteze, budući da se primjenom aditivne proizvodnje pojednostavljuje njihovo prilagođavanje pojedincu [39].

Aditivna proizvodnja primjenjuje se i u kemijskoj industriji budući da omogućava proizvodnju uređaja ili proizvoda koji nisu komercijalno dostupni. Moguće ju je primijeniti u proizvodnji laboratorijske opreme (slika 7), raznih analitičkih uređaja i reaktora. U heterogenoj katalizi često se koristi za pripravu monolitnih katalizatora. Katalitički aktivna faza može se integrirati u monolitnu strukturu tijekom 3D-ispisa ili nanijeti na monolitni nosač nakon ispisa. Aditivna proizvodnja omogućava prilagodbu monolita specifičnim procesima i precizan dizajn svakog njegovog dijela. Uz navedeno, moguća je i izrada složenih 3D-struktura izrađenih od raznih materijala, a monolitne strukture često se sastoje od aluminijskoga oksida (Al_2O_3), titanijeva dioksida (TiO_2), silicijeva dioksida (SiO_2) i silicijeva karbida (SiC) čime se olakšava proizvodnja katalizatora sa željenim svojstvima [40, 41].



Slika 7. Laboratorijska pumpa za šprice izrađena uz upotrebu aditivne proizvodnje [40]

2.3. Hlapljivi organski spojevi

Hlapljivi organski spojevi (engl. *Volatile organic compounds*, VOC) su otrovni spojevi koji se smatraju glavnim izvorom sekundarnih organskih aerosola, ozona i fotokemijskog smoga te negativno utječu na zdravlje ljudi i kvalitetu okoliša. Hlapljivi organski spojevi definiraju se kao organski spojevi čija je temperatura vrelišta manja od 250 °C pri standardnom atmosferskom tlaku od 101,325 kPa. Hlapljivi organski spojevi mogu se podijeliti prema funkcionalnoj skupini koju sadrže, a uključuju alifatske ugljikovodike (često halogenirani ugljikovodici), aromatske ugljikovodike, alkohole, estere, etere, aldehide itd. Osim prema funkcionalnim skupinama, mogu se podijeliti prema temperaturi vrelišta, a podjela je prikazana u tablici 5 [42, 43].

Tablica 5. Podjela hlapljivih organskih spojeva prema temperaturama vrelišta [44]

Podjela	Interval temperature vrelišta, °C	Primjeri
Visoko hlapljivi organski spojevi	od 0 do 50-100	propan, butan, metilklorid
Hlapljivi organski spojevi	od 50-100 do 240-260	formaldehid, toluen, aceton, izopropanol
Slabo hlapljivi organski spojevi	od 240-260 do 380-400	pesticidi (npr. DDT), plastifikatori

Veliki udio VOC-a u atmosferi javlja se kao posljedica ljudske aktivnosti, a izvori mogu biti različiti, kao što su: ispušni plinovi iz vozila, isparavanje benzina, upotreba otapala, industrijski procesi, rafiniranje nafte, skladištenje i distribucija benzina, odlaganje otpada, proizvodnja hrane i poljoprivreda. Također, emisije mogu potjecati iz prirodnih izvora, kao što su: vegetacija, šumski požari i anaerobni procesi u močvarnim područjima. Porastom navedenih aktivnosti, sve se više uočavaju negativni utjecaji ovih spojeva na okoliš. Kao važnije posljedice izdvajaju se:

- razgradnja stratosferskog ozona,
- nastajanje troposferskog ozona,
- povećavanje učinka staklenika,
- akumulacija u okolišu,
- toksični i kancerogeni utjecaj na ljudsko zdravlje [43].

VOC uzrokuju razaranje stratosferskog ozona čija je uloga apsorpcija ultraljubičastog zračenja čime se štiti život na Zemlji. Oštećenje stratosferskog ozona dovodi do povećanja ultraljubičastog zračenja u prizemnom sloju zemljine atmosfere, što je povezano s porastom pojave raka kože kod ljudi [45]. Učinci VOC-a na ljudsko zdravlje ovise o vrsti spojeva, vremenu i načinu izlaganja. Prema utjecaju na ljudsko zdravlje, VOC se mogu podijeliti na kancerogene i nekancerogene. Kancerogenim se smatraju karbonilni i aromatski spojevi poput formaldehid (HCHO), acetaldehida (CH_3CHO), benzena (C_6H_6), toluena ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) i ksilena ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$). Posljedice VOC-a na zdravlje mogu biti kratkotrajne i dugotrajne. Uobičajene kratkotrajne posljedice su glavobolja, mučnina, vrtoglavica, pospanost, iritacija kože i očiju te otežano disanje. Najčešće dugotrajne posljedice su razvoj tumora, leukemija, astma, rak nazofarinksa i smanjena plućna funkcija [46].

2.3.1. Antropogeni izvori onečišćenja hlapljivih organskih spojeva





Većina VOC-a antropogenog je podrijetla, a oni se mogu podijeliti na unutarnje i vanjske izvore ovih spojeva. VOC iz unutarnjih izvora najčešće su posljedica upotrebe raznih boja, otapala, građevinskih materijala, tekstila, kozmetike, proizvoda za čišćenje, dekorativnih predmeta te duhanskog dima. S napretkom tehnologije, raste i učinkovitost izolacije koja se koristi radi uštede energije i poboljšane toplinske učinkovitosti zgrada. Time se smanjuje protok zraka što rezultira povećanjem onečišćenja zraka u zatvorenim prostorima. U takvim prostorima prisutni su razni spojevi, kao što su ugljikov dioksid

(CO₂), VOC, radon (Rn), dušikovi oksidi (NO_x), lebdeće čestice (PM), formaldehid (HCHO) i azbest, od kojih su mnogi vrlo opasni za ljudsko zdravlje. Termin „sindrom bolesne zgrade“ uvodi se za zgrade u kojima je prisutno onečišćenje VOC-om. Najčešći simptomi koji se javljaju kod ljudi koji borave u onečišćenom zraku su iritacija grla, glavobolja, vrtoglavica i umor. Najčešći vanjski izvori VOC-a su ispušni plinovi iz vozila i industrijska proizvodnja. Primarnim izvorima karbonilnih spojeva smatraju se oni izvori koji izravno emitiraju ove spojeve u okoliš, dok se sekundarnim izvorima smatra formiranje karbonilnih spojeva u atmosferi. Najčešćim primarnim izvorima onečišćenja smatraju se motorna vozila i industrijska postrojenja. Osim emisija iz vozila, sekundarnim kemijskim reakcijama alkana i alkena dolazi do stvaranja aldehidi u atmosferi. Procesom fotooksidacije, koji se javlja kao sekundarni proces u okolišu, iz alkana i alkena proizvodi se značajna količina HCHO i CH₃CHO u atmosferi, od kojih se CH₃CHO pokazao izrazito toksičan. Budući da u urbanim sredinama najviše VOC-a u atmosferu dopijeva iz prometa, kao ekološki prihvatljivija alternativa pokazala su se biogoriva kao što su biodizel i bioetanol. Istraživanja su pokazala da se njihovim izgaranjem ispušta značajno manja količina aromatskih spojeva u atmosferu u usporedbi s korištenjem konvencionalnih goriva [46].

2.3.2. BTEX spojevi

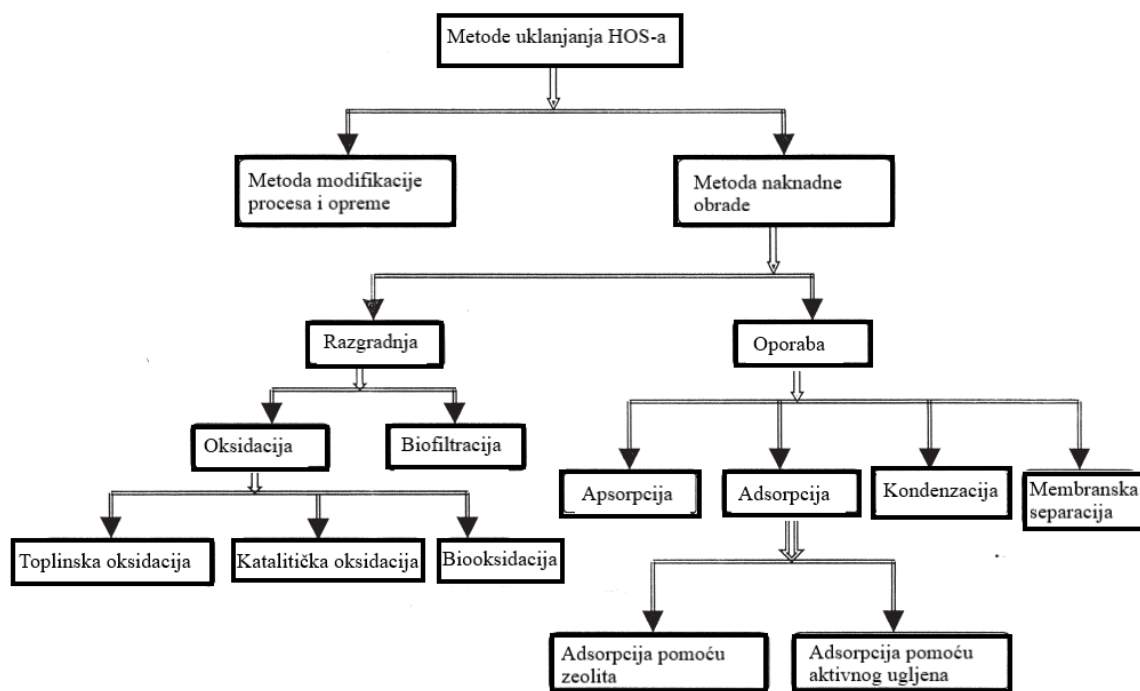
Skraćenica BTEX označava hlapljive aromatske organske spojeve koji uključuju benzen (C₆H₆), toluen (C₆H₅CH₃), etilbenzen (C₆H₅CH₂CH₃) i ksilen (C₆H₄(CH₃)₂). Ovi aromatski ugljikovodici su važna industrijska otapala te su česta industrijska onečišćivala. BTEX spojevi često se koriste u naftnoj industriji, tiskarskoj industriji, industriji kože te pri proizvodnji guma. Zbog navedenih proizvodnih procesa, u okoliš se ispušta velika količina otpadnih voda koje sadrže BTEX spojeve. Najvećim izvorima onečišćenja okoliša BTEX spojevima smatraju se nekontrolirana ispuštanja iz podzemnih naftnih spremnika, odlagališta otpada te ispusti iz tvornica i rafinerija. Budući da su otopine koje sadrže BTEX spojeve zapaljive, otrovne i kancerogene, prisutnost njihovih prekomjernih koncentracija u okolišu može dovesti do štetnog utjecaja na okoliš i zdravlje ljudi [47]. Fizikalna i kemijska svojstva navedenih spojeva prikazana su u tablici 6.

Tablica 6. Fizikalna i kemijska svojstva BTEX spojeva [48, 49, 50, 51, 52]

Naziv spoja	Benzen	Toluen	Etilbenzen	o-ksilen
Molekulska formula	C_6H_6	$C_6H_5CH_3$	$C_6H_5CH_2CH_3$	$C_6H_4(CH_3)_2$
Strukturna formula				
Molekulska masa (g/mol)	78,11	92,1	106,17	106,17
Temperatura vrelišta (°C)	80,1	110,8	136	144,4
Topljivost u vodi pri 25 °C (ppm)	1780	515	152	175
Gustoća (g/ml)	0,88	0,87	0,87	0,88
Tlak para (torr)	75	22	7	6

2.3.3. Metode uklanjanja hlapljivih organskih spojeva

Kako bi se izbjegle štetne posljedice emisije VOC-a u atmosferu, potrebna je konstantna kontrola i ograničenje koncentracije koja dopijeva u okoliš. Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO), u zatvorenom je prostoru prihvatljiva koncentracija ukupnih VOC-a do 0,20 ppm, dok je koncentracija 0,20-0,61 ppm prihvatljiva samo u slučaju kratkotrajnog izlaganja [53]. U svrhu kontrole emisija VOC-a razvijene su brojne metode, a one se mogu podijeliti u dvije skupine: a) preventivne metode, tj. metode modifikacije procesa i opreme te b) metode naknadne obrade (engl. *end-of-pipe*). U prvoj se skupini kontrola emisija VOC-a postiže modificiranjem procesne opreme, sirovina, materijala i/ili promjenom procesa, dok je u drugoj skupini potrebno uvesti dodatne metode za smanjenje neželjenih emisija. Druga se skupina može podijeliti na metode uporabe i metode razgradnje. Na slici 8 prikazana je klasifikacija metoda za uklanjanje VOC-a [54].



Slika 8. Klasifikacija metoda za uklanjanje VOC-a [54]

2.3.3.1. Oporaba hlapljivih organskih spojeva

Adsorpcija hlapljivih organskih spojeva je postupak koji se temelji na fizikalnoj i kemijskoj interakciji između adsorpcijskog materijala i VOC-a. Ova se metoda smatra učinkovitom i ekonomičnom zbog mogućnosti obnavljanja i ponovne upotrebe adsorpcijskog materijala i VOC-a. Adsorpcijski materijali ključni su čimbenici u ovoj metodi te izravno utječu na troškove ulaganja, operativne troškove i sigurnost, a najčešće korišteni materijali su zeolit i aktivni ugljen. Prednosti aktivnog ugljena kao adsorpcijskog materijala su velika specifična površina, kemijska stabilnost, visoka mehanička čvrstoća te otpornost na kiseline i lužine, međutim nedostaci ovog materijala su zapaljivost i higroskopnost. Zeolit je pogodna alternativa aktivnom ugljenu budući da posjeduje svojstva toplinske stabilnosti i hidrofobnosti [54, 55]. Osim adsorpcije, apsorpcija se koristi za uklanjanje VOC-a iz plinskih struja, a temelji se na kontaktu onečišćenog zraka i odgovarajućeg otapala. U procesu apsorpcije dolazi do prijenosa molekula topljivog plina u otapalo, poput vode ili ugljikovodika niske hlapljivosti. Apsorpcijom se mogu tretirati otpadni plinovi koji sadrže vrlo visoke koncentracije VOC-a (500-5000 ppm) [56]. Još jedna od metoda koja se često koristi za oporabu VOC-a je kondenzacija. Ova je metoda pogodna za obradu struje zraka koja sadrži visoku koncentraciju VOC-a (> 5000 ppm), a njezine su prednosti korištenje

jednostavne opreme i rad na niskim temperaturama stoga je manja mogućnost nastanka požara i veća sigurnost pri radu [54, 57].

2.3.3.2. Razgradnja hlapljivih organskih spojeva

U svrhu razgradnje VOC-a često se koristi oksidacija, točnije toplinska ili katalitička oksidacija. Toplinska oksidacija obično se odvija na temperaturama oko 900 °C, a koristi se za tretiranje velikih količina VOC-a. Proces je moguće dizajnirati za rad s kapacitetima 1700-850 000 m³/h i koncentracijom VOC-a 100-2000 ppm. Za toplinsku oksidaciju obično se koriste regenerativni i rekuperativni sustavi. Oba sustava koriste toplinu izgaranja za zagrijavanje ulazne struje plina prije ulaska u zonu izgaranja. Regenerativni sustavi koriste dvije ili više komora sa slojem keramike, ili nekog drugog gustog i inertnog materijala, na koji se prenosi toplina plinova nastala izgaranjem. Približavanjem temperature sloja temperaturi izgaranja, smanjuje se učinkovitost prijenosa topline stoga struja plina prelazi na sloj niže temperature. U slučaju rekuperativnog sustava, ulazna struja plina predgrijava se korištenjem jednostavnog metalnog izmjenjivača topline. Prednost ovog sustava u odnosu na regenerativni sustav je relativno kratko vrijeme potrebno da izmjenjivač topline postigne radne uvjete. Proces katalitičke oksidacije sličan je procesu toplinske oksidacije, a razlika između ovih procesa je u radnoj temperaturi. Katalitička oksidacija provodi se pri znatno nižim temperaturama, odnosno pri temperaturama koje su najčešće u rasponu 200-500 °C. Rad pri nižim temperaturama omogućuje upotreba katalizatora koji smanjuju potrebu za energijom izgaranja. Ulazna struja plina zagrijava se, najčešće u rekuperativnom izmjenjivaču topline, te prolazi kroz sačastu ili monolitnu potpurnu strukturu s nanesenim katalitičkim slojem. Na taj način, moguć je rad s kapacitetima 1700- 170 000 m³/h i koncentracijom VOC-a u rasponu 100-2000 ppm [54, 58].

2.3.3.3. Kinetika katalitičke oksidacije hlapljivih organskih spojeva

Kinetički mehanizmi katalitičke oksidacije hlapljivih organskih spojeva dijele se na Langmuir-Hinshelwoodov model, Eley-Ridealov model i Mars van Krevelenov model. Prema Langmuir-Hinshelwoodovom modelu i Eley-Ridealovom modelu reakcija se provodi između adsorbiranog kisika i adsorbiranog VOC-a. Oba modela temelje se na reakcijama adsorpcije na površini katalizatora, međutim Eley-Ridealov se model razlikuje prema reakcijskom procesu koji se provodi između adsorbiranog kisika i plinovitih reaktanata [59]. Prema Langmuir-Hinshelwoodovom modelu VOC i kisik mogu se adsorbirati na slična aktivna mjesta katalizatora ili dva različita aktivna mjesta.

Sukladno tome, brzina reakcije oksidacije VOC-a može se opisati sljedećim jednadžbama:

$$-r_{\text{VOC}} = \frac{kK_{\text{VOC}}K_{\text{O}_2}p_{\text{VOC}}p_{\text{O}_2}}{\left(1 + K_{\text{VOC}}p_{\text{VOC}} + K_{\text{O}_2}p_{\text{O}_2}\right)^2} \quad (1)$$

$$-r_{\text{VOC}} = \frac{kK_{\text{VOC}}K_{\text{O}_2}p_{\text{VOC}}p_{\text{O}_2}}{\left(1 + K_{\text{VOC}}p_{\text{VOC}}\right)\left(1 + K_{\text{O}_2}p_{\text{O}_2}\right)} \quad (2)$$

gdje su, r_{VOC} : brzina oksidacije VOC-a; k : konstanta brzine oksidacije VOC-a; p_{VOC} : parcijalni tlak VOC-a; p_{O_2} : parcijalni tlak kisika; K_{O_2} : ravnotežna konstanta adsorpcije kisika na površini katalizatora; K_{VOC} : ravnotežna konstanta adsorpcije VOC-a na površini katalizatora.

Prema Eley-Ridealovom modelu, reakcija se provodi između molekula kisika adsorbiranih na površini katalizatora i molekula VOC-a prisutnih u plinovitoj fazi. Ovaj model može se opisati sljedećim izrazom:

$$-r_{\text{VOC}} = \frac{kK_{\text{VOC}}p_{\text{VOC}}p_{\text{O}_2}}{\left(1 + K_{\text{VOC}}p_{\text{VOC}}\right)} \quad (3)$$

Mars van Krevelenov model je najčešće korišten model katalitičke oksidacije, a pretpostavlja da dolazi do reakcije između adsorbiranog VOC-a i kisika prisutnog u rešetci katalizatora. Reakcija se provodi u dva stupnja. U prvom stupnju, adsorbirani VOC reagiraju s kisikom iz katalizatora čime se katalizator reducira. U drugom stupnju, reducirani se katalizator ponovno oksidira u prisutnosti kisika iz plinovite faze. Budući da dolazi do redukcije, a zatim i do oksidacije, ovaj model se često naziva i *redoks model*. U stacionarnom stanju, brzine reakcija redukcije i oksidacije su jednake te se brzina reakcije može se opisati sljedećim izrazom:

$$-r_{\text{VOC}} = \frac{k_{\text{O}_2}k_{\text{VOC}}p_{\text{VOC}}p_{\text{O}_2}}{\gamma k_{\text{VOC}}p_{\text{VOC}} + k_{\text{O}_2}p_{\text{O}_2}} \quad (4)$$

gdje je, r_{VOC} : brzina reakcije ($\text{mol}/\text{m}^3/\text{s}$); p_{VOC} : parcijalni tlak VOC-a; p_{O_2} : parcijalni tlak kisika; k_{VOC} : konstanta brzine oksidacije katalizatora; k_{VOC} : konstanta brzine oksidacije VOC-a; γ : stehiometrijski koeficijent kisika [60].

3. Eksperimentalni dio

Cilj ovog rada je bio razvoj keramičkog monolitnog katalizatora i testiranje njegove katalitičke aktivnosti. Monolitni nosači katalizatora na bazi ZrO_2 pripremljeni su tehnikom proizvodnje rastaljenim filamentom, a na ispisane nosače nanosene su katalitički aktivne komponente ($MnFeO_x$, $MnCuO_x$ i $MnNiO_x$) metodom mokre impregnacije. Katalitička aktivnost pripremljenih katalizatora ispitana je katalitičkom oksidacijom smjese BTEX-a pri različitim radnim uvjetima, tj. pri različitim temperaturama i prostornim vremenima.

3.1. Materijali i instrumentacija

3.1.1. Materijali

U izradi ovog rada korišteni su sljedeći materijali:

- filament na bazi cirkonijeva dioksida (Zetamix),
- deionizirana voda (FKIT),
- aceton (Gram mol),
- etanol, 96 % (Gram mol),
- manganov(II) nitrat tetrahidrat, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Acros Organics),
- bakrov(II) nitrat trihidrat, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (Honeywell),
- željezov(III) nitrat nonahidrat, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Fisher Chemical),
- niklov(II) nitrat heksahidrat, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (CARLO ERBA Reagents),
- petroleter (Lach Ner),
- plinska mješavina benzen/ toluen/ etilbenzen/ o-ksilen, koncentracije 53,6/ 51,3/ 53,3/ 50,7 ppm (Messer),
- sintetski zrak čistoće Research (SOL Group),
- dušik čistoće 5,0 (SOL Group),
- vodik čistoće 5,5 (SOL Group),
- kvarcna vuna, fine 4 μm (Acros Organics).

3.1.2. Instrumentacija

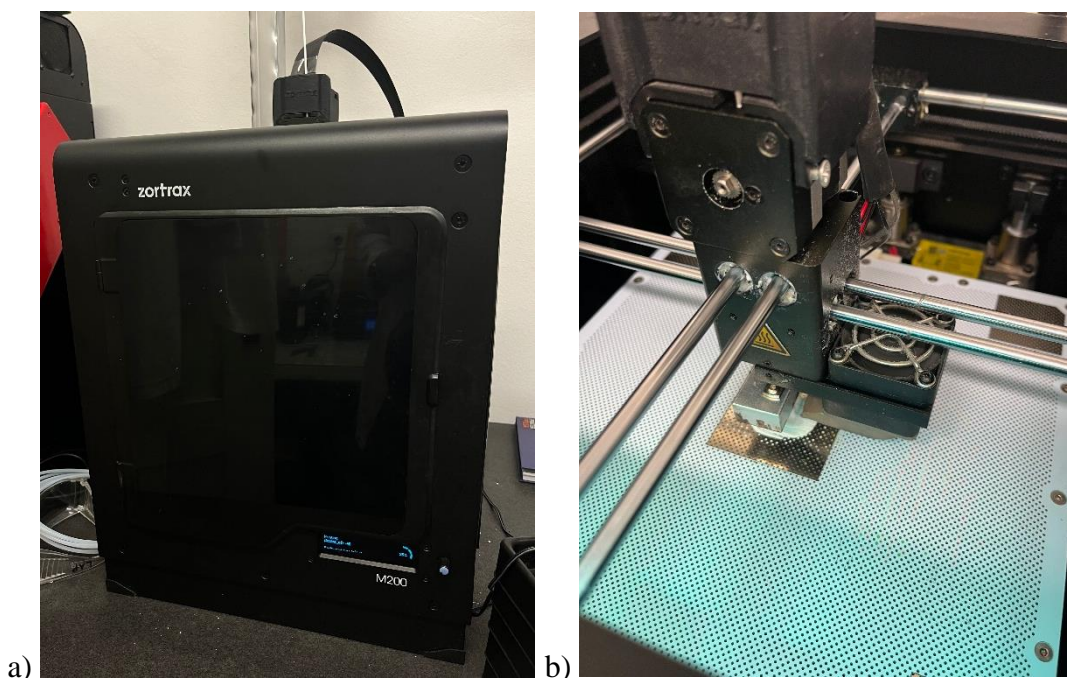
U izradi ovog rada korišteni su sljedeći instrumenti:

- 3D-pisač Zortrax M200 (Zortrax),
- analitička laboratorijska vaga AS 220.R2 (RADWAG),
- digitalno pomično mjerilo (Alpha Tools),

- ultrazvučna kupelj Elmasonic S 30 H (Elma),
- rendgenski difraktometar XRD 6000 (Shimadzu),
- laserski difraktometar SALD-3101 (Shimadzu),
- uređaj za simultanu toplinsku analizu STA 409 (Netzsch),
- peć za kalciniranje Controller B 180 (Nabertherm)
- plinski kromatograf GC-2014 (Shimadzu).

3.2. Izrada monolitnih nosača katalizatora

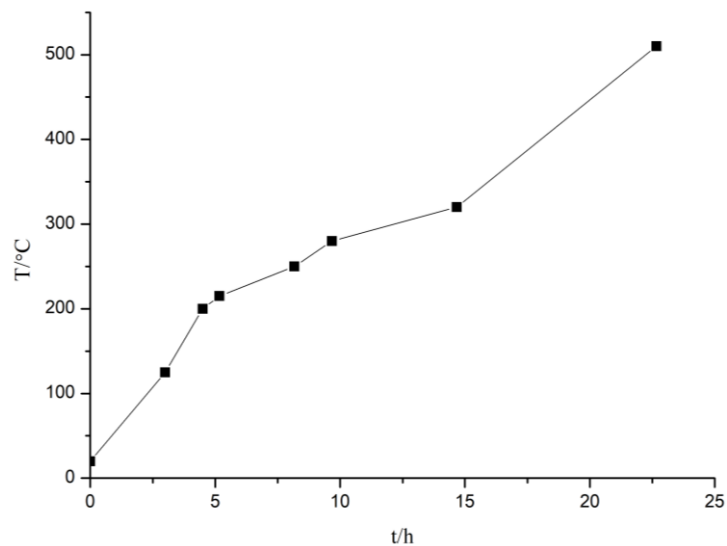
Monolitni nosači katalizatora izrađeni su primjenom tehnike proizvodnje rastaljenim filamentom (FFF). Za izradu nosača korišten je 3D-pisač Zortrax M200 (slika 9) proizvođača Zortrax, a kao materijal za izradu nosača korišten je filament na bazi ZrO_2 proizvođača Zetamix. 3D CAD modeli željenih monolitnih nosača katalizatora izrađeni su u računalnom programu *Autodesk Fusion 360* te su prije ispisa učitani u tzv. *slicer Z-SUITE* u svrhu pripreme modela za 3D-ispis. U programu *Z-SUITE* podešene su postavke ispisa, što uključuje definiranje potporne strukture, odabir oblika i gustoće unutrašnje strukture, izmjenu dimenzija po x-, y- i z- osi, brzinu ispisa modela, debljinu slojeva modela (rezolucija), i protok taljevine (engl. *Extruder Flow Ratio*).



Slika 9. Kućište (a) i unutrašnjost (b) 3D-pisača Zortrax M200 (Zortrax)

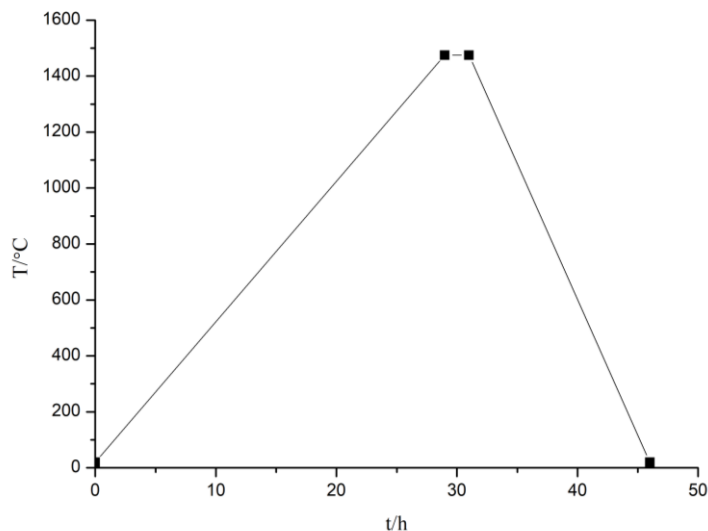
Sam proces 3D-ispisa je vrlo jednostavan, a sastoji se od učitavanja (engl. *loading*) filameta u glavu 3D-pisača, čišćenja radne podloge pisača, kako bi se uklonili zaostali

dijelovi od prethodnog korištenja pisača, te učitavanja 3D-modela za ispis koji je prethodno obrađen u *sliceru*. Nakon što je 3D-model ispisan, potrebno ga je odvojiti od radne podloge pisača te ukloniti potpornu strukturu. Potporna struktura uklanja se mehanički rezanjem pri čemu je potrebno paziti da se ne ošteti ispisan nosač. Nakon ispisa i mehaničke obrade slijedi uklanjanje veziva (engl. *debinding*), odnosno kemijsko i toplinsko uklanjanje veziva, a postupak je propisan od strane proizvođača filamenta. Prvi korak je uklanjanje veziva u otapalu. 3D-ispisani nosač uranja se u otopinu acetona u trajanju od 2 sata, nakon čega se nosač suši u sušioniku na 100 °C, sve dok se sav aceton ne ukloni. Sljedeći je korak toplinsko uklanjanje veziva u visokotemperaturnoj peći. Toplinska obrada traje 22 sata i 40 minuta, a temperaturni profil toplinske obrade prikazan je na slici 10.



Slika 10. Temperaturni profil toplinskog uklanjanja veziva

Nakon uklanjanja veziva, potrebno je provesti sinteriranje u visokotemperaturnoj peći. Postupak je propisan od strane proizvođača, a temperaturni profil toplinske obrade prikazan je na slici 11.



Slika 11. Temperaturni profil toplinske obrade 3D-ispisanih nosača

U prvoj fazi postepeno se podiže temperatura u peći s 20 °C na 1475 °C kroz 29 sati (brzina zagrijavanja iznosi 50 °C/h). Nakon čega se temperatura održava na 1475 °C tijekom 2 sata. Na navedenoj temperaturi dolazi do sinteriranja, odnosno srašćivanja čestica keramičke faze. Zatim slijedi postepeno hlađenje do temperature 20 °C tijekom 15 sati (brzina hlađenja iznosi 100 °C/h) kako ne bi došlo do oštećenja materijala uslijed naglog hlađenja.

U ovom radu, najprije je bilo potrebno odrediti optimalne postavke ispisa. U tu svrhu, isprobane su različite postavke protoka taljevine, debljine ispisanih slojeva modela, brzine ispisa i brzine ventilatora (engl. *fan speed*). Postavke 3D-ispisa propisane od strane proizvođača prikazane su u tablici 7.

Tablica 7. Preporučene postavke 3D-ispisa od strane proizvođača

Temperatura ispisa	180 °C
Temperatura rade podloge pisača	40 °C
Veličina mlaznice	0,4 mm – 1 mm (preporučeno: 0,6 mm)
Debljina ispisanih slojeva	0,1 mm – 1 mm (preporučeno 0,4 mm)
Brzina ispisa	20 mm/s – 35 mm/s

Nakon određivanja optimalnih postavki ispisa, ispisane su tri različite geometrije monolitnih nosača: Z, ZDP i M. Također je ispisano pet pločica dimenzija 20 mm × 10 mm × 2 mm koje su korištene za određivanje mehaničke stabilnosti katalitičkog sloja.

3.3. Nanošenje katalitički aktivnih komponenti na monolitne nosače

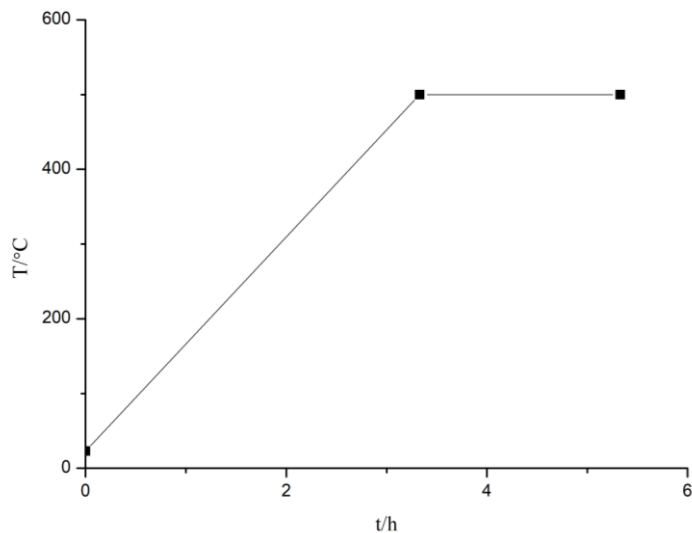
Nanošenje katalitički aktivnih komponenti na ispisane monolitne nosače katalizatora provedeno je primjenom tehnike mokre impregnacije. Prije provedbe navedenog postupka, ispisane monolitne nosače potrebno je isprati u 96 %-tnoj otopini etanola kako bi se uklonile zaostale nečistoće nakon pečenja. Nakon ispiranja, potrebno je osušiti monolitne nosače u sušioniku na 100 °C, dok sav etanol ne ispari, a zatim slijedi postupak impregnacije. U tu svrhu pripremljene su otopine koncentracije 1 mol/dm³ otapanjem sljedećih soli u deioniziranoj vodi: Mn(NO₃)₂ · 4H₂O, Cu(NO₃)₂ · 3H₂O, Fe(NO₃)₃ · 9H₂O i Ni(NO₃)₂ · 6H₂O. Pripremljeno je po 10 mL svake od navedenih otopina. Nakon što su pripremljene otopine katalitičkih prekursora, odabrane se otopine pomiješaju u jednakim omjerima kako bi se dobio željeni katalizator.

U ovom su radu pripremljene tri različite otopine katalitičkih prekursora kako bi se ispitao najučinkovitiji katalizator za uklanjanje BTEX spojeva. Otopine su dobivene miješanjem 10 mL otopine Mn(NO₃)₂ · 4H₂O s 10 mL otopine Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, 10 mL otopine Mn(NO₃)₂ · 4H₂O s 10 mL otopine Cu(NO₃)₂ · 3H₂O te 10 mL otopine Mn(NO₃)₂ · 4H₂O s 10 mL otopine Ni(NO₃)₂ · 6H₂O. U navedene otopine uronjeni su ispisani monolitni nosači tako da budu u potpunosti prekriveni otopinom, čime započinje proces impregnacije u trajanju od 15 minuta. Nakon uranjanja nosača, otopine je potrebno protresti kako bi se oslobodili zaostali mjehurići zraka iz kanala nosača. Postupak je prikazan na slici 12.

Nakon impregniranja, dobiveni katalizatori suše se u sušioniku pri 100 °C, kako bi ispario višak vode. Navedeni korak je važan, budući da uslijed kalciniranja može doći do oštećenja monolita zbog njegove ekspanzije uslijed naglog isparavanja vode pri visokoj temperaturi. Nakon sušenja, slijedi kalciniranje na 500 °C u trajanju od 2 sata. Do navedene temperature dolazi se postepenim zagrijavanjem u trajanju od 3 sata i 20 minuta, što odgovara brzini zagrijavanja od 2,5 °C/min. Temperaturni profil kalciniranja monolita prikazan je na slici 13.



Slika 12. Impregnacija monolitnih nosača katalizatora u otopinama (s lijeva na desno)
Mn i Fe, Mn i Cu te Mn i Ni



Slika 13. Temperaturni profil kalciniranja monolitnih katalizatora

3.4. Metode karakterizacije

3.4.1. Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) određeno je od koje se kristalne tvari sastoji uzorak. Određivanje se temelji na konstruktivnim interferencijama monokromatskih rendgenskih zraka i uzoraka kristaliničnog materijala. Rendgenske se zrake usmjeravaju na uzorak materijala, pri čemu dolazi do njihovog raspršenja te difrakcije raspršenih zraka, odnosno pojačavanja i poništavanja dijela zraka. XRD analizom eksperimentalno se određuje Braggov kut (θ), iz čega se preko Braggove jednačbe (jednačba 5) dolazi do podataka o razmacima između ravnina atoma u

kristalnoj rešetci uzorka, odnosno određuje se od koje se kristalne tvari sastoji uzorak [61].

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (5)$$

Kristalna faza uzorka identificirana je uporabom rendgenskog difraktometra XRD 6000 (Shimadzu) s $\text{CuK}\alpha$ zračenjem ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). Korišten je napon od 40 kV, uz jakost struje od 30 mA. Analiza je provedena u rasponu 2θ između 5° i 85° s korakom $0,02^\circ$, te uz vrijeme mjerenja od 0,6 s po koraku.

3.4.2. Određivanje raspodjele veličina čestica

Veličina i raspodjela veličina čestica (u rasponu 20 nm – 2000 μm) određuje se laserskom difrakcijskom analizom (LDA). Metoda se zasniva na mjerenju kuta i intenziteta raspršene svjetlosti uslijed prolaska laserske zrake kroz uzorak. Veće čestice raspršuju svjetlost pod manjim kutovima, a manje čestice raspršuju svjetlost pod većim kutovima. Manje čestice mjere se koristeći plavi laser, dok je crveni laser poželjniji za mjerenje većih čestica [62].

Za određivanje raspodjele veličine čestica korišteni je laserski difraktometar SALD-3101 (Shimadzu), a iz dobivenih rezultata određeni su karakteristični promjeri:

- d_{50} : medijan promjera populacije čestica (engl. *median diameter*)
- d_{mode} : dominantna veličina čestica u populaciji (engl. *modus diameter*)
- $d_{3,2}$: Sauterov srednji promjer (engl. *Sauter mean diameter*) uz uporabu diferencijalne funkcije raspodjele, $dQ_3(d)$ (engl. *differential distribution function*).

3.4.3. Termogravimetrijska analiza/diferencijalna toplinska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) je analitička tehnika koja se koristi za određivanje toplinske stabilnosti materijala i udjela hlapljivih komponenti praćenjem promjene mase uzorka. Do promjene mase dolazi zagrijavanjem uzorka konstantnom brzinom. Promjena mase može se mjeriti pri konstantnoj temperaturi (izotermna toplinska analiza) ili u ovisnosti o temperaturi (dinamička analiza). Mjerenje se obično provodi na zraku ili u inertnoj atmosferi, kao što su helij i argon [63].

Diferencijalnom toplinskom analizom (DTA) određuju se toplinska svojstva uzorka, a temelji se na mjerenju topline koju je potrebno dovesti za povećanje temperature uzorka. Promjene u uzorku mjere se u odnosu na standardni referentni materijal.

Tijekom mjerenja, uzorak i referentni materijal izolirani su od okoline u adijabatskom kalorimetru [64].

U ovom radu provedena je simultana TGA/DTA analiza koristeći uređaj STA 409 (Netzsch). Analiza je provedena u temperaturnom rasponu od sobne temperature do 1400 °C, uz brzinu zagrijavanja uzorka 10 °C/min. Ispitivanje je provedeno u inertnoj atmosferi dušika, uz uvođenje struje zraka pri 600 °C.

3.4.4. Testovi odstupanja dimenzija i mase 3D-ispisanih nosača

Uslijed toplinske obrade 3D-ispisanih modela, dolazi do njihovog skupljanja (engl. *shrinking*) po sve tri koordinatne osi. Zbog navedenog važno je odrediti korekcijski faktor za koji je potrebno uvećati CAD model prije ispisa. Kako bi se odredio korekcijski faktor, potrebno je provesti testove odstupanja dimenzija i mase monolitnih nosača. Test odstupanja dimenzija određuje se mjerenjem dužine na tri različita mjesta, odnosno širine, na 5 različitih mjesta, ispisanih modela pomoću digitalnog pomičnog mjerila (Alpha Tools). Iz dobivenog je izračunata srednja vrijednost odstupanja dužine i širine ispisanih modela. Test odstupanja mase provodi se vaganjem ispisanih modela prije i nakon toplinske obrade. Za određivanje mase korištena je analitička laboratorijska vaga AS 220.R2 (RADWAG). Provođenjem ovog testa, određuje se masa razgrađene polimerne faze materijala tijekom toplinske obrade ispisanih modela.

3.4.5. Testovi adhezije katalitičkog sloja

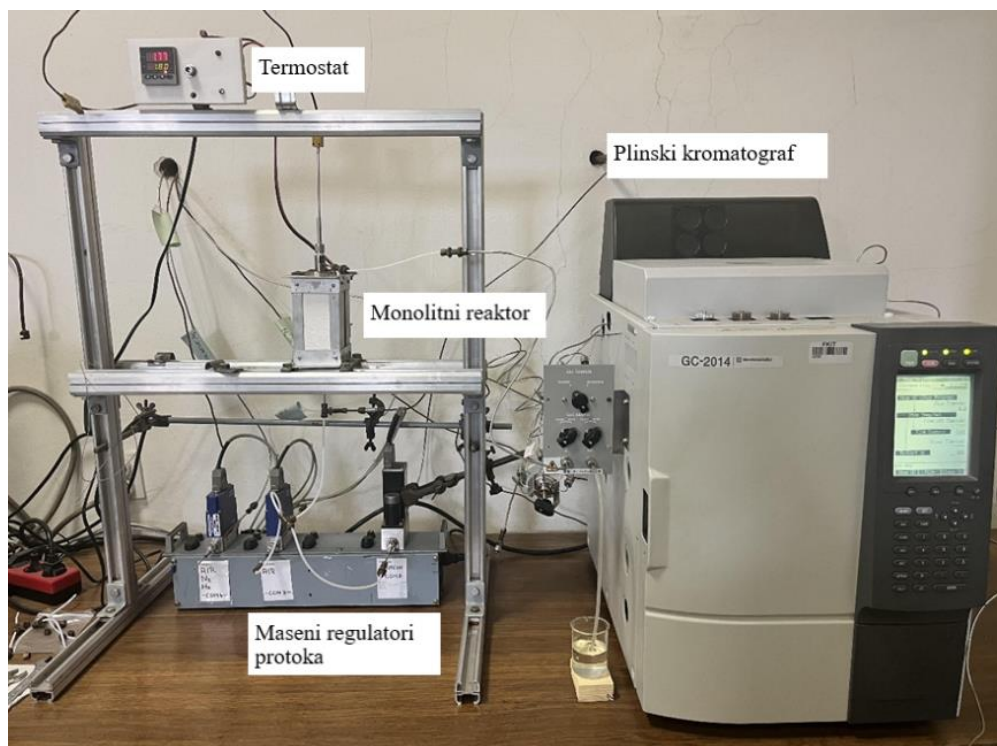
Kako bi se utvrdila mehanička stabilnost katalitičkog sloja, provodi se test adhezije. Test je proveden na pet 3D-ispisanih pločica dimenzija 20 mm × 10 mm × 2 mm na koje je nanesen katalizator korištenjem tehnike mokre impregnacije. Test se temelji na izlaganju katalizatora, uronjenog u petroleter, ultrazvučnim vibracijama u ultrazvučnoj kupelji Elmasonic S 30 H (Elma) (slika 14) radne frekvencije 37 kHz u trajanju od 30 minuta pri sobnoj temperaturi. Nakon toga, katalizatori se suše u sušioniku pri 100 °C te se zatim važu. Za utvrđivanje mehaničke stabilnosti, uspoređuje se masa katalizatora prije i nakon testa adhezije.



Slika 14. Ultrazvučna kupelj Elmasonic S 30 H

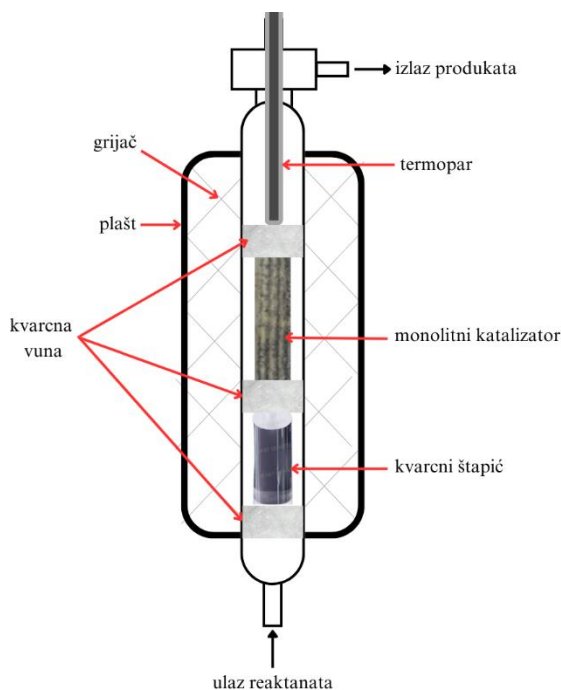
3.5. Katalitička oksidacija BTEX spojeva

Katalitička oksidacija BTEX spojeva provedena je u monolitnom reaktoru pri atmosferskom tlaku, pri različitim temperaturama te pri konstantnom protoku reakcijske smjese od $92 \text{ cm}^3/\text{min}$ i konstantnom volumenom omjeru smjese BTEX-a i zraka (oksidans). Aparatura za provedbu katalitičke oksidacije prikazana je na slici 15.



Slika 15. Sustav za provedbu katalitičke oksidacije BTEX spojeva

Aparatura se sastoji od plinskog kromatografa (GC-2014, Shimadzu) za analizu izlazne reakcijske smjese iz reaktora, katalitičkog monolitnog reaktora (slika 16), termostata za regulaciju temperature, masenih regulatora protoka BTEX smjese i sintetskog zraka te računala za prikupljanje i obradu eksperimentalnih podataka.



Slika 16. Shematski prikaz monolitnog reaktora

Provedbom eksperimenta, ispitana je katalitička aktivnost prethodno pripremljenih monolitnih katalizatora različitih geometrija, odnosno katalizatora s različitim slojem katalitički aktivne komponente. Tijekom analize, reakcijska smjesa prolazi od dna prema vrhu monolitnog reaktora. Monolitni katalizator smješten je između dva sloja kvarcne vune čija je uloga jednolika raspodjela reaktanata u reaktoru te fiksiranje monolitnog katalizatora. Osim kvarcne vune, prisutan je kvarcni štapić za smanjenje mrtvog volumena i predgrijavanje reakcijske smjese na radnu temperaturu. Iznad katalizatora smješten je termopar pomoću kojeg se određuje temperatura unutar samog reaktora. Reakcijska smjesa izlazi na vrhu monolitnog reaktora, a analizira se pomoću plinskog kromatografa s plameno-ionizacijskim detektorom (FID). Dobiveni podatci se prikupljaju i obrađuju pomoću računalnog programa *Shimadzu GCSolution*. Radni uvjeti, kao i uvjeti plinsko-kromatografske analize, prikazani su u tablici 8 i 9.

Tablica 8. Radni uvjeti pri kojima je provedena reakcija katalitičke oksidacije

Temperatura, °C	sobna - 200
Tlak, Pa	atmosferski
Volumni protok BTEX smjese, cm ³ /min	80
Volumni protok zraka, cm ³ /min	12
Ukupni volumni protok reakcijske smjese, cm ³ /min	92
Omjer protoka BTEX-a i zraka, -	6,67

Tablica 9. Uvjeti plinsko-kromatografske analize

Kolona	RTX-Wax
Duljina kolone	30 m
Unutarnji promjer kolone	0,53 mm
Stacionarna faza	<i>Crossbond Carbowax polyethylene glycol</i>
Debljina sloja stacionarne faze	1 μm
Volumen petlje za uzimanje uzorka	0,5 cm ³
Temperatura injektora	200 °C
Temperatura kolone	100 °C
Temperatura detektora	200 °C
Plin nosioc	N ₂

4. Rezultati i rasprava

4.1. Izrada monolitnih nosača katalizatora

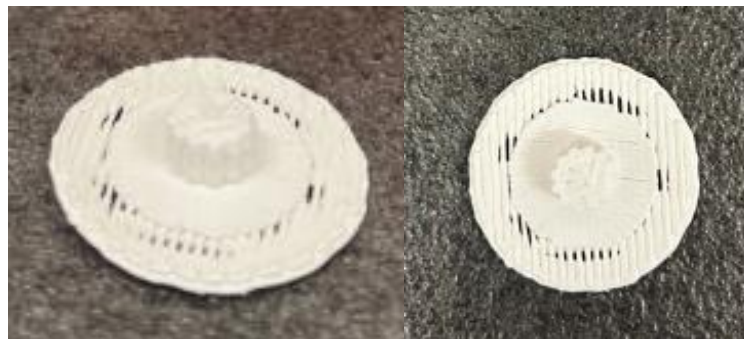
4.1.1. Određivanje optimalnih postavki ispisa

Kako bi se ispisali monolitni nosači katalizatora korišteni u nastavku rada, najprije je bilo potrebno odrediti optimalne postavke ispisa. Proces je započeo upotrebom zadanih postavki ispisa, a navedene su u tablici 10. Za ispis je korištena mlaznica promjera 0,5 mm te je odabrana automatska potporna struktura (engl. *support structure*). Dimenzije ispisanih modela iznosile su 7 mm × 10 mm te je odabrana ZDP geometrija.

Tablica 10. Zadane postavke 3D-ispisa

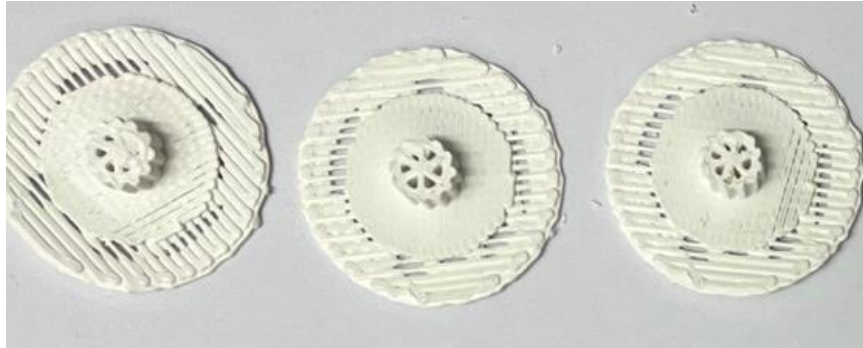
Protok taljevine (engl. <i>Extruder Flow Ratio, EFR</i>)	0 %
Debljina ispisanih slojeva modela (engl. <i>Layer Thickness, LT</i>)	0,14 mm
Brzina ispisa (engl. <i>Print Speed, PS</i>)	0 %
Brzina ventilatora (engl. <i>Fan Speed, FS</i>)	Automatska (20 %)
Gustoće unutrašnje strukture modela (engl. <i>infill</i>)	<i>Solid</i> , 100 %

Model, koji je ispisan korištenjem navedenih postavki, prikazan je na slici 17. Tijekom ispisa, uočena je velika krtost materijala zbog čega su nastale poteškoće pri učitavanju materijala i samom procesu ispisa. Potreban je konstanti nadzor ispisa zbog konstantnog pucanja materijala. Na slici 17, vidljivo je da korištene postavke ispisa nisu zadovoljavajuće budući da kanali unutar ispisanog nosača nisu vidljivi, odnosno došlo je do njihovog začepjenja pri ispisu.



Slika 17. 3D-ispisani model korištenjem zadanih postavki ispisa

Kako bi se odredio optimalan EFR, ispisani su modeli korištenjem različitih EFR postavki (-20 %, -40 %, -50 %), dok su ostale postavke bile nepromijenjene. Ispisani modeli prikazani su na slici 18.



Slika 18. 3D-ispisani model korištenjem EFR postavki ispisa (s lijeva na desno): -20 %, -40 %, -50 %

Na slici 18 vidljivo je da su kanali najjasnije definirani na modelu korištenjem EFR-a od -40 %, stoga je navedeni EFR određen kao optimalan.

U sjedećem koraku određen je optimalan PS. Za ispis modela korištene su postavke PS-a: -20 %, -40%, -50%, +20 %, +40 i +50% (slika 19 i 20), dok su ostale postavke bile jednake zadanim postavkama ispisa 3D-pisača.



Slika 19. 3D-ispisani model korištenjem PS postavki ispisa (s lijeva na desno): -20 %, -40 %, -50 %



Slika 20. 3D-ispisani model korištenjem PS postavki ispisa (s lijeva na desno): +20 %, +40 %, +50 %

Na slikama je vidljivo kako nijedna od isprobanih postavki nije optimalna budući da je kod svakog od ispisanih modela došlo do začepljenja kanala. Vidljivo je da u ovom slučaju PS nema velikog utjecaj na izgled ispisanih modela, pa je zadani PS (0 %) izabran kao optimalan.

Određen je i optimalan LT. Uz zadane postavke ispisa, isprobano je nekoliko različitih LT postavki: 0,09 mm, 0,19 mm, 0,29 mm i 0,39 mm. Rezultati ispisa prikazani su na slici 21.



Slika 21. 3D-ispisani model korištenjem LT postavki ispisa (s lijeva na desno): 0,09 mm, 0,19 mm, 0,29 mm, 0,39 mm

Na temelju izgleda ispisanih modela, kao optimalan LT odabran je 0,19 mm budući da su kanali nosača najjasnije definirani. Model čiji LT iznosi 0,29 mm ima šuplju unutrašnju strukturu što se pripisuje eksperimentalnoj pogrešci pri ispisu zbog mogućeg pucanja materijala tijekom ispisa.

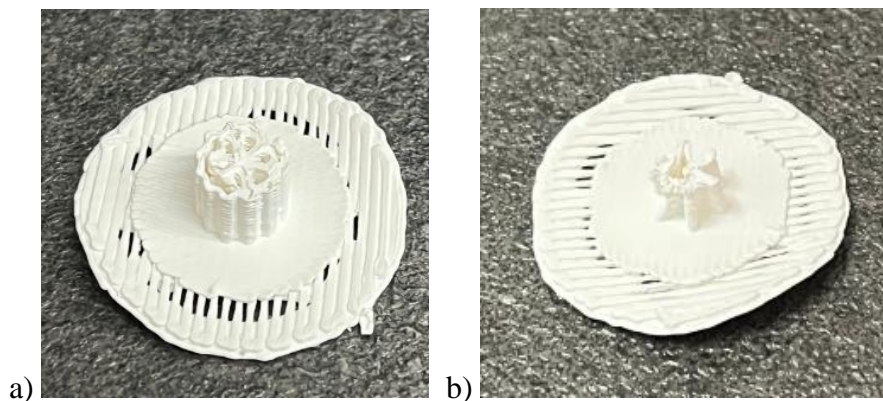
Na temelju provedenog, određene su optimalne postavke ispisa (tablica 11) koje su korištene za ispis monolitnih nosača katalizatora korištenih u ovom radu.

Tablica 11. Određene optimalne postavke 3D-ispisa

Protok taljevine (engl. <i>Extruder Flow Ratio</i>, EFR)	-40 %
Debljina ispisanih slojeva modela (engl. <i>Layer Thickness</i>, LT)	0,19 mm
Brzina ispisa (engl. <i>Print Speed</i>, PS)	0 %

4.1.2. Izrada monolitnih nosača katalizatora upotrebom optimalnih postavki

Određene optimalne postavke najprije su korištene za ispis monolitnih nosača katalizatora geometrije ZDP i Z (slika 22).



Slika 22. Modeli ispisani upotrebom optimalnih postavki ispisa: a) ZDP geometrija b) Z geometrija

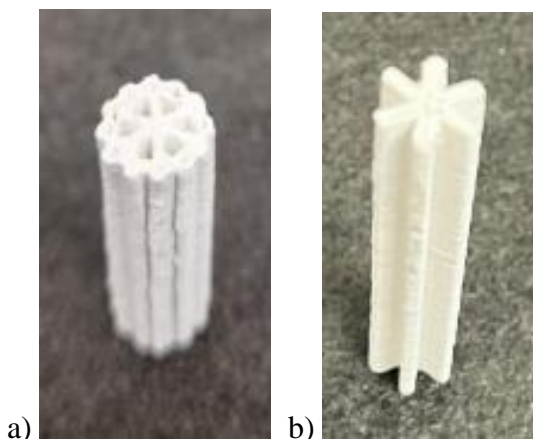
Na slikama je jasno vidljivo da ispisani modeli nisu iskoristivi budući da se javlja nekoliko problema. Jedan od njih je neuredna unutarnja struktura. Vidljivo je da kanali nosača nisu definirani zbog razmazivanja materijala prilikom ispisa te da je došlo do odvajanja pera od stijenke nosača. Uz navedeno, došlo je i do pucanja strukture te pojave tzv. efekta stubišta (engl. *staircase effect*). Navedeni efekt je nepoželjan, a očituje se kao pojava kod koje se jasno mogu razaznati slojevi materijala proizvoda koji izgledaju poput stepenica. Pretpostavka je da je do navedenog došlo zbog sporog hlađenja materijala tijekom ispisa. Problem je riješen na dva načina: paralelnim ispisom dva modela i povećavanjem brzine ventilatora (FS) automatski na 100 %. Također, promijenjen je promjer mlaznice s 0,5 mm na 0,4 mm kako bi se dodatno smanjilo ispunjavanje kanala materijalom. Povećanjem FS i paralelnim ispisom dva modela,

dobiven je nosač geometrije ZDP (slika 23) na kojemu su jasno definirani kanali, nema razmazivanja materijala niti naginjanja strukture.



Slika 23. Monolitni nosač katalizatora ZDP geometrije dobiven upotrebom optimalnih postavki i povećanjem brzine hlađenja materijala

Na isti način ispisan su monolitni nosači katalizatora Z i ZDP geometrije (slika 24) dimenzija $7\text{ mm} \times 40\text{ mm}$, koji su uvećani za 20 % po sve tri koordinatne osi, odnosno faktor uvećanja (engl. *scale factor*) iznosio je 1,2. Modeli su uvećani za 20 % budući da proizvođač materijala navodi da skupljanje materijala tijekom toplinske obrade iznosi $21,2\% \pm 1\%$ po sve tri koordinatne osi.

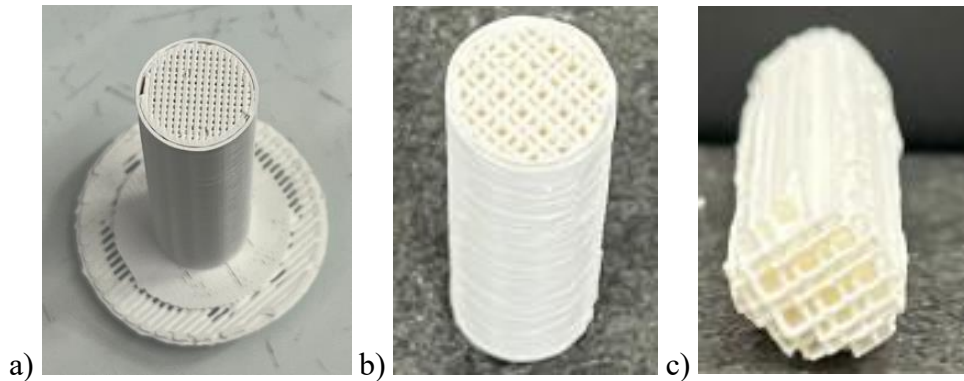


Slika 24. Uspješno ispisan monolitni nosači katalizatora ZDP (a) i Z (b) geometrije

Na ispisanom ZDP nosaču vidljivo je lagano odvajanje pera od stijenke, međutim pokazalo se kako navedeno nema značajnog utjecaja u daljnjoj provedbi eksperimenta.

Pripremljen je i monolitni nosač katalizatora geometrije M (slika 25), a nosač je dobiven promjenom gustoće unutrašnje strukture modela (engl. *infill*). Najprije je izrađen CAD model punog valjka dimenzija $7\text{ mm} \times 40\text{ mm}$, a u programu *Z-SUITE* podešene su postavke gustoće unutrašnje strukture modela na 80 %. Model je uvećan za

20 % po z-osi, dok je po x- i y-osi uvećan za 80 % budući da je nakon ispisa mehanički uklonjena vanjska stijenka nosača. Također, mehanički se uklanja i gornji dio modela, tzv. poklopac te potporna struktura. Ostale postavke su jednake kao i za prethodno ispisane Z i ZDP nosače.



Slika 25. Monolitni nosač katalizatora geometrije M: a) prije mehaničke obrade b) nakon mehaničkog uklanjanja poklopca i potporne strukture c) nakon mehaničkog uklanjanja stijenke

4.2. Nanošenje katalitički aktivnih komponenti

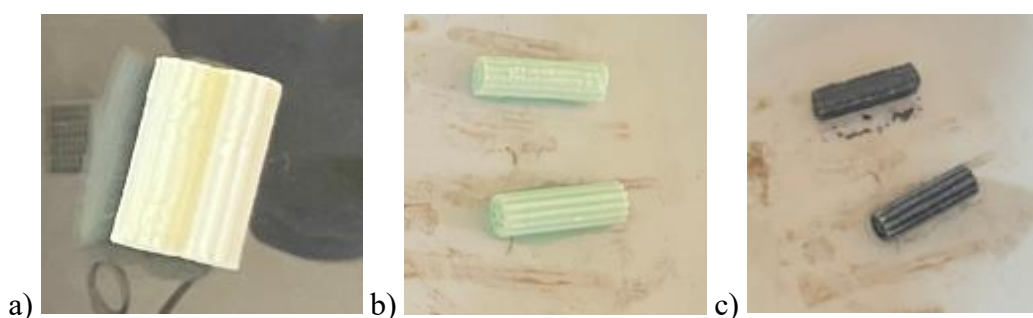
Nanošenje katalitički aktivnih komponenti na 3D-ispisane nosače provedeno je tehnikom mokre impregnacije nakon čega su katalizatori osušeni u sušioniku na 100 °C te je provedena kalcinacija. Na slikama 26, 27 i 28 prikazani su nosači prije i nakon impregnacije te kalciniranja.



Slika 26. Monolitni nosač katalizatora ZDP geometrije: a) prije impregnacije b) nakon impregnacije u otopini Mn i Fe c) nakon kalciniranja



Slika 27. Monolitni nosač katalizatora ZDP geometrije: a) prije impregnacije b) nakon impregnacije u otopini Mn i Cu c) nakon kalciniranja



Slika 28. Monolitni nosač katalizatora ZDP geometrije: a) prije impregnacije b) nakon impregnacije u otopini Mn i Ni c) nakon kalciniranja

Na slikama je vidljivo da monolitni katalizatori nakon kalciniranja poprimaju crnu boju kao rezultat prelaska katalitičkih prekursora u miješane manganove okside.

4.3. Testovi odstupanja dimenzija i mase 3D-ispisanih nosača

Eksperimentalno je određena dimenzijska stabilnost 3D-ispisanih monolitnih nosača katalizatora. Dimenzijska stabilnost predstavlja mjeru skupljanja modela tijekom toplinske obrade. Određeno je odstupanje dimenzija nakon toplinske obrade od dimenzija CAD modela za monolitne nosače katalizatora geometrije Z i ZDP te pločice koje su korištene u testovima adhezije, a rezultati su dani u tablici 12.

Tablica 12. Rezultati testova odstupanja dimenzija 3D-ispisanih nosača od CAD modela

Geometrija	Broj nosača	Os	CAD model / mm	Toplinski obrađen model / mm	Skupljanje nakon sinteriranja / %
ZDP	1	x	8,4	6,11 ± 0,25	27,21
		z	48	38,14 ± 0,06	20,53
	2	x	8,4	6,05 ± 0,12	27,95
		z	48	37,90 ± 0,08	21,05
	3	x	8,4	6,15 ± 0,14	26,83
		z	48	38,16 ± 0,17	20,51
Z	1	x	8,4	6,88 ± 0,32	18,08
		z	48	38,13 ± 0,02	20,56
Pločica	1	x	24	19,45 ± 0,15	18,94
		z	12	9,64 ± 0,22	19,69
	2	x	24	19,43 ± 0,05	19,03
		z	12	9,82 ± 0,03	18,14
	3	x	24	19,38 ± 0,06	19,25
		z	12	9,82 ± 0,02	18,17

Na temelju dobivenih rezultata, može se zaključiti da tijekom toplinske obrade dolazi do skupljanja između 18,08 % i 27,95 % u smjeru x-osi, odnosno između 18,14 % i 20,56 % u smjeru z-osi. Dobiveni rezultati odstupanja slični su odstupanjima propisanim od strane proizvođača (21,2 % ± 1% po x-, y- i z-osi), međutim došlo je do malo većeg odstupanja u smjeru x-osi (27,95 %) kod monolitnog nosača ZDP geometrije. Prema dobivenim rezultatima, određen je dimenzijski korekcijski faktor 1,18 koji se mora uzeti u obzir prilikom ispisa nosača budući da je najmanje skupljanje iznosilo 18,08 %.

Također, eksperimentalno je određen i gubitak mase 3D-ispisanih nosača katalizatora tijekom toplinske obrade, a rezultati su prikazani u tablici 13.

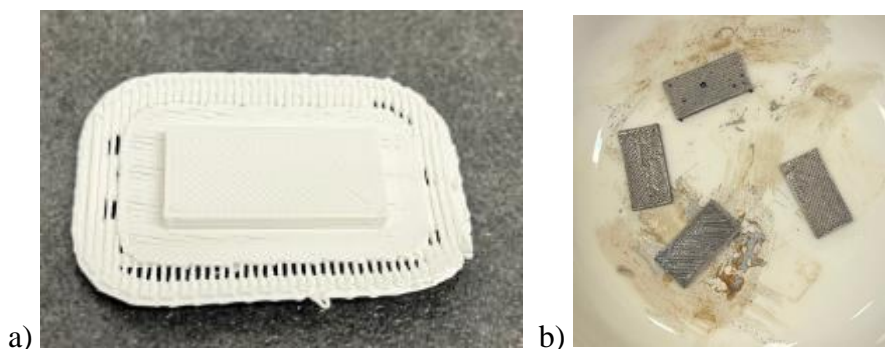
Tablica 13. Rezultati ispitivanja gubitka mase nosača tijekom toplinske obrade

Geometrija	Broj nosača	m (sirovca) / g	m (nakon toplinske obrade) / g	Gubitak mase / %
ZDP	1	4,7612	4,0557	14,82
	2	4,6691	4,0025	14,28
	3	4,7253	4,0475	14,34
Z	1	3,5326	2,9980	15,13
M	1	2,2735	1,9369	14,80
Pločica	1	2,1942	1,8782	14,40
	2	2,2945	1,9657	14,33
	3	2,2630	1,9384	14,34
	4	2,2346	1,9142	14,34
	5	2,2638	1,9391	14,34

Dobiveni rezultati gubitka mase kreću se u rasponu od 14,28 % do 15,13 %. Razlike u gubitcima mase 3D-ispisanih nosača su vrlo male, što ukazuje na jednoliku raspodjelu čestice keramike ispisanih nosača.

4.4. Testovi adhezije katalitičkog sloja

Za provedbu testova adhezije, tehnikom proizvodnje rastaljenim filamentom ispisano je 5 pločica (slika 29a) dimenzija CAD modela 20 mm × 10 mm × 2 mm, a postavke ispisa prikazane su u tablici 14. Na ispisane je pločice nanesen katalizator MnFeO_x tehnikom mokre impregnacije (slika 29b). Rezultati testova adhezije prikazani u tablici 15.



Slika 29. a) 3D-ispisana pločica korištena u testu adhezija b) pločice s nanesenim katalitičkim slojem

Tablica 14. Postavke ispisa pločica korištenih u testovima adhezije

Protok taljevine (engl. <i>Extruder Flow Ratio, EFR</i>)	0 %
Debljina ispisanih slojeva modela (engl. <i>Layer Thickness, LT</i>)	0,19 mm
Brzina ispisa (engl. <i>Print Speed, PS</i>)	0 %
Korekcijski faktor	1,2

Tablica 15. Mehanička stabilnost katalitičkog sloja $MnFeO_x$ na 3D-ispisanim pločicama

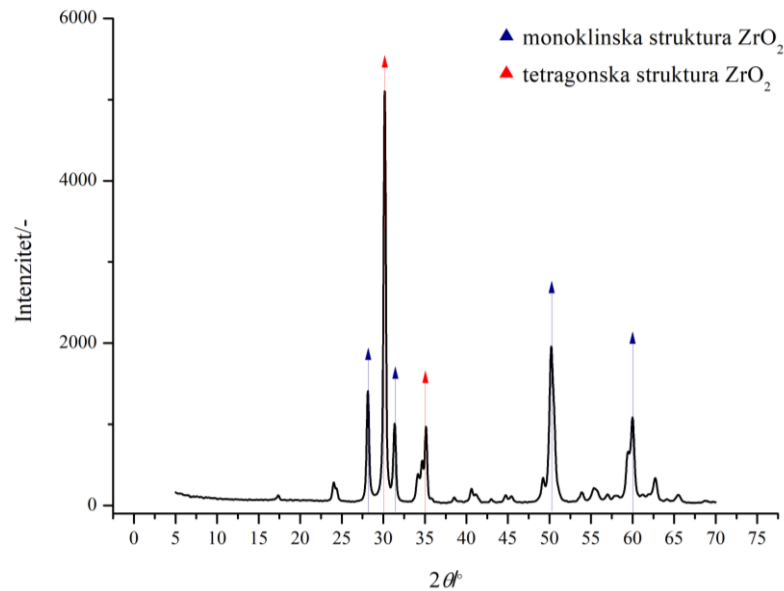
Broj pločice	<i>m</i> (prije UZV) / g	<i>m</i> (nakon UZV) / g	Gubitak mase / %
1	1,8831	1,8822	0,048
2	1,9705	1,9695	0,051
3	1,9436	1,9426	0,051
4	1,9181	1,9178	0,016
5	1,9445	1,9441	0,021

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da je gubitak katalizatora uslijed djelovanja ultrazvučnih vibracija neznatan, a iznosio je 0,016 % - 0,051 %. Time je utvrđena izuzetna stabilnost katalitičkog sloja, a pripremljeni se katalizatori mogu sigurno koristiti u reaktorskom sustavu za provedbu katalitičke oksidacije BTEX spojeva.

4.5. Karakterizacija materijala

4.5.1. Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenskom difrakcijskom analizom određen je sastav korištenog filameta, a dobiveni difraktogram prikazan je na slici 30.

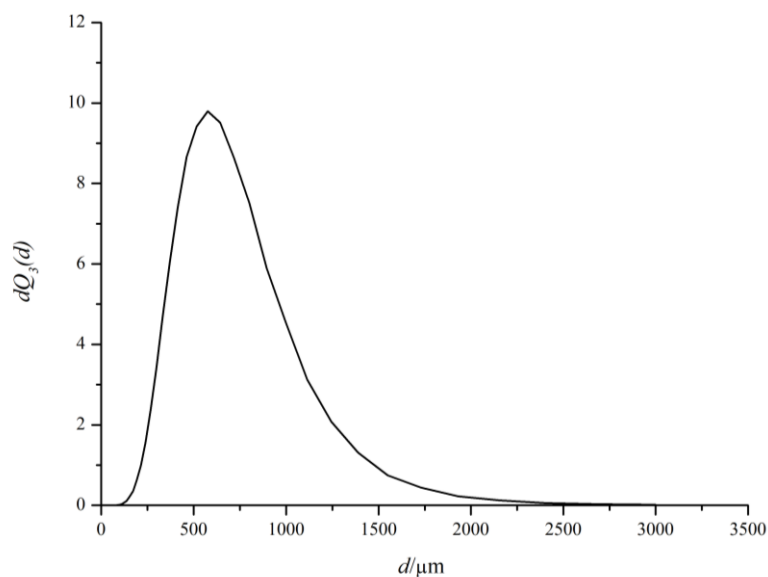


Slika 30. Rendgenski difraktogram uzorka keramičkih čestica uzorka ZrO_2 filameta

Prema literaturnim podacima [65], na spektru se mogu uočiti karakteristični pikovi na $28,14\text{ cm}^{-1}$, $31,48\text{ cm}^{-1}$, $50,22\text{ cm}^{-1}$ i 60 cm^{-1} koji ukazuju na monoklinsku strukturu ZrO_2 . Osim navedenih pikova, mogu se uočiti pikovi na $30,16\text{ cm}^{-1}$ i 60 cm^{-1} karakteristični za tetragonsku strukturu ZrO_2 [66].

4.5.2. Određivanje raspodjele veličina čestica

Raspodjela veličina keramičkih čestica filameta na bazi ZrO_2 određena je metodom laserske difrakcije. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 31.

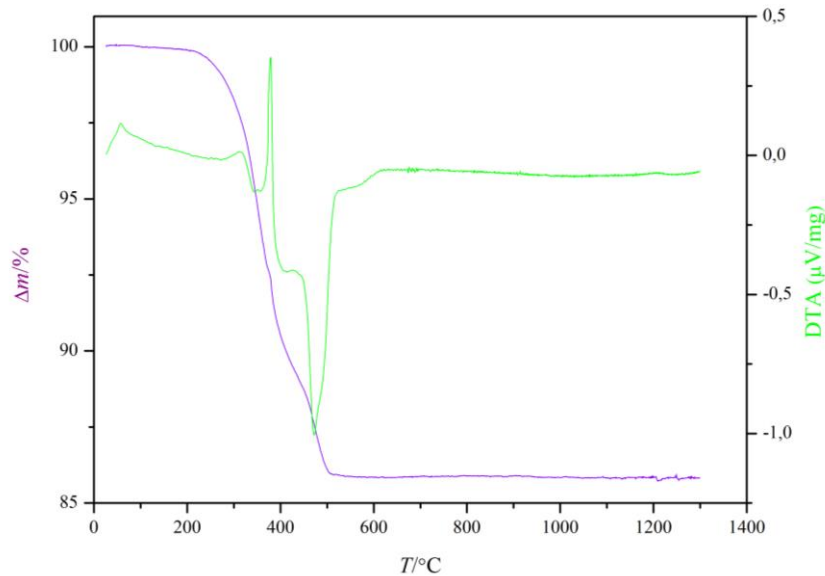


Slika 31. Raspodjela veličina keramičkih čestica uzorka ZrO_2 filamenta

Na temelju dobivenih rezultata je utvrđeno da su u uzorku prisutne čestice veličine 71 - 3000 μm . Vrijednost medijana veličine čestica (d_{50}) u populaciji iznosi 540,10 μm . Dominantna veličina čestica u populaciji (d_{mode}) iznosi je 562,34 μm , dok je Sauterov promjer ($d_{3,2}$) čestica iznosi 886,25 μm .

4.5.3. Termogravimetrijska analiza/diferencijalna toplinska analiza

Toplinske značajke uzorka ZrO_2 filamenta određene su provođenjem TGA/DTA analize, a dobiveni rezultati prikazani su na slici 32. Ljubičasta linija označava rezultate TGA analize, a zelena linija označava rezultate DTA analize.



Slika 32. Rezultati simultane TGA/DTA analize uzorka ZrO_2 materijala

Na dobivenom spektru TGA krivulja se može podijeliti na dva područja. U prvom području uočava se pad mase od oko 11% između 200 i 450 °C (što se može pripisati desorpciji vode i razgradnji prekursora), dok se u drugom području uočava pad mase oko 4% u temperaturnom području 450-500 °C (što se može pripisati daljnjoj oksidativnoj razgradnji prekursora i kristalizaciji). Nakon 500 °C ne dolazi do promjene mase, što ukazuje da ne dolazi do daljnje razgradnje.

Na DTA krivulji uočavaju se dva pika pri temperaturi od oko 400 °C koji ukazuju na gubitak organskih skupina, što se može povezati s gubitkom mase od 11% na TGA krivulji. Drugi endotermni pik može se uočiti pri temperaturama između 450-500 °C. Ovaj pik odgovara djelomičnom prijelazu iz tetragonske u monoklinsku strukturu ZrO_2 . Pik ispod 100 °C ukazuje na gubitak vode [67, 68].

4.6. Katalitička oksidacija BTEX spojeva

U nastavku istraživanja provedena je oksidacija BTEX spojeva kako bi se ispitala aktivnost katalizatora pripremljenih primjenom napredne tehnike proizvodnje rastaljenim filamentom (FFF). Najprije je određen najučinkovitiji katalizator s obzirom na kemijski sastav katalitičkog sloja ($MnFeO_x$, $MnNiO_x$ i $MnCuO_x$), nakon čega je određena učinkovitost monolitnog katalizatora s obzirom na primijenjenu geometriju nosača (ZDP, Z i M). Kao kriterij učinkovitosti katalizatora korištene su karakteristične

vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} , odnosno temperature pri kojima se postiže 10 %-tna, 50 %-tna i 90 %-tna konverzija BTEX spojeva.

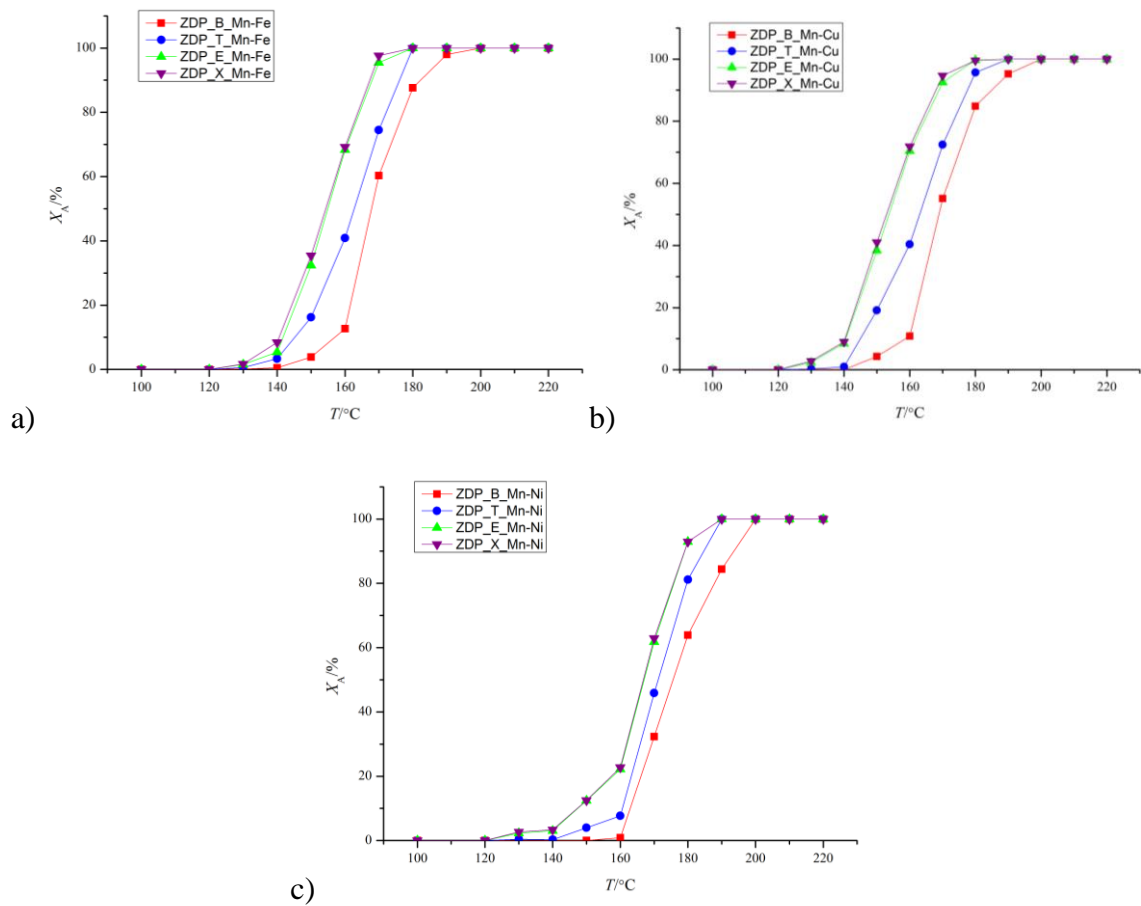
4.6.1. Određivanje najučinkovitijeg katalizatora s obzirom na sastav katalitičkog sloja

Za određivanje najučinkovitijeg katalizatora s obzirom na katalitički sloj, tehnikom mokre impregnacije nanosene su katalitički aktivne komponente na 3D-ispisane monolitne nosače katalizatora ZDP geometrije. Kao katalitički aktivne komponente izabrani su miješani oksidi $MnFeO_x$, $MnNiO_x$ i $MnCuO_x$. Mase katalitičkog sloja nanesenog na monolitne nosače, kao i dimenzije nosača, prikazane su u tablici 15. Iz dobivenih rezultata vidljiva je prisutnost velike količine katalitičkog sloja te su izmjerene mase približno jednake, međutim izmjerena je nešto veća masa za $MnNiO_x$.

Tablica 15. Mase katalitičkog sloja nanesenog na monolitne nosače i dimenzije monolitnih nosača

Geometrija monolitnog nosača katalizatora	Dimenzije monolitnog nosača katalizatora / mm	Katalitički sloj	Masa katalitičkog sloja / mg
ZDP	$6,11 \pm 0,25 \times 38,15 \pm 0,06$	$MnFeO_x$	33,7
	$6,05 \pm 0,12 \times 37,90 \pm 0,08$	$MnCuO_x$	33,3
	$6,15 \pm 0,14 \times 38,16 \pm 0,17$	$MnNiO_x$	39,5

Ispitivanje katalitičke aktivnosti pripremljenih monolitnih katalizatora provedeno je u monolitnom reaktoru pri atmosferskom tlaku, različitom temperaturnom rasponu te konstantnom protoku reakcijske smjese od $92 \text{ cm}^3/\text{min}$. Početna koncentracija benzena iznosila je 53,6 ppm, toluena 51,3 ppm, etilbenzena 53,3 ppm i o-ksilena 50,7 ppm. Rezultati mjerenja prikazani grafički su na slici 33, a pripadajuće vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} navedene su u tablici 16.



Slika 33. Usporedba konverzija BTEX spojeva pri protoku reakcijske smjese od 92 cm³/min dobivenih uporabom ZDP nosača uz MnFeO_x (a), MnCuO_x (b) i MnNiO_x (c) kao katalitički aktivan sloj (B-benzen; T-toluen, E- etilbenzen, X- o-k silen)

Tablica 16. Vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} ($^{\circ}\text{C}$) pojedinih BTEX spojeva pri protoku reakcijske smjese od $92\text{ cm}^3/\text{min}$ dobivene uporabom ZDP nosača uz MnFeO_x , MnCuO_x i MnNiO_x kao katalitički aktivan sloj

Monolitni nosač i katalitički aktivan sloj	Benzen			Toluen			Etilbenzen			o-ksilen		
	T_{10}	T_{50}	T_{90}	T_{10}	T_{50}	T_{90}	T_{10}	T_{50}	T_{90}	T_{10}	T_{50}	T_{90}
ZDP i MnFeO_x	157	168	183	146	163	176	142	155	168	143	155	168
ZDP i MnCuO_x	159	169	185	145	163	178	141	154	169	141	151	168
ZDP i MnNiO_x	163	176	194	161	172	185	148	167	179	148	167	179

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da se 90 %-tna konverzija o-ksilena i etilbenzena postiže pri nešto nižim temperaturama u odnosu na oksidaciju toluena i benzena. S obzirom na karakteristične vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} , može se uočiti sljedeći redoslijed reaktivnosti tijekom oksidacije: o-ksilen \approx etilbenzen $<$ toluene $<$ benzen. Budući da se 10 %-tna, 50 %-tna i 90 %-tna konverzija benzena postiže na višim temperaturama u odnosu na ostale komponente, benzen je odabran kao kriterij uspješnosti oksidacije.

Uspoređujući dobivene karakteristične vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} za ispitane katalizatore, može se zaključiti kako je najučinkovitiji katalizator s MnFeO_x kao katalitičkim slojem, budući da su navedene vrijednosti postignute pri znatno nižim temperaturama u usporedbi s ostalim katalizatorima. 90 %-tna konverzija benzena za navedeni katalizator se postiže pri $183\text{ }^{\circ}\text{C}$, dok se za katalizator s MnCuO_x katalitičkim slojem postiže pri $185\text{ }^{\circ}\text{C}$, a za katalizator s MnNiO_x katalitičkim slojem pri $176\text{ }^{\circ}\text{C}$. Iako je masa katalitičkog sloja MnNiO_x bila najveća (39,5 mg), ovaj katalizator pokazao se lošijim od ostalih ispitanih katalizatora.

4.6.2. Određivanje katalitičke aktivnosti različitih geometrija nosača

Budući da je u prethodnom koraku MnFeO_x kao katalitički sloj određen kao najučinkovitiji, navedeni sloj je nanesen i na ostale 3D-ispisane nosače (nosači Z i M

geometrije) primjenom tehnike mokre impregnacije. Pripremljeni katalizatori prikazani su na slici 34, a u tablici 17 prikazane su dimenzije i geometrijske površine korištenih monolitnih nosača katalizatora te mase nanesenog katalitičkog sloja. Površina nosača Z i ZDP geometrije procijenjena je s obzirom na CAD model, dok je površina nosača M geometrije određena eksperimentalno mikroskopiranjem unutarnje strukture nosača.

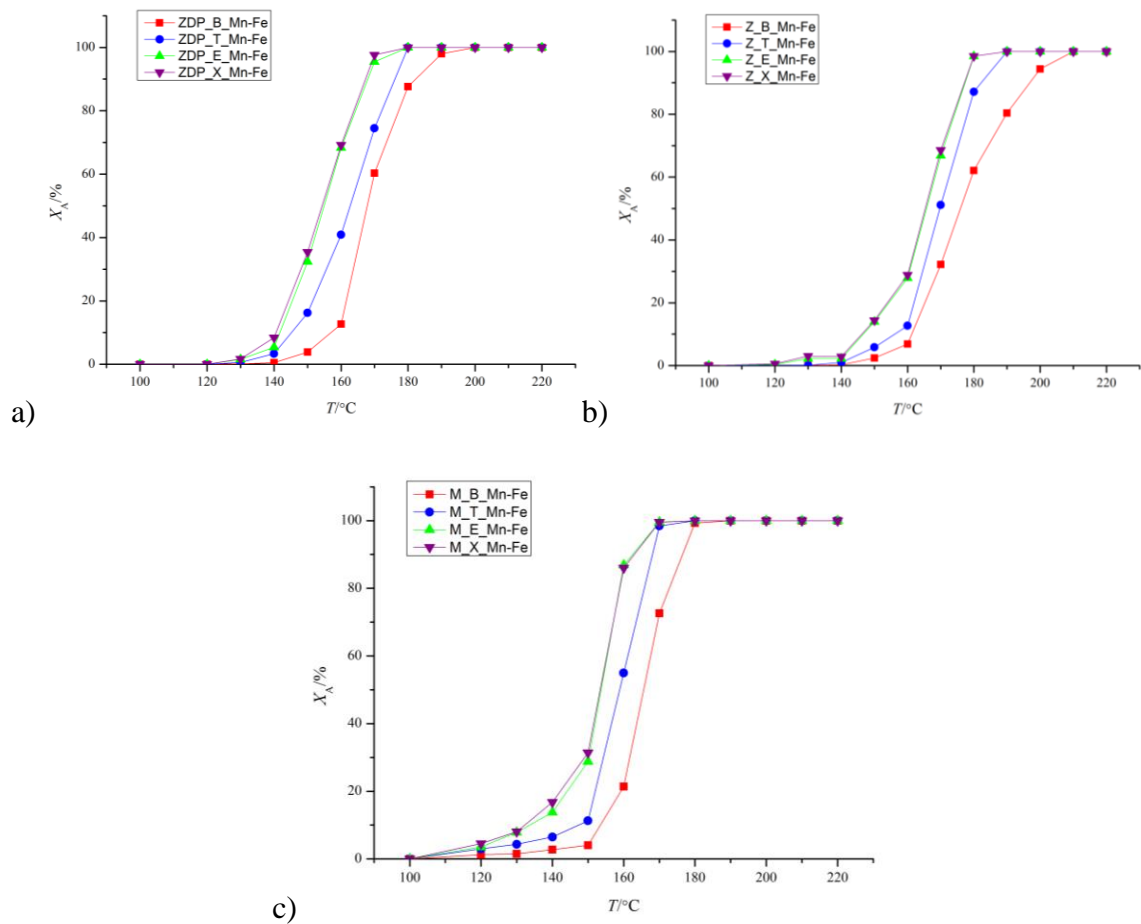


Slika 34. Nosači katalizatora s nanesenim MnFeO_x katalitičkim slojem: a) ZDP geometrije b) Z geometrije c) M geometrije

Tablica 17. Dimenzije i geometrijske površine korištenih monolitnih nosača katalizatora i mase nanesenog katalitičkog sloja

Geometrija monolitnog nosača katalizatora	Dimenzije / mm	Površina / cm^2	Masa katalitičkog sloja / mg
ZDP	$6,11 \pm 0,25 \times 38,15 \pm 0,06$	30,1	33,7
Z	$6,88 \pm 0,32 \times 38,13 \pm 0,02$	15,4	14,4
M	$6,30 \pm 0,26 \times 36,77 \pm 1,44$	53,4	50,3

Ispitivanje katalitičke aktivnosti pripremljenih monolitnih katalizatora provedeno je na isti način kako je navedeno u prethodnom poglavlju, a rezultati mjerenja prikazani su grafički na slici 35. Vrijednosti parametara T_{10} , T_{50} i T_{90} navedene su u tablici 18.



Slika 35. Usporedba konverzija BTEX spojeva pri protoku reakcijske smjese od 92 cm^3/min dobivenih uporabom ZDP (a), Z (b) i M (c) nosača uz kao katalitički aktivan sloj (B-benzen; T-toluen, E- etilbenzen, X- o-ksilen)

Tablica 18. Vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} ($^{\circ}\text{C}$) pojedinih BTEX spojeva pri protoku reakcijske smjese od $92\text{ cm}^3/\text{min}$ dobivene uporabom ZDP, Z i M nosača uz MnFeO_x kao katalitički aktivan sloj

Monolitni nosač i katalitički aktivan sloj	Benzen			Toluen			Etilbenzen			o-ksilen		
	T_{10}	T_{50}	T_{90}	T_{10}	T_{50}	T_{90}	T_{10}	T_{50}	T_{90}	T_{10}	T_{50}	T_{90}
ZDP i MnFeO_x	157	168	183	146	163	176	142	155	168	143	155	168
Z i MnFeO_x	162	176	197	156	170	183	147	166	178	147	166	178
M i MnFeO_x	154	166	177	148	159	168	134	154	163	133	154	163

Određivanjem katalitičke aktivnosti 3D-ispisanih nosača različitih geometrija pokazalo se da se najviše konverzije, odnosno najniže vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} , postižu primjenom nosača geometrije M. Temperatura pri kojoj se postiže 90 %-tna konverzija benzena iznosila je $177\text{ }^{\circ}\text{C}$ za M nosač, za ZDP nosač iznosila je $183\text{ }^{\circ}\text{C}$, a za Z nosač je bila najviša i iznosila je $197\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dobiveni rezultati bili su u skladu s očekivanjima, budući da M nosač posjeduje najsloženiju geometriju, najveću masu katalitičkog sloja te najveću površinu katalizatora. Iz navedenih razloga, 3D-ispisani monolitni nosač katalizatora geometrije M s katalitički aktivnim slojem MnFeO_x odabran je kao najučinkovitiji katalizator za oksidaciju BTEX-a.

5. Zaključak

Cilj ovog rada bio je razvoj keramičkog monolitnog katalizatora i testiranje njegove katalitičke aktivnosti za oksidaciju smjese BTEX. Monolitni nosači katalizatora izrađeni su primjenom tehnologije aditivne proizvodnje, odnosno tehnologijom proizvodnje rastaljenim filamentom, a katalitički sloj je nanesen na monolitni nosač tehnikom mokre impregnacije. Ispitana je dimenzijska stabilnost 3D-ispisanih monolitnih nosača katalizatora i mehanička stabilnost katalitičkog sloja, a fizičko-kemijske značajke korištenog ZrO_2 filamenta određene su primjenom XRD, LDA i TGA/DTA analiza. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Primjenom tehnologije proizvodnje rastaljenim filamentom moguće je uspješno proizvesti keramički monolitni nosač katalizatora očekivane geometrije.
- Tehnikom mokre impregnacije uspješno su nanesen katalitički slojevi koji su se sastojali od miješanih oksida mangana te željeza, bakra i nikla na 3D-ispisane nosače. Mase nanesenih katalitičkih slojeva iznosile su 14,4 mg – 50,3 mg.
- XRD analizom uzorka ZrO_2 filamenta utvrđeno je da se keramička faza materijala sastoji od monoklinskog i tetragonskog ZrO_2 . LDA analizom utvrđeno je da su u uzorku prisutne čestice veličina 71 - 3000 μm . Vrijednost d_{50} iznosila je 540,10 μm , d_{mode} iznosio je 562,34 μm , a $d_{3,2}$ iznosio je 886,25 μm .
- Provedbom testova odstupanja dimenzija 3D-ispisanih nosača od CAD modela određen je dimenzijski korekcijski faktor koji iznosi 1,18. Na temelju testova odstupanja mase 3D-ispisanih nosača utvrđena je jednolika raspodjela čestica keramike ispisanih nosača.
- Provedbom testova adhezije utvrđen je neznatan gubitak katalizatora uslijed djelovanja ultrazvučnih vibracija, koji je iznosio 0,016 % - 0,051 %. Time je potvrđena izuzetna stabilnost katalitičkog sloja što je od velike važnosti za primjenu tako pripremljenog monolitnog katalizatora u realnom sustavu.
- Provedbom katalitičkih mjerenja pri konstantnom protoku od 92 cm^3/min utvrđeno je da je najučinkovitiji katalizator sadržavao miješani oksid $MnFeO_x$ kao katalitički aktivnu komponentu, manje učinkovit bio je katalizator koji je sadržavao $MnCuO_x$, dok se katalizator koji je sadržavao $MnNiO_x$ kao katalitički aktivnu komponentu pokazao kao najmanje aktivan katalizator. Za katalizator koji je sadržavao $MnFeO_x$ kao katalitički aktivnu komponentu postignute su vrijednosti T_{10} pri 157 °C, T_{50} pri 168 °C te T_{90} pri 183 °C.

- Usporedbom katalitičke aktivnosti 3D-ispisanih nosača s različitim geometrijama (ZDP, Z i M), 3D-ispisani model M koji je sadržavao MnFeO_x kao katalitički aktivnu komponentu pokazao se najuspješnijim katalizatorom za oksidaciju smjese BTEX spojeva. Za navedeni katalizator postignute su vrijednosti T_{10} pri 154 °C, T_{50} pri 166 °C te T_{90} pri 177 °C.

6. Popis simbola i skraćenica

Popis simbola korištenih u radu:

\AA – duljina, angstrom ($1 \cdot 10^{-10}$ m)

d – razmak između ekvidistantnih ravnina, nm

$d_{3,2}$ – Sauterov srednji promjer čestica, μm

d_{50} – medijan promjera populacije čestica, μm

d_{mode} – dominantna veličina čestica u populaciji, μm

$dQ_3(d)$ – diferencijalna funkcija raspodjele veličine čestica

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

k_{O_2} – konstanta brzine oksidacije katalizatora

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

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

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

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

p_{O_2} – parcijalni tlak kisika, Pa

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

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

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

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

θ – Braggov kut, $^{\circ}$

λ – valna duljina, nm

Popis skraćenica korištenih u radu:

3D – trodimenzijski

ABS – akrilonitril/butadien/stiren

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

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

CAD – računalom potpomognut dizajn (engl. *computer aided design*)

DTA – diferencijalna toplinska analiza (engl. *differential thermal analysis*)

EFR – protok taljevine (engl. *extruder flow ratio*)

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

FS – brzina ventilatora (engl. *fan speed*)

FTS – Fischer-Tropsch sinteza

LDA – laserska difrakcijska analiza (engl. *laser diffraction analysis*)

LT – debljina ispisanih slojeva modela (engl. *layer thickness*)

M – 3D-ispisani monolitni nosač katalizatora s mrežastom unutarnjom strukturom

PLA – polilaktid

PS – brzina ispisa (engl. *print speed*)

SCR – selektivna katalitička redukcija (engl. *selective catalytic reduction*)

SLA – stereolitografija (engl. *stereolithography*)

STL – vrsta datoteke (engl. *standard triangle language*)

TGA – termogravimetrijska analiza (engl. *thermogravimetric analysis*)

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

XRD – rendgenska difrakcija (engl. *X-ray diffraction*)

Z – 3D-ispisani monolitni nosač katalizatora u obliku zvijezde

ZDP – 3D-ispisani monolitni nosač katalizatora u obliku zvijezde sa stjenkom i dodatnim perima s vanjske strane stjenke

7. Literatura

- [1] K. Fu, Y. Su, Y. Zheng, R. Han, Q. Liu, Novel monolithic catalysts for VOCs removal: A review on preparation, carrier and energy supply, *Chemosphere*, 308 (2022) 136256.
- [2] A. Cybulski, J. A. Moulijn, Monoliths in heterogeneous catalysis, *Catalysis Reviews*. 36 (1994) 179-270.
- [3] J. Zhu, P. Wu, Y. Chao, J. Yu, W. Zhu, Z. Liu, C. Xu, Recent advances in 3D printing for catalytic applications, *Chemical Engineering Journal*, 433 (2022) 134341.
- [4] T. Boger, A. K. Heibel, C.M. Sorensen, Monolithic Catalysts for the Chemical Industry, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43 (2004) 4602–4611.
- [5] S. Govender, H. B. Friedrich, Monoliths: A Review of the Basics, Preparation Methods and Their Relevance to Oxidation, *Catalysts*, 7 (2017) 62.
- [6] M. M. Manfe, K. S. Kulkarni, A. D. Kulkarni, Industrial application of monolith catalysts/reactors, *International Journal of Advanced Engineering Research and Studies*, 1 (2011) 1–3.
- [7] L. Baharudin, M. J. Watson, Monolithic substrate support catalyst design considerations for steam methane reforming operation, *Reviews in Chemical Engineering*, 34 (2018) 481–501.
- [8] Z. Wang, K. Zhao, B. Xiao, P. Gao, D. He, T. Cai, J. Yuan, Fabrication of Monolithic Catalysts: Comparison of the Traditional and the Novel Green Methods, *Catalysts*, 9 (2019) 981.
- [9] N. M. Deraz, The Importance of catalyst preparation, *Journal of Industrial and Environmental Chemistry*, 2 (2018) 16-18.
- [10] V. Tomašić, F. Jović, State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors, *Applied Catalysis A: General*, 311 (2006) 112–121.
- [11] A. Sánchez, V. G. Milt, E. E. Miró, R. Güttel, Ceramic Fiber-Based Structures as Catalyst Supports: A Study on Mass and Heat Transport Behavior Applied to CO₂ Methanation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59 (2020) 16539-16552.

- [12] V. Claude, J. G. Mahy, T. Lohay, J. Geens, S. D. Lambert, Coating Process of Honeycomb Cordierite Support with Ni/Boehmite Gels, *Processes*, 10 (2022) 875.
- [13] Y. Yamada, T. Akita, A. Ueda, H. Shioyama, T. Kobayashi, Instruments for preparation of heterogeneous catalysts by an impregnation method, *Review of Scientific Instruments*, 76 (2005) 062226.
- [14] B.A. Averill, J.A. Moulijn, R.A. van Santen, P.W.N.M. van Leeuwen, *Catalysis: An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*, Vol. 79, Elsevier, Amsterdam, 1993, str. 372.
- [15] T. A. Nijhuis, A. E. W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Preparation of monolithic catalysts, *Catalysis Reviews*, 43 (2001) 345-380.
- [16] A. Montebelli, C. G. Visconti, G. Groppi, E. Tronconi, C. Cristiani, C. Ferreira, S. Kohler, Methods for the catalytic activation of metallic structured substrates, *Catalysis Science & Technology*, 4 (2014) 2846-2870.
- [17] M. K. van der Lee, A. van Jos Dillen, J. H. Bitter, K. P. de Jong, Deposition precipitation for the preparation of carbon nanofiber supported nickel catalysts, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 13573–13582.
- [18] F. Schüth, K. Unger, *Precipitation and Coprecipitation*, u G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (ur.), *Preparation of Solid Catalysts*, Wiley, Weinheim, 1999, str. 60-84.
- [19] J. A. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu, *Methods for Preparation of Catalytic Materials*, *Chemical Reviews*, 95 (1995) 477–510.
- [20] G. Malucelli, *Hybrid Organic/Inorganic Coatings Through Dual-Cure Processes: State of the Art and Perspectives*, *Coatings*, 6 (2016) 10.
- [21] M. D'Arienzo, R. Scotti, B. Di Credico, M. Redaelli, *Synthesis and Characterization of Morphology-Controlled TiO₂ Nanocrystals: Opportunities and Challenges for their Application in Photocatalytic Materials*, u P. Fornasiero, M. Cargnello (ur.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 177, Elsevier, Amsterdam, 2017, str. 477–540.

- [22] N. della Santina Mohallem, M. Machado Viana, R. A. Silva, Automotive Catalysts: Performance, Characterization and Development, u M. Chiaberge (ur.), New Trends and Developments in Automotive Industry, InTech, 2011, str. 347-364.
- [23] G. Groppi, P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi, L. Lietti, A. Beretta, Monolithic Catalysts for NO_x Removal from Stationary Sources, u A. Cybulski, J. A. Moulijn (ur.), Structured Catalysts and Reactors, Vol. 2, CRC Press, Boca Raton, 2005, str.171–214.
- [24] F. Yin, S. Ji, P. Wu, F. Zhao, H. Liu, C. Li, Preparation of Pd-based metal monolithic catalysts and a study of their performance in the catalytic combustion of methane, ChemSusChem, 1 (2008) 311-9.
- [25] C. Zhu, D. P. Gamliel, J. A. Valla, G. M. Bollas, Fischer-tropsch synthesis in monolith catalysts coated with hierarchical ZSM-5, Applied Catalysis B: Environmental, 284 (2021) 119719.
- [26] K. Fu, Y. Su, Y. Zheng, R. Han, Q. Liu, Novel monolithic catalysts for VOCs removal: A review on preparation, carrier and energy supply, Chemosphere, 308 (2022) 136256.
- [27] F. H. Halicioglu, S. Koralay, Applicability analysis of additive manufacturing methods in construction projects, Građevinar, 72 (2020) 335–349.
- [28] N. B. Dahotre, M. V. Pantawane, S. Sharma, Laser-based additive manufacturing : modeling, simulation, and experiments, Wiley, Weinheim, 2022, str. 1-16.
- [29] A. Pilipović, Aditivna proizvodnja, Polimeri: časopis za plastiku i gumu, 33 (2012) 135-136.
- [30] T. Pereira, J. V. Kennedy, J. Potgieter, A comparison of traditional manufacturing vs additive manufacturing, the best method for the job, Procedia Manufacturing, 30 (2019) 11–18.
- [31] H. I. Medellin-Castillo, J. Zaragoza-Siqueiros, Design and Manufacturing Strategies for Fused Deposition Modelling in Additive Manufacturing: A Review, Chinese Journal of Mechanical Engineering (English Edition), 32 (2019) 1–16.
- [32] I. Gibson, D. W. Rosen, B. Stucker, Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing, Springer, New York, 2010, str. 1-168.

- [33] H. Li, L. Yongsheng, L. Yansong, H. Kehui, L. Zhigang, L. Jingjing, Effects of Solvent Debinding on the Microstructure and Properties of 3D-Printed Alumina Ceramics, *ACS Omega*, 5 (2020) 27455-27462.
- [34] Y. Lakhdar, C. Tuck, J. Binner, A. Terry, R. Goodridge, Additive manufacturing of advanced ceramic materials, *Progress in Materials Science*, 116 (2021) 100736.
- [35] <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso-astm:52900:ed-1:v1:en> (pristup 2.4.2023.)
- [36] M. Srivastava, S. Rathee, S. Maheshwari, TK Kundra, *Additive Manufacturing: Fundamentals and Advancements*, CRC Press, Boca Raton, 2021, str. 24-31.
- [37] A. Dey, I. N. Roan Eagle, N. Yodo, A Review on Filament Materials for Fused Filament Fabrication, *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 5 (2021) 69.
- [38] A. Elkaseer, S. Schneider, S. G. Scholz, Experiment-Based Process Modeling and Optimization for High-Quality and Resource-Efficient FFF 3D Printing, *Applied Sciences*, 10 (2020) 2899.
- [39] A. Gebhardt, *Understanding Additive Manufacturing*, Hanser Publishers, München, 2011, str. 73-93.
- [40] O. A. Alimi, R. Meijboom, Current and future trends of additive manufacturing for chemistry applications: a review, *Journal of Materials Science*, 56 (2021) 16824–16850.
- [41] E. Bogdan, P. Michorczyk, 3D Printing in Heterogeneous Catalysis—The State of the Art, *Materials*, 13 (2020) 1–23.
- [42] 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, *Frontiers in Materials*, 7 (2020) 595667.
- [43] R. E. Hester, *Issues in Environmental Science and Technology, Volume 4: Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, The Royal Society of Chemistry, London, 1995, str. 1-15.
- [44] E. David, V. C. Niculescu, Volatile Organic Compounds (VOCs) as Environmental Pollutants: Occurrence and Mitigation Using Nanomaterials, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18 (2021) 13147.

- [45] T. E. Burghardt, A. Pashkevich, L. Żakowska, Influence of Volatile Organic Compounds Emissions from Road Marking Paints on Ground-level Ozone Formation: Case Study of Kraków, Poland, *Transportation Research Procedia*, 14 (2016) 714-723.
- [46] V. Soni, P. Singh, V. Shree, V. Goel, Effects of VOCs on Human Health, u N. Sharma, A. Agarwal, P. Eastwood, T. Gupta, A. Singh (ur.), *Air Pollution and Control*, Springer, Singapur, 2017, str. 119–142.
- [47] F. Su, C. Lu, K. R. Johnston, S. Hu, Kinetics, Thermodynamics, and Regeneration of BTEX Adsorption in Aqueous Solutions via NaOCl-Oxidized Carbon Nanotubes, u M. Fan, A. E. Bland, R. Slimane, C.-P. Huang, Z. Wang, I. Wright (ur.), *Environanotechnology*, Elsevier, Amsterdam, 2010, str. 71–97.
- [48] S. Gitipour, M. Bowers, W. Huff, A. Bodocsi, The efficiency of modified bentonite clays for removal of aromatic organics from oily liquid wastes, *Spill Science & Technology Bulletin*, 4 (1997) 155-164.
- [49] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Benzene> (pristup 2.5.2023.)
- [50] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Toluene> (pristup 2.5.2023.)
- [51] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethylbenzene> (pristup 2.5.2023.)
- [52] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/o-Xylene> (pristup 2.5.2023.)
- [53] <https://wedocs.unep.org/20.500.11822/8681> (pristup 3.5.2023.)
- [54] F. I. Khan, A. Kr. Ghoshal, Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13 (2000) 527–545.
- [55] X. Li, L. Zhang, Z. Yang, P. Wang, Y. Yan, J. Ran, Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review, *Separation and Purification Technology*, 235 (2019) 116213.
- [56] R. Tatin, L. Moura, N. Dietrich, S. Baig, G. Hébrard, Physical absorption of volatile organic compounds by spraying emulsion in a spray tower: Experiments and modelling, *Chemical Engineering Research and Design*, 104 (2015) 409-415.
- [57] M. Song, K. Kim, C. Cho, D. Kim, Reduction of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emissions from Laundry Dry-Cleaning by an Integrated Treatment Process of Condensation and Adsorption, *Processes*, 9 (2021) 1658.

- [58] M. Tomatis, M. T. Moreira, H. Xu, W. Deng, J. He, A. M. Parvez, Removal of VOCs from waste gases using various thermal oxidizers: A comparative study based on life cycle assessment and cost analysis in China, *Journal of Cleaner Production*, 233 (2019) 808-818.
- [59] R. Zhao, H. Wang, D. Zhao, R. Liu, S. Liu, J. Fu, Y. Zhang, H. Ding, Review on Catalytic Oxidation of VOCs at Ambient Temperature, *International journal of molecular sciences*, 23 (2022) 13739.
- [60] M. S. Kamal, S. A. Razzak, M. M. Hossain, Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) — a review, *Atmospheric Environment*, 10 (2016) 1-70.
- [61] P. B. Raja, K. R. Munusamy, V. Perumal, M. N. M. Ibrahim, Characterization of nanomaterial used in nanobioremediation, u H. M. N. Iqbal, M. Bilal, T. A. Nguyen (ur.), *Nano-Bioremediation: Fundamentals and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2022, str. 57-83.
- [62] S. U. Rawal, M. M. Patel, Lipid nanoparticulate systems: Modern versatile drug carriers, u A. M. Grumezescu (ur.), *Lipid Nanocarriers for Drug Targeting*, William Andrew Publishing, Norwich, 2018, str. 49-138.
- [63] K. R. Rajisha, B. Deepa, L. A. Pothan, S. Thomas, Thermomechanical and spectroscopic characterization of natural fibre composites, u N. E. Zafeiropoulos (ur.), *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering*, Woodhead Publishing, Sawston, 2011, str. 241-274.
- [64] A.D. Micheals, *Materials Analysis and Failure Analysis*, u J. A. Siegel, P. J. Saukko, M. M. Houck (ur.), *Encyclopedia of Forensic Sciences*, Academic Press, Cambridge, 2013, str. 483-493.
- [65] O. Mangla, S. Roy, Monoclinic Zirconium Oxide Nanostructures Having Tunable Band Gap Synthesized under Extremely Non-Equilibrium Plasma Conditions, *Proceedings*, 3 (2019) 10.
- [66] Y.-F. Lin, F.-L. Liang, Synthesis of a ZrO₂/carbon aerogel composite with tetragonal ZrO₂ structures assisted by the formation of phenol formaldehyde resin, *Crystal engineering communications*, 17 (2015) 678-685.

[67] D. H. Aguilar, L. C. Torres-Gonzalez, L. M. Torres-Martinez, T. Lopez, P. Quintana, A Study of the Crystallization of ZrO₂ in the Sol–Gel System: ZrO₂–SiO₂, *Journal of Solid State Chemistry*, 158 (2001) 349-357.

[68] S. Rani, S. Verma, S. Kumar, Tailoring the structural and optical parameters of zirconia nanoparticles via silver, *Applied Physics A*, 123 (2017) 539.

8. Životopis

Nikolina Zekić [REDACTED] Nakon završene opće gimnazije u „Srednjoj školi Dugo Selo“, 2017. godine upisuje preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Preddiplomski studij završava 2021. godine pod vodstvom prof. dr. sc. Elvire Vidović s temom „Priprava i karakterizacija željezovih nanočestica“. Nakon završenog preddiplomskog studija, upisuje diplomski studij Kemijsko inženjerstvo na istoimenom Fakultetu. Stručnu praksu odrađuje 2019. godine na Nastavnom zavodu za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“. Od 2020. godine je aktivan član Studentske sekcije HDKI te je dobitnica Rektorove nagrade za društveno koristan rad u akademskoj i široj zajednici u akademskoj godini 2020./2021. za organizaciju projekta „*First Conference of European Clean Energy Transition*“. Također, dobitnica je Rektorove nagrade u akademskoj godini 2021./2022. za znanstveni rad „*Proizvodnja bioetanola iz enzimskog i kiselinskog hidrolizata pivskog tropa*“. Iste godine sudjelovala je na međunarodnim i nacionalnim konferencijama: XIV. susret mladih kemijskih inženjera (posterska priopćenja: „Ekstrakcija enzima *endo*-1,4-ksilanaza vodenim dvofaznim sustavima“ i „Sinteza i karakterizacija neutralnih željezovih nanočestica“) i 2. međunarodnoj studentskoj GREEN konferenciji (postersko priopćenje: „*Liquid-liquid extraction of endo*-1,4-xylanase in a microextractor“). U akademskoj godini 2022./2023. radila je kao demonstrator laboratorijskih vježbi na Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu. Jedan je od autora rada „*Intensification of endo*-1,4-xylanase extraction by coupling microextractors and aqueous two-phase system“, koji je 2023. godine objavljen u časopisu *Processes*.