

Izrada strukturiranih monolitnih nosača katalizatora primjenom tehnologije proizvodnje rastaljenim filamentom

Drašković, Dominik

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:873484>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-12**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dominik Drašković

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, 11. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dominik Drašković

IZRADA STRUKTURIRANIH MONOLITNIH NOSAČA
KATALIZATORA PRIMJENOM TEHNOLOGIJE PROIZVODNJE
RASTALJENIM FILAMENTOM

ZAVRŠNI 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, 11. rujna 2023.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Vesni Tomašić na predloženoj temi, uloženom trudu, razumijevanju i stručnim savjetima prilikom izrade ovog završnog rada.

Veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima te svima koji su mi pružili iznimnu podršku i razumijevanje tijekom cjelokupnog obrazovanja.

Također hvala mojim kolegama i kolegicama za pruženu pomoć i podršku prilikom zajedničkog studiranja.

SAŽETAK

Izrada strukturiranih monolitnih nosača katalizatora primjenom tehnologije proizvodnje rastaljenim filamentom

Značajniji razvoj tehnologije aditivne proizvodnje u posljednjem desetljeću i njegova primjena bitni su čimbenici kako u katalizi, koja predstavlja jednog od nositelja kemijske industrije, tako i nove industrijske revolucije, koja se još naziva i Industrija 4.0. Razvoj aditivne proizvodnje bio je moguć zahvaljujući digitalnoj revoluciji čije se metode zasnivaju na brzom i učinkovitom prijelazu između digitalnog modela i njegove fizičke realizacije, za razliku od prethodnih, tradicionalnih metoda koje se temelje na unaprijed određenim kalupima i ograničavaju se na proizvodnju identičnih proizvoda dok digitalne metode pružaju puno veću fleksibilnost. Tehnologija aditivne proizvodnje primjenu pronalazi u kemijskom inženjerstvu i u području katalitičkog reakcijskog inženjerstva u vidu intenzifikacije procesa te se koristi i za razvoj strukturiranih katalizatora. Jedna od tehnologija aditivne proizvodnje, koja se koristi za izradu i razvoj složenih monolitnih katalizatora, jest tehnologija proizvodnje rastaljenim filamentom (engl. *fused filament fabrication*, FFF). U teorijskom dijelu ovog rada dan je uvid u primjenu intenzifikacije procesa u kemijskom inženjerstvu te je detaljnije opisana aditivna tehnologija i njezina primjena s naglaskom na primjenu tehnologije proizvodnje rastaljenim filamentom u katalizi za izradu složenih monolitnih katalizatora/reaktora. Tehnika FFF ima mnogobrojne prednosti, a najviše se očituju u mogućnosti izrade proizvoda koje nije moguće dobiti primjenom tradicionalnih tehnika. Istraživanja su pokazala da tehnika FFF ima određene nedostatke poput vidljivih linija između slojeva, tzv. „efekt stepenica“ (engl. *staircase effect*) potrebu za naknadnom obradom što uključuje i uklanjanje potporne strukture, relativno visoku hrapavost površine i dr. Daljnjim razvojem kompozitnih materijala/filamenata koji u sebi sadrže termoplastične materijale poput polietilena, polistirena, alifatskih poliamida i sl., vjerojatno će dovesti do kompenzacije nekih od postojećih problema te omogućiti bolju učinkovitost primjene tehnologije aditivne proizvodnje u području katalitičkog reakcijskog inženjerstva.

Ključne riječi: aditivna proizvodnja, filament, monolitni katalizator/reaktor, proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF)

SUMMARY

Preparation of structured monolithic catalyst supports using fused filament fabrication

The more significant development of additive manufacturing technology in the last decade and its application are important factors both in catalysis, which represents one of the carriers of the chemical industry, and in the new industrial revolution, which is also called Industry 4.0. The development of additive manufacturing was possible thanks to the digital revolution, whose methods are based on a quick and efficient transition between the digital model and its physical realization, in contrast to previous, traditional methods that are based on predetermined molds and are limited to the production of identical products, while digital methods provide much greater flexibility. Additive manufacturing technology finds application in chemical engineering and in the field of catalytic reaction engineering in the form of process intensification and for the development of structured catalysts. One of the technologies of additive manufacturing, which is used for the creation and development of complex monolithic catalysts, is the technology of fused filament fabrication (FFF). In the theoretical part of this work, an insight into the application of process intensification in chemical engineering is given and additive technology and its application are described in more detail, as well as the application of fused filament fabrication technology in catalysis for the production of complex monolithic catalysts/reactors. The FFF technique has numerous advantages, most of which are manifested in the possibility of manufacturing products that cannot be obtained using traditional techniques. Research has shown that the FFF technique has certain disadvantages, such as staircase effect, the need for subsequent processing including removal of the supporting structure, high surface roughness, etc. Further development of composite materials/filaments that contain thermoplastic materials such as polyethylene, polystyrene, aliphatic polyamides, etc., will probably lead to the compensation of some of the existing problems and enable better efficiency of the application of additive manufacturing technology in the field of catalytic reaction engineering.

Keywords: additive manufacturing, filament, monolithic catalysts/reactors, fused filament fabrication (FFF)

SADRŽAJ

Sažetak

Summary

| | |
|---|-----------|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO..... | 3 |
| 2.1. Katalizatori | 3 |
| 2.2. Strukturirani katalizatori/reaktori | 5 |
| 2.3. Primjena metodologije intenzifikacije procesa u kemijskom inženjerstvu | 8 |
| 2.3.1. Intenzifikacija procesa – temeljne definicije | 8 |
| 2.3.2. Aditivna proizvodnja u kemijskom inženjerstvu | 9 |
| 2.3.3. Primjena tehnologije aditivne proizvodnje u katalitičkom reakcijskom inženjerstvu .. | 11 |
| 2.4. Aditivna proizvodnja - osnovne značajke i postupci aditivne proizvodnje..... | 12 |
| 2.4.1. Tijek aditivne proizvodnje | 14 |
| 2.4.2. Vrste i odabir materijala za aditivnu proizvodnju..... | 15 |
| 2.4.3. Vrste aditivne proizvodnje | 16 |
| 3. PERSPEKTIVNI DIO | 19 |
| 3.1. Proizvodnja rastaljenim filamentom..... | 20 |
| 3.2. Usporedba proizvodnje rastaljenim filamentom i stereolitografije | 23 |
| 4. ZAKLJUČCI | 25 |
| 5. POPIS KRATICA | 26 |
| 6. LITERATURA | 28 |

1. UVOD

Kataliza je jedan od ključnih temelja kemijske industrije koji je doživio svoju evoluciju počevši od 20. stoljeća, pa sve do današnjih dana kada se uočavaju novi trendovi koji potvrđuju daljnju modernizaciju i poboljšanja u tom području. Jedan od primjera koji to potvrđuje odnosi se na primjenu tehnologije aditivne proizvodnje, koja predstavlja jedan od ključnih elemenata nove industrijske revolucije koja je danas u tijeku, a poznata je pod pojmom Industrija 4.0.

Aditivna proizvodnja počinje se razvijati 80-ih godina prošloga stoljeća, ali njezina primjena u katalizi, reakcijskom inženjerstvu i općenito u kemijskom inženjerstvu postala je značajnija tek u posljednjem desetljeću. Tome je u velikoj mjeri pridonijela digitalna revolucija koja utječe na različite segmente ljudske djelatnosti, uključujući proizvodnju naprednih materijala, medije, financije, potrošačke proizvode, zdravstvo, itd. Računalno potpomognute tehnologije izrade naprednih materijala u kombinaciji s novim pristupima simulaciji i mogućnostima obrade podataka, mijenjaju način na koji se proizvode i prilagođavaju funkcionalni objekti potrebama tržišta. Temeljni koncept na kojem se zasnivaju metode digitalne proizvodnje je brz i besprijekoran prijelaz između računalnog modela i njegove fizičke realizacije. Za razliku od tradicionalnih procesa izrade koji se oslanjaju na primjenu unaprijed izrađenih kalupa i optimizirani su za proizvodnju velikih količina identičnih proizvoda, digitalne metode pružaju značajno veću fleksibilnost s obzirom da su ciljani objekti ili očekivani proizvodi prilagođeni specifičnoj primjeni.

U novije vrijeme uočen je eksponencijalni porast broja istraživanja i objavljenih znanstvenih radova koji se bave primjenom aditivnih tehnologija u katalitičkom reakcijskom inženjerstvu, što izravno utječe na razvoj novog područja istraživanja koje obuhvaća različite strategije proizvodnje i razvoja naprednih materijala sa specifičnim katalitičkim značajkama. Zbog toga je potrebno sustavno sagledati što je do sada učinjeno u ovom području kako bi se uočili trendovi daljnjeg razvoja, prepoznali prioriteti, sagledali nedostaci te kako bi se sagledali ciljevi budućih istraživanja.

U ovom preglednom radu dan je pregled istraživanja u području katalitičkog reakcijskog inženjerstva s posebnim naglaskom na razvoj strukturiranih katalizatora/reaktora, primjenu metodologije intenzifikacije procesa u kemijskom inženjerstvu te na tehniku proizvodnje

rastaljenim filamentom, kao jedne od naprednih tehnologija aditivne proizvodnje koje poprimaju sve veću važnost pri razvoju složenih izvedbi monolitnih katalizatora i na njima utemeljenih katalitičkih tehnologija.

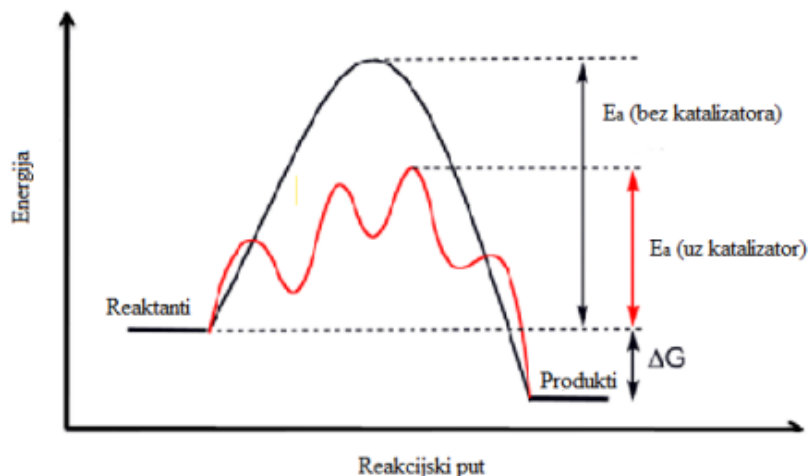
Rad počinje definiranjem temeljnih pojmova u katalizi i katalitičkom reakcijskom inženjerstvu, opisuje strukturirane katalizatore/reatore, potom slijedi poglavlje u kojem se navode primjeri primjene metodologije intenzifikacije procesa u kemijskom inženjerstvu, a u nastavku je detaljnije opisana aditivna tehnologija i njezina primjena u kemijskom inženjerstvu, s posebnim naglaskom na primjenu tehnologija proizvodnje rastaljenim filamentom kao napredne tehnike za proizvodnju složenih izvedbi monolitnih katalizator/reaktora.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Katalizatori

Proces katalize je skup pojava pokretanja kemijskih reakcija, mijenjanja njihovih brzina i usmjeravanja na određeni put djelovanjem malih količina tvari, katalizatora, koji ne ulaze u konačne produkte reakcije i koji se tijekom procesa ne mijenjaju u stehiometrijskim omjerima s reaktantima i produktima. Reakcije koje nastaju u prisutnosti katalizatora nazivaju se katalitičkim reakcijama [1]. Djelovanje katalizatora definirano je stvaranjem nestabilnih međuprodukata između reaktanata i katalizatora. Nastali međuprodukti su aktivni kompleksi koji dalje reagiraju i daju konačne produkte i pri tom oslobađaju katalizator. Reakcija u prisutnosti katalizatora može se provoditi na dva načina:

1. Katalizator stvara nestabilni međuprodukt (aktivni kompleks) samo s jednim reaktantom uz potrebnu određenu količinu energije aktivacije. Dobiveni aktivni kompleks reagira s drugim reaktantom također uz potrebnu količinu energije aktivacije. Pri tom nastaje konačni produkt reakcije i oslobađa se jedan katalitički centar.
2. Katalizator stvara aktivni kompleks i s drugim reaktantom uz energiju aktivacije. Potom nastali kompleksi s jednim i drugim reaktantom reagiraju uz potrebnu količinu energije aktivacije. Ovim načinom ponovno nastaje isti produkt kao u prethodnom načinu, ali nastaju dva katalitički aktivna centra. Energije aktivacije pojedinih stupnjeva reakcije se ne zbrajaju. Ako su energije aktivacije za svaki stupanj manje od energije aktivacije za nekataliziranu reakciju, ukupna brzina reakcije će biti veća od nekatalitičke. Svaki od pojedinih stupnjeva, odnosno parcijalnih procesa katalitičke reakcije zahtjeva manju energiju reakcije od energije aktivacije koja je potrebna za reakciju bez prisustva katalizatora. Potreba za manjom energijom aktivacije u prisutnosti katalizatora predočena je na slici 2.1.



Slika 2.1. Odnos energije aktivacije nekatalitičke i katalitičke reakcije [2]

Temeljem navedenog može se zaključiti da se djelovanje katalizatora zasniva na činjenici da smanjuju energiju aktivacije usmjeravanjem na nove reakcijske putove, čime se povećava brzina reakcije zbog manje energetske barijere koju je potrebno svladati. Aktivnost katalizatora, izražava se pomoću energije aktivacije, omjera konstanti brzina i razlikom brzina katalitičke i nekatalitičke reakcije, a predstavlja ubrzanje kemijske reakcije koja je uzrokovana prisutnošću katalizatora [1]. Stabilnost katalizatora definira vijek trajanja katalizatora i procesa [1], a toplinska stabilnost će omogućiti provođenje kemijskih reakcija u širokom rasponu temperatura [3]. Katalizatori ne utječu na količinu nastalih produkata, nego samo ubrzavaju postizanje ravnotežnog stanja reakcije iz koje izlaze nepromijenjeni. Također, katalizatori ne utječu na termodinamičku ravnotežu reakcije [1].

Katalizator uključuje prikladan nosač katalizatora [4], odnosno komponentu koja služi kao podloga za katalitički aktivnu tvar. Glavna funkcija nosača jest povećanje površine aktivne komponente i stabilizacija strukture te površine. Nosač, čije su najvažnije mehaničke značajke gustoća i čvrstoća, trebao bi biti kemijski inertan prema komponentama reakcijske smjese i prema aktivnoj tvari. Budući da nosači čine više od 99 % ukupne mase katalizatora, potrebno je osigurati veliku površinu na koju će biti dispergirana katalitički aktivna tvar [1].

Primjena katalizatora od velike je važnosti za kemijsku industriju, ali i od sve veće važnosti u svjetskoj industriji. Na važnost katalizatora i katalitičkih procesa ukazuje i svjetsko tržište

katalizatora koje je u 1990. Iznosilo 5,9 milijardi US \$, a 2018. 20,6 milijardi US \$, uz predviđeni godišnji porast od 4,8 %. Prema procjenama 60 % svih produkata dobiva se nekim od katalitičkih procesa, a čak 90 % svih modernih kemijskih procesa su katalitičke prirode [1].

2.2. Strukturirani katalizatori/reaktori

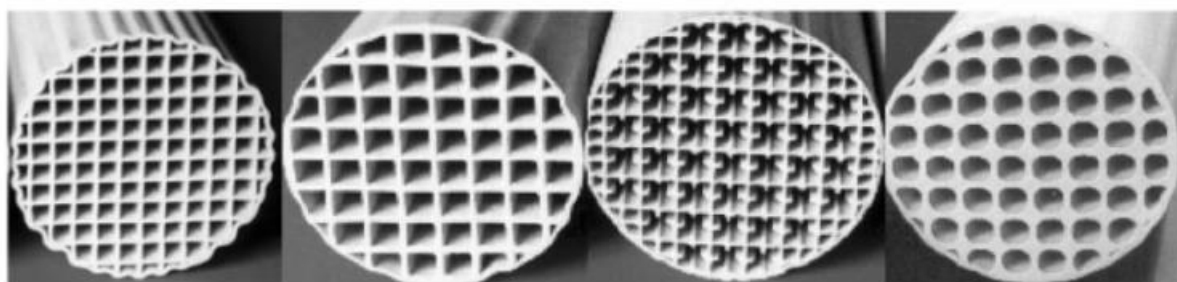
Strukturirani katalizatori i reaktori primjenjuju se u mnogim industrijski značajnim procesima za proizvodnju korisnih produkata, kao i u zaštiti okoliša, primarno pri obradi ispušnih ili dimnih plinova kako iz industrijskih postrojenja tako i iz ostalih izvora emisija (npr. iz automobila i ostalih transportnih sredstava). Procesu u kojima do punog izražaja dolaze njihove značajke su procesa izmjene topline, separacijski procesi i sl. U najvećoj mjeri se primjenjuju u katalizi s ciljem zaštite i očuvanja okoliša. U tom kontekstu se primjenjuju za smanjenje emisija onečišćujućih tvari iz motornih vozila, smanjenje emisija ugljikovog monoksida (CO), dušikovih oksida (NO_x), ugljikovodika, hlapljivih organskih spojeva iz različitih izvora, razgradnju ozona u zrakoplovima te u procesima katalitičkog izgaranja goriva u plinskim turbinama [5,6].

Pojam strukturirani katalizatori/reaktori između ostalog obuhvaćaju monolitne katalizatore/reaktore [7]. Ključna značajka strukturiranih katalizatora je povećanje učinkovitosti i ekonomičnosti odgovarajućeg tipa procesa u kojem se primjenjuju. To se postiže smanjenjem otpora prijenosu tvari i topline, što rezultira intenziviranjem procesa i poboljšanjem kvalitete proizvoda i ukupne sigurnosti procesa. Ovakvi složeni supstrati vrlo često služe kao nosači katalitički aktivnih komponenti [8], a mogu se primjenjivati i kao strukturna punila u različitim kolonama, pri čemu najčešće ne sadržavaju katalitički aktivnu komponentu. Monolitni katalizatori/reaktori najpoznatiji su predstavnici strukturiranih katalizatora/reaktora i bez njih je gotovo nemoguće ispuniti stroge kriterije o dozvoljenim emisijama u atmosferu.

Monolitni katalizatori su ključni predstavnici iz skupine strukturiranih katalizatora/reaktora. Posebnost monolitnih reaktora u odnosu na ostale višefazne reaktore je u tome što kod monolita nema uobičajene razlike između reaktora i zrna katalizatora s obzirom na razinu djelovanja. Prema tome, pojmovi monolitni katalizator i monolitni reaktor mogu se jednoznačno primjenjivati [8]. Naravno, to vrijedi u uvjetima kada postoje neznatna difuzijska ograničenja u

sustavu u kojem se primjenjuju, tj. kada ne postoje značajke razlike s obzirom na mikro-, mezo- i makro razinu djelovanja.

Riječ monolit potječe od grčkih riječi *mono* značenja jedan te *lithos* značenja kamen, a u tehničkoj literaturi označava ujednačene tvorevine koje se uglavnom sastoje od paralelnih stijenki i kanala različitih oblika i veličina čineći jedinstvenu strukturu [8, 9]. Pojam monolit uobičajeno se odnosi na metalni ili nemetalni supstrat sastavljen od velikog broja međusobno spojenih ili odvojenih uskih kanala koji se mogu pružati ravno, valovito ili uvijeno. Oblik kanala može biti različit (okrugao, kvadratni, trokutast, heksagonalan i sl.) (slika 2.2.).



Slika 2.2. Karakteristični poprečni presjeci i dimenzije različitih izvedbi monolitnih struktura [8]

Primjena monolitnih struktura započela je sedamdesetih godina dvadesetog stoljeća u automobilskoj industriji za smanjenje emisija štetnih sastojaka goriva, uklanjanje CO i NO_x, u heterogenim sustavima koji uključuju kontakt plina i katalizatora i dr. [10]. Danas se monoliti pretežito koriste kao nosači katalizatora i upotrebljavaju se u obradi otpadnih plinova, uklanjanju hlapljivih dušikovih spojeva (NO_x), kao i pri katalitičkom sagorijevanju goriva, što ih čini najčešće primjenjivanim katalitičkim sustavima u zaštiti okoliša [9, 11].

Primjena monolitnih struktura u katalitičkim reakcijama ima određene prednosti, ali i nedostatke u odnosu na reaktore s nepokretnim slojem katalizatora koji se uobičajeno koriste u industriji. Neke od uobičajenih prednosti monolitnih katalizatora su:

- 1) mali pad tlaka, posebno pri velikim protocima fluida,
- 2) velika specifična vanjska površina katalizatora dostupna za prijenos tvari i reakciju,
- 3) malen otpor međufaznom prijenosu tvari u višefaznim sustavima i odsutnost otpora prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom zbog tankih stijenki monolita,

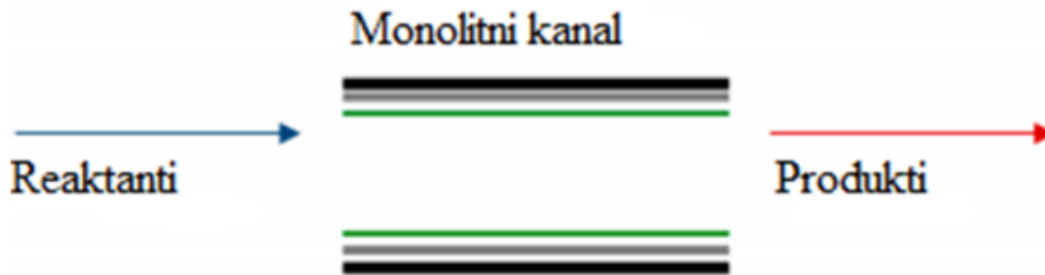
- 4) neznatna aksijalna disperzija i ponovno miješanje (engl. *back mixing*), a time velika selektivnost s obzirom na produkt,
- 5) smanjena mogućnost prljanja (engl. *fouling*) i začepljenja što produkuje životni vijek katalizatora,
- 6) lakoća regeneracije i uklanjanja nečistoća nakupljenih na stijenkama kanala,
- 7) nije potrebno odvajanje katalizatora od produkata reakcije te
- 8) lako prenošenje na veće mjerilo (engl. *scale up*).

Nedostaci koje pokazuju monolitni reaktori su:

- 1) problemi vezani uz radijalni prijenos topline što otežava regulaciju temperature u katalizatoru,
- 2) mogućnost pojave nejednolike raspodjele fluida što rezultira nižom djelotvornošću,
- 3) veći troškovi instalacije u postrojenjima većeg mjerila te
- 4) nedostatak iskustva s obzirom na njihovu primjenu u komercijalnim procesima, tj. u procesima velikih razmjera [10].

Monolitni katalizatori, kako bi bili učinkoviti, moraju ispuniti niz zahtjeva: moraju imati mali toplinski kapacitet, veliku toplinsku i mehaničku stabilnost te kemijsku inertnost, veliku otpornost na djelovanje u uvjetima visokih temperatura i vibracija, kao i otpornost na različite nečistoće prisutne u ispušnim plinovima. Također je prijeko potrebno da imaju odgovarajuću toplinsku vodljivost da bi se omogućilo brzo zagrijavanje katalizatora na radnu temperaturu, pri kojoj se postiže zadovoljavajuća aktivnost. Nadalje, nužno je da koeficijent toplinskog širenja katalitičkog sloja bude jednak ili približno jednak koeficijentu toplinskog širenja inertne monolitne strukture, jer u protivnom može doći do pucanja katalitičkog sloja i do njegovog odnošenja sa strujom ispušnih plinova [8].

Princip rada monolitnih reaktora temelji se na prolasku reaktanata kroz paralelne kanale monolita te njihovoj difuziji u katalitički sloj. Reaktanti se zatim adsorbiraju na slobodna katalitička mjesta, pri čemu nastaju adsorbirani spojevi koji kasnije sudjeluju u kemijskim reakcijama. Na kraju se produkti desorbiraju sa katalitičkih mjesta i difundiraju u masu fluida [12].



Slika 2.3. Prolazak reaktanata kroz monolitni kanal i izlazak u obliku produkata [9].

Budući da je geometrija monolitnih struktura ograničena postupkom ekstruzije koji se najčešće koristi za njihovu masovnu proizvodnju te prisutnošću paralelnih kanala koji nameću laminaran režim strujanja fluida, ograničavajući pritom učinkovitost aktivnih katalitičkih tvari (koje su često skupe), razvoj novih tehnologija proizvodnje monolitnih struktura naprednim tehnologijama današnjice u koje se ubrajaju i tehnologije aditivne proizvodnje (engl. *additive manufacturing*) ili 3D ispisa (engl. *3D printing*) predstavlja prekretnicu u katalizi i drugim srodnim područjima.

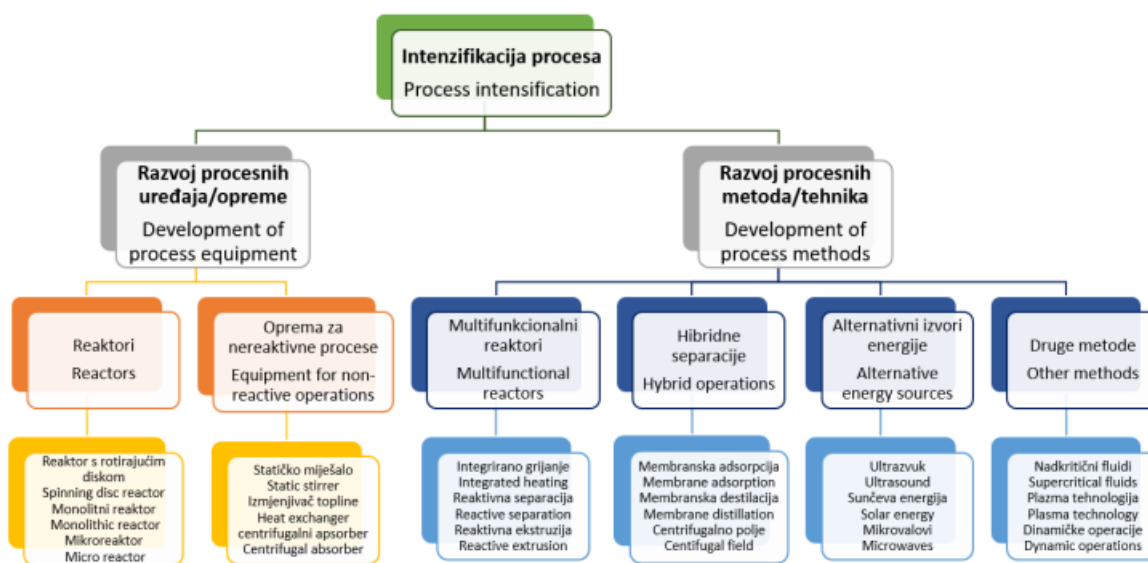
2.3. Primjena metodologije intenzifikacije procesa u kemijskom inženjerstvu

2.3.1. Intenzifikacija procesa – temeljne definicije

U zadnjih nekoliko desetljeća u području kemijskog inženjerstva sve veća pozornost pridaje se primjeni novog pristupa pod nazivom *intenzifikacija procesa* (engl. *Process Intensification, PI*). Intenzifikacija procesa je metodologija koja obuhvaća otkriće novih procesnih tehnika i uređaja koji se značajno razlikuju u odnosu na tradicionalne pristupe u kemijskoj procesnoj industriji. To su procesi koji omogućavaju razvoj energetski učinkovitijih, sigurnijih i ekološki prihvatljivijih tehnologija te zahvaljujući tome i razvoju znanosti, intenzifikacija procesa dobiva sve više na značenju i počinje se promatrati kao zasebna disciplina unutar područja kemijskog inženjerstva. Metodologija PI uključuje dva osnovna inženjerska pristupa [13]:

1. razvoj novih procesnih uređaja ili opreme (npr. moderne i napredne vrste izvedbi reaktora koji se razlikuju od tradicionalnih izvedbi, pružajući bolji prijenos topline i tvari, intenzivno miješanje i sl.),

2. razvoj novih procesnih metoda i tehnika (tehnike koje primjenjuju alternativne izvore energije (npr. Sunčeva energija, mikrovalovi i sl., novi ili hibridni separacijski procesi te primjenu novih metoda vođenja i razvoja procesa) [13].



Slika 2.4. Klasifikacija u području intenzifikacije procesa [13].

2.3.2. Aditivna proizvodnja u kemijskom inženjerstvu

Već spomenuta intenzifikacija procesa ima sve veću važnost i raširena je u mnogim granama industrije i proizvodnje, posebice za izradu uređaja ili proizvoda koji nisu komercijalno dostupni, pa tako i u kemijskom inženjerstvu sve češće nalazi svoju primjenu. U novije vrijeme posebna pažnja se pridaje osmišljavanju i uvođenju novih tehnologija i postupaka koji se zasnivaju na takvom pristupu. Primarni i glavni cilj je dobivanje konačnih produkata na brži i učinkovitiji način. Proces aditivne proizvodnje, koji predstavlja jednu od tehnologija intenzifikacije procesa, ima sve veću ulogu u kemijskom inženjerstvu, zbog brojnih prednosti koje se primarno očituju u velikom stupnju fleksibilnosti za razliku od tradicionalnih, konvencionalnih metoda. Jedan od

važnih primjera primjene takvog pristupa u kemijskom inženjerstvu sastoji se u primjeni aditivne tehnologije kao napredne tehnike pripreme i proizvodnje složenih katalizatora i kemijskih reaktora primjenom različitih materijala [14, 15]. Ta moderna tehnologija pokazala se bržom, jednostavnijom i ekonomski prihvatljivijom od tradicionalnih metoda izrade takvih složenih struktura. Glavna odlika aditivne proizvodnje očituje se u velikoj brzini izrade složenijih formi te u prilagodljivosti (fleksibilnosti) pri izradi oblika prema posebnim zahtjevima tržišta. Zahvaljujući tome, aditivna tehnologija pokazuje velike potencijale za razvoj novih, složenih proizvoda, koji se ne mogu proizvesti primjenom tradicionalnih metoda [16]. Primjerice, značajke konvencionalnih reaktora često su ograničene metodama njihove izrade, što u praksi ne ostavlja dovoljno prostora za dodatna poboljšanja s obzirom na područje njihove primjene. To ujedno objašnjava činjenicu da je ova napredna tehnologija sve više primjenjuje u raznim granama kemijske industrije, farmacije te katalitičkog reakcijskog inženjerstva. Usprkos tome, primjena tehnologije aditivne proizvodnje, odnosno tehnologije 3D ispisa, nije dosegla razinu da bi se mogla primjenjivati za masovnu proizvodnju. Zbog toga se trenutno uglavnom primjenjuje na laboratorijskom mjerilu, kao i pri razvoju prototipova, pri čemu njezine prednosti dolaze do punog izražaja [17]. Međutim, unatoč nekih nedostacima, uvođenje i primjena tehnologija aditivne proizvodnje, kako u području kemijskog inženjerstva tako i u ostalim znanstvenim poljima i segmentima ljudske djelatnosti, predstavlja velik izazov kao potencijalna metoda izrade složenih proizvoda. Moderna industrija, zbog svojeg ubrzanog napretka i razvoja, zahtjeva brzu i učinkovitu prilagodbu na nove zahtjeve potrošača, a upravo se aditivna proizvodnja nameće kao jedna od vodećih dostupnih tehnologija u tom kontekstu koja može ispuniti takve zahtjeve u najkraćem mogućem vremenu, na učinkovit način te uz uvažavanje ekonomskih čimbenika.

Osim u kemijskom inženjerstvu, aditivna proizvodnja primjenjuje se za proizvodnju raznih kućanskih, industrijskih i komercijalnih predmeta. Posebno je istaknuta njezina primjena u automobilskoj industriji, koja ju je među prvima počela primjenjivati za izradu interijera i eksterijera automobila. Pronalazi primjenu i u izradi predmeta za svakodnevnu upotrebu, kao što su kućišta mobilnih uređaja, svjetiljke, igračke i razni dekorativni predmeti (npr. zdjele, vaze i figurice). U medicini se koristi za izradu prilagođenih pomagala (implantati, ortopedska pomagala i proteze), s obzirom da pojednostavljuje njihovo prilagođavanje pojedincu.

2.3.3. Primjena tehnologije aditivne proizvodnje u katalitičkom reakcijskom inženjerstvu

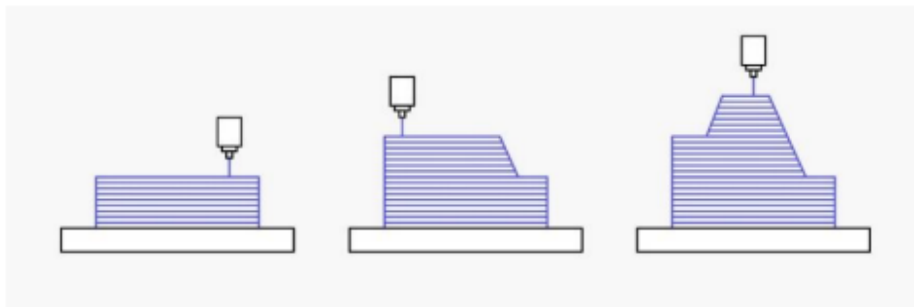
Proces aditivne proizvodnje i njezina primjena u području katalize, reakcijskog inženjerstva i separacijskih procesa relativno je nov pristup te se zbog toga, kako je prethodno navedeno, većina istraživanja provodi u laboratorijskom mjerilu [9]. Razvoj kemijskih procesa, uključujući i katalitičke procese, uvjetovan modernizacijom industrije podrazumijeva održivost procesa, minimalna energetska i ekonomska ulaganja, veću učinkovitost i produktivnost te smanjenje emisije ugljikovog dioksida, odnosno poboljšanje procesa na svim njegovim razinama [18].

Jedan od primjera poboljšanja procesa odnosi se na primjenu reaktora sa stijenkama na mikro razini (engl. *microchannel reactors*) koji, zbog vrlo malih dimenzija stijenki, omogućavaju izuzetno dobar prijenos tvari i topline, osiguravajući veliku selektivnost i veću energetska učinkovitost u manjem volumenu. Međutim, primjena takvih reaktora je ograničena zbog složenosti dizajna i visokih troškova proizvodnje, kao i zbog malog volumena katalizatora po jedinici volumena reaktora. Navedeni izazovi mogu se riješiti tehnologijom aditivne proizvodnje [18].

Tehnologija aditivne proizvodnje, odnosno proizvodnje 3D ispisom u katalizi omogućuje pripremu mikroreaktora, specifičnih vrlo složenih izvedbi kemijskih reaktora, karakterističnih nosača katalizatora, kao i različitih izvedbi protočnih tipova kemijskih reaktora. Međutim, njezina primjena ovisi o nekolicini čimbenika, kao što su fizikalne i kemijske značajke korištenih materijala, kemijski sastav katalizatora, primjena odgovarajuće tehnike 3D ispisa, izvedba uređaja za 3D ispis i sl. [18, 19]. Treba posebno istaknuti da tehnika aditivne proizvodnje omogućava prilagodbu monolitnih izvedbi katalizatora specifičnim procesnim zahtjevima i precizan dizajn njegovih ključnih dijelova. Pored toga, moguća je i izrada složenih 3D-struktura izrađenih od raznih tipova materijala, pri čemu se monolitni katalizatori najčešće izrađuju od aluminijskoga oksida (Al_2O_3), titanijeva dioksida (TiO_2), silicijeva dioksida (SiO_2) i silicijeva karbida (SiC) koji su ujedno i najčešći nosači u heterogenoj katalizi.

2.4. Aditivna proizvodnja - osnovne značajke i postupci aditivne proizvodnje

Uobičajeno je mišljenje da je aditivna proizvodnja dio procesnog strojarstva koji se bavi izradom predmeta postupkom nanošenja čestica u tankim slojevima i omogućava izradu raznih proizvoda kompleksne građe. Cjelokupni proces počinje s digitalizacijom oblika određenog, već postojećeg, objekta primjenom trodimenzijskih skenera ili osmišljavanjem 3D modela CAD (engl. *Computer assisted design*) računalnim programima namijenjenim za modeliranje [20, 21]. Dobiveni model pretvara se u niz vodoravnih poprečnih presjeka koji se dalje posebnim strojevima za proizvodnju struktura izrađuju sloj po sloj do konačnog proizvoda [20, 21]. Princip izgradnje „sloj po sloj“, prikazan na slici 2.5, prisutan je kod proizvodnje aditivnih proizvoda.



Slika 2.5. Izrada proizvoda tehnikom sloj po sloj.[20]

Tehnologija aditivne proizvodnje svoj razvoj i napredak bilježi počevši od osamdesetih godina prošloga stoljeća. U počecima se primjenjivao naziv „brza proizvodnja prototipova“ (engl. *rapid prototyping*), što vrlo dobro i opisuje primjenu aditivne tehnologije u početku njenog razvoja. Služila je za brzu izradu prototipova i pripremanje za komercijalnu fazu procesa [22]. Jedna od prvih razvijenih tehnologija aditivne proizvodnje bila je *tehnologija stereolitografije*. Od tada su razvijene i druge tehnologije aditivne proizvodnje. Današnji naziv ovakve vrste proizvoda nastao je krajem prvog desetljeća ovog stoljeća [22]. Zbog već spomenutih prednosti, kao što su skraćivanje vremena i cijene proizvodnje, ekološki osviještenih i prihvatljivih principa rada te relativno lakog održavanja i njihove konkurentne cijene, postupci aditivne proizvodnje u novije vrijeme sve više dobivaju na važnosti [23, 24]. U početku je tehnologija aditivne proizvodnje bila primjenjivana u području arhitekture i dizajna, gdje se koristila za proizvodnju i modeliranje trodimenzijskih modela koji se nisu mogli dobiti tradicionalnim postupcima. U novije vrijeme

dolazi do sve većeg interesa za primjenom aditivne tehnologije u ostalim industrijskim i znanstvenim područjima, mehanici, elektronici, automobilske i zrakoplovne industriji, prehrambenoj industriji, medicini, stomatologiji i brojnim drugim područjima te se može zaključiti da je tehnologija aditivne proizvodnje postala gotovo nezamjenjiva tehnika u današnje doba [21, 25].

Glavna odlika ovakve vrste proizvodnje je tzv. proizvodnja *od dna prema vrhu*, koja se temelji na principu *sloj po sloj*. Takva vrsta proizvodnje omogućuje veliku slobodu u izgradnji složenijih struktura, što nije slučaj u konvencionalnoj proizvodnji [21].

Ostale prednosti 3D ispisa uključuju:

1. izravno dobivanje željenog dizajna u obliku trodimenzijske strukture,
2. mogućnost izrade struktura bez dodatnih alata i dodatnih troškova, bez ili s minimalnom naknadnom obradom,
3. veliko iskorištenje polaznih sirovina uz mogućnost recikliranja tj. ponovne upotrebe,
4. funkcionalno dizajniranje koje omogućuje izradu složenih unutrašnjih struktura, koje mogu sadržavati rešetke i/ili šupljine,
5. omogućavanje proizvodnje bez otpada,
6. manji operativni troškovi,
7. smanjeno vrijeme dobivanja proizvoda te brži prijenos na tržište,
8. izvrsna fleksibilnost [21].

No, postoje i nedostaci kao što su:

1. veći troškovi proizvodnje ukoliko se radi o masovnoj proizvodnji (velikim serijama proizvodnje),
2. smanjen izbor materijala,
3. ograničena čvrstoća, postojanost boje, manja otpornost na vlagu i toplinu [21].

2.4.1. Tijek aditivne proizvodnje

Proces aditivne proizvodnje započinje izradom trodimenzijskog (3D) geometrijskog modela. Izrada modela se provodi u CAD programu. Model se može spremi u raznim formatima, kao što su STL (engl. *Standard Tessellation Language*) datoteka, datoteka koja nema boje i daje prikaz u obliku povezanih trokuta ili AMF datoteke (engl. *Additive Manufacturing File*), koja je u boji i može pokazivati, ne samo jedan, već više predmeta raspoređenih u vektore. Oba formata spremanja predstavljaju svojevrsni standard u području tehnologije aditivne proizvodnje [22].

Nakon postavljanja zahtjeva i zadavanja određenih parametara poput snage, brzine i dr., prelazi se na proces izrade prototipa. Pri izradi prototipa, potrebni su dodatni koraci izrade, pa tako u stereolitografiji postoji potreba za naknadno umrežavanje kako bi se završio postupak polimerizacije te kako bi se poboljšala mehanička svojstva. Potreban je i dodatan oprez prilikom vađenja prototipa iz uređaja, pazeći na temperaturu radnog prostora. Završni korak predstavljaju naknadne obrade poput čišćenja viška materijala, bojenja, i sl. Na slici 2.6. prikazan je postupak u osam koraka na kojem se temelji proces aditivne proizvodnje.



Slika 2.6. Prikaz pojedinih stupnjeva procesa aditivne proizvodnje[22]

2.4.2. Vrste i odabir materijala za aditivnu proizvodnju

U domeni aditivne proizvodnje postoji široki raspon postupaka koji koriste materijale u obliku krutina i kapljevina. U samom početku razvoja, aditivna proizvodnja temeljila se na izradi proizvoda načinjenih od polimernih materijala. No daljnjim razvojem tehnologije i različitih sustava za preradu materijala, raspon potencijalnih materijala značajno se proširio. Zbog toga u današnje vrijeme aditivna proizvodnja ne uključuje samo polimerne materijale, već i keramiku, materijale i metale na bazi ugljika, kao i druge materijale koji se sve više istražuju i razvijaju i kojima se pridaje sve veća pažnja [26].

Keramički materijali, koji imaju široku upotrebu u 3D modeliranju i izradi, u početku su korišteni u praškastom obliku te su se u cjelinu povezivali dodavanjem odgovarajućeg vezivnog materijala. Danas sve veću primjenu imaju kompozitni materijali koji se uglavnom sastoje od polimerne i keramičke komponente. Zbog toga je sve češća pojava kompozitnih filamenata na tržištu, koji se koriste u proizvodnji rastaljenim filamentom, kao jednoj od mogućih tehnika aditivne proizvodnje.

Sam odabir materijala za 3D ispis složenije je prirode i primarno ovisi o primijenjenom načinu 3D ispisa te o primjeni konačne strukture [27]. Također, izbor materijala uvelike ovisi o jednostavnosti završne obrade, potrebnim mehaničkim svojstvima te o rukovanju, skladištenju i cijeni materijala. Za proces aditivne proizvodnje trodimenzijskih predmeta najčešće se koriste polimerni materijali, kao što su akrilonitril/butadien/stiren (ABS), polikarbonat (PC), poliamid (PA), poli(metil-metakrilat) (PMMA), poliuretani (PU), poli(vinil-klorid) (PVC), epoksidne smole, metali poput aluminijska, titana te čelika i druge lake legure [22]. Materijali koji se koriste u procesu moraju osigurati dobro prijanjanje slojeva. Dobro prijanjanje postiže se primjenom mehanizama koji omogućuju srašćivanje slojeva. Razlikujemo četiri vrste mehanizama:

- 1) srašćivanje potpomognuto drugom fazom (engl. *secondary phase assisted binding*),
- 2) sinteriranje u čvrstoj fazi (engl. *solid phase sintering*),
- 3) kapljevinsko srašćivanje (engl. *liquid fusion*),
- 4) kemijski potaknuto spajanje (engl. *chemically induced binding*) [27].

Kako i sam naziv govori, srašćivanje potpomognuto drugom fazom zahtjeva drugu fazu poput tekućine, praha ili premaza koja se može dodati različitim tehnikama, poput miješanja, premazivanja te ubrizgavanja s ciljem povezivanja materijala u jednu cjelinu. Sam čin povezivanja postiže sinteriranjem u tekućem stanju (engl. *liquid phase sintering, LPS*), adhezivnim aditivima, hidratacijskim vezivanjem ili isparavanjem. Mehanizam je prisutan u mnogim postupcima aditivne proizvodnje, poput laminiranja, raspršivanja veziva i dr. [27].

Sintetiranje u čvrstoj fazi mehanizam je čvrstog vezivanja i najčešće se primjenjuje kao tehnika naknadne obrade. Na primjer, naknadno sinteriranje u pećima će ukloniti polimerno vezivo od keramike te će zgusnuti njene porozne dijelove [27].

Kapljevinsko srašćivanje je mehanizam koji za stapanje koristi odgovarajuću kapljevину. Kod metalnih struktura dovesti će do taljenja korištenjem izvora topline, a kod plastike će se zagrijavanjem potaknuti stapanje sa prethodnim slojem. Ovaj mehanizam primjenu nalazi kod ekstruzije metala, taložnog srašćivanja, raspršivanja materijala te izravnog taloženja materijala.

Kemijski potaknuto spajanje temelji se na primjeni kemijske reaktivnosti materijala kako bi se spojio sloj materijala sa onim prethodnim bez upotrebe dodatne faze. Podvrste ovog mehanizma su procesi polimerizacije i srašćivanja potpomognuti kemijskom reakcijom. Takav proces prisutan je kod raspršivanja materijala te kod fotopolimerizacije [27].

2.4.3. Vrste aditivne proizvodnje

Osnovne tehnike aditivne proizvodnje razlikuju se s obzirom na korištene materijale, način rada te s obzirom na uređaje koji se primjenjuju za tu svrhu. Postupci aditivne proizvodnje su prema normi Međunarodne agencije za standardizaciju (ISO/ASTM 52900:2021) podijeljeni u 7 kategorija:

- 1) ekstruzija materijala (engl. *material extrusion, ME*),
- 2) fotopolimerizacija u kadici (engl. *vat photopolymerization, VP*),
- 3) izravno taljenje materijala (engl. *directed energy deposition, DED*),
- 4) laminiranje (engl. *sheet lamination, SL*),

- 5) mlazno raspršivanje veziva (engl. *binder jetting*, BJ),
- 6) mlazno raspršivanje materijala (engl. *material jetting*, MJ),
- 7) proizvodnja sinteriranjem/taljenjem sloja praha (engl. *powder bed fusion*, PBF).

Ekstruzija materijala je vrsta aditivne proizvodnje polimera. Proces je to kojim se mogu proizvesti složenije strukture koje je teško ili nemoguće obraditi tradicionalnim tehnikama izrade. Ekstruzijom se smanjuje vrijeme i troškovi proizvodnje. Ove prednosti dovele su do sve veće upotrebe, kako ekstruzije materijala, tako i ostalih procesa aditivne proizvodnje u raznim industrijama kao što su zrakoplovstvo, arhitektura, medicina i dr. [28]. Negativna strana ekstruzije je nemogućnost oblikovanja finijih dijelova te vertikalna anizotropija, koja predstavlja promjenu naprezanja u smjeru širine prema promjeni naprezanja u smjeru debljine materijala [21]. U postupku ekstruzije, kao materijali, koriste se razni polimeri. Ekstruzija materijala svoju primjenu nalazi i u području katalitičkog reakcijskog inženjerstva u vidu izrade keramičkih monolita [29]. Primjer ove vrste aditivne proizvodnje je tehnologija proizvodnje rastaljenim filamentom (engl. *fused filament fabrication*, FFF) [28].

Fotopolimerizacija je proces u kojem se tekući fotopolimeri procesom polimerizacije očvršćuju/umrežavaju u kadici uz utjecaj svjetla određene valne duljine (u pravilu se radi o ultraljubičastom svjetlu). Prednosti ove metode su mogućnost izrade detalja, točnost, a nedostaci su relativno visoka cijena i dugo trajanje procesa te ograničenost na upotrebu fotopolimera loših mehaničkih svojstava. U ovu vrstu aditivne proizvodnje ubraja se stereolitografija te obrada digitalnim svjetlom [21].

Izravno taljenje materijala je vrsta procesa aditivne proizvodnje u kojem se toplinska energija koristi za spajanje materijala postupkom staljivanja. Toplinska energija, potrebna za proces, dobiva se pomoću lasera ili plazme. Materijali koji se upotrebljavaju za ovaj postupak su polimeri, kompoziti, metali i keramika. U ovu vrstu procesa ubrajaju se *laser deposition (LD)*, *Laser Engineered Net Shaping (LENS)*, *plasma arc melting (PAM)*, *electron beam melting (EBM)*, *direct metal laser sintering (DMLS)* i *selective laser sintering/melting (SLS/SLM)* [21]. Prednosti ove metode su velika kvaliteta i kontrola strukture zrna. Nedostatak procesa jeste u tome što je proces trenutačno moguć samo uz upotrebu metala [21].

Laminiranje je postupak u kojem se tanki dijelovi materijala u obliku plosnatih oblika ploča međusobno prešanjem na sobnoj ili povišenoj temperaturi tvoreći željenu strukturu [21]. Razlikuju se *laminated object manufacturing (LOM)*, *ultrasound consolidation/ultrasound additive manufacturing (UC/UAM)*. Materijali koji se koriste su polimeri, metali i keramika. Prednosti metode su cijena, jednostavno rukovanje, brzina postupka, a nedostaci se odnose na čvrstoću dobivenih tvorevina, delaminaciju te potrebu za naknadnom obradom [21].

Mlazno raspršivanje veziva je vrsta aditivne proizvodnje koja podrazumijeva povezivanje čestica praškastog materijala upotrebom određenog veziva [21]. Materijali koji se koriste za ovaj proces su keramika, metali kompoziti i polimeri. Prednosti metode su mogućnost dizajniranja i proizvodnje velikih konstrukcija, cijena i brzina ispisa, a nedostaci se odnose na nedostatna mehanička svojstva te potrebu za naknadnom obradom.

Mlazno raspršivanje materijala je postupak u kojem se kapljice materijala, primjerice fotopolimera ili termoplastičnog materijala, selektivno talože [21]. U ovu vrstu ubrajamo *3D Inkjet Technology* te *direct ink writing*. Prednosti metode su mogućnost dobivanja tvorevine različitih boja i materijala, visoka točnost i nastajanje male količine otpada. Nedostatak postupka je upotreba metode najvećim dijelom za fotopolimere i termoreaktivne smole, iako je metoda ponekad prikladna i za polimere, keramiku, biološke materijale te kompozite [21].

3. PERSPEKTIVNI DIO

U novije vrijeme sve je izraženiji utjecaj digitalnih tehnologija na područje katalitičkih tehnologija i kemijskog inženjerstva. Brz i besprijekoran prijelaz između digitalnih podataka i fizičkih objekata, svojstven digitalnoj tehnologiji proizvodnje, u budućnosti će sve značajnije usmjeravati istraživanja i razvoj kemijskih reaktora i strukturiranih katalizatora. Sve veća dostupnost hardvera neophodnih za 3D ispis značajno snižava prepreke pri razvoju procesne opreme i samim time pridonosi daljnjem napretku u području katalitičkih tehnologija i kemijskog inženjerstva. Većina radova u području kemijskog inženjerstva usmjerena je na poboljšanje procesa prijenosa tvari kroz optimizaciju geometrije katalizatora i/ili reaktora. S obzirom na brz napredak u 3D ispisu različitih funkcionalnih komponenti, kao što su monolitni katalizatori, statička miješala, napredne izvedbe kemijskih reaktora i sl., bit će vrlo zanimljivo vidjeti koje će dodatne mogućnosti proizaći iz kombiniranja mogućnosti digitalnih tehnologija sa specifičnom geometrijom, načinom rada i kemijskim sastavom strukturiranih katalizatora/reaktora.

3D ispisani strukturirani katalizatori izvrsni su alati za provođenje istraživanja u laboratorijskom mjerilu. Međutim, moguće je predvidjeti njihovu primjenu i u komercijalnoj proizvodnji, što se posebice odnosi na male do srednje velike serije katalizatora točno prilagođenih geometrija ili veličina s obzirom na specifične zahtjeve procesa u kojima se primjenjuju. Treba istaknuti da su keramički strukturirani filtri već pronašli primjenu u praksi kao prilagodljivi mediji za filtriranje rastaljenog metala u ljevaonicama. Za očekivati je da će se uskoro pronaći i druge mogućnosti primjene u područjima usko povezanim sa strukturiranim katalizatorima, kao što su strukturirani unutarnji dijelovi kolona za reaktivnu destilaciju, optimizirani unutarnji dijelovi izmjenjivača topline i sl. Daljnje mogućnosti primjene će se vjerojatno odnositi na funkcionalne materijale sa precizno definiranom poroznošću sloja od ulaza do izlaza iz procesnog uređaja (npr. reaktora), kao i u području tzv. protočne kemije (engl. *flow chemistry*) koja sve više postaje prioritetna tema istraživanja u farmaceutskoj industriji. Osim toga, uvođenje digitalne proizvodnje zahtijevat će preispitivanje ostalih aspekata istraživanja i poučavanja u obrazovnim institucijama. Na primjer, digitalna proizvodnja vjerojatno će značajno utjecati na pomak sa intelektualnog vlasništva prema lako dostupnim računalnim datotekama. Iako je u akademskoj zajednici takva otvorenost uglavnom opće prihvaćena, za očekivati je da će industrijski istraživači biti nešto suzdržaniji u tom smislu. S obzirom da se digitalne tehnologije značajno oslanjaju na rezultate modeliranja i

numeričkih simulacije, za očekivati je da će biti sve izraženija potreba za interdisciplinarnim istraživanjima, kao i za promjenom strukture programa na obrazovnim institucijama.

3.1. Proizvodnja rastaljenim filamentom

Proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *fused filament fabrication, FFF*) predstavlja jednu od poznatijih i zastupljenijih tehnika aditivne proizvodnje. Spomenuta tehnika svoj značajniji razvoj bilježi krajem 80-ih godina prošlog stoljeća (tvrtka Stratasys), a danas je FFF tehniku na tržištu moguće naći i pod nazivom taložno očvršćivanje (engl. *Fused Deposition Modeling, FDM*). Zbog jednostavne metode ispisa, velike mogućnosti izbora različitih materijala u obliku filameta te zbog relativno niske cijene, jedna je od najraširenijih tehnologija 3D ispisa [30]. S obzirom na željenu primjenu, materijali korišteni prilikom izbora ove tehnike trebaju zadovoljiti svojstva kao što su velika kemijska otpornost, biokompatibilnost, toplinska otpornost, fleksibilnost i čvrstoća.

Ova tehnologija aditivne proizvodnje temelji se na procesu ekstruzije. Filament termoplastičnog materijala, dovodi se do metalne mlaznice gdje se materijal omekšava zagrijavanjem te se potom istiskuje na radnu podlogu po principu sloj po sloj. Mlaznica, kojom upravlja 3D-pisač, pomiče se u x-y smjeru i ispušta materijal ovisno o postavljenom modelu. Slojevi polimera se na podlozi, pri sobnoj temperaturi hlade i skrućuju te se dobiva željeni produkt, odnosno ekstrudat. Prilikom ekstruzije kroz mlaznicu, materijal je u omekšanom stanju i pri sobnoj temperaturi se, često uz korištenje ventilatora, brzo očvršćuje. Nakon što se izradi prvi sloj, radna se podloga pomiče u smjeru z-osi i spušta za visinu sloja te se zatim ekstrudira novi sloj i taj postupak se ponavlja do završetka 3D ispisa proizvoda [31].

Postupak proizvodnje rastaljenim filamentom prikazan je na slici 3.1. Tijekom procesa izrade potrebno je održavati temperaturu rastaljenog materijala nešto iznad temperature očvršćivanja. Cijeli sustav je u temperiranoj okolini, čime se smanjuje mogućnost nepoželjnog sakupljanja materijala prilikom hlađenja te se uvelike smanjuje potrošnja energije [32].

U ovoj se tehnici najčešće koristi filament u obliku žice, uobičajene debljine od ca. 1,75 mm. Taj se filament zagrijava i istiskuje kroz mlaznicu, odnosno diznu (engl. *nozzle*), te se ispušta na zagrijanu radnu podlogu. Koristi se zagrijani sloj tako da kada se rastaljeni filament taloži na

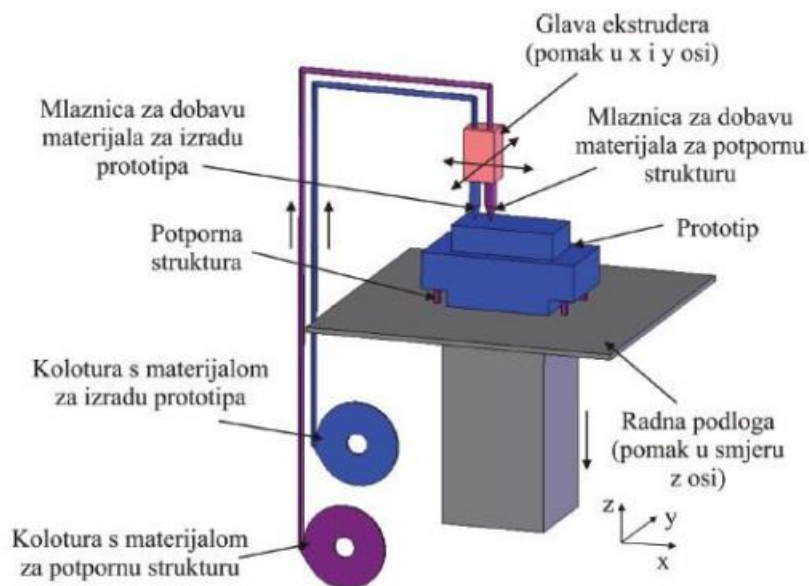
sloju, on ostaje zagrijan da bi se mogla stvoriti veza sa sljedećim slojem. Prije početka izrade proizvoda, 3D pisač prvo stvara podlogu (engl. *raft*), a proizvodnju samog modela prati i simultana proizvodnja potporne strukture (engl. *support*) koja osigurava mehaničku stabilnost proizvoda. Podloga i potporna struktura se nakon 3D ispisa mehanički odvajaju od proizvoda.

U početku su se kao materijali koristili gotovo isključivo termoplastični polimeri kao što su akrilonitril butadien stiren (ABS), polikarbonati (PC). Pored toga, danas se primjenjuju i ostali materijali kao što su polilaktidi (PLA), poliamidi (PA), polietilen visoke gustoće (engl. *High Density Polyethylene*, HDPE) i poliuretani (PU). Najviše se koriste ABS i PLA zbog lake dostupnosti, niske cijene, netoksičnosti, fleksibilnosti i brzog ispisa. Trenutno se na tržištu pojavljuje sve više kompozitnih materijala koji su vrlo atraktivni za primjenu u istraživačke svrhe [30]. Kod mnogih modernih izvedbi 3D-pisača koji rade na principu proizvodnje rastaljenim filamentom moguća je primjena dva ili više materijala, od kojih jedan uglavnom služi kao potporna struktura. Na taj način omogućeno je lakše uklanjanje potporne strukture upotrebom određenih otapala u kojima je ta vrsta materijala netopljiva, za razliku od materijala od kojeg je načinjen finalni proizvod. Pokazalo se da je FFF bitno pristupačnija metoda 3D ispisa nego SLA i SLS u smislu troškova obrađenih materijala i troškova opreme.

Keramička punila koriste se za poboljšanje mehaničkih ili toplinskih svojstava termoplasta ili za biološke primjene, a punjenjem termoplasta keramičkim prahom u vrlo visokom udjelu krutine moguće je ispisati predmete koji se mogu odvojiti od veziva (engl. *debinding*) i sinterirati u konačne keramičke dijelove. Za postizanje finih geometrijskih detalja ispisa, filamentni materijali moraju imati posebna svojstva:

- 1) viskoznost rastaljenog filameta treba biti niska zbog ostvarivanja što manjeg otpora prolasku omekšalog filameta kroz mlaznicu,
- 2) visoka čvrstoća materijala na sobnoj temperaturi za dobru stabilnost filameta i ispisanog predmeta,
- 3) potpuno odvajanje i sinteriranje dijelova bez deformacija,
- 4) udio krutine između 45 i 60 v% za visoku gustoću i stabilan oblik bez savijanja nakon sinteriranja,
- 5) maksimalna veličina čestica 10 % željene veličine detalja strukture i

6) potpuno vlaženje čestica vezivom za najbolju deaglomeraciju [33, 34].



Slika 3.1. Postupak proizvodnje rastaljenim filamentom [32]

Tehnologija proizvodnje rastaljenim filamentom ima mnoge prednosti kao što su brz i siguran rad, dostupnost velikog izbora različitih materijala, mogućnost istovremene izrade više objekata te mogućnost naknadne obrade, bušenja, pjeskarenja i bojanja. Uz navedeno, FFF pisaci imaju niže cijene u odnosu na ostale 3D pisace, niže troškove obrađenih materijala i opreme. Uređaji su kompaktni i zahtijevaju minimalne laboratorijske preinake prilikom njihove nabave [35].

Neki od nedostataka FFF tehnologije su tzv. efekt stepenica (engl. *staircase effect*), potreba za naknadnom obradom, potporna struktura koja je vrlo često nužna prilikom izrade, mogućnost skupljanja plastomernog materijala za vrijeme hlađenja (engl. *shrinkage*), što uzrokuje promjenu oblika konačnog oblika [36]. Dodatne probleme izazivaju i velika hrapavost površine, moguće krivljenje rubova, nedostatak i gubitak prijanjanja, izobličenje dijelova, te nastajanje šupljina. U slučaju FFF tehnike s otvorenim pristupom (engl. *open-source* FFF), unutarnji i vanjski čimbenici, kao što su promjenjiva sobna temperatura, prisutnost vlage u prostoriji, prisutnost vibracija, začepljenje mlaznice, te previsoka/preniska temperatura mlaznice pogoduju nastanku takvih problema.

3.2. Usporedba proizvodnje rastaljenim filamentom i stereolitografije

U tablici 2.1. dana je usporedba dviju najčešće korištenih tehnika aditivne proizvodnje u katalitičkom reakcijskom inženjerstvu, tj. proizvodnje rastaljenim filamentom (FFF) i stereolitografije (SLA) i to s obzirom na korištene materijala, radno područje i specifične detalje procesa temeljem literaturnih podataka [36]. Kao što se može uočiti tehnika FFF u prednosti je u odnosu na tehniku SLA s obzirom na značajke korištenih materijala i radno područje, dok SLA ima malu prednost u odnosu na specifične detalje procesa.

Tablica 2.1. Usporedba FFF i SLA [36].

| | | Proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF) | Stereolitografija (SLA) |
|-----------------------|------------------------|--|--|
| Materijali | Preporučeni materijali | <ul style="list-style-type: none"> • Materijal je inertan i bezopasan prije i nakon ispisa. • Skladišti se u hladnom i suhom prostoru. | <ul style="list-style-type: none"> • Zahtijevaju posebnu opremu za rukovanje (rukavice otporne na kemikalije), smola je iritirajuća za kožu i može uzrokovati iritaciju očiju. • Potrebno je dobro homogenizirati smolu prije upotrebe • Skladišti se u hladnom i suhom prostoru. |
| | Prihvaćeni materijali | <ul style="list-style-type: none"> • Širok raspon termoplastičnih materijala. • Relativno niska cijena materijala. • Umjerena savojna čvrstoća. | <ul style="list-style-type: none"> • Koriste se smole, ograničen raspon materijala. • Cijena je umjerena do visoka. • Nije prikladno za vanjsku upotrebu. |
| | Ocjena | ●●●●○ | ●●●○○ |
| Radno područje | Područje rada | <ul style="list-style-type: none"> • Može se koristiti u bilo kojem radnom području (u uredu ili u industrijskom postrojenju). | <ul style="list-style-type: none"> • Područje rada zaštićeno od prirodnog svjetla ili korištenje 3D-pisača koji imaju zaštitni sloj na komori |

| | | | |
|----------------|-------------------|--|--|
| | Potrebna oprema | <ul style="list-style-type: none"> • Osim samog pisaača, nije nužno potrebna dodatna oprema | <ul style="list-style-type: none"> • Oprema za završnu obradu. • Spremnici za ispiranje izopropilnim alkoholom. • UV komora. • Oprema za skladištenje i odlaganje. |
| | Otpad | <ul style="list-style-type: none"> • Dijelovi i otpadni materijal mogu se odložiti u normalan otpad. | <ul style="list-style-type: none"> • Otpad tekuće smole zahtijeva posebno odlaganje jer se karakterizira kao opasan otpad. |
| | Ocjena | ●●●●○ | ●●●○○ |
| Detalji | Kompleksni dizajn | <ul style="list-style-type: none"> • Moguće korištenje dvije vrste materijala s topljivom potpornom strukturom. | <ul style="list-style-type: none"> • Moguće korištenje samo jednog materijala s mehaničkim uklanjanjem potporne strukture. |
| | Detalji | <ul style="list-style-type: none"> • Ograničeni detalji, visoka točnost, vidljive linije slojeva. | <ul style="list-style-type: none"> • Visoki detalji i točnost,. |
| | Ocjena | ●●●○○ | ●●●●○ |

Treba spomenuti da ostale tehnologije aditivne proizvodnje, poput polimerizacije i proizvodnje sinteriranjem/taljenjem sloja praha ponekad daju bolje rezultate, ali su istovremeno i mnogo skuplje.

Prema očekivanjima, daljnji razvoj u području inženjerstva materijala, a posebice razvoj kompozitnih materijala/filamenata koji sadrže termoplastične materijale poput akrilonitril butadien stirena (ABS), polilaktida (PLA), polietilen tereftalata (PET), polietilen tereftalat glikola (PETG), polistirena (PS), termoplastičnih poliuretana (TPU) i alifatskih poliamida (najlon) i napredne tehnike njihove obrade i procesuiranja vjerojatno će kompenzirati neke od prethodno spomenutih problema i izazova te omogućiti nova postignuća u području katalitičkog reakcijskog inženjerstva zahvaljujući primjeni modernih tehnologija aditivne proizvodnje i ostalih pristupa obuhvaćenih metodologijom intenzifikacije procesa.

4. ZAKLJUČCI

- Digitalne tehnologije i na njima utemeljene tehnologije proizvodnje u budućnosti će sve značajnije usmjeravati istraživanja i razvoj kemijskih reaktora i strukturiranih katalizatora. Tehnologija proizvodnje rastaljenim filamentom (FFF) jedna je od tehnika aditivne proizvodnje koja je revolucionirala strategiju proizvodnje složenih proizvoda u posljednjih nekoliko desetljeća, a primjer takvih složenih proizvoda su monolitni katalizatori/reaktori i slične izvedbe strukturiranih katalizatora, kemijskih reaktora i procesne opreme koja se primjenjuje u kemijskoj procesnoj industriji.
- Kvaliteta dijelova izrađenih postupkom FFF ovisi o različitim konstantnim kao i promjenjivim parametrima procesa, čijim optimiranjem se proces može poboljšati.
- Ranija istraživanja ukazuju na neke probleme pri izradi proizvoda tehnikom FFF, kao što su efekt stepenica, potreba za naknadnom obradom i uklanjanjem potporne strukture, mogućnost skupljanja plastomernog materijala za vrijeme hlađenja koje može uzrokovati promjenu željenog oblika, visoku hrapavost površine, moguće zakrivljenje rubova, , nedostatak i gubitak prijanjanja i sl.
- Postoje brojne prednosti tehnike FFF, posebice kada se radi o izradi proizvoda koje nije moguće dobiti primjenom uobičajenih tehnika.
- Tehnika FFF u prednosti je u odnosu na SLA, kao drugu opće prihvaćenu tehnologiju aditivne proizvodnje s obzirom na značajke korištenih materijala i uvjete rada, iako SLA ima malu prednost u odnosu na FFF imajući u vidu neke specifične značajke procesa. Ostale tehnologije aditivne proizvodnje, poput proizvodnje sinteriranjem/taljenjem sloja praha ponekad daju bolje rezultate, ali su mnogo skuplje.
- Daljnji razvoj u području inženjerstva materijala, a posebice razvoj kompozitnih materijala/filamenata koji sadrže termoplastične materijale poput akrilonitril butadien stirena (ABS), polilaktida (PLA), polietilen teraftalata (PET), polietilen teraftalat glikola (PETG), polistirena (PS), termoplastičnih poliuretana (TPU) i alifatskih poliamida (nylon) i tehnike njihovog procesuiranja vjerojatno će kompenzirati neke od postojećih problema i izazova te omogućiti nova postignuća u području katalitičkog reakcijskog inženjerstva zahvaljujući primjeni modernih tehnologija aditivne proizvodnje i ostalih pristupa obuhvaćenih metodologijom intenzifikacije procesa.

5. POPIS KRATICA

ABS - akrilonitril/butadien/stiren

AMF - datoteka aditivne proizvodnje (engl. Additive Manufacturing File)

BJ - mlazno raspršivanje veziva (engl. binder jetting)

CAD - oblikovanje s pomoću računala (engl. Computer assisted design)

DED - izravno taljenje materijala (engl. idirected energy depositon)

DMLS - izravno lasersko sinteriranje metala (engl. direct metal laser sintering)

EBM - taljenje elektronskim snopom (engl. electron beam melting)

FDM - taložno očvršćivanje (engl. Fused Deposition Modeling)

FFF - tehnologija proizvodnje rastaljenim filamentom (engl. fused filament fabrication)

HDPE - polietilen visoke gustoće (engl. High Density Polyethylen)

LD - lasersko taloženje (engl. laser deposition)

LENS - laserski projektirano oblikovanje mreže (engl. Laser Engineered Net Shaping)

LOM - proizvodnja laminarnih predmeta (engl. laminated object manufacturing)

LPS - sintetiranje u tekućem stanju (engl. liquid phase sintering)

ME - ekstruzija materijala (engl. material extrusion)

MJ - mlazno raspršivanje materijala (engl. material jetting)

PA - poliamid

PBF - proizvodnja sinteriranjem/taljenjem sloja praha (engl. powder bed fusion)

PC - polikarbonat

PET- polietilen teraftalat

PETG - polietilen teraftalat glikol

PI - intenzifikacija procesa (engl. Proces Intensification)

PLA - polilaktid

PMMA - poli(metil-metakrilat)

PS - polistiren

PU - poliuretan

PVC - poli(vinil-klorid)

SL - laminiranje (engl. sheet lamination)

SLA - stereolitografija

SLS/SLM - selektivno lasersko sinteriranje/taljenje (engl. selective laser sintering/melting)

STL - standardni jezik teselacije (engl. Standard Tessellation Language)

TPU - termoplastični poliuretan

UC/UAM - ultrazvučna konsolidacija/ultrazvučna aditivna proizvodnja (engl. ultrasound consolidation/ultrasound additive manufacturing)

VP - fotopolimerizacija u kadici (engl. vat photopolymerization)

6. LITERATURA

- [1] S. Zrnčević, Kataliza i katalizatori, Hinus, Zagreb (2005)
- [2] [How does a catalyst actually lower the activation energy of a reaction? - Quora](#) (pristup 02.04.2023.)
- [3] V. P Da Costa Oliveira Santos, Catalytic Oxidation Of Volatile Organic Compounds, Doktorska dizertacija, Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal, 2010.
- [4] M. Shahzad Kamal, A. Razzak Shaikh, M. M. Hossain., Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review, Atmos. Environ. 140 (2016) 117-134.
- [5] B. Gokalp. Using the three-way catalyst monolith reactor for reducing exhaust emissions, J. Renewable Sustainable Energy, 4 (2012) 043114
- [6] P. Forzatti, F. Arosio, C. Cristiani, Structured catalysts for environmental and energetical applications, Advances in Science and Technology 45 (2006) 2188-2197
- [7] V. Tomašić, F. Jović, State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors, Appl. Catal., A 311 (2006) 112– 121.
- [8] V. Tomašić, Monolitni katalizatori i reaktori, Kemija u industriji 53 (2004) 567-578.
- [9] S. Govender, H. B. Friedrich, Monoliths: A review of the basics, preparation methods and their relevance to oxidation, Catalysts 7 (2017) 62.
- [10] M. M Manfe., K. S Kulkarni., A. D. Kulkarni, Industrial application of monolith catalysts/reactors: review article, IJAERS 1 (2011) 1-3.
- [11] P. Avila, M. Montes, E. E Miró, Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies, Chem. Eng. J. 109 (2005) 11–36.
- [12] <https://www.maidbrigade.com/blog/are-you-being-exposed-to-toxic-volatile-organiccompounds/> (pristup 19.04.2023.)
- [13] I. E. Zelić, V. Gilja, I. Grčić, V. Tomašić, Intenzifikacija fotokatalitičkih procesa za obradu voda i otpadnih voda, Kem. Ind. 70 (2021) 273–290.

- [14] P. Michorczyk, E. Hedrzak, A. Wegrzyniak, Preparation of monolithic catalysts using 3D printed templates for oxidative coupling of methane, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 18753- 18756.
- [15] H. Thakkar, S. Lawson, A. A. Rownaghi, F. Rezaei, Development of 3D-printed polymerzeolite composite monoliths for gas separation, *Chem. Eng. J*
- [16] A. Gebhardt, *Understanding Additive Manufacturing, Rapid Prototyping – Rapid Tooling – Rapid Manufacturing*, Carl Hanser Verlag, München, 2012.
- [17] A. Adamo, R. L. Beingessner, M. Behnam, J. Chen, T. F. Jamison, K. F. Jensen, J. C. M. Monbaliu, A. S. Myerson, E. M. Revalor, D. R. Snead, T. Stelzer, N. Weeranoppanant, S. Y. Wong, P. Zhang, On-demand continuous-flow production of pharmaceuticals in a compact, reconfigurable system, *Science* 352 (2016) 61-67.
- [18] O. H. Laguna, P. F. Lietor, F. J. I. Godino, F. A. Corpas- Iglesias, A review on additive manufacturing and materials for catalytic applications: Milestones, key concepts, advances and perspectives, *Mater. Des* 208 (2021) 109927
- [19] C. Hurt, M. Brandt, S. S. Priya, T. Bhatelia, J. Patel, P.R. Selvakannan, S. Bhargava, Combining Additive Manufacturing and Catalysis: A Review, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 3421– 3439
- [20] Aditivna proizvodnja. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=69979>>. (pristup 27. 04. 2023. g.)
- [21] S. A. M. Tofail, E. P. Koumoulos, A. Bandyopadhyay, S. Bose, L. O'Donoghue, C. Charitidis, Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities, *Mater. Today* 21 (2018) 22-37.
- [22] A. Pilipović, Aditivna proizvodnja, *Polimeri: časopis za plastiku i gumu*, 33 (2012) 135-136.
- [23] T. D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K. T. Q. Nguyen, D. Hui, Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges, *Compos. B. Eng.* 143 (2018) 172-196.

- [24] H. Bikas, P. Stavropoulos, G. Chryssolouris, Additive manufacturing methods and modelling approaches: a critical review, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 83 (2016) 389-405.
- [25] L. R. S Rosseau., V. Middelkoop, H. A. M Willemsen., I. Roghair, M. van Sint Annaland, Review on Additive Manufacturing of Catalysts and Sorbents and the Potential for Process Intensification, *Front. Chem. Eng.*, 4 (2022) 834547
- [26] Kurte, L., Kinetička analiza toplinske razgradnje ekstrudiranog polipropilena, Završni rad, Split, 2010.
- [27] D. Bourell, J.P. Kruth, M. Leu, G. Levy, D. Rosen, A. M. Beese, A. Vlarem, Materials for additive manufacturing, *CIRP Ann Manuf Technol* 66 (2017) 659-681.
- [28] Braconnier DJ, Jensen RE, Peterson AM, Processing Parameter Correlations in Material Extrusion Additive Manufacturing, *Additive Manufacturing* (2019).
- [29] V. Tomašić, F. Jović, State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors, *Appl. Catal., A* 311 (2006) 112– 121.
- [30] Z. Chen, Z. Li, J. Li, C. Liu, C. Lao, Y. Fu, C. Liu, Y. Li, P. Wang, Y. He, 3D printing of ceramics: A review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 661-687.
- [31] Minić, L., Diplomski rad, Utjecaj ekstrudiranja na toplinske karakteristike polietilena visoke gustoće, Kemijsko- tehnološki fakultet, Split, (2010.)
- [32] Godec, D., Šercer, M. Aditivne tehnologije - 4. industrijska revolucija?, *Glasnik akademije tehničkih znanosti hrvatske.* 19, 2015.
- [33] D. Nötzel, R. Eickhoff, and T. Hanemann, Fused filament fabrication of small ceramic components, *Materials (Basel)*, 11 (2018) 1-10.
- [34] A. Yadav et al., Fused filament fabrication: A state-of-the-art review of the technology, materials, properties and defects, *Int. J. Interact. Des. Manuf.*, (2022)
- [35] Šercer, M., Godec, D. & Pilipović, A. Aditivne tehnologije za mala i srednje velika poduzeća. (2014).
- [36] <https://www.bcn3d.com/introduction-fff-3d-printing-technology-additive-manufacturing-basics/>