



Politechnika Krakowska
im. Tadeusza Kościuszki



Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej

ROZPRAWA DOKTORSKA

Druk 3D w katalizie – od projektu cyfrowego do zastosowań praktycznych

mgr inż. Elżbieta Bogdan

Promotor: dr hab. inż. Piotr Michorczyk, prof. nadzw. PK

Kraków 2022

Składam serdeczne podziękowania
Panu dr hab. inż. Piotrowi Michorczykowi, prof. PK
za okazaną życzliwość, wszechstronną pomoc
i cenne wskazówki podczas przygotowania tej pracy.

Spis treści

Wstęp	5
Część literaturowa	7
1. Monolity	7
1.1 Monolity jako katalizatory strukturalne	7
1.2 Charakterystyka katalizatorów monolitycznych	8
1.2.1 Materiały	8
1.2.2 Struktura	9
1.3 Metody otrzymywania monolitów	12
1.3.1 Monolity ceramiczne	12
1.3.2 Monolity metaliczne	16
1.3.3 Monolity węglowe	17
1.4 Zastosowanie monolitów	17
1.5 Podsumowanie	19
2. Druk 3D	20
2.1 Idea druku trójwymiarowego	20
2.2 Proces wytwarzania addytywnego	21
2.2.1 Przygotowanie danych do drukowania	22
2.2.2 Wytworzenie obiektu fizycznego	23
2.3 Metody druku 3D	24
2.3.1 Klasyfikacja metod	24
2.3.2 Metody druku 3D do zastosowań katalitycznych	25
2.3.2.1 Metody oparte na wyłaczaniu materiału	26
2.3.2.2 Metody oparte na fotopolimeryzacji w zbiorniku	28
2.3.2.3 Pozostałe metody	32
2.4 Podsumowanie	33

3. Druk 3D w katalizie	34
3.1 Katalizatory monolityczne	35
3.1.1 Monolity ceramiczne i zeolitowe	35
3.1.2 Monolity metaliczne.....	40
3.1.3 Monolity węglowe.....	41
3.1.4 Monolity polimerowe	42
3.2 Mieszalniki statyczne	42
3.3 Inne struktury do zastosowań katalitycznych i w dziedzinach pokrewnych.....	44
3.4 Struktury na bazie wydrukowanych szablonów	47
3.5 Podsumowanie.....	48
Część eksperymentalna	50
Cel i zakres rozprawy	50
Spis prac stanowiących podstawę rozprawy	51
Przewodnik po pracach stanowiących podstawę rozprawy.....	52
Teksty prac stanowiących podstawę rozprawy	61
Artykuł 1 The application of 3D printing in the designing of channel structures in monolithic catalysts dedicated to the oxidative coupling of methane.....	61
Artykuł 2 Preparation of monolithic catalysts using 3D printed templates for oxidative coupling of methane	72
Artykuł 3 Monolithic composites with geometry controlled by polymeric 3D printed templates: Characterization and catalytic performance in OCM	82
Artykuł 4 Monoliths with MFI zeolite layers prepared with the assistance of 3D printing: Characterization and performance in the gas phase isomerization of α -pinene.....	101
Wnioski	122
Literatura	124
Wykaz skrótów z dziedziny druku 3D	134
Streszczenie	135
Abstract	136
Oświadczenia współautorów prac	137
Życiorys naukowy	142
Wykaz dorobku naukowego	144

Wstęp

Katalizatory heterogeniczne znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu chemicznego i w dziedzinach pokrewnych do wytwarzania szerokiej gamy produktów w procesach jedno- i wielofazowych. Zwykle występują one w postaci proszków lub większych form, np. granulek^{1,2}.

Procesy zachodzące w fazie gazowej prowadzone są w przepływowych reaktorach ze złożem stacjonarnym. Ich główną wadą jest gwałtowny spadek ciśnienia na złożu katalizatora w czasie reakcji, zwłaszcza gdy szybkości przepływu są duże. Im większy spadek ciśnienia, tym większy opór przepływu i większe straty energii³⁻⁵.

W procesach wielofazowych, w których obecne są reagenty w fazie gazowej i ciekłej, stosuje się reaktory zawieszinowe z mieszalnikiem, zawieszinowo-barbotażowe albo reaktory strużkowe². Mają one jednak swoje wady. Reaktory zawieszinowe, operując katalizatorem w postaci proszku, wymagają energochłonnego etapu jego oddzielenia, a dodatkowo następuje ścieranie się katalizatora. W reaktorze ze złożem stacjonarnym, w którym katalizator występuje w postaci upakowanego złoża większych cząstek (ze względu na dopuszczalny spadek ciśnienia na złożu), pojawiają się ograniczenia dyfuzyjne wpływające negatywnie na szybkość reakcji. Stężenie reagentów i temperatura zmieniają się wzdłuż długości reaktora, co powoduje zmniejszenie efektywności kontaktu ciec-ciało stałe i powstawanie gorących miejsc. Nadmiernego spadku ciśnienia można uniknąć tylko przy niskich prędkościach przepływu gaz-ciecz, a to z kolei zmniejsza wydajność reakcji. Inną wadą wymienionych reaktorów jest trudność zwiększenia skali do wielkości przemysłowej^{1,6}.

Aby pokonać te wszystkie trudności, naukowcy proponują zastąpienie konwencjonalnych katalizatorów i reaktorów przez układy zawierające sfunkcjonalizowane mikrokanaly o regularnej strukturze przestrzennej takie jak monolity. Mogą one zostać zaprojektowane precyzyjnie w każdym szczególe oraz dostosowane do danego procesu^{1,3,7}.

Metody otrzymywania monolitów różnią się od metod otrzymywania katalizatorów cząstkowych⁸. Monolity ceramiczne produkowane są przede wszystkim techniką wytłaczania, a monolity metaliczne przez składanie cienkich blach falistych⁹. Z zastosowaniem tych metod wiążą się poważne ograniczenia w doborze materiałów, a także w projektowaniu i wytwarzaniu skomplikowanych struktur monolitycznych³.

Rozwiązaniem może być wykorzystanie do produkcji monolitów technologii wytwarzania addytywnego, zwanej potocznie drukiem trójwymiarowym. Druk 3D pozwala na tworzenie złożonych przestrzennych struktur z wielu różnych materiałów, dzięki czemu

możliwe staje się otrzymanie katalizatorów o pożądanym właściwościach. Istnieje wiele procesów chemicznych i przemysłowych, które można intensyfikować za pomocą technologii druku 3D, dlatego jest to bardzo obiecujący obszar badań^{3,10,11}.

Do tej pory do wytwarzania katalizatorów monolitycznych sugerowano użycie drukarek 3D działających głównie w oparciu o wyłaczanie materiału i w ten sposób drukowano nośniki katalityczne i gotowe katalizatory^{12,13}. Metody te, choć proste i tanie, nie zapewniają zadowalającej rozdzielczości, dokładności i wykończenia powierzchni obiektów drukowanych dla celów katalitycznych^{14,15}. Dlatego też warto rozważyć zastosowanie technologii dających lepsze rezultaty, na przykład opartych na fotopolimeryzacji w zbiorniku – SLA (stereolitografii) lub DLP (ang. *digital light processing*)¹⁶.

Część literaturowa

1. Monolity

1.1 Monolity jako katalizatory strukturalne

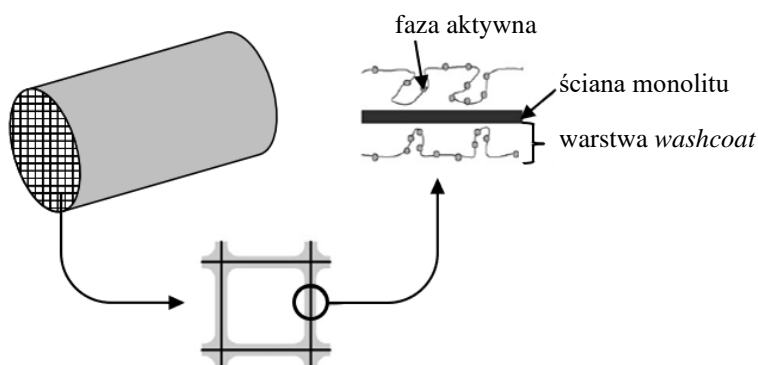
Monolityczne katalizatory oraz reaktory strukturalne są szeroko stosowane w procesach prowadzonych w fazie gazowej. Stanowią one także bardzo obiecującą alternatywę dla konwencjonalnych wielofazowych reaktorów, takich jak reaktor ze złożem stacjonarnym, reaktor zawieszinowy i reaktor barbotażowo-zawieszinowy, służących do prowadzenia reakcji w układzie gaz-ciecz-ciało stałe¹⁷.

Monolity należą do grupy katalizatorów strukturalnych i są najbardziej popularne w tej grupie¹⁸. Charakteryzują się one regularnymi strukturami przestrzennymi. W ich przypadku granica pomiędzy reaktorem a katalizatorem zanika, ponieważ są zaprojektowane w taki sposób, że funkcja obu jest zamknięta w jednej jednostce strukturalnej¹.

Nazwa *monolit* pochodzi z języka greckiego (gr. *mono lithos*) i oznacza pojedynczą skałę. Monolity to struktury ciągłe, jednolite, zawierające wiele wąskich, przeważnie równoległych kanałów, prostych lub zygzakowatych. Czasami nadal używana jest nazwa angielska *honeycomb*, co jest związane z tym, że w pierwszych produkowanych monolitach przekroje kanałów przypominały strukturę plastra miodu. Główną cechą odróżniającą monolity od pozostałych rodzajów katalizatorów strukturalnych jest bardzo ograniczone mieszanie radialne wewnątrz kanału i zazwyczaj brak wymiany masy między poszczególnymi kanałami, co skutkuje brakiem mieszania w reaktorze¹⁸.

Wyróżniono dwa podstawowe typy katalizatorów monolitycznych w zależności od rozmieszczenia składników aktywnych katalitycznie¹⁹. Pierwszy typ – *incorporated* – charakteryzuje się tym, że faza aktywna znajduje się na zewnętrznych powierzchniach ścian

monolitu oraz w ich wnętrzu. Obejmuje on katalizatory, w których faza aktywna jest osadzona na monolicie o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej, a monolit pełni wtedy funkcję nośnika fazy aktywnej. Do tego typu katalizatorów zalicza się także tzw. integralne katalizatory, czyli takie, w których przed procesem formowania struktury faza aktywna (albo jej prekursor) jest mieszana z innymi składnikami, które tworzą monolit. Drugi typ – *coated* – dotyczy katalizatorów, w których ściany inertnego, nieporowatego nośnika monolitycznego są pokryte albo cienką warstwą porowatego materiału zwaną *washcoat*, która umożliwia zdyspergowanie fazy aktywnej, albo gotową mieszaniną katalityczną. Faza aktywna znajduje się więc wyłącznie na zewnętrznych powierzchniach ścian (rys. 1)⁴.



Rysunek 1. Schemat budowy katalizatora monolitycznego typu *coated*²⁰.

1.2 Charakterystyka katalizatorów monolitycznych

1.2.1 Materiały

Obecnie zarówno w przemyśle, jak i w badaniach naukowych jako materiały nośnikowe dla monolitów stosuje się najczęściej materiały ceramiczne i metaliczne¹⁷. Wiodący producenci katalizatorów utrzymują ich skład chemiczny w tajemnicy²¹.

Najpowszechniej używanym materiałem ceramicznym do celów katalitycznych jest kordieryt, który składa się z tlenków: magnezu, krzemu i glinu (w stosunku molowym 2:5:2). Inne materiały ceramiczne, jakie są stosowane, to: mullit – tlenek mieszany krzemu i glinu (w stosunku 2:3), węglík krzemu, węglík boru, azotek krzemu, azotek boru, azotek glinu, tlenek tytanu, tlenek cyrkonu, krzemian cyrkonu, borek cyrkonu, tytanian glinu, krzemian litowo-glinowy, tlenek glinu α i γ ^{7,18,21}. Wśród nośników wyróżnia się takie o niskiej powierzchni właściwej (o ograniczonej porowatości), np. kordieryt, mullit, węglík krzemu, oraz o wysokiej powierzchni właściwej (porowate), np. krzemionkowe czy z tlenku glinu γ . Monolity ceramiczne wysokopowierzchniowe charakteryzują się powierzchnią właściwą w zakresie od $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ do $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, podczas gdy powierzchnia właściwa monolitów o niskiej powierzchni to $0,1\text{-}2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, a po pokryciu warstwą nośnika katalitycznego o dobrze rozwiniętej powierzchni – $2,5\text{-}40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ^{7,19,21}.

Monolity metaliczne wykonywane są najczęściej ze stali nierdzewnej i ze stopów stali, głównie ferrytycznych zawierających glin (np. *Kanthal* – stop żelaza, glinu, chromu, kobaltu, *Fecralloy* – stop żelaza, glinu, chromu, itru), a także ze stopów niklu i chromu oraz z aluminium. Większość monolitów metalicznych jest nieporowata^{4,19,21}.

Oprócz monolitów ceramicznych i metalicznych znane są także struktury zeolitowe, węglowe i metaloorganiczne^{4,9}.

Nośniki ceramiczne charakteryzują się bardzo dobrą wytrzymałością mechaniczną, wysoką wytrzymałością termiczną (np. kordieryt topi się w temperaturze 1200°C) i odpornością na szoki termiczne dzięki niskiemu współczynnikowi rozszerzalności cieplnej. Jedynie monolity porowate wykazują obniżoną odporność termiczną i stabilność, co jest związane z przemianami fazowymi występującymi w wysokich temperaturach. Monolity ceramiczne pracują w niemalże adiabatycznych warunkach z uwagi na niską przewodność cieplną. Wyklucza to zastosowania, w których wymagana jest wymiana ciepła z otoczeniem przez ściany, ponieważ może to niekorzystnie wpływać na selektywność reakcji^{5,7,19}.

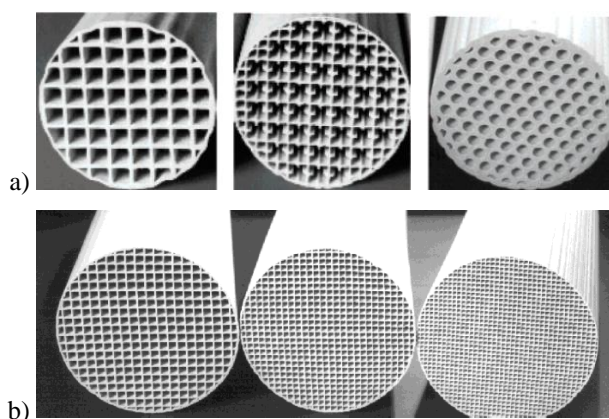
Materiały metaliczne cechuje wyższa temperatura topnienia i przewodnictwo cieplne oraz mniejsza pojemność cieplna i masa. Nośniki metaliczne wykazują lepszą wytrzymałość mechaniczną, są odporne na działanie temperatury i na szoki termiczne. Tylko w bardzo wysokich temperaturach mają ograniczoną stabilność termiczną z powodu topnienia i korozji. Monolity metaliczne szybciej osiągają wymaganą temperaturę roboczą i mają mniejszą objętość całkowitą. Bardziej skomplikowane struktury są prostsze do przygotowania, gdy wykonywane są z metali zamiast z ceramiki^{4,19,21}.

1.2.2 Struktura

W reaktorach strukturalnych projektowana jest cała geometria – od rozmiaru cząstek katalizatora po wielkość reaktora. Poza samym katalizatorem najważniejszymi aspektami konstrukcyjnymi są: wymiana pędu (spadek ciśnienia), transport masy do katalizatora i kontaktowanie reagentów. W przypadku procesów, w których którykolwiek z tych czynników jest ważny, monolity będą działać znakomicie, natomiast dla innych procesów monolity będą mniej atrakcyjne²².

Podstawowa struktura monolityczna może mieć różne wymiary i kształty zależnie od przeznaczenia. Jest ona dostosowywana do komory reakcyjnej. Makroskopowe wymiary są takie, że jeden lub kilka monolitów całkowicie wypełnia przestrzeń reaktora. Monolit jako całość najczęściej jest walcem kołowym lub eliptycznym albo prostopadłościanem, w tym o podstawie kwadratowej. Kształt i wielkość kanałów, grubość i porowatość ścian oraz grubość i mikrostruktura warstwy katalitycznej dobierane są w zależności od specyficznych

wymagań procesu, niezależnie od siebie. Najbardziej popularne są kanały o przekroju poprzecznym sześciokątnym (tzw. plaster miodu) ze względu na najbardziej równomierny rozkład warstwy *washcoat* wokół kanału, co wpływa na polepszenie aktywności katalitycznej. Kanały mogą mieć przekrój poprzeczny w postaci koła, kwadratu, prostokąta, trójkąta, trapezoidu, sinusoidy lub inny (rys. 2 a). Zwykle są równoległe i niepołączone ze sobą. Jeżeli ma być możliwy transport radialny, to mogą zostać połączone za pomocą otworów w ścianach. W kanałach mogą występować dodatkowe mikrostruktury prostopadłe do makrostruktur tworzących kanały (tzw. żebra) albo falowania. Prowadzi to do zwiększenia turbulencji, co poprawia przenoszenie masy do ścian, ale też zwiększa spadek ciśnienia i wydajność monolitów. Zastosowanie regularnej struktury składającej się z identycznych kanałów powoduje, że skalowanie do wielkości odpowiedniej dla przemysłu jest znacznie łatwiejsze, gdyż można przewidzieć działanie całego reaktora, znając zachowanie jednego kanału^{1,2,4,18-21}.



Rysunek 2. Monolityczne nośniki katalityczne o różnym kształcie kanałów (a) i o różnej gęstości komórek (b)²³.

Monolity opisuje się, podając gęstość komórek, czyli ilość komórek na cal kwadratowy (cpsi – ang. *cell per square inch*). Zwykle jest to 5-1200 cpsi (rys. 2 b). Określa się również powierzchnię geometryczną będącą sumą powierzchni obszarów wszystkich ścian kanałów, na których osadzony jest katalizator. Z tymi wielkościami wiąże się jedna z najważniejszych zalet monolitów – duża otwarta powierzchnia czołowa, czyli zawartość pustej przestrzeni. Skutkuje to małym spadkiem ciśnienia. Im niższy spadek ciśnienia, tym niższy jest opór przepływu lub ciśnienie wsteczne w układzie, a w konsekwencji mniejsze straty energii. Spadek ciśnienia reprezentuje bowiem energię rozproszoną w wyniku przepływu płynu przez złożę reaktora. Niski spadek ciśnienia wzdłuż złoża umożliwia pracę z większą wydajnością bez napotykania niestabilności hydrodynamicznej. Monolity wykonane z metalu mogą mieć bardzo cienkie ściany i otwartą powierzchnię czołową

o wartości 85-95%, co przy dużych średnicach kanałów powoduje niższy spadek ciśnienia niż wtedy, gdy stosowane są monolity ceramiczne o porównywalnej lub większej powierzchni geometrycznej, których otwarta powierzchnia czołowa wynosi 60-80%^{1,2,5,19,24}.

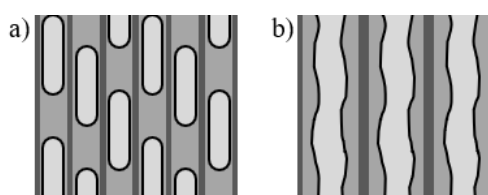
Tak jak wielkość kanału determinuje spadek ciśnienia, tak grubość ściany determinuje szybkość transportu molekularnego. Typowa grubość ściany to 0,006-0,05 cm. W reakcjach kontrolowanych chemicznie monolit może nie zawierać wystarczającej ilości katalizatora, aby uzyskać pożądaną wydajność konwersji. W przypadku szybkich reakcji limitowanych przez przenoszenie masy korzystna jest duża szybkość przenoszenia masy do powierzchni katalizatora, gdyż sprzyja to wysokiej konwersji. Szybkość tę można osiągnąć, jeśli stosunek powierzchni do objętości jest wysoki. Dla procesów wielofazowych droga dyfuzji gazu przez ciecz musi być krótka. W procesach typu gaz-ciecz jest to zapewnione przez dwufazowy przepływ Taylora (przepływ korkowy, segmentowy) lub przepływ pierścieniowy (przepływ filmu cieczy) (rys. 3)^{1,2,5,9}.

Przepływ Taylora występuje w warunkach, gdy natężenie przepływu gazu i cieczy jest tego samego rzędu wielkości, a pierścieniowy przy względnie wysokich natężeniach przepływu gazu. Przepływ Taylora charakteryzuje się przepływającymi kolejno pęcherzykami gazu i korkami cieczy, przy czym pęcherzyki gazu są wydłużone i zajmują prawie cały przekrój poprzeczny kanału, a cienki film cieczy oddziela gaz od ściany katalizatora. Przepływ pierścieniowy cechuje się przepływem cieczy wzdłuż ściany kanału w postaci cienkiego filmu oraz przepływem gazu w rdzeniu kanału. W warunkach przepływu Taylora intensywne mieszanie odbywa się w ciekłym korku, co zapewnia znaczne zwiększenie szybkości wymiany masy ciecz-ciało stałe. Ponadto film oddzielający korki gazowe i ścianki kanałów jest bardzo cienki, dzięki czemu opór przenoszenia masy gaz-ciało stałe jest minimalny. Przepływ Taylora łączy dobre mieszanie radialne z ograniczonym mieszaniem osiowym. W przypadku operacji wielofazowej w warunkach przepływu Taylora przenoszenie masy jest o rząd wielkości szybsze niż dla przepływu jednofazowego. Ten sam wniosek dotyczy porównania monolitów z konwencjonalnymi reaktorami. Przepływ Taylora w monolitach gwarantuje duże szybkości przenoszenia masy przy znikomym spadku ciśnienia^{1,2,9,23}.

W procesach jednofazowych przepływ płynu w kanałach jest najczęściej laminarny. Z takim profilem przepływu wiąże się wydłużony czas przebywania, co jest niekorzystne dla wysokich poziomów konwersji. Dodatkowo transport masy jest słaby. Chociaż jedynym transportem radialnym jest dyfuzja reagentów fazy płynnej do ścianek kanałów monolitu, to transport ten jest wystarczająco szybki dla substancji gazowych ze względu na wąskie

kanały i wysokie współczynniki dyfuzji gazów. Współczynniki dyfuzji substancji ciekłych są jednak dużo mniejsze. W takiej sytuacji układ wlotowy reaktora powinien być zaprojektowany tak, aby rozprowadzanie cieczy na wejściu do reaktora było idealne z uwagi na brak przepływu w kierunku promieniowym. Równomierny rozkład przepływu jest ważny dla zwiększenia produktywności i selektywności, ponieważ zapewnia pełne wykorzystanie katalizatora i zapobiega powstawaniu gorących miejsc (ang. *hot spots*) w egzotermicznym układzie reakcyjnym^{1,2,6,23}.

Nie ma prostej odpowiedzi na pytanie, jaka geometria monolitu jest najlepsza. Problem musi być badany pod kątem konkretnego procesu, aby spełnić jego specyficzne wymagania¹⁹.



Rysunek 3. Przepływ Taylora (a) i przepływ pierścieniowy (b) w kanałach monolitu¹.

1.3 Metody otrzymywania monolitów

1.3.1 Monolity ceramiczne

Na rysunku 4 przedstawiono możliwe ścieżki prowadzące do otrzymania katalizatorów monolitycznych typu *incorporated* oraz *coated*.

Początkowo do produkcji monolitów ceramicznych stosowano metodę fałdowania. Polegała ona na tym, że na elastycznym podłożu osadzano tlenki i sole nieorganiczne wraz z organicznymi spoiwami i plastyfikatorami, włóknami wzmacniającymi itp. Następnie zwijano je odpowiednio i układano w stos, a towarzyszyło temu fałdowanie. Później strukturę kalcynowano w wysokiej temperaturze^{19,25}. Do otrzymywania monolitów ceramicznych wykorzystywano też techniki odlewnicze^{26,27}.

Główny sposób wytwarzania monolitów ceramicznych to wytłaczanie. Pierwszym etapem jest dokładne zmieszanie surowców (tlenków lub soli i spoiw), co ma na celu umożliwić całkowite przereagowanie lub interakcję składników. Żeby uzyskać dobry kontakt między ciałami stałymi biorącymi udział w reakcjach chemicznych, istotne jest również kontrolowanie wielkości cząstek surowców. Drugim etapem jest plastyfikacja rozpuszczalnikiem (zwykle wodą) i zagniatanie, aby doprowadzić materiał do stanu, w którym będzie mógł być formowany. Na tym etapie można wprowadzić dodatki organiczne i nieorganiczne^{4,28}. Potem ma miejsce wytłaczanie. Jest to proces ciągły, bazujący na zastosowaniu specjalnych matryc²⁹⁻³¹. Kolejnymi etapami są suszenie i kalcynacja

w wysokiej temperaturze. Suszenie powinno być prowadzone w sposób równomierny, aby wilgoć mogła być odprowadzana, a struktura nie ulegała pękaniu. W trakcie kalcynacji następuje zakończenie reakcji w fazie stałej, a monolit uzyskuje pożądane właściwości fizyczne. Metodą wytlaczania można otrzymać trzy rodzaje monolitów ceramicznych: monolityczne nośniki o niskiej i wysokiej powierzchni właściwej oraz monolityczne katalizatory, do których na etapie preparatyki włączono składniki aktywne katalitycznie lub ich prekursory⁴.



Rysunek 4. Otrzymywanie monolitów ceramicznych¹⁹.

Nośniki ceramiczne o niskiej powierzchni właściwej mogą być wytwarzane na dwa sposoby: z użyciem kordierytu jako materiału wyjściowego albo z użyciem mieszaniny prekursorów, takich jak: glinokrzemiany (kaolin lub glinki), talk, tlenek glinu, tlenek magnezu, które zostaną poddane kordieryzacji. Syntezę można prowadzić w następujący sposób: do mieszaniny kordierytu i wody dodaje się środek aglomerujący, np. poli(tlenek etylenu), celulozę, metylocelulozę lub ich mieszaniny, a otrzymaną pastę wytłacza się, suszy i kalcynuje w temperaturze 1300-1400°C przez 3-4 godziny⁴. Można też syntezować kordieryt metodami zol-żel³².

Nośniki ceramiczne o wysokiej powierzchni wykonywane są z takich materiałów, jak: tlenek glinu, krzemionka, spinel, tlenek tytanu, tlenek cyrkonu, zeolity³³. Etapy syntezy są takie same, jak w przypadku nośników o niskiej powierzchni, lecz proces wypalania prowadzi się w temperaturze 400-800°C. Taka temperatura obróbki jest konieczna, aby móc otrzymać monolit o podwyższonej stabilności mechanicznej bez utraty powierzchni właściwej. Podczas

kalcytacji dochodzi do wypalenia wprowadzonych materiałów organicznych, co uwalnia ditlenek węgla i parę wodną, tworząc dodatkową porowatość w monolicie⁴.

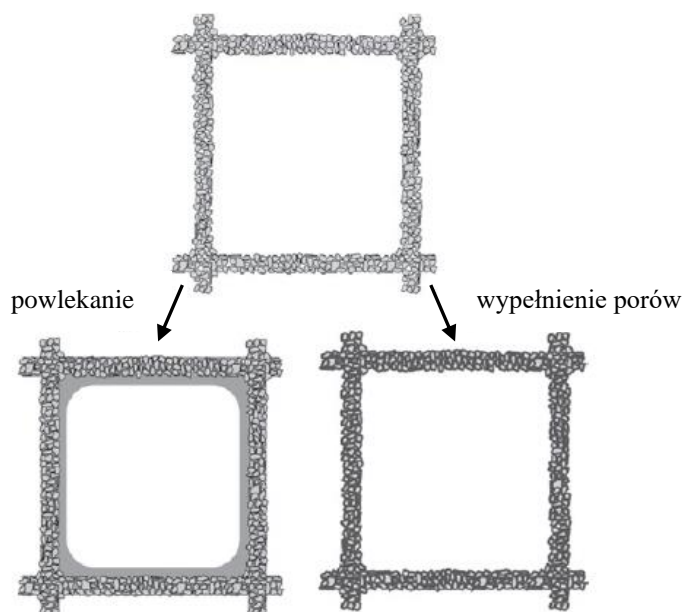
Jeżeli faza aktywna katalitycznie została włączona do kompozycji wytłaczanej mieszaniny, czyli gdy wytłaczany jest materiał katalityczny, to związki aktywne zostają rozproszone w całej objętości monolitu. Znaczne ilości tych składników znajdują się głęboko w nośniku, niejednokrotnie w zamkniętych porach. To wydłuża drogę dyfuzji do centrów aktywnych, zmniejszając ich dostępność dla reagentów. Zastosowanie takich katalizatorów monolitycznych jest korzystne w reakcjach, w których może nastąpić dezaktywacja przez erozję lub ścieranie, ale niekorzystne w przypadku wysokiej ceny składników aktywnych^{4,34,35}. Ilość etapów syntezy ulega zmniejszeniu, ale niezbędna jest większa kontrola nad zmiennymi procesowymi, aby uniknąć niepożądanych transformacji związków aktywnych katalitycznie i nośnika monolitycznego. W ten sposób wytwarzane są katalizatory na bazie tlenków: tytanu, wolframu, molibdenu, wanadu^{19,36,37}.

Struktura monolitu może zostać pokryta warstwą nośnika wtórnego dla składników aktywnych katalitycznie. Ta procedura jest określana jako *washcoating*. Pory ścian nośnika monolitycznego są częściowo wypełniane materiałem o wysokiej powierzchni właściwej albo taki materiał jest osadzany jako warstwa na ścianach kanałów ceramicznego nośnika (rys. 5). W pierwszym przypadku pory nośnika monolitycznego może penetrować materiał stały, a w drugim – wyłącznie ciecz. Wypełnienie porów uzyskuje się przy użyciu roztworu koloidalnego lub zolu materiału do osadzania, zanurzając w nim monolit, a po usunięciu nadmiaru cieczy monolit suszy się i kalcynuje, zwykle w temperaturze około 450°C. Osadzenie warstwy nośnika wtórnego ma miejsce wtedy, gdy stosuje się zawiesiny cząstek o rozmiarze porównywalnym z rozmiarem makroporów monolitu. Służą do tego techniki takie jak odlewanie z gęstwy (ang. *slip casting*) i powlekanie zawiesinowe (ang. *slurry coating*). W zawieszynie zanurza się monolit, a następnie usuwa się ciecz. W ten sposób powstaje coś w rodzaju placka filtracyjnego na ścianach nośnika. Pozwala to na wprowadzenie większej ilości materiału^{1,7}.

Jako nośniki wtórne wykorzystuje się wysokopowierzchniowe tlenki (jeden lub kilka), dostosowane do konkretnego procesu. Zazwyczaj jest to tlenek glinu γ lub tlenek krzemu(IV) w ilości 5-20% wagowych w stosunku do nośnika monolitycznego. Ważną kwestią jest przyczepność tej warstwy do podłoża, a także utworzenie silnego wiązania pomiędzy nośnikiem wtórnym a materiałem katalitycznym. Materiał nośnika wtórnego powinien mieć charakterystykę termiczną podobną do nośnika monolitycznego^{4,8,19}.

Katalizatory syntezowane z zastosowaniem metody *washcoating* wyróżnia krótsza droga dyfuzji do składników aktywnych katalizatora dla reagentów przepływających przez kanały, dzięki czemu układy pracują z dużą wydajnością⁷.

W trakcie procesu powlekania zawiesinowego wraz z nośnikiem wtórnym mogą zostać wprowadzone jednocześnie związki aktywne katalitycznie, czyli może zostać osadzony gotowy katalizator. Katalizatory niewymagające materiału nośnikowego, np. zeolity, również mogą być nanoszone z zawiesiny albo syntezowane bezpośrednio na strukturze monolitycznej. Warstwę zeolitu można wytworzyć np. metodą hydrotermalną^{4,7}.

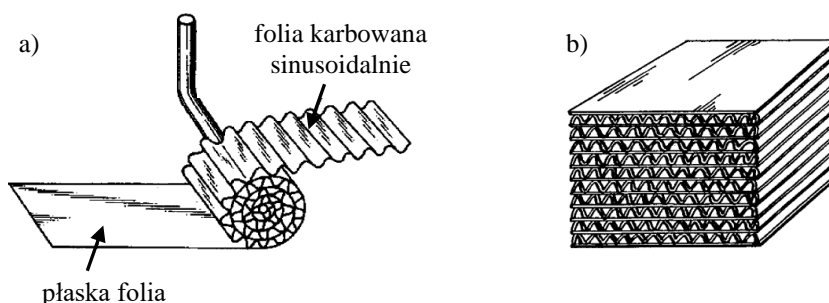


Rysunek 5. Metoda powlekania zawiesinowego i wypełniania porów nośników monolitycznych¹.

Jeżeli składniki aktywne katalitycznie nie zostały wprowadzone podczas etapu *washcoating*, to mogą zostać naniesione po pokryciu warstwą wierzchnią nośnika wtórnego. Procedury, jakie można stosować w tym celu, to: impregnacja, adsorpcja i wymiana jonowa, strącanie lub współstrącanie, metoda zol-żel, powlekanie przez zanurzenie w zawiesinie, krystalizacja *in situ*, chemiczne osadzanie z fazy gazowej, chemiczna infiltracja z fazy gazowej, powlekanie natryskowe, natryskiwanie termiczne, powlekanie obrotowe^{1,18,19}. Metody te pozwalają nanieść fazę aktywną w postaci metalu lub tlenku metalu. Wybór toku postępowania jest uzależniony od natury i stężenia fazy aktywnej, rodzaju prekursora oraz procesu, do którego przeznaczony jest katalizator, warunków tego procesu, możliwości dezaktywacji katalizatora w jego trakcie. W zależności od metody i jej warunków (czasu, temperatury, pH, stężenia reagentów) dystrybucja fazy aktywnej na ścianie monolitu może być różna⁴.

1.3.2 Monolity metaliczne

Monolity metaliczne konstruowane są przez zwijanie lub układanie w stopy naprzemiennie falistych i płaskich folii metalowych (rys. 6). Pomiędzy pofałdowanymi foliami tworzy się wiele równoległych kanałów. Fałdowanie można osiągnąć przez zaciśnięcie folii na parze rolek wyposażonych w sinusoidalne lub trójkątne zęby. Aby uzyskać różne ilości komórek na jednostkę powierzchni, zmienia się nachylenia i szerokość profilu na rolkach zgniatających³⁸. Monolity mogą być zwijane na różne sposoby, zwykle jednak cylindrycznie³⁹. Inne rozwiązania bazują na wyeliminowaniu płaskiej folii i zastosowaniu pary folii mających fałdy i ustawionych ukośnie względem siebie⁴⁰, folii sfałdowanych w kształcie szewronu i złożonych w sposób zbieżny lub zygzakowaty⁴¹ albo użyciu drucianej siatki bądź ramy zamiast płaskiej folii⁴².



Rysunek 6. Metody konstruowania monolitów metalicznych z folii: przez zwijanie (a)³⁸, przez układanie w stopy (b)²⁵.

Monolity wykonane z metalu nieszlachetnego również pokrywa się materiałem nośnikowym o wysokiej powierzchni właściwej lub katalizatorem¹. Jako nośnik wtórny można zastosować tlenek glinu. Glin dodawany jest wtedy do stopu podstawowego, po czym jest on utleniany w powietrzu w wysokiej temperaturze. Stosuje się także działanie alkaliami lub kwasami na powłokę aluminiową w celu częściowego rozтворzenia i utworzenia porowatej warstwy powierzchniowej, a następnie poddaje się utlenieniu w powietrzu do tlenku glinu. Dodatkowa warstwa tlenku glinu (lub innego tlenku) musi zostać osadzona na powierzchni takiego monolitu. Często używana jest do tego metoda *washcoating*⁴. Aby rozwiązać problem przyczepności wynikający z różnicy współczynników rozszerzalności cieplnej warstwy powłoki i metalu, można najpierw zastosować anodowanie (elektrochemiczne utlenianie) w celu utworzenia warstwy tlenku na metalu, a potem konwencjonalną metodę powlekania *washcoating*. Można stosować też metodę ekstensywnego anodowania, w której warstwa powstałego tlenku staje się nośnikiem katalitycznym. Alternatywę stanowi metoda zol-żel¹.

1.3.3 Monolity węglowe

Integralne monolity węglowe są wytwarzane w procesie wytlaczania prekursorów węglowych z dodatkami. Kolejnymi etapami są: utwardzanie, karbonizacja i aktywacja. Monolity ceramiczne mogą zostać pokryte materiałem węglowym następującymi metodami: topienia prekursora węglowego (poprzez ogrzewanie w smole węglowej), zanurzeniową (poprzez zanurzenie w ciekłym polimerze lub roztworze prekursora węglowego i ogrzewanie w atmosferze obojętnej), chemicznego osadzania z fazy gazowej (poprzez wystawienie na działanie substancji lotnych, np. węglowodorów, które tworzą depozyt na powierzchni). Prekursorami węglowymi mogą być: sacharydy (np. skrobia), poli(alkohol furfurylowy), żywice fenolowe i furanowe. Można także otrzymać nanowłókna węglowe na osadzonych cząstkach metali. Na takie warstwy nanoszone są metale szlachetne^{1,8}.

W ostatnich latach do wytwarzania katalizatorów i reaktorów monolitycznych zaproponowano zastosowanie technologii wytwarzania addytywnego, zwanej drukiem trójwymiarowym. Metody druku 3D zostaną omówione w rozdziale 2.3, a konkretne zastosowania katalityczne w rozdziale 3.

1.4 Zastosowanie monolitów

Monolity są dobrze przystosowane do zastosowania w procesach półokresowych, okresowych i ciągłych. Konwersja katalityczna może być łączona z separacją *in situ*; można łączyć reakcje katalityczne; możliwa jest też integracja ciepła. Monolity są stosowane przede wszystkim w procesach, w których biorą udział reagenty w fazie gazowej albo w fazie gazowej i ciekłej^{1,6}.

Dla procesów w fazie gazowej kluczowym czynnikiem w projektowaniu jest spadek ciśnienia. Gdy szybkości reakcji są duże i pożądane są wysokie selektywności procesów, wymagany jest krótki czas przebywania w reaktorze i krótka droga dyfuzji oraz brak znaczących gradientów temperatury. Strukturalne reaktory katalityczne spełniają te warunki i charakteryzuje je wygoda w użytkowaniu: działają w trybie przepływu w górę i w dół, mogą być umieszczane pod dowolnym kątem, a podczas drgań nie występuje ścieranie^{1,9}.

Zastosowania monolitów w procesach zachodzących w fazie gazowej są bardzo liczne (tab. 1). Najczęściej dotyczą one katalizy środowiskowej, a w szczególności technologii *end-of-pipe*. Przykładem jest kontrola emisji tlenu węgla(II), lotnych związków organicznych i tlenków azotu. W samochodowym oczyszczaniu gazów spalinowych używa się do tego celu katalizatorów trójfunkcyjnych¹. Pierwsze katalizatory tego rodzaju miały ceramiczną strukturę monolityczną, głównie kordierytową, z warstwą tlenu glinu jako nośnika dla fazy aktywnej katalitycznie, którą była mieszanina metali szlachetnych: platyny, palladu i rodu²¹.

Oprócz samochodów i elektrowni monolity wykorzystuje się m.in. w zakładach przemysłowych do kontroli emisji oraz w sektorze transportu. Monolity znajdują też zastosowanie jako tzw. postreaktory lub reaktory końcowe połączone z głównym reaktorem (pracującym w warunkach wydajnego usuwania ciepła reakcji egzotermicznej), w których ma miejsce dalsza konwersja w warunkach adiabatycznych^{1,5}.

Tabela 1. Wybrane zastosowania reaktorów monolitycznych^{1,9,20}.

Sektor	Reakcja	Rezultat	Kategoria	Skala
Faza gazowa				
środowiskowy, silniki Otta, konsumenci	utlenianie CO, HC, redukcja NO _x	oczyszczanie spalin	<i>end-of-pipe</i>	>10 000 000
środowiskowy, silniki Diesla, konsumenci, samochody ciężarowe	utlenianie sadzy, HC, redukcja NO _x	oczyszczanie spalin	<i>end-of-pipe</i>	brak danych
środowiskowy, elektrownie	redukcja NO _x za pomocą NH ₃ lub mocznika	De-NO _x	<i>end-of-pipe</i>	szerokie zastosowanie
środowiskowy, turbiny gazowe	absorpcja katalityczna	De-NO _x	<i>end-of-pipe</i>	komercyjne aplikacje
transport, konsumenci, samoloty	rozkład O ₃	oczyszczone powietrze	powietrze wlotowe	w samolotach
<i>bulk chemicals</i>	selektywne utlenianie ksylenu	bezwodnik ftalowy	postreaktor, zastąpienie złoża upakowanego	>2 instalacji
<i>bulk chemicals</i>	selektywne utlenianie metanolu	formaldehyd	zastąpienie reaktora ze złożem upakowanym	brak danych
przemysł nawozowy	selektywne utlenianie amoniaku	NO	postreaktor, zastąpienie siatki Pt	>10 instalacji
Faza gazowa/ciekła				
<i>bulk chemicals</i>	uwodornienie nitrozwiązków aromatycznych	anilina	zastąpienie reaktora zawiesinowego przez monolit w pętli	doposażenie dla wyrobów <i>fine chemicals</i>
<i>bulk chemicals</i>	etap uwodornienia w procesie antrachinonowym	H ₂ O ₂	zastąpienie reaktora zawiesinowego	200 kt/rok
oczyszczanie wody	katalityczne mokre utlenianie powietrzem	całkowite utlenienie zanieczyszczeń organicznych	zastąpienie reaktora zawiesinowego i ze złożem upakowanym	>10 instalacji

Dla procesów przemysłu chemicznego zachodzących w fazie ciekłej proponuje się konstruowanie reaktorów zbiornikowych z mieszadłem monolitycznym – monolitem zamontowanym na wale mieszadła²².

Zastosowanie monolitów w procesach wielofazowych stanowi przedmiot wielu badań, lecz komercyjne zastosowania są nieliczne. W tym przypadku efekty cieplne często dominują w procesie projektowania. Przykładem może być przemysłowa produkcja nadtlenu wodoru poprzez uwodornienie alkiloantrachinonów. Uwagę naukowców przykuły również synteza Fischera-Tropscha i katalityczne mokre utlenianie powietrzem (ang. *wet air oxidation*) – proces wykorzystywany do usuwania zanieczyszczeń zawartych w ściekach¹.

W procesach wielofazowych ciec-z-gaz monolity są zwykle używane w systemach pętli, co pozwala uzyskać pełną konwersję przy wysokich szybkościach przepływu. Reaktory w konstrukcji pętlowej stosuje się do prowadzenia reakcji silnie egzotermicznych i endotermicznych. Ze względu na adiabatyczność ceramicznych monolitów muszą być one łączone z wymiennikami ciepła. Monolity mogą okazać się użyteczne w kolumnach jednoprzbiegowych bez zawracania dla spokojnych reakcji z łagodnymi efektami temperaturowymi, które wykorzystują duże ilości katalizatora. Interesującym przykładem zastosowania monolitów jest reaktywna destylacja, np. w estryfikacji lub eteryfikacji i hydrolizie estrów, która została wdrożona na skalę przemysłową^{1,22}.

1.5 Podsumowanie

Wiele publikacji dotyczących monolitów w literaturze fachowej wskazuje na to, że rozwój monolitycznych katalizatorów i reaktorów jest jednym z głównych osiągnięć w dziedzinie heterogenicznej katalizy i inżynierii reakcji katalitycznych²¹.

Struktura monolityczna katalizatora (reaktora) wykazuje wiele zalet w porównaniu z konwencjonalnymi strukturami katalitycznymi. Najważniejsze z nich to: wysoka powierzchnia właściwa, mały spadek ciśnienia, dobre międzyfazowe przenoszenie masy, dobre właściwości termiczne i mechaniczne, proste skalowanie. Chociaż monolity mają swoje wady, np. wysoki koszt, trudne odzyskiwanie, to jednak zalety przeważają^{19,21}. Reaktory monolityczne oferują wysoką precyzję połączoną z wysoką wydajnością. Są cennym narzędziem do intensyfikacji procesów. W związku z tym oczekuje się, że będą one stosowane coraz częściej w różnych dziedzinach¹.

Aby tak się stało, niezbędne są dalsze badania mające na celu rozwój istniejących i opracowanie nowych metod preparatyki katalizatorów monolitycznych (z uwzględnieniem ekonomiki procesu), poprawę właściwości katalitycznych i fizycznych (w tym optymalizację składu chemicznego, struktury, porowatości i dystrybucji składników aktywnych) oraz właściwości mechanicznych, termicznych i innych, które wpływają na praktyczne zastosowanie monolitów²¹.

2. Druk 3D

2.1 Idea druku trójwymiarowego

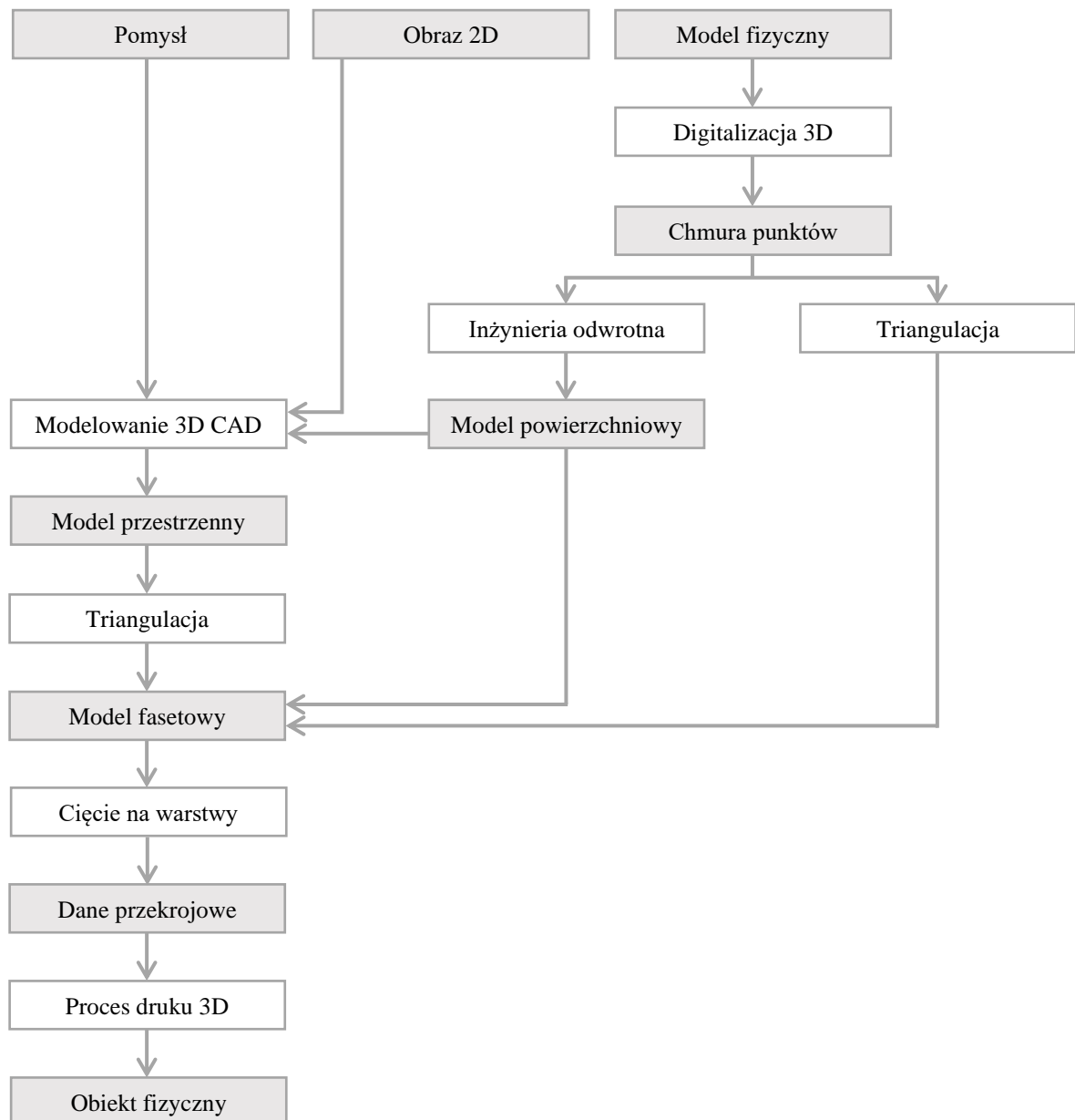
Drukowanie 3D to popularna nazwa technologii wytwarzania addytywnego, czyli przyrostowego (AM, ang. *additive manufacturing*)⁴³. Istnieje wiele definicji tego terminu. Oficjalna, zaproponowana przez Komitet Techniczny ASTM International w normie NF ISO/ASTM 52900, brzmi następująco: *wytwarzanie addytywne to proces łączenia materiałów w celu tworzenia części z danych modelu 3D, zazwyczaj warstwa po warstwie, w przeciwieństwie do subtraktywnych i formatywnych metod wytwarzania*⁴⁴. W użyciu jest wiele innych terminów pokrewnych. Jednym z ważniejszych i najwcześniej stosowanych jest termin szybkie wytwarzanie prototypów (RP, ang. *rapid prototyping*)⁴³. RP obejmuje szereg technologii do produkcji dokładnych części (prototypów) bezpośrednio z danych modelu cyfrowego w krótkim czasie i przy niewielkiej interwencji człowieka⁴⁵. Te same technologie można zastosować do szybkiego wytwarzania gotowych produktów (RM, ang. *rapid manufacturing*) oraz szybkiego wytwarzania narzędzi (RT, ang. *rapid tooling*)⁴⁶.

Chociaż drukowanie 3D zyskało ostatnio dużą uwagę mediów i społeczności naukowej i jest reklamowane jako zamiennik tradycyjnej produkcji, to trzeba mieć świadomość, że niektóre z metod druku 3D opracowywano już w latach 60. i 70. XX wieku i skomercjalizowano w latach 80. XX wieku^{47,48}. Wtedy były to tylko obiecujące technologie, a w roku 2014 rynek wytwarzania addytywnego wart był już 4 miliardy dolarów; z kolei w roku 2020 prawie 13 miliardów dolarów^{48,49}. Przewiduje się dalszy wzrost, możliwy dzięki ulepszaniu materiałów i technologii AM. Jest on napędzany przez czynniki rynkowe, m.in. krótsze cykle rozwoju produktu, rosnące zapotrzebowanie na produkty spersonalizowane

i dostosowane do indywidualnych potrzeb (ang. *customized*), zwiększony nacisk i regulacje dotyczące zrównoważonego rozwoju, obniżone koszty produkcji i czasy realizacji⁴⁸.

2.2 Proces wytwarzania addytywnego

Wytwarzanie obiektów fizycznych z zastosowaniem druku 3D to proces wieloetapowy, jednak poszczególne kroki są identyczne dla większości technologii AM (rys. 7).



Rysunek 7. Etapy procesu wytwarzania addytywnego⁴⁸.

Czynności składające się na proces wytwarzania addytywnego można podzielić na związane z przygotowaniem danych (utworzenie modelu cyfrowego, konwersja modelu do formatu STL, weryfikacja modelu, przygotowanie pliku do drukowania) oraz z wytworzeniem obiektu fizycznego (drukowanie i obróbka wykończeniowa)^{43,50}.

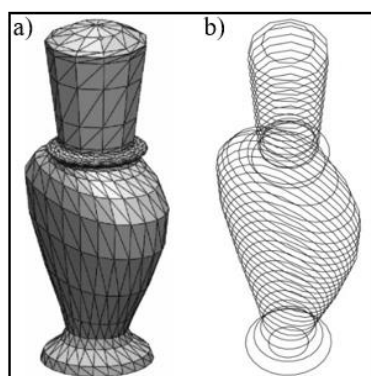
2.2.1 Przygotowanie danych do drukowania

Pierwszym etapem jest zazwyczaj utworzenie cyfrowego modelu obiektu. Może on zostać wygenerowany w systemie 3D CAD, czyli trójwymiarowego projektowania wspomaganego komputerowo (ang. *computer aided design*). W tym celu wykorzystuje się techniki modelowania geometrycznego, takie jak modelowanie bryłowe i powierzchniowe. Dostępnych jest wiele programów do tego przeznaczonych, np. AutoDesk, AutoCAD, SolidWorks, Creo Parametric, FreeCAD, Rhino, SketchUp⁵⁰⁻⁵². Model można też otrzymać, korzystając z inżynierii odwrotnej (ang. *reverse engineering*), na podstawie danych geometrycznych zebranych z obiektu fizycznego. Stosuje się sondę stykową, skanowanie laserowe bądź techniki obrazowania medycznego, np. tomografię komputerową, rezonans magnetyczny. Otrzymuje się w ten sposób tzw. chmurę punktów, które muszą zostać połączone za pomocą odpowiedniego oprogramowania. Jeszcze innym sposobem na uzyskanie modelu komputerowego jest użycie skanerów przekrojów poprzecznych 2D CGI (ang. *capture geometry inside*). Do wygenerowania modelu można zastosować kombinację wymienionych metod^{43,53}.

Drugim etapem jest stworzenie modelu fasetowego poprzez konwersję pliku z modelem cyfrowym do odpowiedniego formatu, najczęściej STL⁴³. Akronim STL oznacza standardowy język teselacji (ang. *standard tessellation language*) lub stereolitografię (ang. *stereolithography*). Plik w formacie STL zawiera informacje o każdej powierzchni modelu 3D w postaci trójkątnych sekcji. Wierzchołki trójkąta są zdefiniowane jako współrzędne kartezyjskie i w sposób uporządkowany przechowywane w formacie tekstowym. Rozdzielczość modelu cyfrowego jest określona przez liczbę tych trójkątów. Przybliżenie powierzchni modelu cyfrowego za pomocą wielokątów nazywane jest teselacją; w przypadku, gdy są to trójkąty – triangulacją (rys. 8 a). Taki zapis danych umożliwia przesyłanie ich między oprogramowaniem CAD a drukarką 3D. Dane geometryczne uzyskane z obiektów fizycznych mogą być też bezpośrednio przekształcane do formatu STL⁵⁰⁻⁵². Zamiast STL można zastosować np. nowy międzynarodowy standardowy format, jakim jest AMF (ang. *additive manufacturing format*), wprowadzony przez ASTM International⁴³.

Trzecim etapem jest wygenerowanie danych przekrojowych, czyli instrukcji druku dla drukarki⁵². Oprogramowanie drukarki 3D interpretuje informacje pochodzące z jednego lub

kilku plików STL, umożliwiając ich podgląd i manipulację, np. zmianę rozmiaru, położenia, orientacji, dodanie podpór, co wpływa na dokładność, wykończenie powierzchni oraz czas budowy i wykańczania^{43,51,54,55}. Podpory są dla niektórych technologii druku niezbędne, aby ustabilizować cały obiekt, w tym części zwisające, a także by dopasować tymczasowo niezwiązane elementy, zapewnić mocowanie do platformy albo zapobiec zniekształceniom⁵⁶. Obiekt lub obiekty wraz z podporami są następnie dzielone matematycznie za pomocą specjalnego algorytmu oprogramowania drukarki na szereg równoległych płaszczyzn poziomych (rys. 8 b). Przestrzeń pomiędzy dwoma kolejnymi płaszczyznami poziomymi o określonej niewielkiej grubości (zwykle 25-100 μm – w zależności od techniki druku) i charakterystycznym konturze nazywa się plasterkiem, a plik wynikowy to tzw. plik G (specyficzny dla danej marki i modelu drukarki). Istnieje możliwość bezpośredniego krojenia na plasterki modelu 3D CAD. Każdy plaster oznacza jedną warstwę w procesie druku. Warstwy stają się ścieżkami narzędzia wytwarzania, np. lasera, głowicy, wycłaczarki – za ich pomocą modele są potem drukowane^{50-52,54,57}.



Rysunek 8. Model poddany teselacji (a) i dzieleniu na plasterki (warstwy) (b)⁵⁸.

2.2.2 Wytworzenie obiektu fizycznego

Przed rozpoczęciem procesu drukowania konieczne jest skonfigurowanie urządzenia drukującego poprzez określenie parametrów budowy oraz fizyczne przygotowanie do drukowania, np. załadowanie materiału, umieszczenie i wypoziomowanie platformy budowlanej, ogrzanie układu^{43,54}. Drukowanie trójwymiarowe jest procesem zautomatyzowanym. Odbywa się wzdłuż osi z modeli STL, od dołu do góry. Wytwarzana jest pojedyncza warstwa o danej grubości i odpowiednim wzorze i jest ona przytwierdzana do platformy budowlanej. Następnie powstaje kolejna warstwa o zadanej grubości i konturze, która jest łączona z poprzednią. Te czynności są powtarzane do momentu, gdy cały obiekt zostanie wydrukowany. Warstwy mogą być wytwarzane i łączone na wiele sposobów, np. metodą polimeryzacji, stapiania z zestalaniem, spiekania, wiązania cząstek, wycłaczania.

Mogą być one produkowane z różnego rodzaju materiałów, np. polimerowych, ceramicznych, metalicznych, papieru, dostarczanych w różnej postaci, np. płynu, proszku, filamentu, arkusza^{55,56,59}. Przegląd metod druku z uwzględnieniem stosowanych materiałów zamieszczono w rozdziale 2.3.

Po zakończeniu procesu drukowania obiekty oddziela się od platformy budowlanej i poddaje obróbce wykończeniowej. Często konieczny jest proces oczyszczania, w którym usuwany jest nadmiar materiału – naturalne podpory lub nadwyżki nieutwardzonej żywicy – i podpory syntetyczne. Nadmiaru proszku można pozbyć się poprzez szczotkowanie, przedmuchiwanie sprężonym powietrzem, odkurzanie, wibracje, stosując specjalne narzędzia bądź zanurzając w rozpuszczalniku; nieutwardzonej żywicy – przez przemywanie odpowiednim rozpuszczalnikiem; podpór syntetycznych z materiału wtórnego – przez topienie, rozpuszczanie w rozpuszczalnikach lub pirolizę; podpór syntetycznych z materiału głównego – przez odrywanie, wyłamywanie ręczne albo przy użyciu narzędzi tnących. Wygląd powierzchni wydruku można poprawić, stosując piaskowanie, kuleczkowanie, szlifowanie lub polerowanie. Niektóre metody druku 3D wymagają dodatkowo specyficznego traktowania po procesie drukowania, np. suszenia, utwardzenia w świetle ultrafioletowym lub widzialnym, powlekania, spiekania, infiltracji (uszczelnienia)^{43,54,60,61}.

Szczegółowy opis wszystkich etapów wytwarzania addytywnego został zawarty w autorskiej pracy przeglądowej⁶².

2.3 Metody druku 3D

2.3.1 Klasyfikacja metod

Istnieje wiele propozycji klasyfikacji procesów addytywnego wytwarzania⁴³. Już na początku lat 90. XX wieku zaproponowano podział ze względu na rodzaj przetwarzanego materiału, uwzględniający metodę konstruowania warstw (1D, 2D) i technologię drukowania⁴⁵. Niedawno organizacja ASTM International zaproponowała nową klasyfikację. Metody AM pogrupowano, biorąc pod uwagę rodzaj procesu, jakiemu poddawany jest materiał budulcowy w celu utworzenia i połączenia warstw. Wyróżniono 7 kategorii metod: fotopolimeryzację w zbiorniku (VP, ang. *vat photopolymerization*), fuzję złoża proszkowego (PBF, ang. *powder bed fusion*), natryskiwanie materiału (MJ, ang. *material jetting*), natryskiwanie spoiwa (BJ, ang. *binder jetting*), wyłaczanie materiału (ME, ang. *material extrusion*), laminowanie arkuszy (SL, ang. *sheet lamination*) i ukierunkowane osadzanie energii (DED, ang. *directed energy deposition*)⁴⁴. Ich krótką charakterystykę przedstawiono w tabeli 2. Szczegółowa charakterystyka metod AM (druku 3D) została zawarta w wielu pracach przeglądowych, w tym jednej pracy autorskiej^{10,12,13,16,63–65}.

Tabela 2. Klasyfikacja metod wytwarzania addytywnego według ASTM International^{15,44,59,66,67}.

Kategoria	Zasada działania	Przykłady technologii	Materiały
VP	ciekły fotopolimer w zbiorniku jest selektywnie utwardzany przez aktywowaną światłem polimeryzację	<i>stereolithography</i> <i>digital light processing</i> <i>continuous liquid interface production</i>	polimerowe ceramiczne
MJ	krople materiału budulcowego są selektywnie osadzone	<i>PolyJet</i> <i>Multi-Jet</i> <i>3D plotting</i>	polimerowe ceramiczne kompozytowe hybrydowe biologiczne
BJ	ciekły środek wiążący jest selektywnie osadzany w celu połączenia materiału proszkowego	<i>3D printing</i>	polimerowe ceramiczne metalowe kompozytowe hybrydowe
ME	materiał jest selektywnie wyciskany przez dyszę lub otwór	<i>fused deposition modeling</i> <i>fused filament fabrication</i> <i>fused layer modelling</i> <i>robocasting</i> <i>direct ink writing</i> <i>3D fibre deposition</i>	polimerowe kompozytowe
PBF	energia cieplna selektywnie łączy obszary złoża proszku	<i>direct metal laser sintering</i> <i>selective laser sintering</i> <i>selective laser melting</i> <i>electron beam melting</i>	polimerowe ceramiczne metalowe kompozytowe hybrydowe
SL	arkusze materiału są wiązane z sobą w celu utworzenia obiektu	<i>laminated object manufacturing</i> <i>ultrasound consolidation</i>	polimerowe ceramiczne metalowe papierowe hybrydowe
DED	skoncentrowana energia cieplna łączy materiały poprzez topienie podczas ich osadzania	<i>laser engineered net shaping</i> <i>direct metal deposition</i> <i>laser powder deposition</i> <i>electron beam additive manufacturing</i>	metalowe hybrydowe

2.3.2 Metody druku 3D do zastosowań katalitycznych

Pośród wielu znanych metod druku 3D szczególnym zainteresowaniem cieszą się metody bazujące na wytłaczaniu materiału. Już od około dwudziestu lat prowadzone są badania struktur wytworzonych w ten sposób pod kątem ich zastosowania w różnych procesach chemicznych m. in. jako nośniki katalityczne i katalizatory^{12,13}.

W centrum zainteresowania grupy badawczej, do której należy autorka rozprawy, znajdują się technologie oparte na fotopolimeryzacji w zbiorniku oraz możliwość ich wykorzystania w syntezie katalizatorów monolitycznych. Inne metody o potencjalnym

znaczeniu dla celów katalitycznych to te, które są przypisane do grup: fuzja złoża proszkowego, natryskiwanie materiału, natryskiwanie spoiwa, laminowanie arkuszy¹¹⁻¹³.

2.3.2.1 Metody oparte na wytłaczaniu materiału

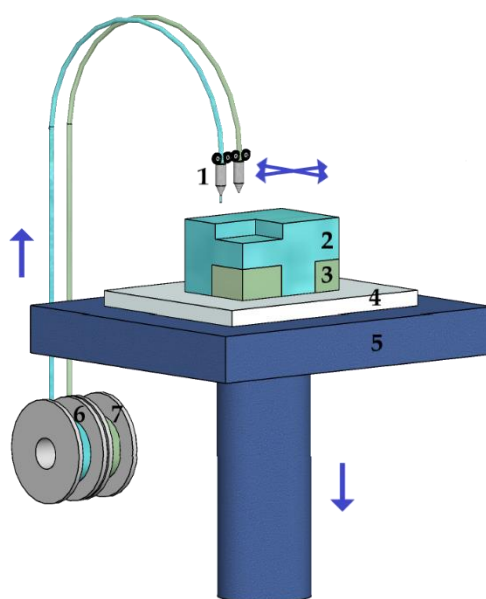
Początek metod druku 3D z kategorii wytłaczanie materiału (ME, ang. *material extrusion*) datuje się na koniec lat 80. XX wieku, kiedy to Scott Crump opracował metodę *fused deposition modeling* (FDM) określaną jako osadzanie stopionego materiału⁶⁸.

Technologie ME są oparte na procesach wyciskania (wytłaczania) materiału półstałego w postaci cienkiego włókna zmiękzonego lub stopionego polimeru termoplastycznego, pasty, roztworu lub dyspersji polimeru pod wpływem przyłożonego ciśnienia. Materiał jest osadzany na podłożu, gdzie następuje jego zestalenie w danym kształcie, a także zespolenie z podłożem lub z materiałem wcześniej wytłoczonym^{43,61,66,69}. Proces zestalenia może następować na skutek obniżenia temperatury – ma to miejsce w przypadku materiałów ogrzewanych przed wytłaczaniem powyżej temperatury topnienia (polimery semikrystaliczne) lub zeszklenia (amorficzne polimery). W takich sytuacjach niezbędna jest pewna ilość ciepła resztkowego, aby umożliwić łączenie powierzchni sąsiednich obszarów. Zestalenie może być też spowodowane zmianami chemicznymi pod wpływem środka utwardzającego, resztkowego rozpuszczalnika czy tlenu z powietrza albo po prostu wysuszeniem mokrego materiału. W przypadku stosowania żelu lub pasty konieczna jest obecność resztkowego rozpuszczalnika lub środka zwilżającego, by zapewnić wiązanie nowego materiału z tym, który został już osadzony^{43,69}.

W technologiach ME materiały do drukowania dostarczane są na różne sposoby. Te przeznaczone do upłynniania są doprowadzane do ogrzewanej komory w postaci filamentów na szpuli. Komercyjne filamenty wytwarza się przez wytłaczanie ze stopu głównego polimeru termoplastycznego połączonego z wypełniaczami, włóknami, barwnikami i innymi dodatkami. Materiały w formie granulatu wprowadzane są do wytłaczarki ślimakowej, a płynne, takie jak pasty i roztwory, trafiają do specjalnego zbiornika (kartridża). Wytłaczanie odbywa się dzięki kontrolowanemu przykładaniu siły przy pomocy silnika krokowego, tłoka, urządzenia pneumatycznego lub rolki. Materiał w odpowiedniej postaci jest następnie wytłaczany przez dyszę lub otwór głowicy, która porusza się w płaszczyźnie poziomej, tworząc warstwy obiektu fizycznego. Równoległe z warstwami obiektu mogą być wytłaczane podpory z tego samego materiału co obiekt lub z innego materiału, jeśli tylko głowica zawiera więcej niż jedną dyszę. Po osadzeniu całej warstwy, w zależności od konstrukcji drukarki, platforma przesuwa się w dół albo głowica przesuwa się w górę o odległość równą wysokości warstwy, po czym nakładana jest następna warstwa. Te etapy są powtarzane do momentu,

aż cały obiekt będzie gotowy. Po zakończeniu drukowania i zdjęciu obiektu z drukarki podpory są usuwane mechanicznie lub przez rozpuszczenie w odpowiednim rozpuszczalniku, o ile zostały one wykonane z materiału innego niż materiał budulcowy obiektu^{43,61,69–71}.

Najpopularniejszą technologią polegającą na wytłaczaniu jest *fused deposition modeling* (FDM). Pokrewną technologią jest *fused filament fabrication* (FFF). Bazują one na wytłaczaniu upłynnionego polimeru wprowadzonego do układu jako filament i jego zestaleniu przez ochłodzenie (rys. 9)^{43,70,72}. W metodach tych używane są następujące materiały polimerowe: akrylonitryl-butadien-styren, akrylonitryl-styren-akrylan, nylon 12, poliwęglan, polieteroimid, poli(kwas mlekowy), termoplastyczny poliuretan, poli(alkohol winylowy), poli(tereftalan etylenu)^{15,73}.



Rysunek 9. FDM jako przykład technologii opartej na wytłaczaniu materiału:

- 1 – dysze do wytłaczania, 2 – element wydrukowany, 3 – struktury podporowe, 4 – podłoże,
5 – platforma robocza, 6 – szpula z filamentem materiału budulcowego,
7 – szpula z filamentem materiału podporowego⁷⁴.

Zmodyfikowana metoda FDM służąca do tworzenia obiektów ceramicznych to *fused deposition of ceramics* (FDC). W tej metodzie wytłaczana jest płynna zawiesina ceramiczno-polimerowa, w której ceramika stanowi zwykle 40-45% objętości spoiwa^{71,75}. Technika wykorzystująca wodne zawiesiny, żełe koloidalne oraz pasty ceramiczne i kompozytowe to *robocasting* (RC) – zrobotyzowane wytłaczanie. Proces ten jest prawie bezspoinowy. Zestalenie następuje na skutek odparowania rozpuszczalnika. Wydrukowane obiekty suszy się i spieka^{66,71,76}. *Robocasting* znany jest także jako robotyczne osadzanie oraz pod nazwami: *direct writing* (DW), *direct ink writing* (DIW), *3D fibre deposition* (3DFD)³. Podobną

technologią jest *freeze-form extrusion fabrication*. Jednak tutaj zestalenie po wytłoczeniu jest wynikiem zamrożenia osadzonego materiału⁷⁶.

3D dispensing (3D plotting, 3D micro extrusion) to grupa metod, w których zestalenie może zostać wywołane przez procesy fizyczne lub chemiczne. Procesami fizycznymi mogą być: krystalizacja i przejście szkliste termoplastów, koagulacja dyspersji polimerowych, suszenie i strącanie roztworów polimerowych. Reakcje chemiczne, jakie mogą mieć miejsce, to: sieciowanie termoutwardzalnych i reaktywnych prepolimerów, tworzenie jonomerów i kompleksów polielektrolitów. Innym rozwiązaniem jest drukowanie polimerów w płynnych mediach – drukowanie bez grawitacji, drukowanie reaktywne lub bioplotowanie 3D. Polega ono na tym, że do ciekłego ośrodka dodawane są inicjatory, aktywatory, żywice współreaktywne, środki utwardzające lub sole metali, co powoduje zestalenie w wyniku natychmiastowych reakcji chemicznych. Druk metodami *3D dispensing* umożliwia osadzanie wielu klas materiałów, m.in. żywic epoksydowych, akrylowych, poliuretanowych, silikonów, metali i tlenków metali, ceramiki (np. fosforanu wapnia, krzemianów), biopolimerów, hydrożeli⁶⁹.

Metody druku ME charakteryzują się wieloma zaletami. W przypadku klasycznej metody FDM są to: prostota procesu, stosunkowo tani i łatwy w obsłudze sprzęt, różnorodność, tanie i nietoksyczne surowce, możliwość druku z dużą szybkością, nawet kilkoma materiałami naraz. Metoda ta ma też wady, np. dokładność i jakość powierzchni są stosunkowo niskie. Typowa rozdzielczość w płaszczyźnie *xy* dla drukarki FDM wynosi tylko około 400 μm , co jest związane ze średnicą dyszy. Obiekty są podatne na wady strukturalne i mają zmniejszoną wytrzymałość mechaniczną, a dodatkowo właściwości mechaniczne często wykazują efekty anizotropowe. Wydruk jest powolny w przypadku zwiększonej rozdzielczości w osi *z*, czyli dla mniejszych grubości warstw^{43,66,67,70,77}.

2.3.2.2 Metody oparte na fotopolimeryzacji w zbiorniku

Metody oparte na fotopolimeryzacji w zbiorniku (VP, ang. *vat photopolymerization*) są często nazywane metodami stereolitograficznymi, ponieważ wywodzą się z technologii o nazwie stereolitografia (SLA, ang. *stereolithography*) wynalezionej w latach 80. XX wieku przez Charlesa Hulla^{78,79}. Stereolitografia polega na utwardzaniu (zestalaniu) żywicy będącej zwykle światłoczułym, ciekłym i wielofunkcyjnym prepolimerem. W obecności fotoinicjatorów, w wyniku dostarczenia przez źródło światła energii, zachodzi łańcuchowa reakcja polimeryzacji – reakcja utwardzania. W ten sposób następuje związanie dużej ilości małych cząsteczek i utworzenie wysoce usieciowanego polimeru, nietopliwego i nierozpuszczalnego⁸⁰.

W metodach stereolitograficznych wykorzystuje się żywice akrylowe, metakrylowe, epoksydowe i etery winylowe oraz proszki ceramiczne i metaliczne w postaci suspensji w żywicy. Oprócz monomeru lub oligomeru żywice zawierają rozcieńczalnik, czynniki przeniesienia łańcucha, fotoinicjatory i dodatki^{78,80}.

Drukowanie metodami VP odbywa się w zbiorniku (kadzi) z żywicą, w której zanurzona jest platforma budowlana. Na powierzchni żywicy wyświetlany jest wzór. W wyniku naświetlania żywica ulega zestaleniu w tym wzorze na ustalonej głębokości jako zbiór elementarnych objętości zwanych wokselami. Zostaje też wtedy przytwierdzona do platformy budowlanej. Następnie platforma zmienia swoje położenie, a zbudowana warstwa zostaje przykryta ciekłą żywicą. Wyświetlany jest wzór kolejnej warstwy, następuje zestalenie żywicy i jej przyłączenie do poprzedniej warstwy. Jest to możliwe, ponieważ głębokość utwardzania jest nieco większa niż odległość, jaką pokonała platforma w osi z. Te dwa kroki: przesunięcie platformy i utwardzenie danego wzoru w warstwie żywicy są powtarzane aż do otrzymania gotowego obiektu^{80,81}.

W zależności od tego, w jakiej formie dostarczono energię (jak zainicjowano proces), można wyróżnić procesy polimeryzacji jedno- i dwufotonowe. Metodami jednofotonowymi są: stereolitografia konwencjonalna – wykorzystująca światło ultrafioletowe i żywice światłoczułe, stereolitografia IR – światło podczerwone i żywice termoutwardzalne, stereo-termo-litografia – światło ultrafioletowe i podczerwone (do otrzymywania układów wielomateriałowych) oraz metoda wykorzystująca światło widzialne. Metoda absorpcji dwufotonowej używana jest do wytwarzania struktur w mikro- i nanoskali w objętości żywicy. Bazuje ona na zastosowaniu femtosekundowych impulsów laserowych⁸⁰.

W przypadku metod jednofotonowych klasycznych wyróżnia się dwa podejścia: bezpośrednie pisanie laserem – skanowanie wektorowe z użyciem wiązki laserowej oraz pisanie z zastosowaniem maski – naświetlenie całej powierzchni zbiornika z fotopolimerem jednocześnie przez tzw. maskę dynamiczną, najczęściej stosując DMD (ang. *digital micromirror device*). Jest to urządzenie składające się z wielu mikroluster, które mogą być obracane w taki sposób, żeby znajdowały się w pozycji włączonej albo wyłączonej. Dzięki temu światło może zostać odbite tylko od niektórych zwierciadeł (tych w pozycji włączonej) w celu stworzenia danego obrazu^{80,82}.

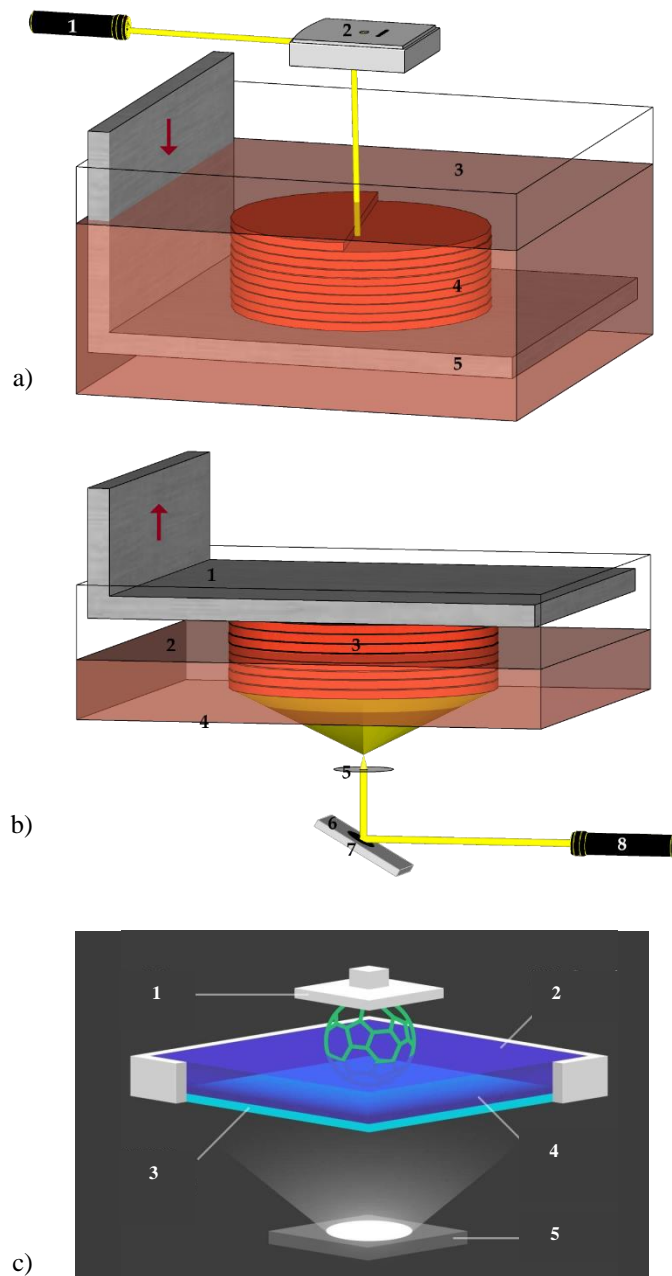
Urządzenia drukujące metodami VP mogą różnić się konfiguracją, w tym sposobem, w jaki porusza się platforma. W metodzie *bottom-up* platforma budowlana znajduje się tuż pod powierzchnią żywicy. Odświetlona, cienka warstwa żywicy jest naświetlana od góry i dzięki temu utwardzana. Potem platforma przesuwa się w dół i nanoszona jest nowa warstwa

płynnej żywicy. Coraz częściej stosowana jest metoda *top-down*. W tej metodzie platforma jest zanurzona w żywicy od góry i umieszczona w pobliżu dna zbiornika tak, że pod platformą znajduje się tylko cienka warstwa ciekłej żywicy. Naświetlanie odbywa się od dołu zbiornika, który posiada w dnie przezroczystą płytę. Po utwardzeniu żywicy platforma przesuwa się w górę, a płynna żywica uzupełnia szczelinę pomiędzy platformą i zbiornikiem^{78,81}. Konwencjonalna stereolitografia (SLA) działa w oparciu o metodę *bottom-up* i światło lasera, natomiast metoda DLP (ang. *digital light processing*, co można przetłumaczyć jako cyfrowe przetwarzanie światła) – w oparciu o metodę *top-down* i światło projektora (rys. 10 a-b).

Chociaż w metodzie *top-down* konstrukcje poddawane są większym siłom mechanicznym (muszą być oddzielone od dolnej płyty po naświetleniu każdej warstwy), to podejście to ma kilka zalet w stosunku do systemów typu *bottom-up*: ponowne powlekanie struktury nie jest potrzebne, powierzchnia naświetlana jest zawsze gładka, wymagane są tylko niewielkie ilości żywicy, oświetlona warstwa nie jest wystawiona na działanie atmosfery, co ogranicza inhibicję tlenową, a dodatkowo czas wydruku jest krótszy⁸¹.

Po oczyszczeniu wydrukowanej struktury z nadmiaru nieutwardzonej żywicy i usunięciu ewentualnych podpór najczęściej przeprowadza się utwardzanie światłem ultrafioletowym w celu uzyskania pełnej konwersji grup reaktywnych i polepszenia właściwości mechanicznych^{56,81}.

Jeszcze innym wariantem polimeryzacji w zbiorniku jest metoda CLIP (ang. *continuous liquid interface production*, w wolnym tłumaczeniu: ciągła produkcja poprzez ciekły interfejs). CLIP działa w oparciu o mechanizm fotopolimeryzacji, lecz żywica jest utwardzana w sposób ciągły (rys. 10 c). Urządzenie drukujące jest podobne do drukarki typu DLP⁶⁹. Innowacją w procesie CLIP jest obecność tzw. martwej strefy – cienkiej warstwy nieutwardzonej żywicy pomiędzy drukowanym obiektem a dnem zbiornika. Jest ona utworzona przez specjalne, przezroczyste dla światła UV i przepuszczalne dla tlenu okno, które jest podstawą zbiornika. Poniżej nieprzerwanie dostarczany jest czysty tlen. Przezroczystość względem promieni UV umożliwia penetrację światła lasera w celu utwardzania żywicy, a przepuszczalność dla tlenu – przedostawanie się tego gazu do zbiornika z żywicą, co hamuje polimeryzację. Zadaniem martwej strefy jest zapewnienie, że świeża warstwa ciekłej żywicy zawsze znajduje się pod drukowanym obiektem. Platforma w tej metodzie przesuwa się w sposób ciągły⁷⁸.



Rysunek 10. Technologie oparte na fotopolimeryzacji w zbiorniku:

SLA (a): 1 – laser, 2 – skaner, 3 – zbiornik z żywicą, 4 – wydrukowany element (utwardzona żywica), 5 – platforma robocza⁷⁴,

DLP (b): 1 – platforma, 2 – zbiornik z żywicą, 3 – wydrukowany element, 4 – przezroczyste okno, 5 – soczewka, 6 – DMD, 7 – wzór warstwy, 8 – laser lub lampka⁷⁴,

CLIP (c): 1 – platforma robocza, 2 – żywica, 3 – okno przepuszczalne dla tlenu, 4 – martwa strefa, 5 – projektor⁸³.

Interesującym zagadnieniem jest tzw. ceramiczna stereolitografia. Jest to metoda wytwarzania ceramicznych obiektów wysokiej jakości poprzez fotosieciowanie żywicy zawierającej proszek ceramiczny. Później następuje wypalanie spoiwa i spiekanie obiektu. W porównaniu z metodą formowania wtryskowego ceramiki stereolitografia pozwala na wytworzenie struktur o bardziej złożonej geometrii, a także umożliwia obniżenie kosztów i skrócenie długiego czasu produkcji z użyciem matryc^{13,84}.

Do wad technologii VP należą: ograniczenia w doborze materiałów, wysokie koszty urządzeń, powstające odpady chemiczne, konieczność obróbki wykończeniowej, skurcz wydruków, kompromis pomiędzy wysoką wydajnością i wysoką rozdzielczością, niegładka powierzchnia obiektów (tzw. efekt schodkowy). Proces drukowania jest dość powolny ze względu na powolny proces fotopolimeryzacji i wieloetapowy mechanizm druku. Nie dotyczy to metody CLIP, która jest najszybsza, co jest związane z brakiem etapu powlekania żywicą. Zaletą jest wysoka rozdzielczość metod stereolitograficznych. Zastosowanie projektora pozwala osiągnąć wyższe rozdzielczości z uwagi na ograniczoną wielkość plamki wiązki lasera, a także większe szybkości, ponieważ cała warstwa jest naświetlana od razu. Typowa rozdzielczość systemów wynosi: 20-100 μm dla DLP, 50-100 μm dla SLA, 75 μm dla CLIP^{69,78,81}.

2.3.2.3 Pozostałe metody

Fuzja złoza proszkowego (PBF, ang. *powder bed fusion*) obejmuje technologie, w których energia cieplna jest stosowana do selektywnego łączenia obszarów złoza proszku. Do wywoływania fuzji cząstek proszku używane są lasery i wiązki elektronów. Większość procesów wykorzystuje następujące mechanizmy fuzji: spiekanie w fazie ciekłej (dotyczy metali i kompozytów) i pełne topienie (dotyczy metali i polimerów). Możliwe jest również spiekanie w fazie stałej i wiązanie indukowane chemicznie (w przypadku materiałów ceramicznych)⁴³. W procesie selektywnego spiekania laserowego (SLS, ang. *selective laser sintering*) proszek zostaje rozprowadzony na platformie budowlanej za pomocą wałka. Wiązka laserowa skanuje wstępnie ogrzany proszek w sposób selektywny i spieka cząstki proszku w oparciu o dane 3D CAD, aby utworzyć plasterki o odpowiednim kształcie. Otaczający go luźny proszek stanowi podporę. Platforma jest potem obniżana o grubość jednej warstwy i kolejna warstwa proszku jest rozprowadzana, poziomowana i skanowana przez wiązkę laserową. Te operacje są powtarzane aż do momentu wydrukowania całego obiektu. Proces selektywnego stapiania laserowego (SLM, ang. *selective laser melting*) jest podobny, jednak proszek nie jest spiekany, lecz topiony i ponownie zestalany. Metoda stapiania wiązką elektronową (EBM, ang. *electron beam melting*) wykorzystuje

zogniskowaną wiązkę elektronów do topienia proszków metali i stopów w komorze próżniowej w wysokiej temperaturze⁸⁵.

Natryskiwanie materiału (MJ, ang. *material jetting*) dotyczy procesów, w których krople ciekłego materiału są selektywnie osadzane i przekształcane w stałą strukturę. Krople mogą być dozowane w trybie ciągłego strumienia lub na żądanie (pojedynczo). Drukarki 3D mają dwie pojedyncze dysze lub głowice drukujące z wieloma dyszami (tak jak drukarki atramentowe) do osadzania warstw materiału budulcowego i materiału podporowego. Podczas procesu porusza się głowica drukująca lub podłoże, a obiekt powstaje warstwa po warstwie. Przemiana fazowa wydrukowanego materiału następuje zwykle w wyniku zestalenia stopionego materiału, np. polimeru termoplastycznego, wosku, metalu – jest on schładzany poprzez oddawanie ciepła do otoczenia. Jest to typowe dla procesu *ThermoJet*. Ponadto w technologiach takich jak *PolyJet* i *Multi-Jet* (np. drukarka *Projet*) stosuje się utwardzanie fotopolimeru w procesie polimeryzacji inicjowanej światłem UV. Można też odparować część ciekłą roztworu lub zawiesiny materiału ceramicznego albo przeprowadzić reakcje chemiczne⁴³.

2.4 Podsumowanie

Porównanie opisanych technologii druku 3D pozwala dostrzec przewagę metod opartych na polimeryzacji nad metodami bazującymi na wytłaczaniu materiału w niektórych aspektach istotnych dla zastosowań katalitycznych. Chociaż drukarki, które wytłaczają materiał, charakteryzuje prostota i szybkość działania oraz niskie koszty, to nie zapewniają one wystarczającej rozdzielczości, dokładności i jakości wykończenia powierzchni obiektów 3D. Lepsze rezultaty w tym zakresie dają urządzenia drukujące przez fotopolimeryzację w zbiorniku^{14,15,67,81}, co skłoniło autorkę rozprawy do pracy w tej technologii. Jednak w rozdziale 3 rozprawy zawarty został przegląd trójwymiarowych struktur do zastosowań katalitycznych, które zostały wydrukowane w różnych technologiach.

3. Druk 3D w katalizie

Technologie wytwarzania addytywnego znajdują obecnie zastosowanie w wielu dyscyplinach: medycynie, w tym stomatologii, farmacji, przemyśle spożywczym, motoryzacji, sztuce, architekturze, edukacji, rozrywce, inżynierii, robotyce, automatyce, elektronice, lotnictwie itd.^{14,61,70} Znanych jest mnóstwo zastosowań w dziedzinie chemii i w dziedzinach pokrewnych, m. in. elektrochemii⁸⁶, chemii analitycznej⁸⁷, biotechnologii⁸⁸. W niniejszym opracowaniu uwagę poświęcono zastosowaniom katalitycznym.

Dzięki technologii druku trójwymiarowego i projektowaniu wspomaganemu komputerowo można łatwo przygotować unikatowe struktury monolityczne, których nie da się otrzymać konwencjonalnymi metodami¹². Druk 3D umożliwia bezpośrednią syntezę monolitycznych nośników katalitycznych, a także gotowych katalizatorów, mieszalników statycznych i innych.

Faza aktywna katalitycznie może zostać włączona w strukturę monolitu na etapie jego wydruku lub naniesiona na powierzchnię już wydrukowanego obiektu. W wielu przypadkach wymagana jest obróbka wykończeniowa. W syntezie monolitów metalicznych i tlenkowych obejmuje ona suszenie i spiekanie (niezbędne do usunięcia spoiwa i do rozkładu prekursorów), czasami redukcję jonów metalu, natomiast w syntezie materiałów węglowych – karbonizację prekursorów węglowych¹².

W ostatnich latach za pomocą różnego rodzaju drukarek 3D przygotowano struktury z domieszkowanych materiałów polimerowych, węglowych, metali i tlenków metali oraz zeolitów. Ich właściwości katalityczne zbadano w wielu procesach. Wśród nich znalazły się np. procesy transformacji węglowodorów i ich pochodnych¹².

3.1 Katalizatory monolityczne

3.1.1 Monolity ceramiczne i zeolitowe

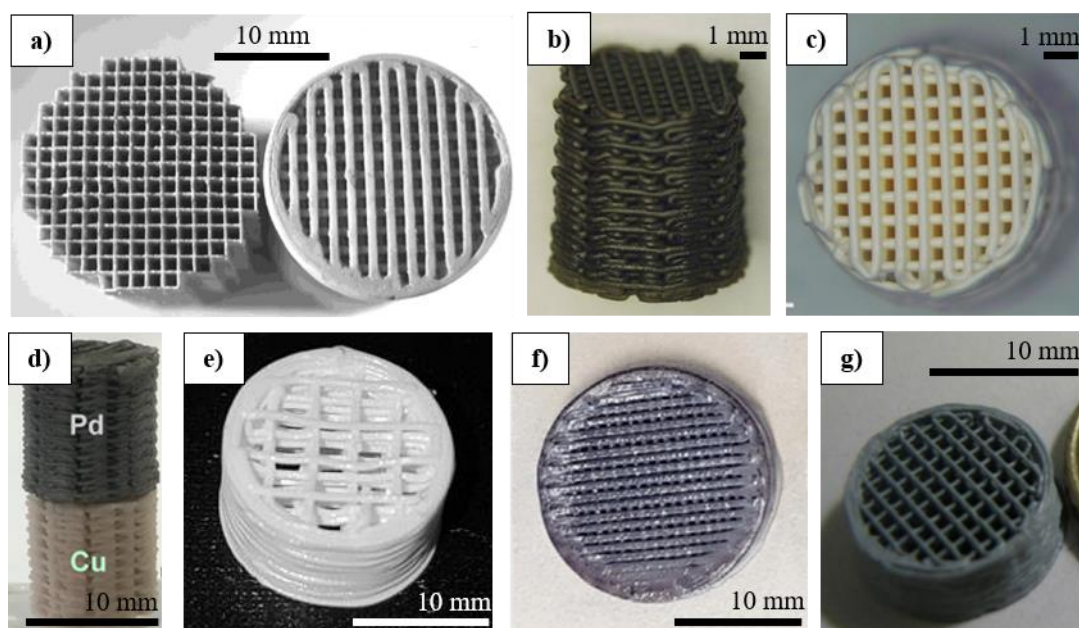
Monolity z Al_2O_3

Pierwsze monolityczne struktury katalityczne, które zostały stworzone przy użyciu drukarek 3D, to ceramiczne nośniki z tlenku glinu wydrukowane metodą *robocasting* (RC) w 2003 roku. Poddano je spiekaniu, a następnie pokryto warstwą heksaglinianu baru i manganu $\text{BaMn}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{19-\alpha}$ (rys. 11 a). Wydrukowano też monolity z heksaglinianowego materiału katalitycznego. Scharakteryzowano ich aktywność katalityczną w procesie spalania metanu. Wydrukowany monolit $\text{BaMn}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{19-\alpha}/\text{Al}_2\text{O}_3$ przekształcał w temperaturze 600°C około 6 razy więcej metanu niż monolit kordierytowy o strukturze plastra miodu otrzymany przez konwencjonalne wytłaczanie, przy takiej samej zawartości fazy aktywnej katalitycznie (rys. 11 a). Zwiększenie ilości fazy aktywnej na monolicie powodowało zwiększenie stopnia konwersji metanu do 45% w 600°C . Zastosowanie monolitu wydrukowanego z $\text{BaMn}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{19-\alpha}$ pozwoliło na uzyskanie 89% konwersji metanu w 600°C i 100% w 700°C ⁸⁹.

Używając techniki RC, wydrukowano również nośniki monolityczne oparte na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, które pokryto $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i Pt. Odpowiednia geometria katalizatora umożliwiała osiągnięcie wysokich stopni konwersji tlenku węgla(II) (do 100%) w reakcji utleniania przy dużych szybkościach przepływu. Katalizatory, których nośnikami były kordierytowe komercyjne struktury typu plaster miodu, dawały gorsze rezultaty⁹⁰.

Poprzez robotyczne osadzanie tuszu, w skład którego wchodził proszek Al_2O_3 , a także sól Cu(II), a następnie spiekanie, uzyskano porowaty układ katalityczny zawierający Cu w matrycy Al_2O_3 (rys. 11 b). Monolity $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ charakteryzowała wysoka aktywność katalityczna w reakcjach Ullmanna (synteza imidazoli, benzimidazoli i N-aryloamidów). Zapewniały one wysoką wydajność transformacji do związków N-arylowych (78-94%) w krótkim czasie reakcji (2-4 h). Warta uwagi była znakomita chemoselektywność transformacji oraz zdolność do recyklingu – układy odzyskane z reakcji mogły zostać ponownie użyte minimum 10 razy w nowych reakcjach bez dużej utraty wydajności⁹¹.

Monolit o kontrolowanej porowatości wykonany z Al_2O_3 metodą RC (rys. 11 c) posłużył jako kwas Lewisa w reakcjach syntezy 1,4-dihydropirydyn i 3,4-dihydropirydyn-2(1H)-onów. Wykazał on skuteczność w reakcjach Biginellogo i Hantzcha, zapewniając bardzo dobre wydajności reakcji w krótkim czasie w warunkach bezropuszczalnikowych (70-95% w czasie do 30 min), a dodatkowo mógł być odzyskiwany i ponownie wykorzystywany 10-krotnie bez spadku aktywności⁹².



Rysunek 11. Monolity ceramiczne otrzymane z zastosowaniem druku 3D: $\text{BaMn}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{19-d}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (a – po prawej)⁸⁹, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b)⁹¹, Al_2O_3 (c)⁹², Pd/SiO_2 i Cu/SiO_2 (d)⁹³, TiO_2 (e)⁹⁴, Au/TiO_2 (f)⁹⁵, Fe/SiC (g)⁹⁶. Wyłączany monolit kordierytowy (a – po lewej)⁸⁹.

Monolity z SiO_2

Monolityczne nośniki krzemionkowe wytwarzano przez robotyczne osadzanie i późniejsze spiekanie struktur^{93,97}. Powierzchnię nośników zmodyfikowano przez silanizację i metalację, w wyniku czego otrzymano katalizatory Pd/SiO_2 i Cu/SiO_2 (rys. 11 d). Ich aktywność zbadano w bikatalitycznych heterogenicznych reakcjach transformacji w roztworach, którymi były: katalizowana przez Cu cykloaddycja alkinów do azydków oraz katalizowane przez Pd sprzężenie krzyżowe – reakcje Sonogashira, Stille i Suzuki. Użycie monolitów umożliwiło szybkie powstanie podstawionych benzylo-1,2,3-triazoli. Katalizatory pracowały stabilnie i mogły być używane ponad 10 razy⁹³. W innej pracy nośniki, których powierzchnię sfunkcjonalizowano kompozytem poliimidowo-palladowym, zastosowano jako pierwszy z trzech elementów trójkatalitycznego systemu do prowadzenia wieloetapowych transformacji w roztworze w jednym naczyniu reakcyjnym. Pozostałymi elementami systemu były ferrytyczne nanocząstki magnetyczne Cu(I) oraz porowata kapsuła polipropylenowa (wydrukowana metodą FDM) zawierająca Cu(II) na triazabicyklo-[4,4,0]-dec-5-enie na nośniku polistyrenowym. Taki układ przetestowano w sekwencji reakcji: Chana-Lama, katalizowanej przez Cu cykloaddycji alkinów do azydków i reakcji Suzuki. Podstawione 1,2,3-triazole otrzymywano z wysoką wydajnością, przy czym nie było potrzeby

stosowania specjalnych dodatków lub izolacji pośredniej. Wszystkie katalizatory łatwo było odzyskać i ponownie wykorzystać w wielu cyklach⁹⁷.

Monolity zeolitowe

Technologia *robocasting* znalazła zastosowanie w produkcji monolitów o różnej architekturze z zeolitu ZSM-5 (rys. 12 a). Monolity te były przeznaczone dla procesu konwersji metanolu do olefin (MTO, ang. *methanol to olefins*). Wraz ze zmniejszaniem średnicy włókna, którym drukowano, aktywność i stabilność katalizatora w procesie MTO polepszały się, a wraz ze zwiększeniem makroporowatości monolitu wzrastała stabilność, lecz malała aktywność. Selektowność zmieniała się nieznacznie przy zmianie cech strukturalnych. Katalizator ZSM-5 zawierający krzemionkę i glinofosforan jako spoiwa oraz posiadający zygzakowate kanały w kierunku przepływu zapewniał selektywność do olefin C₂-C₄ na poziomie 68,9% przy stopniu konwersji metanolu 90% w temperaturze 450°C. Wykazywał on lepszą aktywność i stabilność pracy niż katalizator o prostych kanałach⁹⁸.

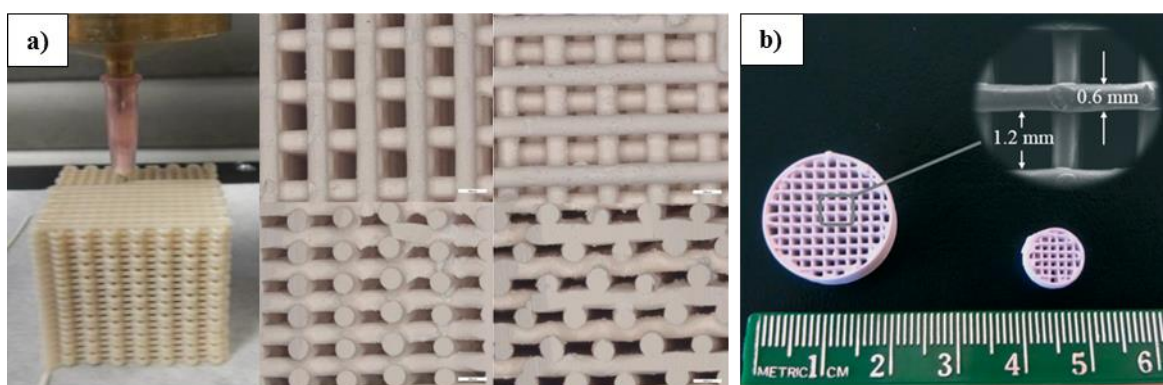
Korzystając z laboratoryjnej drukarki 3D działającej na zasadzie wytłaczania materiału, inna grupa badawcza wydrukowała monolityczne katalizatory zeolitowe oparte na HZSM-5, HY i ZSM-5 domieszkowanym różnymi tlenkami metali⁹⁹⁻¹⁰³. W procesie MTO przetestowano monolity wykonane z HZSM-5 (rys. 12 b) oraz takie, które zawierały też amorficzną krzemionkę włączoną w strukturę monolitu, jak i takie, których powierzchnia została pokryta warstwą zeolitu SAPO-34. Zastosowanie katalizatorów monolitycznych zamiast proszkowych powodowało zwiększenie selektywności do lekkich olefin. Stosunek etylenu do propylenu można było kontrolować za pomocą warstw SAPO-34. Najwyższe, nawet 100% stopnie konwersji metanolu osiągnięto, stosując monolit HZSM-5 z warstwą SAPO-34, a najniższe – monolit HZSM-5/SiO₂ bez SAPO-34. Monolity wykazywały lepszą stabilność pracy niż katalizator proszkowy HZSM-5⁹⁹. W procesie MTO przetestowano również serię monolitów z zeolitu ZSM-5 domieszkowanego tlenkami Ce, Cr, Cu, Ga, La, Mg, Y i Zn. Włączenie Cr, Mg i Y do monolitu nie powodowało znaczącego spadku stopnia konwersji metanolu. Obecność Zn i Mg zapewniała najwyższą selektywność do lekkich olefin. Wyjątkowo obiecujący okazał się katalizator monolityczny Mg/ZSM-5, który pozwalał na osiągnięcie selektywności do etylenu i propylenu odpowiednio 24% i 33% przy stopniu konwersji metanolu 95% w temperaturze 400°C oraz przy zredukowanej ilości depozytu węglowego¹⁰⁰. Inna seria monolitów ZSM-5 posiadających w strukturze tlenki Ga, Cr, Cu, Zn, Mo i Y została przebadana w procesie konwersji metanolu do węglowodorów w atmosferze azotu i ditlenku węgla. Wydajność lekkich olefin była większa w przypadku zastosowania wszystkich domieszkowanych monolitów w atmosferze N₂. Po zmianie N₂

na CO₂ w reakcji prowadzonej w 400°C selektywność do etylenu zmniejszała się, natomiast selektywność do propylenu zmieniała się w niewielkim stopniu. Monolity domieszkowane Y i Zn wykazywały wyższą selektywność do lekkich olefin i związków BTX (benzen, toluen, ksylen) odpowiednio w nieobecności i obecności CO₂¹⁰¹. Aktywność katalityczną monolitów wydrukowanych z zeolitów HZSM-5 i HY, w tym o powierzchni zmodyfikowanej za pomocą SAPO-34, zbadano także w procesie krakingu n-heksanu. Monolit z HZSM-5 charakteryzował się bardziej stabilną aktywnością i wyższą selektywnością do lekkich olefin niż jego odpowiednik w formie proszku. W procesie prowadzonym w temperaturze 650°C zapewniał on najwyższą selektywność wynoszącą 53,0%. Z kolei monolit z zeolitu HY pozwalał na otrzymanie lekkich olefin z selektywnością 57,9% w 600°C. Obecność SAPO-34 zwiększała aktywność wszystkich monolitów i znacznie poprawiała selektywność do BTX w stosunku do monolitów HY, osiągając wartość 27,5% w przypadku zastosowania katalizatora monolitycznego HY pokrytego SAPO-34 w 600°C¹⁰². Monolity ZSM-5 posiadające Cr, Cu, Ni w matrycy w procesie krakingu n-heksanu zapewniały wysoką selektywność do BTX, podczas gdy monolit ZSM-5 domieszkowany Y umożliwiał osiągnięcie wyższej selektywności do lekkich olefin. Temperatura i czas reakcji wpływały istotnie na dystrybucję produktów. Maksymalną selektywność do lekkich olefin (ok. 50%) uzyskano, prowadząc proces w obecności monolitu z ZSM-5 zawierającego Y¹⁰³. Wykonano również monolity o hierarchicznej porowatości oraz kontrolowanym typie i gęstości centrów kwasowych z zeolitu HZSM-5 z warstwą lub bez warstwy SAPO-34 na powierzchni. Porównując działanie tych monolitów i katalizatora w formie proszku w procesie konwersji metanolu do eteru dimetylowego (DME), stwierdzono, że uzyskaniu wysokiej selektywności względem DME sprzyjało użycie katalizatora monolitycznego z HZSM-5 (selektywność do DME 96% i stopień konwersji metanolu 70% w temperaturze 180°C). Obecność SAPO-34 powodowała dalszą konwersję do wyższych węglowodorów¹⁰⁴.

Monolity z TiO₂

Przy użyciu technologii *robocasting* wydrukowano struktury monolityczne z pasty zawierającej nanocząstki tlenku tytanu w warunkach kwasowych. Poddano je następnie niskotemperaturowej chemicznej metodzie spiekania. Monolity z TiO₂ (rys. 11 e) wykazały wysoką aktywność fotokatalityczną w reakcji oczyszczania powietrza, jaką był rozkład aldehydu octowego do CO₂ i H₂O. Stężenie usuniętego acetaldehydu zależało od jego ilości w gazie, np. dla 5000 ppmv wydajność wynosiła 40-58%, a dla 70000 ppmv – około 8%⁹⁴.

Katalizatory monolityczne typu Au/TiO₂ przygotowano, stosując metodę podobną do FDM, drukując z pasty zawierającej TiO₂ i nanocząstki Au albo nanosząc Au na monolit z TiO₂ po jego wydrukowaniu (rys. 11 f). W procesie fotogeneracji wodoru z mieszaniny woda/etanol w fazie gazowej (odwodornienia etanolu) większą wydajność zapewniały monolity impregnowane Au po procesie drukowania, to znaczy takie, które posiadały 100-krotnie niższe całkowite stężenie Au, ale podobną jego ilość na powierzchni mikrowłókien co monolity wydrukowane z pasty zawierającej Au. Szybkości fotoprodukcji wodoru uzyskane w obecności monolitów impregnowanych po wydruku były 2-3 rzędy wielkości wyższe. Im mniejsza średnica włókien monolitu, tym większa była fotoprodukcja wodoru. Najlepszą fotoaktywność, tj. 0,24 mol_{H₂}·min⁻¹·g_{Au}⁻¹, uzyskano dzięki monolitowi wydrukowanemu z włókien o średnicy 200 μm i impregnowanemu po wydruku⁹⁵.



Rysunek 12. Monolity zeolitowe otrzymane z zastosowaniem druku 3D: ZSM-5 o kanałach prostych i zygzakowatych (a)⁹⁸, HZSM-5 (b)⁹⁹.

Inne monolity

Katalizatory monolityczne z węgliku krzemu domieszkowane nanocząstkami żelaza zostały wydrukowane metodą RC i poddane obróbce w wysokiej temperaturze (rys. 11 g). Monolity Fe/SiC w procesach mokrego utleniania fenolu pozwalały na uzyskanie dobrej aktywności katalitycznej, wysokiej wydajności rozkładu H₂O₂ i długoterminowej stabilności (350 h)⁹⁶.

Katalizatory PtO₂-WO₃ o złożonych kształtach wyprodukowano metodą DLP. Użyto roztworu żywicy i soli metali, a wydruki poddano pirolizie w celu wytworzenia odpowiednich tlenków. W reakcjach uwodornienia alkinów i nitrobenzenu katalizatory wykazały doskonałą aktywność katalityczną. W procesie uwodornienia fenyloacetyleny osiągnięto pełną konwersję po 6 h, a selektywność do styrenu wyniosła 82%¹⁰⁵.

3.1.2 Monolity metaliczne

Metodą *three-dimensional fibre deposition* (3DFD) wydrukowano monolity poprzez wytłaczanie pasty zawierającej stopy metali w formie proszku. Po procesie spiekania odegrały one rolę nośników dla katalizatorów różnych reakcji¹⁰⁶⁻¹⁰⁸. Struktury ze stopu tytanowego Ti6Al4V, poddane obróbce w środowisku alkalicznym, pokryto warstwą zeolitu ZSM-5. Wprowadzono również Fe, aby uzyskać materiał aktywny katalitycznie w reakcji rozkładu tlenku azotu(I). Katalizator mający 10% Fe był najbardziej aktywny i pracował w sposób stabilny. W ciągu 160 h procesu prowadzonego w temperaturze 600°C następowała utrata aktywności poniżej 5%. Odpowiednia geometria zapewniała zwiększenie stopnia konwersji N₂O w danej temperaturze (do 100% w 800°C)¹⁰⁶. Na monolity wykonane ze stali nierdzewnej 316L (rys. 13 a) naniesiono warstwy ZSM-5 w połączeniu z krzemionką. Porowate katalizatory przetestowano w procesie konwersji metanolu. W temperaturze 250°C osiągnięto wysoką selektywność w kierunku eteru dimetylowego, gdy zastosowano katalizator o prostych kanałach. Jednak już w temperaturze 350°C katalizatory monolityczne skutecznie przekształcały metanol w olefiny, nawet przy wysokich szybkościach zasilania metanolem. Monolit z krętymi kanałami zapewniał najwyższą wydajność lekkich olefin wynoszącą około 40%. Stopień konwersji metanolu w procesie prowadzonym wobec katalizatorów strukturalnych był wyższy, niż gdy używano złoża upakowanych cząstek¹⁰⁷. Właściwości katalityczne monolitów ze stali 316L pokrytych warstwą katalityczną Ni/Al₂O₃ przebadano w reakcji metanizacji ditlenku węgla. W porównaniu z konwencjonalnym katalizatorem proszkowym Ni/Al₂O₃ katalizatory monolityczne umożliwiały otrzymanie wyższych stopni konwersji CO₂, zwłaszcza w wyższych temperaturach, np. 90% w temperaturze powyżej 370°C. Oprócz tego charakteryzowała je lepsza stabilność pracy. W obecności jednego z monolitów w czasie 53 h procesu w 350°C utrzymywał się stały stopień konwersji – około 80%. Najlepsze wyniki uzyskano, stosując katalizator strukturalny o architekturze zygzakowatej – stopień konwersji CO₂ 91% i selektywność do CH₄ 98% w temperaturze 400°C¹⁰⁸.

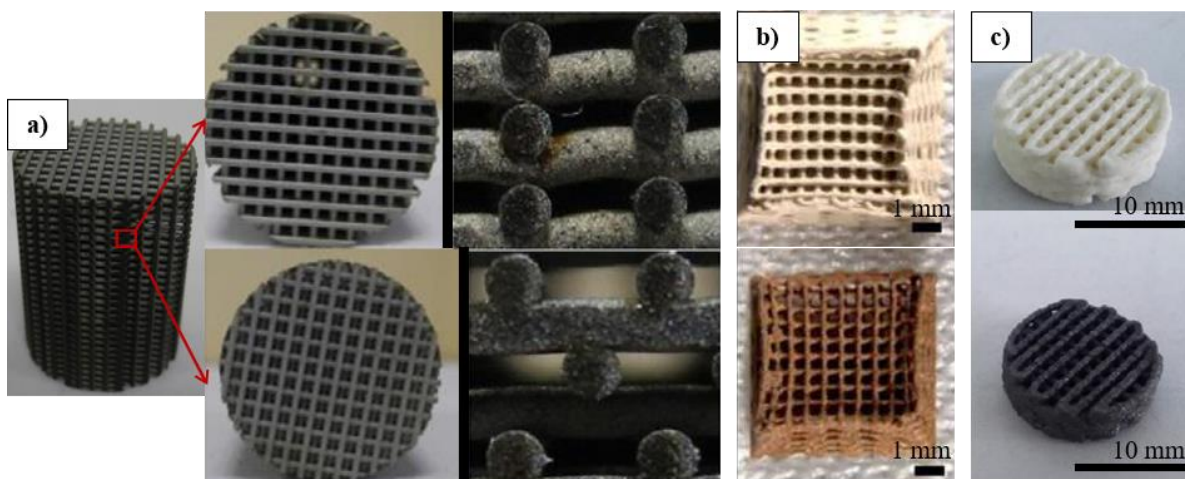
Kompozytowe tusze mające w składzie srebro i złoto posłużyły do wytworzenia struktur 3D metodą *direct ink writing* (DIW). Po wysokotemperaturowej obróbce uformowano struktury stopu, które następnie poddano trawieniu za pomocą HNO₃ w celu usunięcia Ag. Otrzymano wtedy monolity na bazie Au (rys. 13 b). Katalizatory przetestowano w reakcji selektywnego częściowego utleniania metanolu do mrówczanu metylu i CO₂ w podwyższonej temperaturze. Wydrukowane struktury wykazywały porównywalną

selektywność do mrówczanu metylu (70-90%) co nanocząstki Au, a biorąc pod uwagę szybkości reakcji w odniesieniu do masy katalizatora, przewyższały je dwukrotnie¹⁰⁹.

3.1.3 Monolity węglowe

Monolity węglowe otrzymano, drukując materiały będące źródłem węgla (wraz z dodatkami) technikami bazującymi na wytłaczaniu, a następnie prowadząc pirolizę – karbonizację w atmosferze gazu obojętnego takiego jak azot^{110,111}. Wykorzystując technologię *solid free forming* (SFF), tusz zawierający prekursor metali, poli(alkohol winylowy) i skrobię, przygotowano węglowe katalizatory strukturalne z tlenkami Ni i Mo. Materiał katalityczny stanowił do 25% masy rusztowań węglowych. W reakcji konwersji gazu syntezowego do wyższych alkoholi, gdy natężenie przepływu gazu zasilającego było wysokie (6000 h^{-1}), w obecności katalizatorów w formie granulowanej stopień konwersji CO szybko malał do 16%, natomiast katalizatory strukturalne przekształcały 35% CO¹¹⁰.

Z technologii DIW skorzystano, aby wydrukować monolity przy pomocy tuszu ze skrobi i żelatyny, a także krzemionki, która pełniła funkcję twardego szablonu. Po karbonizacji i usunięciu templaty monolity węglowe (rys. 13 c) zostały użyte jako katalizatory w procesie selektywnego utleniania alkoholu benzylowego w fazie ciekłej. Struktura monolityczna miała znaczący wpływ na szybkość reakcji. Osiągnięto wysoki stopień konwersji wraz z wysoką selektywnością do benzaldehydu¹¹¹.



Rysunek 13. Monolity metaliczne otrzymane z zastosowaniem druku 3D: ze stali 316L o różnych typach kanałów (a)¹⁰⁷, ze złota przed i po trawieniu (b)¹⁰⁹. Monolit węglowy przed i po karbonizacji (c)¹¹¹.

3.1.4 Monolity polimerowe

Polimerowe struktury monolityczne wydrukowano, używając jako materiału fotoczułej żywicy zawierającej węgiel lub krzemionkę. Fazę aktywną w postaci CuO/CeO₂ naniesiono metodą zanurzeniową (ang. *dip coating*). Umieszczenie dużej ilości fazy aktywnej stało się możliwe dzięki modyfikacji projektu ściany kanału. Przeprowadzono też obróbkę termiczną w powietrzu, aby przywrócić aktywność tej fazy. W procesie preferencyjnego utleniania CO (CO-PROX, ang. *preferential oxidation of CO*) w obecności O₂ i H₂ monolity wykazały się dobrą aktywnością katalityczną i stabilnością. Co więcej, nadawały się do ponownego użycia. Uzyskano 97% stopień konwersji CO w temperaturze 150°C. Był to wynik tylko nieznacznie niższy niż w przypadku użycia katalizatora proszkowego. Po kilku cyklach pracy aktywność katalizatora na nośniku wzrastała¹¹².

Drukarka stereolitograficzna pozwoliła na wyprodukowanie struktur o różnorodnych, dobrze zdefiniowanych kształtach z żywicy zawierającej tiomocznik. Materiały te zostały wykorzystane jako katalizatory w reakcji alkilowania Friedla-Craftsa N-metyloindolu trans-β-nitrostyrenem. Umożliwiły one tworzenie pożądanego produktu z wydajnością do 79%, lecz w dłuższym czasie niż to się odbywa w procesach homogenicznych¹¹³.

Polimerowe struktury znalazły także zastosowanie w dziedzinie biokatalizy. Katalitycznie aktywne żywe materiały, będące kompozytami żywych komórek drożdży w matrycy polimerowej opartej na dimetakrylanie F127, wydrukowano metodą *direct writing*, a następnie sieciowano fotochemicznie. Takie struktury sześciennie okazały się być metabolicznie aktywne podczas fermentacji glukozy. Etanol otrzymywano z wydajnością na poziomie około 90%. Znaczące zmniejszenie wydajności nie miało miejsca w ciągu 2 tygodni prowadzenia procesu w sposób okresowy¹¹⁴.

3.2 Mieszalniki statyczne

Oprócz monolitów do grupy katalizatorów strukturalnych należą także mieszalniki statyczne. Posiadają one otwartą strukturę i charakteryzuje je przepływ krzyżowy oraz intensywne mieszanie radialne. Zapewniają intensywny transport masy i ciepła w całym przekroju, nawet dla przepływu laminarnego. Bardzo wąski rozkład czasu przebywania sprawia, że przepływ jest zbliżony do tłokowego. Ze względu na skróconą ścieżkę przepływu reagentów w tych strukturach spadek ciśnienia jest wyższy niż w monolitach, lecz wciąż pozostaje na niskim poziomie¹⁸.

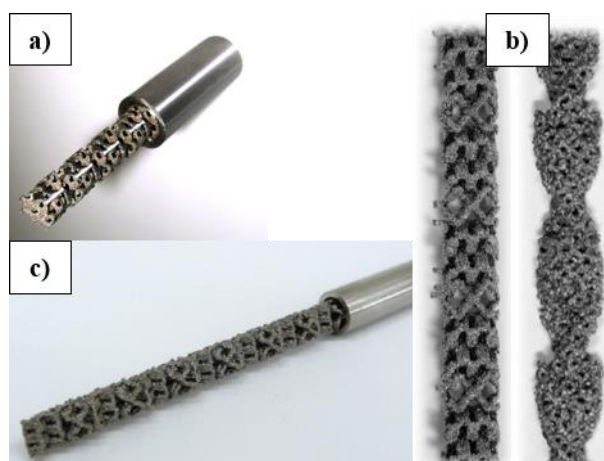
Naukowcy zaprojektowali i wydrukowali metodą spiekania *selective laser sintering* (SLS) trójwymiarową strukturę będącą kombinacją nośnika katalitycznego (mieszalnika statycznego) i reaktora – tzw. porowaty reaktor strukturalny (rys. 14 a). Nośnik został pokryty

warstwą Al_2O_3 i ZnO oraz nanocząstkami Pd. Zastosowanie takiego reaktora zamiast konwencjonalnego reaktora zbiornikowego w procesie selektywnego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu do 2-metylobut-3-en-2-olu w warunkach bezropuszczalnikowych pozwoliło na uzyskanie nieco wyższej selektywności (do 97,6%) i wydajności (do 97,3%)¹¹⁵.

Inna grupa badawcza zaproponowała wytwarzanie mieszalników statycznych metodą *electron beam melting* (EBM) ze stopów tytanowego Ti6Al4V i kobaltowo-chromowego CoCr (rys. 14 b)¹¹⁶ oraz stali nierdzewnej 316L (rys. 14 c)¹¹⁷⁻¹¹⁹. Na nich osadzono warstwy katalitycznie aktywnych metali, a następnie różne układy takich mieszalników montowano wewnątrz stalowych rurowych reaktorów przepływowych¹¹⁶⁻¹¹⁹. Mieszalniki katalityczne zawierające Pt i Ni przebadano w serii procesów uwodornienia alkenów i karbonylków. Zwiększenie ciśnienia w reakcji uwodornienia octanu winylu na katalizatorach Pt/Ti6Al4V i Ni/CoCr umożliwiało zwiększenie stopnia konwersji. W obecności katalizatora z Pt osiągnięto stopnie konwersji na poziomie 83,2-92,1% przy ciśnieniach 20-24 bar. Otrzymano też wysoki stopień konwersji aldehydu cynamonowego na katalizatorze z Pt – 88,7%¹¹⁶. Układy stalowe zawierające Pd i Ni przetestowano w serii reakcji uwodornienia: alkenów, alkinów, karbonylków, nitrozwiązków, diazozwiązków, nitryli, imin i halogenków. Prowadząc uwodornienie za pomocą gazowego H_2 , dla większości badanych reakcji uzyskano stopnie konwersji powyżej 75%, a dla kilku 100%. Zaobserwowano, że w niektórych przypadkach na selektywność uwodornienia można wpływać, zmieniając parametry pracy reaktora. W zależności od ciśnienia i szybkości przepływu w reaktorze z mieszalnikiem zawierającym Ni, uwodornienie fenyloacetyleny przebiegało do styrenu lub etylobenzenu. Podobna sytuacja miała miejsce podczas uwodornienia aldehydu cynamonowego na mieszalniku z Pd¹¹⁷. Ponadto układy z Pd i Ni testowano w procesach redukcyjnego aminowania aldehydów i ketonów przy pomocy amin (syntezy funkcjonalnych amin). Zwykle otrzymywano jeden produkt syntezy bez produktów ubocznych oraz wysoki, przekraczający 90% stopień konwersji. Dla przypadków, w których etap tworzenia związku pośredniego przebiegał powoli, zastosowano dwuetapową procedurę obejmującą dodatkowy reaktor przepływowy, aby zwiększyć całkowity stopień konwersji. Przykładowo zmiana procedury na dwuetapową podczas syntezy N-benzyloaniliny w obecności katalizatora zawierającego Pd pozwoliła na poprawę stopnia konwersji z 12% do 84%¹¹⁸. Mieszalniki z Pd zostały również wykorzystane do wytwarzania związku pośredniego dla leku przeciwbakteryjnego linezolidu w reakcji redukcji podstawionego nitrobenzenu do odpowiedniej aminy. Taki sposób prowadzenia reakcji uwodornienia pozwolił na szybką produkcję związku, tj. 0,5 kg na dzień,

co stanowi trzykrotność wydajności obecnie stosowanych metod przepływowych. Dodatkową zaletę stanowił brak konieczności usuwania lub odzyskiwania katalizatora¹¹⁹.

Dla procesów prowadzonych w reaktorze zbiornikowym zaproponowano takie rozwiązanie: z mieszaniny proszków Pd/SiO₂ i polipropylenu metodą SLS wydrukowano porowate trójwymiarowe obiekty w postaci osłonek na mieszalniki mieszadła magnetycznego. W procesach uwodornienia styrenu i fenyloacetyleny ich aktywność katalityczna była podobna jak dla katalizatorów Pd/SiO₂ w formie proszku, natomiast w uwodornieniu cykloheksenu aktywność osłonek była niższa¹²⁰.



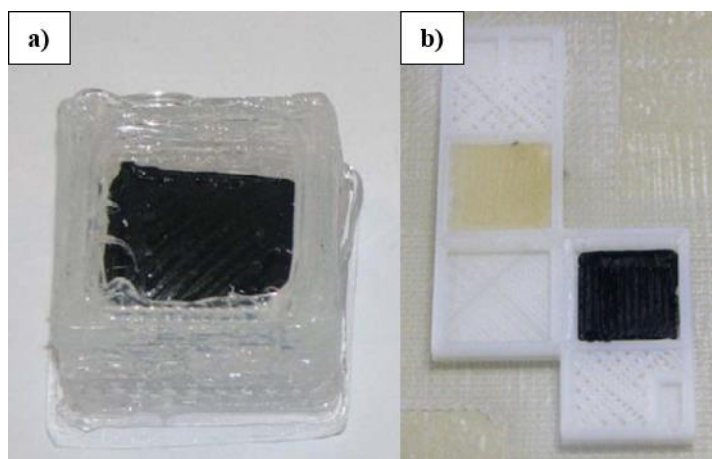
Rysunek 14. Porowaty reaktor strukturalny (a)¹¹⁵, katalityczne mieszalniki statyczne (b)¹¹⁶, mieszalnik statyczny w stalowej rurze (c)¹¹⁷.

3.3 Inne struktury do zastosowań katalitycznych i w dziedzinach pokrewnych

Często katalizatory otrzymywane są tak, że materiał aktywny katalitycznie zostaje związany w jakiś sposób z nośnikiem katalizatora, jednak istnieje też możliwość związania go z wewnętrzną powierzchnią naczyń, w których będą prowadzone reakcje chemiczne (ang. *reactionware*). Do wytwarzania sprzętu o złożonej geometrii można stosować różne technologie druku 3D. Podobnie jak w przypadku syntezy katalizatorów monolitycznych do wyboru są dwa podejścia: integracja lub funkcjonalizacja. Integracja polega na włączeniu fazy aktywnej katalitycznie do materiału, z którego będzie drukowany obiekt, przed procesem drukowania lub na użyciu gotowego aktywnego katalitycznie materiału do drukowania. Z kolei funkcjonalizacja polega na powlekanii wydrukowanej struktury fazą aktywną w czasie obróbki po procesie wydruku³. Zastosowanie druku 3D umożliwia wyprodukowanie reaktorów typu zbiornikowego i przepływowego. Urządzenia mikroprzepływowe niejednokrotnie służą nie tylko do syntezy, ale i do analizy chemicznej niewielkich ilości substancji¹²¹.

Opracowano układ, w którym katalizator został wdrukowany w strukturę naczynia reakcyjnego wykonanego z materiału krzemoorganicznego (rys. 15 a). Wykorzystano w tym celu metodę RC i materiał silikonowy zawierający Pd/C w postaci pasty. Katalizator przetestowano w reakcji uwodornienia styrenu do etylobenzenu, w której Et_3SiH był źródłem wodoru. Zaobserwowano ilościową konwersję styrenu w ciągu 30 min w temperaturze pokojowej¹²².

Wykonano także zintegrowane urządzenie reakcyjne z odczynnikiem, katalizatorami i aparatem do oczyszczania, by przeprowadzić sekwencję następujących reakcji: cyklizację Dielsa-Aldera, tworzenie iminy, uwodornienie iminy do odpowiedniej aminy drugorzędowej. Główną strukturę wydrukowano materiałem polipropylenowym metodą *fused filament fabrication* (FFF). Katalizator nadrukowywano metodą RC we właściwych miejscach konstrukcji, używając polimeru krzemoorganicznego zawierającego montmorylonit K10 albo Pd/C (rys. 15 b). Wydajności procesów były nieco niższe niż otrzymane w syntezach prowadzonych w standardowym szkle laboratoryjnym¹²³.

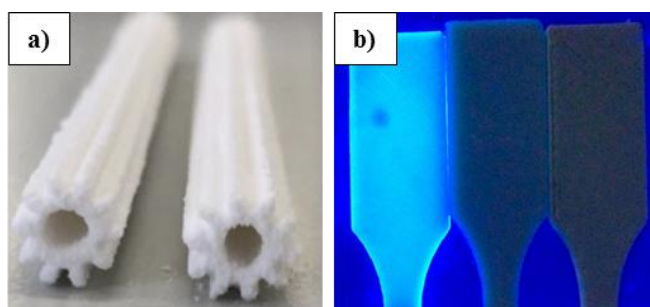


Rysunek 15. Wydrukowane silikonowe naczynia reakcyjne:
z Pd/C (a)¹²², z montmorylonitem K10 i Pd/C (b)¹²³.

Z myślą o zastosowaniu w procesach fotochemicznych wydrukowano szereg struktur dwu- i trójwymiarowych. Bardzo cienkie warstwy (filmy) TiO_2 drukowano przy pomocy odpowiednio dostosowanych drukarek atramentowych metodą *inkjet printing* na płytkach szklanych. Ich aktywność fotokatalityczną potwierdzono w reakcjach rozkładu 2,6-dichloroindofenolu¹²⁴, oranżu metylowego¹²⁵ i błękitu metylenowego^{126,127}. Filmy aktywne w tej ostatniej reakcji otrzymano również przez robotyczne osadzanie hybrydowych tuszy zawierających TiO_2 ¹²⁸. Metodą RC wytworzono siatki z tuszu na bazie Al_2O_3 . Utwardzono je w świetle UV i poddano spiekaniu. Ceramiczne siatki po naniesieniu warstwy nanocząstek TiO_2 wykazały aktywność fotokatalityczną w reakcji rozkładu formaldehydu na

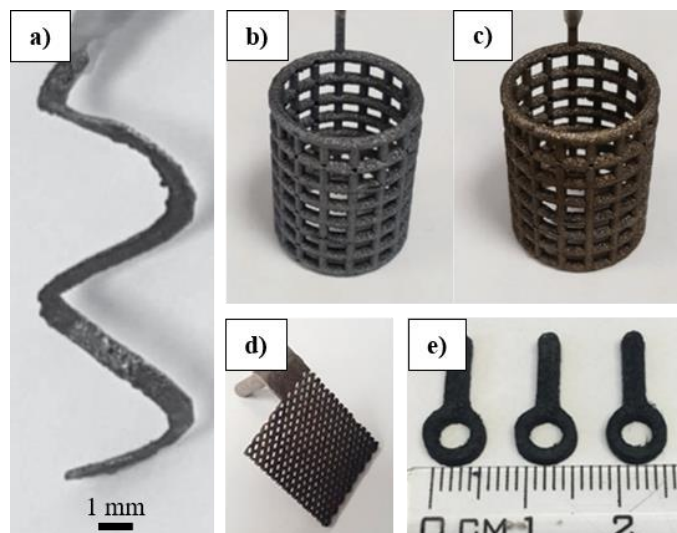
podobnym poziomie co katalizator proszkowy¹²⁹. Katalizatory w postaci siatek wydrukowano też metodą *fused deposition modeling* (FDM) z filamentów polietylenowych (o niskiej gęstości) zawierających TiO_2 . Zastosowano je w reakcjach degradacji zanieczyszczeń organicznych w ściekach jako tzw. pływające fotokatalizatory. Zaobserwowano skuteczne usuwanie ofloksacyny¹³⁰. Porowate struktury 3D wykonano metodą *indirect inkjet print* z CaSO_4 (rys. 16 a). Po impregnacji za pomocą SiO_2 i TiO_2 przetestowano je w procesie degradacji zanieczyszczeń w ściekach. Wykazano, że takie fotokatalizatory pozwalają osiągnąć ponad 50% stopień konwersji błękitu metylenowego w ciągu 1 h napromieniowania i prawie 90% w ciągu 5 h¹³¹. Struktury o różnych kształtach wytłoczone metodą FFF z nanokompozytów polimerowych, tj. z materiału ABS (akrylonitryl-butadien-styren) zawierającego nanocząstki TiO_2 (rys. 16 b), okazały się wydajnym fotokatalizatorem degradacji rodaminy 6G¹³².

Stosując technologie wytwarzania addytywnego, przygotowano trójwymiarowe struktury katalityczne dedykowane dla procesów elektrochemicznych takich jak elektrolityczny rozkład wody³. Obiekty stalowe o różnych konstrukcjach wydrukowano metodą *selective laser melting* (SLM)^{133–135}. Do produkcji tlenu posłużyły struktury pokryte warstwą IrO_2 ^{133,134} lub NiFe ¹³⁵, a do produkcji wodoru – pokryte Pt, Ni¹³⁴ lub kompozytem Ni-MoS₂¹³⁵ (rys. 17 a-d). Oprócz tego metodą FDM wykonano elektrody węglowe z grafenu i poli(kwasu mlekowego) (rys. 17 e). Aby stały się użyteczne w procesie produkcji wodoru, poddano je aktywacji¹³⁶ i pokryto MoS₂¹³⁷.



Rysunek 16. Struktury otrzymane z użyciem druku 3D: CaSO_4 (a)¹³¹, TiO_2 -ABS (b)¹³².

Naukowcy wydrukowali też wiele struktur z materiałów, które po spiekaniu wykazywały właściwości o potencjalnym znaczeniu dla katalizy, np. struktury komórkowe zawierające Fe i Ni w formie metalicznej lub w formie tlenków metodą *bioplotting*¹³⁸, układy periodyczne oparte na ZnO metodą RC¹³⁹.



Rysunek 17. Trójwymiarowe struktury otrzymane techniką druku 3D: stalowe: pokryte IrO_2 (a-b)^{133,134}, pokryte Pt (c)¹³⁴, pokryte Ni (d)¹³⁵, wykonane z grafenu i poli(kwasu mlekowego) (e)¹³⁶.

3.4 Struktury na bazie wydrukowanych szablonów

Po roku 2016, kiedy została opublikowana pierwsza praca dotycząca syntezy katalizatorów monolitycznych na bazie wydrukowanych polimerowych szablonów (artykuł 2 stanowiący treść tej rozprawy), pojawiły się prace innych grup badawczych, w których opisano podobne metody wytwarzania monolitów dla zastosowań katalitycznych wykorzystujące drukarki 3D. W ten sposób powstały różne struktury ceramiczne¹⁴⁰ i węglowe¹⁴¹.

Aby wydrukować szablony polimerowe, skorzystano z technologii mikrostereolitografii. Szablony wypełniono pastą kordierytową, poddano obróbce termicznej i uszczelnieniu za pomocą Al_2O_3 . Tak otrzymano monolity typu plaster miodu o różnej architekturze kanałów. Naniesiono na nie fazę aktywną w postaci CuO/CeO_2 . Katalizatory monolityczne przetestowano w reakcjach utleniania CO w nadmiarze tlenu i preferencyjnego utleniania CO w mieszaninie bogatej w H_2 (CO-PROX). Katalizator z asymetrycznymi kanałami umożliwił osiągnięcie wyższych stopni konwersji w obu reakcjach i zwiększał ich szybkość¹⁴⁰.

Do syntezy polimerowych matryc użyto też drukarki 3D działającej w oparciu o metodę wytłaczania. Matryce wypełniono pastą z żywicy fenolowo-formaldehydowej i poddano solwotermicznej polimeryzacji. Pozostałości materiału matryc usunięto za pomocą rozpuszczalnika. Następnie przeprowadzono karbonizację w atmosferze azotu. Na otrzymane rusztowania węglowe o różnej strukturze naniesiono warstwę $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$. Monolityczne

katalizatory przebadano w procesie metanizacji CO. W celu uzyskania wysokiej wydajności katalitycznej należało zastosować monolity o kanałach prostych o średnicy około 0,67 mm. Wybierając monolity o kanałach krętych o średnicy około 0,84 mm, można było zwiększyć aktywność katalityczną. W porównaniu z konwencjonalnym katalizatorem proszkowym monolity pozwalały na uzyskanie wyższej wydajności w reakcji tworzenia metanu¹⁴¹.

Autorka rozprawy wzięła udział w badaniach dotyczących katalizatorów monolitycznych dla procesów całkowitego utleniania lotnych związków organicznych. Za pomocą drukarki DLP przygotowano polimerowe szablony dla katalizatorów, po czym wykonano monolity na bazie α -Al₂O₃ z warstwami zeolitu MFI i cząsteczkami spinelu Co₃O₄. Osadzanie kobaltu przeprowadzano techniką wymiany jonowej lub impregnacji. Takie układy charakteryzowały się doskonałą aktywnością katalityczną w procesie całkowitego utleniania toluenu, a także pracowały przez długi czas bez zauważalnych zmian w stopniu konwersji toluenu i selektywności do CO₂¹⁴².

3.5 Podsumowanie

Druk 3D jest obiecującą metodą produkcji, ponieważ jest wysoce wydajny i łatwy do stosowania, jak również może zostać odpowiednio przystosowany do konkretnego zadania. Co bardzo istotne, druk 3D otwiera nowe możliwości w dziedzinie katalizy.

Od lat trwają badania nad wykorzystaniem technologii wytwarzania addytywnego do otrzymywania nośników katalitycznych lub katalizatorów heterogenicznych, głównie w sposób bezpośredni, tzn. przez ich drukowanie warstwa po warstwie przy użyciu tuszu zawierającego materiały katalityczne lub prekursory katalizatorów. Takie monolity posiadają wiele zalet w porównaniu z klasycznymi materiałami katalitycznymi, np. proszkowymi, a także monolitycznymi katalizatorami otrzymanymi tradycyjnymi metodami. Drukowana struktura może zostać zoptymalizowana pod względem geometrii i składu chemicznego (w tym także dystrybucji składników) zgodnie z wymaganiami docelowego produktu, co wpłynie na zwiększenie wydajności katalitycznej. Atut stanowi też stosunkowo niska cena przygotowania prototypu o niewielkich rozmiarach¹².

W przyszłości niezbędne będą: rozwój technik druku 3D (w celu poprawy rozdzielczości i zapewnienia możliwości tworzenia struktur z wielu materiałów naraz), ulepszanie materiałów wsadowych (w celu obniżenia temperatury obróbki wykończeniowej i zmniejszenia ilości innych czynności wykończeniowych), optymalizacja konstrukcji katalizatora, kontrola mikro- i mezostruktury drukowanych materiałów oraz właściwości kwasowo-zasadowych i utleniająco-redukujących.

Innym rozwiązaniem, które umożliwi wyprodukowanie katalizatorów lub reaktorów, może być zastosowanie druku 3D do ich syntezy, ale w sposób pośredni – przy użyciu wydrukowanych matryc (form)¹⁴³. Metoda ta jest określana jako *casting* i stosowana do syntezy materiałów ceramicznych do celów medycznych. Matryce polimerowe drukuje się metodami FDM, SLA lub *thermojetting*. Stanowią one formę, którą wypełnia się materiałem ceramicznym, a następnie w całości poddaje się spiekaniu, by tę formę usunąć i uzyskać strukturę ceramiczną o zadanym kształcie¹⁴⁴.

W niniejszej rozprawie autorka proponuje zastosowanie metody wykorzystującej matryce (szablony, templaty) drukowane przestrzennie do otrzymywania katalizatorów monolitycznych dedykowanych dla procesów konwersji węglowodorów.

Część eksperymentalna

Cel i zakres rozprawy

Celem pracy było opracowanie metody syntezy katalizatorów monolitycznych z zastosowaniem druku 3D. Zaplanowano wykorzystanie technologii druku opartej na fotopolimeryzacji w zbiorniku, aby otrzymać szablony (templaty, matryce) dla ceramicznych nośników katalitycznych i katalizatorów przeznaczonych dla procesów konwersji węglowodorów, takich jak utleniające sprzężenie metanu oraz izomeryzacja α -pinenu. Celem tej pracy było również ustalenie, jakie są mocne i słabe strony stosowania tak otrzymanych katalizatorów monolitycznych w ww. procesach.

Badania obejmowały kolejno:

1. opracowanie metody syntezy szablonów polimerowych dla monolitów z zastosowaniem technologii druku 3D *digital light processing* (DLP),
2. zaprojektowanie i wydrukowanie szablonów polimerowych o różnych strukturach,
3. opracowanie metody syntezy nieporowatych ceramicznych monolitów: nośników i katalizatorów (zawierających fazę aktywną katalitycznie w całej objętości albo wyłącznie na powierzchni ścian) przy użyciu wydrukowanych szablonów,
4. syntezę katalizatorów monolitycznych zawierających mangan i/lub wolframian sodu,
5. zbadanie właściwości fizykochemicznych i katalitycznych monolitów w procesie utleniającego sprzężenia metanu, uwzględniając wpływ składu i struktury katalizatora oraz warunków procesu, a także porównanie ich z właściwościami katalizatorów w formie proszku,
6. opracowanie metody funkcjonalizowania powierzchni nośników ceramicznych za pomocą zeolitów w celu otrzymania katalizatorów o rozwiniętej powierzchni,
7. syntezę katalizatorów monolitycznych pokrytych warstwą zeolitu typu MFI,
8. opracowanie metody prowadzenia procesu izomeryzacji α -pinenu w fazie gazowej w obecności katalizatorów monolitycznych,
9. zbadanie właściwości fizykochemicznych i katalitycznych monolitów w procesie izomeryzacji α -pinenu z uwzględnieniem wpływu składu i grubości warstwy zeolitowej katalizatora oraz warunków procesu.

Spis prac stanowiących podstawę rozprawy

Opis realizacji badań został zawarty w czterech artykułach naukowych.

Artykuł 1 *The application of 3D printing in the designing of channel structures in monolithic catalysts dedicated to the oxidative coupling of methane*

Hędrzak (Bogdan), E., Michorczyk, P.

Technical Transactions **3**, 31-40 (2017)

Artykuł 2 *Preparation of monolithic catalysts using 3D printed templates for oxidative coupling of methane*

Michorczyk, P., Hędrzak (Bogdan), E., Węgrzyniak, A.

Journal of Materials Chemistry A **4**, 18753-18756 (2016)

Artykuł 3 *Monolithic composites with geometry controlled by polymeric 3D printed templates: Characterization and catalytic performance in OCM*

Bogdan, E., Michorczyk, B., Rokicińska, A., Basta, M., Myradova, M., Kuśtrowski, P., Michorczyk, P.

Applied Surface Science **553**, 149554 (2021)

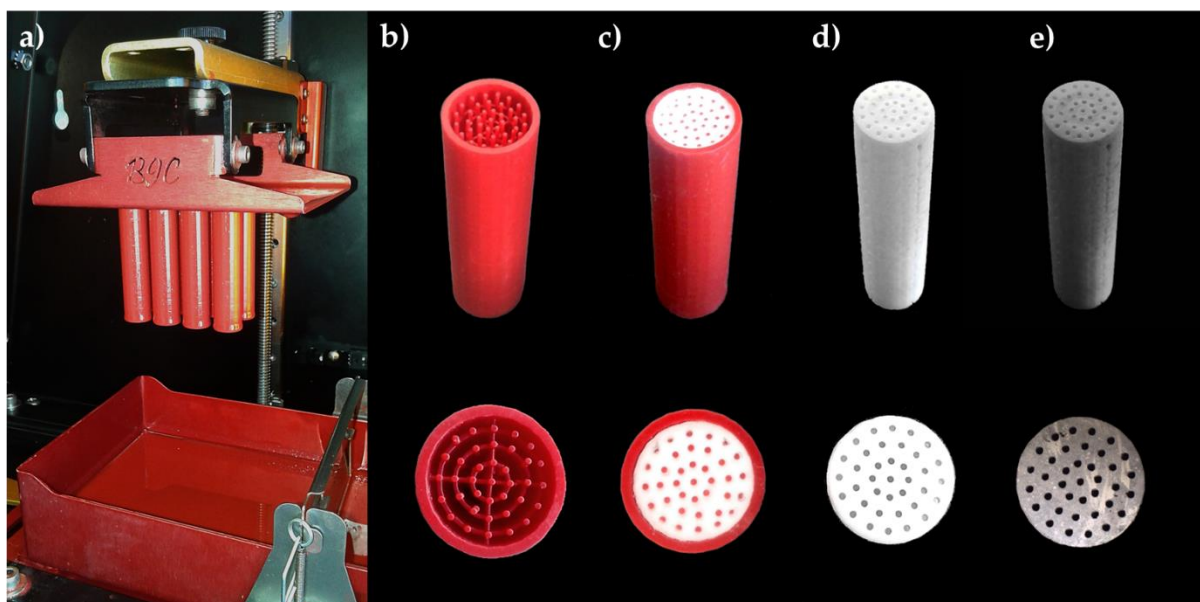
Artykuł 4 *Monoliths with MFI zeolite layers prepared with the assistance of 3D printing: Characterization and performance in the gas phase isomerization of α -pinene*

Hędrzak (Bogdan), E., Węgrzynowicz, A., Rachwalik, R., Sulikowski, B., Michorczyk, P.

Applied Catalysis A: General **579**, 75-85 (2019)

Przewodnik po pracach stanowiących podstawę rozprawy

Artykuły stanowiące rozprawę doktorską poświęcono katalizatorom monolitycznym otrzymanym na drodze odwzorowania z wykorzystaniem technologii druku trójwymiarowego. Opracowana metoda syntezy polegała na zastosowaniu komercyjnej drukarki 3D o wysokiej rozdzielczości do wytwarzania trójwymiarowych szablonów (matryc, templatów) dla nośników katalitycznych i katalizatorów. Modele szablonów o różnorodnej architekturze projektowano, używając programu graficznego i oprogramowania drukarki, a następnie drukowano je żywicą polimerową w technologii *digital light processing* (DLP). Oczyszczone i utwardzone w świetle ultrafioletowym polimerowe szablony wypełniano pastami na bazie korundu ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) i roztworu krzemianu sodu, w niektórych przypadkach stosując dodatek innych składników aktywnych. Wypełnione szablony poddawano suszeniu i kalcynacji w temperaturze 850°C , co zapewniało utrwalenie struktury ceramicznej i usunięcie materiału polimerowego. Otrzymywano w ten sposób monolity korundowo-krzemianowe o strukturach będących odwrotnymi replikami szablonów, na podstawie których powstały. Niekiedy takie monolity pokrywano jeszcze składnikiem lub składnikami aktywnymi katalitycznie metodą impregnacji albo metodą hydrotermalną wtórnego wzrostu kryształów (rys. 18).



Rysunek 18. Zastosowanie druku 3D do produkcji katalizatorów monolitycznych: wydrukowane szablony polimerowe (a-b), matryca wypełniona materiałem ceramicznym (c), nośnik katalityczny po usunięciu matrycy (d), katalizator po naniesieniu fazy aktywnej (e)⁷⁴.

W artykułach 1-3 opisano badania dotyczące katalizatorów monolitycznych zawierających mangan, wolfram i sód i przeznaczonych dla procesu utleniającego sprzęgania metanu (OCM, ang. *oxidative coupling of methane*). Przedstawiono w nich różne warianty syntezy monolitów różniących się składem i strukturą, a także ich charakterystykę fizykochemiczną i katalityczną.

Artykuł 1 zawiera wyniki wstępnych badań dotyczących syntezy i zastosowania w procesie OCM katalizatorów monolitycznych Mn-Na₂WO₄ oraz Na₂WO₄ o trójwymiarowym systemie kanałów, których kształty i rozmiary były dobrze zdefiniowane.

Zaprezentowano różne sposoby wprowadzania składników aktywnych: do całej objętości monolitu lub tylko na powierzchnię jego ścian przez impregnację. Wprowadzano Mn w ilości 2% w postaci Mn(NO₃)₂ oraz Na₂WO₄ w ilości 5% (udziały masowe w stosunku do α-Al₂O₃). W sumie przygotowano pięć katalizatorów, które różniły się rozmieszczeniem składników aktywnych i typem kanałów.

Zbadano i opisano wpływ parametrów procesu OCM, takich jak: temperatura (740-840°C co 20°C), stosunek molowy CH₄:O₂:He w strumieniu zasilającym (2:1:2,1, 3,75:1:4,8, 7:1:9,85) i GHSV, czyli całkowite objętościowe natężenie przepływu składników w przeliczeniu na masę katalizatora (2067, 4133, 6200 cm³·g_{kat}⁻¹·h⁻¹) dla trzech monolitów Mn-Na₂WO₄ o identycznym typie kanałów. Dla dwóch pozostałych wykonano badania w różnych temperaturach. Za każdym razem mieszaninę poreakcyjną analizowano metodą chromatografii gazowej (GC) z wykorzystaniem detektora cieplno-przewodnościowego (TCD). Wyliczono stopień konwersji metanu, selektywności do etanu i etenu oraz propanu i propenu, a także wzajemny stosunek molowy etenu do etanu.

Potwierdzone zostało, że dodatek Mn do układu zawierającego Na₂WO₄ jest konieczny, aby uzyskać większą aktywność katalityczną w procesie OCM, a metoda wprowadzenia składników aktywnych ma niewielki wpływ na właściwości katalityczne. Katalizator wyprodukowany metodą dwukrotnej impregnacji zapewniał tylko nieznacznie wyższą wydajność węglowodorów C₂₊ (etan, etylen, propan, propylen) niż inne, zapewne ze względu na większe stężenie składników aktywnych na powierzchni. Typ sieci przestrzennej kanałów również miał bardzo niewielki wpływ na aktywność i selektywność. Jednak ze względu na stosunkowo dużą powierzchnię zewnętrznych ścian monolitów, na których mogły zachodzić reakcje, powstrzymano się od sformułowania wniosku na temat wpływu typu kanałów na właściwości katalityczne.

Katalizatory monolityczne Mn-Na₂WO₄ pozwoliły na uzyskanie w procesie OCM selektywności do węglowodorów C₂₊ na poziomie 58-62% przy stopniu konwersji metanu

21-23% w następujących warunkach: temperatura 780°C, stosunek molowy CH₄:O₂:He 3,75:1:4,8, GHSV 2067 cm³·g_{kat}⁻¹·h⁻¹, czas pracy 20 minut. Porównując te wyniki z wynikami uzyskanymi przez naukowców badających konwencjonalne proszkowe katalizatory Mn-Na₂WO₄/SiO₂ w podobnych warunkach (zapewniające 20-30-procentowy stopień konwersji CH₄ i 60-80-procentową selektywność do węglowodorów C₂), uznano monolity za dość aktywne i selektywne w podanym procesie.

Artykuł 2 dotyczy otrzymywania monolitów Mn-Na₂WO₄ oraz Na₂WO₄ o specjalnie zaprojektowanej strukturze, ich właściwości fizykochemicznych i katalitycznych w procesie OCM.

W pracy udowodniono, że zastosowanie opracowanej metody syntezy pozwala na stworzenie nieporowatych monolitów. Kontrolowanie architektury kanałów w ich wnętrzu staje się możliwe dzięki precyzyjnemu odwzorowaniu wydrukowanych szablonów. W czasie obróbki termicznej nie dochodzi do zmian w kształcie ani rozmiarze. Jak ustalono, materiały oparte na tlenku glinu α i krzemianie sodu wymagają niewysokiej temperatury obróbki wstępnej (850°C) i mogą być stosowane do wypełniania templatów w formie skoncentrowanej. Stanowi to odmianę w stosunku do metody bezpośredniego druku tuszami ceramicznymi.

Katalizatory miały po 37 głównych kanałów o przekroju okrągłym i średnicy 0,3 mm lub 0,6 mm. Składniki aktywne Mn i Na₂WO₄ zostały naniesione w ilościach odpowiednio 2% i 5% metodą dwukrotnej impregnacji z roztworów Mn(NO₃)₂ i Na₂WO₄. Zsyntezowano trzy typy katalizatorów monolitycznych: dwa zawierające oba składniki aktywne i różniące się średnicą kanałów oraz jeden zawierający wyłącznie Na₂WO₄ o większej średnicy kanałów. Prócz tego przygotowano nośnik niezawierający Mn ani Na₂WO₄ oraz materiał referencyjny Mn-Na₂WO₄/SiO₂ w postaci proszku.

Zbadano skład chemiczny katalizatorów monolitycznych metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z indukcyjnie sprzężoną plazmą (ICP-OES), powierzchnię właściwą w procesie niskotemperaturowej adsorpcji kryptonu i skład fazowy przy użyciu dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD). Dla jednego z katalizatorów przestudiowano także skład powierzchniowy za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) oraz morfologię powierzchni i dystrybucję pierwiastków metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) w połączeniu z metodą spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS). Katalizator po dłuższym okresie pracy scharakteryzowano tylko wybranymi metodami – adsorpcji Kr, XRD i XPS.

Aktywność i selektywność wszystkich katalizatorów przebadano po 20 minutach procesu OCM zachodzącego w temperaturze 820°C przy stosunku molowym CH₄:O₂:He w strumieniu zasilającym równym 3,8:1:4,8 i przy całkowitym natężeniu przepływu surowca 155 cm³·min⁻¹ (GHSV 2200 cm³·g_{kat}⁻¹·h⁻¹). Jedynie katalizator Mn-Na₂WO₄ o średnicy kanałów 0,6 mm testowano przez 20 godzin. Dodatkowo oba monolity Mn-Na₂WO₄ poddano testom przy różnych kompozycjach CH₄:O₂:He (2:1:2,1, 3,8:1:4,8 i 7:1:9,9) i różnym całkowitym natężeniu przepływu surowca (155 i 310 cm³·min⁻¹, co odpowiadało GHSV 2200 i 4400 cm³·g_{kat}⁻¹·h⁻¹), utrzymując temperaturę 820°C. Produkty reakcji i nieprzereagowane substraty analizowano metodą GC-TCD. W artykule przedstawiono, jak zmieniały się w zależności od warunków procesu: stopień konwersji metanu, selektywności do produktów – węglowodorów C₂ i C₃ (C₂₊), monotlenku węgla, ditlenku węgla i stosunki molowe produktów.

Sam nośnik monolityczny okazał się nieaktywny w procesie OCM. Monolit zawierający Na₂WO₄ (bez Mn) umożliwił osiągnięcie 12% stopnia konwersji metanu i 71% selektywności do C₂₊, podczas gdy monolity Mn-Na₂WO₄ zapewniały 23-25% stopień konwersji i 67-70% selektywność (w warunkach, w których testowano wszystkie katalizatory). To stawiało je na równi z katalizatorem proszkowym Mn-Na₂WO₄/SiO₂, który dawał bardzo podobne rezultaty. Ponadto dwuskładnikowy katalizator monolityczny o większej średnicy kanałów (0,6 mm) wykazał się doskonałą stabilnością pracy w ciągu 20 godzin procesu OCM.

Zauważono, że konwersja CH₄, selektywność do węglowodorów C₂₊ oraz stosunki molowe CO₂:CO i C₂H₄:C₂H₆ silnie zależały od zawartości tlenu w strumieniu zasilającym i GHSV. Również wielkość kanałów monolitów wpływała znacząco na właściwości katalityczne – na konwersję metanu, a w szczególności na dystrybucję produktów, co najprawdopodobniej było związane z różnym udziałem reakcji zachodzących na powierzchni katalizatora i tych zachodzących w fazie gazowej podczas procesu.

Artykuł 3 obejmuje swoją treścią szczegółowe badania nad manganowymi katalizatorami monolitycznymi i proszkowymi. Składa się z opisu ich syntezy, wyników badań fizykochemicznych i testów katalitycznych w procesie OCM.

Katalizatory monolityczne otrzymano, stosując uproszczony wariant syntezy. Do pasty, którą wypełniano szablony, wprowadzono Mn₂O₃, przez co etap impregnacji nie był wymagany. Taka metoda syntezy pozwoliła uzyskać struktury z kanałami o kontrolowanym rozmiarze i zadanej gęstości. Odznaczały się one wytrzymałością mechaniczną, a składnik aktywny był rozprowadzony równomiernie w całej ich objętości. Przygotowano trzy serie

tych materiałów. Pierwsza seria zawierała monolity mające 35 kanałów o średnicy 0,6 mm i różną zawartość manganu: 0%, 0,5%, 1%, 2%, 5% i 10%, druga seria – monolity mające 35 kanałów o różnej średnicy: 0,4 mm, 0,6 mm, 0,8 mm i 1,0 mm i zawartość Mn równą 2%, a trzecia seria – monolity posiadające 25, 35, 61 lub 95 kanałów o średnicy 0,6 mm i zawartość Mn 2%. Stosując podobny sposób syntezy, lecz pomijając etap wypełniania szablonów i dodając etap sproszkowania i frakcjonowania, otrzymano także serię katalizatorów proszkowych o wielkości ziaren: 0,2-0,3 mm, 0,4-0,7 mm i 0,8-1,2 mm i zawartości Mn 2%.

Monolity z pierwszej serii przebadano metodami: niskotemperaturowej adsorpcji kryptonu, SEM-EDS, XRD i XPS w tych samych celach, jakie podano w opisie artykułu 2. Oprócz tego metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF) zbadano ich skład chemiczny, przy pomocy spektroskopii rozproszonego odbicia w nadfiolecie i świetle widzialnym (UV-Vis DRS) – stopnie utlenienia form powierzchniowych manganu, a w procesie temperaturowo programowanej redukcji wodorem (H_2 -TPR) – podatność na redukcję. Z metody SEM-EDS skorzystano powtórnie, by przyjrzeć się materiałowi po długotrwałym procesie.

Katalizatory przetestowano w różnych warunkach procesu OCM. Określono wpływ składu (zawartości Mn) oraz architektury (rozmiaru i gęstości kanałów lub wielkości ziaren) na właściwości katalityczne. Metodą GC-TCD analizowano skład mieszaniny poreakcyjnej, aby dostarczyć informacji na temat stopni konwersji metanu i tlenu, selektywności do węglowodorów C_2 i C_3 (C_{2+}) i tlenków węgla oraz wydajności produktów. Wyznaczono również spadki ciśnienia na złożu katalitycznym.

Najpierw zbadano aktywność i selektywność pierwszej serii monolitów (o różnej zawartości Mn) po 20 minutach procesu w temperaturze $820^\circ C$, przy stosunku molowym $CH_4:O_2:He$ w strumieniu zasilającym 3,8:1:4,8 i przy GHSV $2270\ h^{-1}$. Przeprowadzono też 100-godzinny test pracy katalizatora monolitycznego o zawartości Mn 2%.

Użycie monolitów zawierających 2-10% Mn umożliwiło uzyskanie konwersji metanu na poziomie 22-26% i selektywności do C_{2+} 63-66%. Obecność manganu, a nie wolframu okazała się kluczowa dla aktywności katalitycznej w procesie OCM. Po 40 godzinach testu katalizatora z 2% Mn stopień konwersji metanu i selektywność do C_{2+} ustabilizowały się na poziomie odpowiednio około 21% i 53%. Takie zachowanie próbowano wyjaśnić, uwzględniając występowanie manganu głównie na III stopniu utlenienia jako Mn_2O_3 w postaci zdyspergowanej oraz aglomeratów, a sodu w postaci faz: glinokrzemianu sodu (nefelinu, $NaAlSiO_4$) i mieszanego tlenku sodu i glinu ($\beta-Na_2O(Al_2O_3)_{11}$).

Dla drugiej serii monolitów (o różnej średnicy kanałów) sprawdzono, w jaki sposób zmiana zawartości tlenu w strumieniu zasilającym i zmiana całkowitego objętościowego natężenia przepływu składników wpływają na właściwości katalityczne. W tym celu wykonano testy przy GHSV równym 2270 h^{-1} oraz przy różnych stosunkach molowych $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{He}$ (2:1:2,1, 3,8:1:4,8 i 7:1:9,8), a następnie przy stosunku molowym $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{He}$ wynoszącym 3,8:1:4,8 oraz przy różnych wartościach GHSV (z zakresu $567\text{-}6590 \text{ h}^{-1}$). Temperatura wynosiła zawsze 820°C , a czas reakcji 20 minut. Również katalizatory proszkowe przebadano w zróżnicowanych warunkach GHSV.

Za każdym razem wraz ze wzrostem zawartości tlenu w mieszaninie zasilającej stopień konwersji metanu zwiększał się, a selektywność do C_{2+} malała. Spadki ciśnienia malały stopniowo wraz ze wzrostem rozmiaru kanałów. Najlepsze wyniki zapewniały monolity o pośredniej wielkości kanałów (0,6 mm lub 0,8 mm). Większe różnice w działaniu monolitów były widoczne, kiedy stosowano mieszaninę bogatą w tlen, czyli dla stosunku molowego $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{He}$ równego 2:1:2,1.

Przy GHSV nieprzekraczającym 2270 h^{-1} katalizatory monolityczne wykazywały podobne właściwości katalityczne. Przy większych wartościach GHSV stopnie konwersji tlenu i metanu stopniowo malały, co pozostawało w korelacji ze średnicą kanałów. Podobne zmiany miały miejsce podczas pracy katalizatorów w postaci proszku. Selektywność do C_{2+} w przypadku monolitów utrzymywała się na podobnym poziomie w badanym zakresie GHSV i była o 5-7% wyższa niż dla materiałów proszkowych. Ponadto spadki ciśnienia na złożu podczas procesu OCM były znacznie niższe dla monolitów niż dla proszków. Mimo że zwiększenie GHSV wiązało się ze zwiększeniem spadków ciśnienia na każdym katalizatorze, to efekt ten nie był dla monolitów aż tak duży.

Dla trzeciej serii monolitów (o różnej ilości kanałów) przeprowadzono eksperymenty w różnych warunkach GHSV, przy zachowaniu stosunku molowego $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{He}$ 3,8:1:4,8, temperatury 820°C i 20-minutowego czasu pracy. Choć przy najniższym badanym GHSV wydajność węglowodorów C_{2+} była niemalże identyczna niezależnie od rodzaju monolitu, to wraz ze wzrostem GHSV różnice te zwiększały się. Najmniejszy spadek wydajności i spadek ciśnienia zapewniał katalizator o największej liczbie kanałów (95). Z jego pomocą osiągnano podobne lub wyższe wydajności C_{2+} , niż gdy używano układów proszkowych.

Podsumowując, monolityczne katalizatory stanowią obiecującą alternatywę dla konwencjonalnych katalizatorów proszkowych w procesie utleniającego sprzęgania metanu. Odpowiednie dobranie rozmiaru i gęstości kanałów w monolitach może wpłynąć na poprawę wydajności procesu i obniżenie spadków ciśnienia.

W artykule 4 przedstawiono badania nad katalizatorami monolitycznymi zawierającymi zeolit i dedykowanymi dla procesu izomeryzacji terpenów takich jak α -pinen w fazie gazowej. W pracy znaleźć można opis metody pokrywania nośników warstwami zeolitu typu MFI o różnym stosunku atomowym krzem-glin, a także wyniki badań fizykochemicznych i katalitycznych monolitów.

Katalizatory przygotowano na bazie trójwymiarowych materiałów korundowo-krzemianowych bez dodatków. Ponownie metoda *casting* umożliwiła precyzyjne odwzorowanie struktury szablonu i kontrolę architektury monolitu w skali mikronowej, zapobiegając utracie geometrii i skurczowi. Warstwy zeolitu były syntezowane i osadzone na nieporowatych monolitach metodą wtórnego wzrostu kryształów w procesie hydrotermalnym. Dzięki temu wprowadzano do układów mikroporowatość i następowała ich funkcjonalizacja. W ten sposób powstały cztery rodzaje katalizatorów monolitycznych o właściwościach kwasowych z 37 kanałami o średnicy 0,4 mm: jeden z warstwą Silikalitu-1 i trzy z warstwami ZSM-5 o stosunkach Si/Al wynoszących 30, 50 i 70. Dobór odpowiedniego składu wyjściowego żelu do syntezy pozwolił na wytworzenie warstw o różnych stosunkach Si/Al i o regularnej grubości od 20 μm do 50 μm .

Katalizatory scharakteryzowano różnymi technikami fizykochemicznymi. Wśród nich znalazły się metody stosowane w poprzednich pracach: skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS), niskotemperaturowa adsorpcja azotu, dyfraktometria rentgenowska (XRD), spektroskopia rozproszonego odbicia w nadfiolecie i świetle widzialnym (UV-Vis DRS). Posłużyły one do przeanalizowania kolejno: morfologii powierzchni zewnętrznej i na przekroju monolitów, składu chemicznego (stosunku Si/Al), powierzchni właściwej i porowatości, składu fazowego kryształitów oraz do potwierdzenia osadzania depozytu węglowego. Poza tym metodą temperaturowo programowanej desorpcji amoniaku (NH_3 -TPD) określono właściwości kwasowe, a metodą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (^{27}Al i ^{29}Si NMR) – stan i otoczenie chemiczne pierwiastków Al i Si oraz stosunek Si/Al w warstwie zeolitowej. Jeden z katalizatorów po wielogodzinnej pracy również przebadano większością wymienionych metod. XRD i niskotemperaturową adsorpcję azotu zastosowano też dla czystej fazy zeolitowej osadzonej na ścianach autoklawu podczas syntezy hydrotermalnej, a XRD i NMR – dla nośnika monolitycznego bez warstwy zeolitu.

W dalszej części omówiono nowatorski sposób prowadzenia procesu izomeryzacji α -pinenu w fazie gazowej i z udziałem katalizatorów monolitycznych. Monolity poddano testom katalitycznym w temperaturze 250°C przy objętościowym natężeniu przepływu

wynoszącym $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ dla α -pinenu (ciekłego) i $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ dla helu przez 4 godziny. Dodatkowo wykonano testy układu z warstwą ZSM-5 Si/Al=30 w temperaturze 200°C i 225°C oraz test pracy w 250°C w czterech 4-godzinnych cyklach z etapem regeneracji pomiędzy nimi. Regeneracja odbywała się w przepływie powietrza w temperaturze 700°C w ciągu 30 minut. Próbki do analizy zbierano w sposób ciągły ze zmianą co 30 minut. Skład mieszaniny poreakcyjnej wyznaczono, wykorzystując metodę chromatografii gazowej (GC) i detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID). Obliczono stopień konwersji α -pinenu, selektywności do kamfenu, limonenu i innych produktów oraz początkową aktywność właściwą w przeliczeniu na jednostkę masy monolitu.

Zaobserwowano korelację między kwasowością monolitów zawierających zeolit typu MFI a właściwościami katalitycznymi w procesie izomeryzacji. Aktywność materiałów zwiększała się wraz z ich kwasowością (liczbą centrów kwasowych), tj. po obniżeniu stosunku Si/Al. Regulując ten stosunek podczas syntezy, można było uzyskać próbki z zaprojektowaną liczbą centrów kwasowych, a więc o zadanej aktywności. Najwyższy stopień konwersji α -pinenu – aż 95% po 30 minutach procesu w temperaturze 250°C – zapewniał katalizator o największej zawartości glinu w warstwie zeolitowej (ZSM-5 Si/Al=30). Użycie monolitów zawierających mniejszą ilość glinu skutkowało obniżeniem stopnia konwersji aż do 49% dla tego, który był pokrywany warstwą Silikalitu-1, a w rzeczywistości również zawierał glin (ponieważ w warunkach syntezy hydrotermalnej tej warstwy pewna część tlenku glinu z bazowego monolitu uległa rozpuszczeniu, a następnie wbudowaniu w warstwę). Wraz z upływem czasu stopień konwersji α -pinenu zmniejszał się stopniowo w przypadku wszystkich badanych materiałów, co mogło wynikać z osadzania na ich powierzchni produktów ubocznych reakcji w postaci depozytu węglowego. Im większa była zawartość glinu w warstwie, tym większa ilość depozytu po 4-godzinnym procesie. Była to tendencja odwrotna do zmiany powierzchni właściwej katalizatorów, ale proporcjonalna do zawartości mocnych centrów kwasowych. W niższych temperaturach aktywność monolitu z warstwą zeolitu ZSM-5 Si/Al=30 była znacznie niższa.

Selektywność do kamfenu w procesie prowadzonym w 250°C zmieniała się w wąskim przedziale 31-41%, wzrastając tylko nieznacznie w czasie dla wszystkich katalizatorów. Z kolei selektywność do limonenu wzrastała znacznie szybciej w czasie i silniej zależała od rodzaju monolitu; malała wraz ze zmniejszeniem stosunku Si/Al w warstwie MFI i dla najbardziej aktywnego katalizatora z warstwą ZSM-5 Si/Al=30 wynosiła tylko 5-20%. Wyjaśniono to różnicą kwasowości materiałów, biorąc pod uwagę także reaktywność produktów reakcji. Niższa temperatura procesu sprzyjała tworzeniu kamfenu i limonenu.

Testy prowadzone w celu oceny stabilności działania katalizatora z warstwą ZSM-5 Si/Al=30 pokazały, że mimo częściowej dezaktywacji w czasie możliwe było przywrócenie początkowego stopnia konwersji dla badanego układu (90-93%) dzięki procesowi jego regeneracji.

Rezultaty badań wskazują, że rozwinięcie powierzchni katalizatorów monolitycznych i jednoczesne nadanie im właściwości kwasowych zwiększy zakres potencjalnych zastosowań. Przykładem procesu, w którym takie katalizatory monolityczne dobrze spełniają swoją rolę, jest izomeryzacja α -pinenu.

Artykuł 1

The application of 3D printing in the designing of channel structures in monolithic catalysts dedicated to the oxidative coupling of methane

Hędrzak (Bogdan), E., Michorczyk, P.

Technical Transactions **3**, 31-40 (2017)

Elżbieta Hędrzak (ehedrzak@indy.chemia.pk.edu.pl)

Piotr Michorczyk

Institute of Organic Chemistry and Technology, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Cracow University of Technology

THE APPLICATION OF 3D PRINTING IN THE DESIGNING OF CHANNEL
STRUCTURES IN MONOLITHIC CATALYSTS DEDICATED TO THE OXIDATIVE
COUPLING OF METHANE

ZASTOSOWANIE DRUKOWANIA 3D DO MODELOWANIA STRUKTURY
KANALÓW W MONOLITYCZNYCH KATALIZATORACH DEDYKOWANYCH
DLA PROCESU UTLENIAJĄCEGO SPRZĘGANIA METANU

Abstract

In this work, a new preparation method is proposed to obtain high temperature monolithic structures for catalytic applications. A commercial 3D printer was used to synthesise polymeric templates that were utilised in the designing of channel structures in monolithic catalysts. New materials with manganese and sodium tungstate supported on corundum with macropores of well-defined shapes and sizes were prepared; their catalytic performance was investigated in the process of the oxidative coupling of methane.

Keywords: monolithic catalysts, 3D printing, oxidative coupling of methane

Streszczenie

W niniejszym artykule zaproponowano nową metodę otrzymywania wysokotemperaturowych struktur monolitycznych do zastosowań katalitycznych. Wykorzystano komercyjną drukarkę 3D, aby zsyntezować polimerowe templaty, których użyto do modelowania struktury kanałów w monolitycznych katalizatorach. Przygotowano nowe materiały zawierające mangan i wolframan sodowy na nośniku korundowym, posiadające makropory o dobrze zdefiniowanym kształcie i rozmiarze. Ich właściwości katalityczne zostały zbadane w procesie utleniającego sprzęgania metanu.

Słowa kluczowe: katalizatory monolityczne, drukowanie 3D, utleniające sprzęganie metanu

1. Introduction

Currently, natural gas is under-utilised as there are no feasible ways to convert large amounts of methane, the main component of natural gas, into products that are of any value. The oxidative coupling of methane (OCM) is a promising route for the production of ethane or ethene. Ethylene is a vital building block in the chemical industry which has seen, as expected, an increasingly high demand over the last few years. Feedstock such as naphtha or ethane, from which ethylene is produced using the cracking process, is beginning to run out; therefore, the OCM process is worthy of investigation. Thus far, no economically viable process has been put into practice despite many attempts to do so; the reason for this is the lack of active, selective and, in particular, stable catalysts [1, 2].

A large number of catalyst systems have been studied extensively. Sodium-tungsten-manganese-supported-silica catalyst (with commonly used composition of 2wt.% of Mn and 5wt.% of Na_2WO_4) is one of the most active catalysts that shows good performance and stability over a long period on stream in the OCM process with up to 30% methane conversion and 80% selectivity to ethane and ethene. However, the obtained yield and stability still need to be improved for industrial applications [1–6].

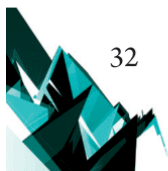
Apart from conventional particle catalysts, some monolithic catalysts were tested in the OCM process, e.g. Na_2WO_4 -Mn/SiC (foam) [7], Mn- Na_2WO_4 /SiO₂/Al₂O₃/FeCrAl (alloy foil) [8], Na₃PO₄-Mn/SiO₂/cordierite (two-stage catalyst bed reactor with Na_2WO_4 -Mn/SiO₂ particle catalyst) [9], Ce- Na_2WO_4 -Mn/SBA-15/Al₂O₃/FeCrAl (dual-bed reactor with Na_2WO_4 -Mn/SiO₂ particle catalyst) [10] – all of these exhibited a strong level of performance [7–10]. Recently, Mn- and Na_2WO_4 -containing ceramic monoliths, which were obtained on the basis of 3D printed polymeric templates, were tested by our research group. These catalysts exhibited excellent performance in the OCM process [11].

In this work, monolithic catalysts with manganese and sodium tungstate supported on corundum with macropores (channels) with well-defined shapes and sizes were prepared. In order to obtain high temperature monoliths, a novel preparation method was proposed. This method involved the use of a commercial 3D printer to synthesise polymeric templates for catalysts. Five catalysts were prepared – these differed from each other in the way in which their active components were added or in the type of macropores. Their catalytic performance was investigated in the process of oxidative coupling of methane.

2. Experimental

2.1. Catalysts preparation

Two digital models of matrixes were designed using the SketchUp software program and printer software – these models are presented in Fig. 1. Subsequently, the models were converted into STL files and mathematically sliced into 25 µm layers by the printer software. The matrixes were then printed using a digital light processing method with a resolution



of 30 μm and acrylic resin. After printing, they were washed with acetone and cured under UV lamp for six hours. Full details of the 3D printing procedures and a description of the currently applied techniques have been previously described by the authors in mini-reviews [12, 13]. The hardened polymeric matrixes were used as hard templates for the preparation of monolithic catalysts.

Reagents used for the synthesis were: corundum (alumina oxide powder, Microgrit WCA, size 15 μm); commercial solution of sodium water glass (sodium silicate, CAZET Kampinos); sodium tungstate dihydrate (pure p.a., >99%, Polish Chemical Reagents, size 100 μm); manganese (II) nitrate tetrahydrate (pure p.a., Chempur); ethyl alcohol (96% pure, POCH).

Five monolithic catalysts with manganese and sodium tungstate supported on corundum were prepared. The concentrations of solutions and mixtures were selected in order to obtain the catalysts containing 2wt.% of Mn and 5wt.% of Na_2WO_4 relative to the weight of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. The catalysts differed in the type of the template used and/or the way in which the active components were added. The steps involved in the preparation of the catalysts are described in Table 1 and presented in Figs. 2 and 3. The synthesis of the catalysts consisted of 4–7 steps. These steps were: pre-impregnation with heating; filling template with mixture of support or catalyst precursor; drying; calcination; impregnations followed by calcinations. The monolithic structures were obtained in the process of the calcination in air, during which the templates were burnt.

2.2. Catalytic performance

The catalytic tests were carried out in a continuous flow quartz reactor. The reactor was 16 mm in external diameter, 300 mm in length and had a wall thickness of 1 mm. The weight of the catalyst sample was 4.5 g each time. Before the process, the catalyst placed in the reactor was heated in helium (99.99% purity, Linde) for 30 minutes at 780°C. During the process, the reactor was fed with a mixture of methane (99.95% purity, Linde), oxygen (99.5% purity, Linde) and helium. After 20 minutes on stream, the first data point (i.e. the instantaneous composition of the reaction gas) was measured. The reaction mixture was composed on-line with Bronkhorst volumetric flow regulators. The temperature that was measured with a thermocouple was the central temperature of the tube furnace in the middle of which the catalyst was placed. The influence of process parameters such as temperature, methane to oxygen molar ratio and complete substrate volumetric flow rate (or gas hourly space velocity) was studied for three catalysts – IMs, MMs and IIs. Additionally, the influence of temperature was examined for OMs and IIt catalysts.

The composition of the mixture after the process was analysed on-line using the Agilent 6890N gas chromatograph equipped with two columns (molecular sieve 5A for the analysis of CO and O_2 and Haysep Q for the analysis of H_2 , CO_2 , H_2O and hydrocarbons) and thermal conductivity detectors. Conversion of methane (α_{CH_4}), selectivity to ethane and ethene (S_{C_2}), and selectivity to propane and propene (S_{C_3}) were calculated as described below. The carbon mass balance was always better than 90%.

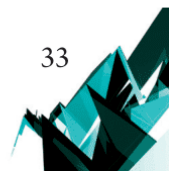




Table 1. Steps of 2%Mn-5%Na₂WO₄/Al₂O₃ catalyst preparation. Designation: first letter – the way of introducing Mn; second letter – the way of introducing Na₂WO₄; third letter – the type of grid holes (0 – the lack of a component, M – in mass, I – impregnated, s – square, t – triangle)

Catalyst designation	Step 1	Step 2	Step 3	Step 4	Step 5	Step 6	Step 7	Step 8
0Ms	Pre-impregnation with heating	Filling template with mixture of support/catalyst precursor	Drying	Calcination	Impregnation I	Calcination	Impregnation II	Calcination
IMs	-	Al ₂ O ₃ + Na ₄ SiO ₄ sol. + Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O = 1:0.5: 0.056 (wt.)	20°C 24 h and 120°C 4h (rate 2°C /min)	850°C 2h (rate 2.7°C/min)	ethanol sol. of Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O Al ₂ O ₃ :Mn = 1:0.02 (wt.)	850°C 2h (rate 2.7°C/min)	-	-
MMs	Al ₂ O ₃ + ethanol sol. of Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O Al ₂ O ₃ :Mn = 1:0.02 (wt.) 250°C 100 min	Mn/Al ₂ O ₃ + Na ₄ SiO ₄ sol. + Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O = 1.032: 0.5:0.056 (wt.)	20°C 24 h and 120°C 4h (rate 2°C /min)	850°C 2h (rate 2.7°C/min)	-	-	-	-
IIs	-	Al ₂ O ₃ + Na ₄ SiO ₄ sol. = 1:0.5 (wt.)			aqueous sol. of Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O Al ₂ O ₃ : Na ₂ WO ₄ = 1:0.05 (wt.)	850°C 2h (rate 2.7°C/min)	ethanol sol. of Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O Al ₂ O ₃ :Mn = 1:0.02 (wt.)	850°C 2h (rate 2.7°C/min)
IIt								

$$\alpha_{\text{CH}_4} = \frac{\sum a_i n_i}{\sum a_i n_i + \alpha_{\text{CH}_4} \cdot n_{\text{CH}_4}} \cdot 100\%$$

$$S_{\text{C}_2} = \frac{(a_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot n_{\text{C}_2\text{H}_6} + a_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot n_{\text{C}_2\text{H}_4})}{\sum a_i n_i} \cdot 100\%$$

$$S_{\text{C}_3} = \frac{(a_{\text{C}_3\text{H}_8} \cdot n_{\text{C}_3\text{H}_8} + a_{\text{C}_3\text{H}_6} \cdot n_{\text{C}_3\text{H}_6})}{\sum a_i n_i} \cdot 100\%$$

where:

n_i – the number of products moles in outlet;
 a_i – the number of carbon atoms in 'i' product.

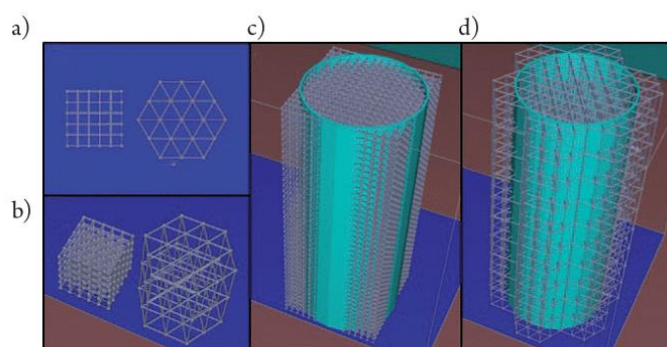


Fig. 1. Design of the templates (view from the printer software): building units (a–b); model giving square type grid holes (c); model giving triangular type grid holes (d)

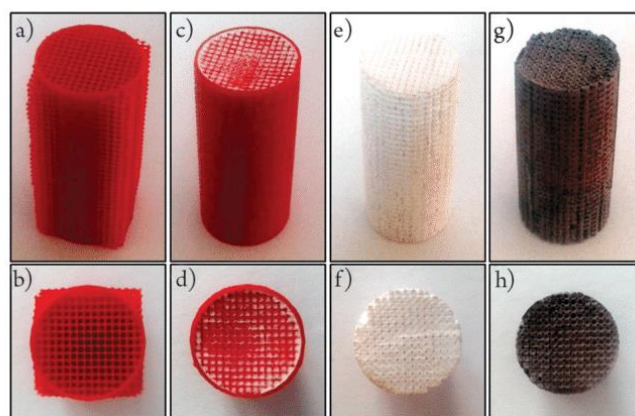
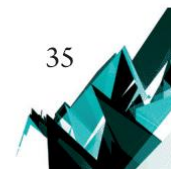


Fig. 2. Monolithic catalyst preparation: printed polymeric template with square type grid holes (a–b); template filled with support precursor (c–d); monolithic support after calcination (e–f); monolithic Mn-Na₂WO₄/Al₂O₃ catalyst after double impregnation (g–h). Dimensions: template – 40 mm in height; 16 mm in external and 15 mm in internal diameter; rods forming spatial structure of template – 0.27 mm thick; grid holes – 0.72 mm length of square side; catalyst (after tooling) – 32 mm in height; 15 mm in external diameter; catalyst pores – 0.25 mm in diameter



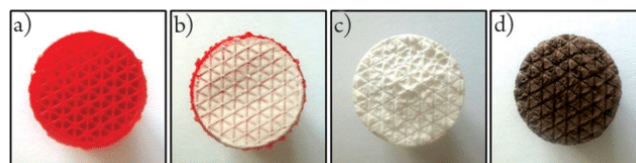


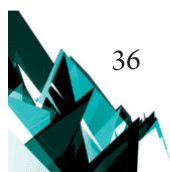
Fig. 3. Monolithic catalyst preparation: printed polymeric template with triangular type grid holes (a); template filled with support precursor (b); monolithic support after calcination (c); monolithic $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst after double impregnation (d). Dimensions: as objects in Fig. 2, except for grid holes – 1.20 mm height of triangle

3. Results and discussion

Table 2 as well as Figs. 4 and 5 summarise the catalytic results obtained over prepared catalysts in the process of the oxidative coupling of methane.

Table 2. Variation of methane conversion, selectivity to C_2 , selectivity to C_3 hydrocarbons, ethene to ethane molar ratio with GHSV and methane to oxygen molar ratio at 780°C

Catalyst	GHSV [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]	Feed gas $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{He}$ [mol:mol:mol]	Conversion of CH_4 [%]	Selectivity to C_2 [%]	$\text{C}_2\text{H}_4:\text{C}_2\text{H}_6$ molar ratio	Selectivity to C_3 [%]
IMs	2067	2:1:2.1	29.9	43.2	2.3	1.6
		3.75:1:4.8	22.3	56.5	2.1	2.0
		7:1:9.85	12.8	70.8	1.3	1.7
	4133	2:1:2.1	18.6	54.0	1.4	1.3
		3.75:1:4.8	7.8	69.8	0.5	0.0
		7:1:9.85	5.1	77.0	0.4	0.0
6200	3.75:1:4.8	4.2	62.3	0.3	0.0	
MMs	2067	2:1:2.1	32.0	33.9	2.2	1.0
		3.75:1:4.8	21.6	60.0	2.0	1.7
		7:1:9.85	13.0	72.3	1.2	1.6
	4133	2:1:2.1	20.3	50.5	1.7	1.2
		3.75:1:4.8	8.6	71.7	0.7	0.0
		7:1:9.85	5.3	79.6	0.4	0.0
6200	3.75:1:4.8	4.2	74.5	0.3	0.0	
IIs	2067	2:1:2.1	35.0	36.6	2.3	1.2
		3.75:1:4.8	22.7	59.6	2.0	1.9
		7:1:9.85	13.6	71.2	1.3	1.5
	4133	2:1:2.1	22.7	50.3	1.8	1.3
		3.75:1:4.8	10.2	70.8	0.7	0.0
		7:1:9.85	5.8	76.4	0.4	0.0
6200	3.75:1:4.8	4.9	71.9	0.3	0.0	



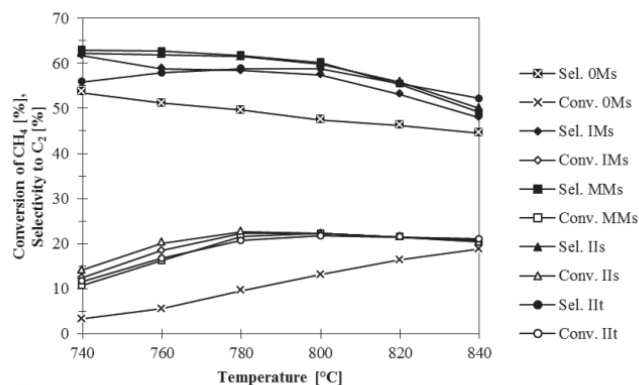


Fig. 4. Variation of methane conversion and selectivity to C₂ hydrocarbons versus temperature. Process conditions: molar ratio of CH₄:O₂:He = 3.75:1:4.8, GHSV = 2067 cm³·g_{cat}⁻¹·h⁻¹

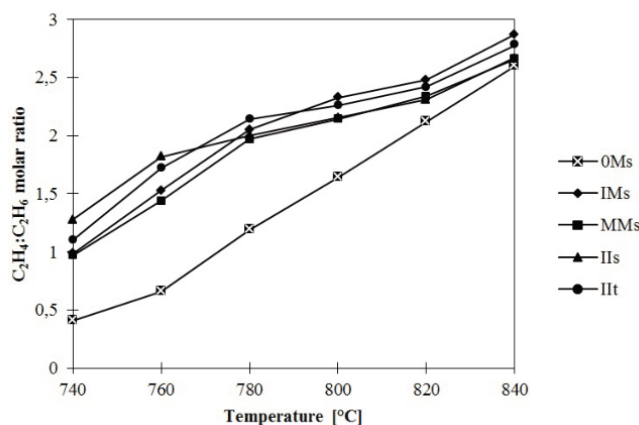
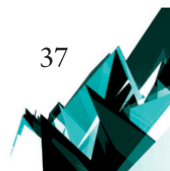


Fig. 5. Variation of ethene to ethane molar ratio versus temperature. Process conditions: molar ratio of CH₄:O₂:He = 3.75:1:4.8, GHSV = 2067 cm³·g_{cat}⁻¹·h⁻¹

With increasing methane to oxygen molar ratio and GHSV (or total volumetric flow rate), methane conversion and ethene to ethane molar ratio decreased, and selectivity to C₂ hydrocarbons increased for three catalysts: IMs, MMs and IIs.

When temperature increased, methane conversion increased and remained almost constant between 780°C and 840°C for all the catalysts expect for OMs, for which the conversion increased across the entire studied temperature range. Selectivity to C₂ hydrocarbons decreased for catalysts OMs, IMs, MMs and IIs with increasing temperature. For the IIc catalyst, selectivity to C₂ hydrocarbons slightly increased to 780°C and then decreased. For all the catalysts, ethene to ethane molar ratio increased with increasing temperature. The results obtained when using the OMs catalyst were noticeably worse than those obtained when using all the others with the exception of results relating to very high temperatures. When the monolith of pure support was used, the results were the worst (4.5% methane conversion, 35.0% selectivity to C₂ and 0.7 ethene to ethane molar ratio at 780°C).

The stability of the Mn-Na₂WO₄ monolith with the same composition as the IIs catalyst, which was synthesised in a similar way, was investigated in the OCM process ($T = 820^{\circ}\text{C}$; $\text{GHSV} = 2200 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{He} = 3.8:1.5:4.2$). For a period of 20 hours on stream, the



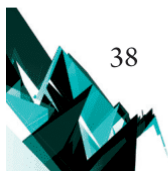
conversion of methane, yield and selectivity to C_2 remained constant. Therefore, $Mn-Na_2WO_4$ catalysts which are described in this work would exhibit good catalytic stability [11].

Comparing the results obtained in the current study with the results obtained by other groups of scientists who investigated the thus far best known conventional $Mn-Na_2WO_4/SiO_2$ catalyst, it can be observed that the first are slightly inferior. Over the best IIs monolithic catalyst, 22.7% methane conversion and 59.6% selectivity to C_2 hydrocarbons were obtained ($T = 780^\circ C$; molar ratio of $CH_4:O_2:He = 3.75:1:4.8$; $GHSV = 2067 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). Over the best particle catalysts supported on silica, 20–30% methane conversion and 70–80% selectivity to C_2 hydrocarbons were achieved [14]. General variations of methane conversion and selectivity to C_2 hydrocarbons obtained in this work are in accordance with literature, e.g. the increase of selectivity to C_2 is usually accompanied by the decrease of methane conversion [14–18]. The increase of CH_4 conversion is due to the fact that at higher temperatures, more methane molecules have sufficient energy to reduce the activation energy in the presence of the catalyst (reaching the maximum at about $800^\circ C$ in the case of $Mn-Na_2WO_4$ catalysts); at lower $CH_4:O_2$ molar ratios, more oxygen is available for the reaction and at lower helium dilution of the reaction gas (lower GHSV), the contact time with the catalyst is longer. The decrease of C_2 selectivity is a consequence of undesirable oxidation reactions – total oxidation of CH_4 and further oxidation of C_{2+} hydrocarbons; these reactions are favoured by high temperature, high oxygen content in the feed and long contact time with the catalyst. The increase of the $C_2H_4:C_2H_6$ ratio is caused by an increase in the importance of the consecutive oxidative and non-oxidative dehydrogenation reactions of ethane (both catalytic and thermal) at high temperature and high oxygen content, and for long contact times [14, 19–22]. It has also been confirmed that the addition of manganese to the catalysts is necessary to obtain better results [3].

It is very likely that the results can be improved by optimising the process conditions and the structural properties of the catalysts (e.g. size and shape of channels).

The method used to add the active components had little influence on methane conversion, selectivity to C_2 hydrocarbons and ethene to ethane molar ratio for $Mn-Na_2WO_4/Al_2O_3$ catalysts in the same process conditions. Slightly better C_2 yields were reached using the catalyst obtained by the double impregnation method compared to the other two catalysts. The differences in the results were probably connected with the concentration of the active components on the surface of the investigated catalysts. In the case of the samples prepared by the double impregnation method, the concentration of the active compounds was higher than in the case of the monoliths in which these components were incorporated into mass (bulk). Higher surface concentration may be responsible for slightly higher activity at the beginning of the process but can also result in the loss of catalyst activity later, e.g. due to loss of metal oxides after long-term exposure under OCM conditions. This is in line with the results obtained for the conventional catalysts – the catalyst activity values for different preparation methods were comparable but the catalyst prepared by mixture slurry method had better stability than those prepared by impregnation method [1, 18].

In this study, the type of catalyst macropores had very little influence on selectivity to C_2 hydrocarbons, methane conversion and ethene to ethane molar ratio in the same process



conditions. It was expected that the type of macropores would yield more differing results; however, due to the fact that reactions largely occurred not only in the internal pores but on the external walls of the monolith with a relatively large surface – it is difficult to determine whether type of catalyst channels will affect catalyst performance.

4. Conclusions

The monolithic catalysts obtained by using acrylic templates from 3D printing are fairly active and selective in the process of the oxidative coupling of methane to ethylene and ethane. The method of the incorporation of active components into the monoliths did not significantly affect the catalytic performance. Over the prepared $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts (in the conditions: $T = 780^\circ\text{C}$; molar ratio of $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{He} = 3.75:1:4.8$; $\text{GHSV} = 2067 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), selectivity to hydrocarbon products – ethane, ethene, propane and propene, and methane conversion varied in narrow ranges – 58–62% and 21–23%, respectively.

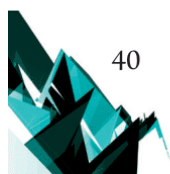
The obtained results suggest that monolithic catalysts can be a good alternative for the conventional catalysts in the OCM process. The new method of the preparation of monolithic catalysts with the use of a 3D printer will be very useful in carrying out more advanced studies in this field.

References

- [1] Chua Y.T., Mohamed A.R., Bhatia S., *Oxidative coupling of methane for the production of ethylene over sodium-tungsten-manganese-supported-silica catalyst ($\text{Na-W-Mn}/\text{SiO}_2$)*, Applied Catalysis A: General, vol. 343, 2008, 142–148.
- [2] Arndt S., Otremba T., Simon U., Yildiz M., Schubert H., Schomäcker R., *$\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ as catalyst for the oxidative coupling of methane. What is really known?*, Applied Catalysis A: General, vol. 425–426, 2012, 53–61.
- [3] Elkins T.W., Hagelin-Weaver H.E., *Characterization of $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ and $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{MgO}$ catalysts for the oxidative coupling of methane*, Applied Catalysis A: General, vol. 497, 2015, 96–106.
- [4] Michorczyk B., Suszyński K., Smoleń P., Hędrzak E., *Uleniające sprzężenie metanu zintegrowane w jednym reaktorze z odwodornieniem etanu do etenu*, Przemysł Chemiczny, vol. 95, 2016, 1936–1940.
- [5] Michorczyk B., Ogonowski J., Michorczyk P., Węgrzyniak A., *Katalizatory dla procesu utleniającego sprzężania metanu*, Przemysł Chemiczny, vol. 93, 2014, 1166–1173.
- [6] Michorczyk B., Hędrzak E., *Study of oxidative coupling of methane integrated with CO oxidation*, Technical Transactions, 2017 (article accepted for publication).
- [7] Liu H., Yang D., Gao R., Chen L., Zhang S., Wang X., *A novel $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Mn}/\text{SiC}$ monolithic foam catalyst with improved thermal properties for the oxidative coupling of methane*, Catalysis Communications, vol. 9, 2008, 1302–1306.



- [8] Greish A.A., Glukhov L.M., Finashina E.D., Kustov L.M., Sung J.S., Choo KY., Kim T.H., *Comparison of activities of bulk and monolith Mn-Na₂WO₄/SiO₂ catalysts in oxidative coupling of methane*, *Mendelevov Communications*, vol. 19, 2009, 337–339.
- [9] Wang W., Ji S., Pan D., Li C., *A novel particle/monolithic two-stage catalyst bed reactor and their catalytic performance for oxidative coupling of methane*, *Fuel Processing Technology*, vol. 92, 2011, 541–546.
- [10] Wang W., Zhang Z., Ji S., *Particle/metal-based monolithic catalysts dual-bed reactor with beds-interspace supplementary oxygen: Construction and performance for oxidative coupling of methane*, *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 21, 2012, 400–406.
- [11] Michorczyk P., Hędrzak E., Węgrzyniak A., *Preparation of monolithic catalysts using 3D printed templates for oxidative coupling of methane*, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, 2016, 18753–18756.
- [12] Hędrzak E., Michorczyk P., *Trójwymiarowe drukowanie: od projektu do gotowego produktu*, [in:] Leśny J., Panfil M., Nyckowiak J. (Eds.), *Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce. Nauki Techniczne i Inżynierskie. Część V, Młodzi Naukowcy*, Poznań 2016, 65–71.
- [13] Hędrzak E., Michorczyk P., *Trójwymiarowe drukowanie: przegląd metod*, [in:] Leśny J., Panfil M., Nyckowiak J. (Eds.), *Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce. Nauki Techniczne i Inżynierskie. Część V, Młodzi Naukowcy*, Poznań 2016, 72–78.
- [14] Godini H.R., Gili A., Görke O., Arndt S., Simon U., Thomas A., Schomäcker R., Wozny G., *Sol-gel method for synthesis of Mn-Na₂WO₄/SiO₂ catalyst for methane oxidative coupling*, *Catalysis Today*, vol. 236, 2014, 12–22.
- [15] Pak S., Qiu P., Lunsford J.H., *Elementary reactions in the oxidative coupling of methane over Mn/Na₂WO₄/SiO₂ and Mn/Na₂WO₄/MgO catalysts*, *Journal of Catalysis*, vol. 179, 1998, 222–230.
- [16] Liu H., Wang X., Yang D., Gao R., Wang Z., Yang J., *Scale up and stability test for oxidative coupling of methane over Na₂WO₄-Mn/SiO₂ catalyst in a 200 ml fixed-bed reactor*, *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 17, 2008, 59–63.
- [17] Shahri S.M.K., Pour A.N., *Ce-promoted Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalyst for oxidative coupling of methane at atmospheric pressure*, *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 19, 2010, 47–53.
- [18] Wang J., Chou L., Zhang B., Song H., Zhao J., Yang J., Li S., *Comparative study on oxidation of methane to ethane and ethylene over Na₂WO₄-Mn/SiO₂ catalysts prepared by different methods*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 245, 2006, 272–277.
- [19] Tiemersma T.P., Tuinier M.J., Gallucci F., Kuipers J.A.M., van Sint Annaland M., *A kinetics study for the oxidative coupling of methane on a Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalyst*, *Applied Catalysis A: General*, vol. 433–434, 2012, 96–108.
- [20] Koirala R., Büchel R., Pratsinis S.E., Baiker A., *Oxidative coupling of methane on flame-made Mn-Na₂WO₄/SiO₂: Influence of catalyst composition and reaction conditions*, *Applied Catalysis A: General*, vol. 484, 2014, 97–107.
- [21] Daneshpayeh M., Khodadadi A., Mostoufi N., Mortazavi Y., Sotudeh-Gharebagh R., Talebizadeh A., *Kinetic modeling of oxidative coupling of methane over Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalyst*, *Fuel Processing Technology*, vol. 90, 2009, 403–410.
- [22] Shahri S.M.K., Alavi S.M., *Kinetic studies of the oxidative coupling of methane over the Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalyst*, *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 18, 2009, 25–34.



Artykuł 2

Preparation of monolithic catalysts using 3D printed templates for oxidative coupling of methane

Michorczyk, P., Hędrzak (Bogdan), E., Węgrzyniak, A.

Journal of Materials Chemistry A **4**, 18753-18756 (2016)



Cite this: *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 18753

Received 5th October 2016
Accepted 7th November 2016

DOI: 10.1039/c6ta08629b

www.rsc.org/MaterialsA

Preparation of monolithic catalysts using 3D printed templates for oxidative coupling of methane†

P. Michorczyk,* E. Hędrzak and A. Węgrzyniak

3D printed polymer models were applied as templates in order to control channel architectures in monolithic catalysts. The resulting Mn- and Na₂WO₄-containing monoliths exhibited stable 23–25% methane conversion in the oxidative coupling of methane, with a high selectivity of 67–70% towards C₂–C₃ hydrocarbons.

Currently, 3D printing has been extensively explored as an additive manufacturing process, enabling the creation of almost any physical object from a digital 3D CAD (Computer Aided Design) model. In a typical scenario, the digital 3D model is converted to the STL (STereoLithography) format and then sliced into a series of two-dimensional layers using specialized software. The 3D printer then builds the corresponding physical object by deposition of a material (*e.g.* polymers, metals, ceramics and others), using a layer-by-layer approach. The fast development of 3D printing technology observed in the last decade has led to a wide array of promising applications in various fields, including rapid prototyping, medicine, and the manufacture of various complex aerospace and automotive components as well as in many scientific and consumer applications as described in several recent reviews.^{1–6}

In the field of catalysis, various additive manufacturing techniques were used for direct fabrication of catalytic devices with an optimal architecture dedicated to specific applications.^{7–11} For example, the selective laser melting (SLM) technique was used for the preparation of electrodes that were used as a platform for different electrochemical catalytic devices which exhibit catalytic properties in the oxygen evolution reactions.⁷ Robocasting and 3D fibre deposition (3DFD) techniques were applied for metallic and ceramic support as well as

woodpile porous catalyst fabrication. These 3D printing materials either as-prepared or after coating with active compounds exhibit promising catalytic performances in reactions such as methane combustion, methanol to olefin conversion (MTO) and *N*-aryl compound synthesis under ligand-free conditions (Ullmann reaction).^{9–11}

In this communication we demonstrate that a high resolution 3D printer using DLP (Digital Light Processing) technology can be a useful tool for the preparation of monolithic catalysts. We propose an approach whereby a polymeric matrix, projected as a 3D digital model and then printed with high resolution, can be used as a hard template in order to control the shape and size of channels in monoliths. Based on these monoliths, a series of Mn- and Na₂WO₄-containing catalysts was prepared and then applied in the OCM (oxidative coupling of methane) process.

Fig. 1 shows the steps of monolithic catalyst preparation. First, each element of the 3D digital objects (main rods, supporting rods and cylinders) was projected in the program, SketchUp 8.

Using these elements, the model for each template was then assembled using the printer software (Fig. 1A). Two models with similar channel shapes, but with main rods of different sizes (0.6 and 0.3 mm) were designed. The notations T1 and T2 indicate the models with main rod sizes of 0.6 and 0.3 mm, respectively.

The final 3D digital models were converted to the STL format (see ESI: T1.STL and T2.STL files†) and then sliced into a series of two-dimensional layers. 3D printing was carried out on a Hi Resolution B9Creator version 1.2, using the DLP technique to manufacture the models with a maximum resolution of 30/30/25 (*X/Y/Z*) microns (Fig. 1B). Methacrylic resin (B9R-1-Cherry) was used to prepare the polymeric matrix (hard template). The as-prepared templates were cleaned by washing twice with acetone and they were then exposed to UV-Vis radiation (6 h) to complete polymerization. Next, the template was filled with a paste consisting of α-Al₂O₃ powder (WCA Microgrit, size 15 μm) dispersed in sodium silicate solution (Sigma-Aldrich; 50–70% Na₂SiO₄, ≥10% NaOH).

Institute of Organic Chemistry and Technology, Cracow University of Technology, Warszawska 24, 31-155 Cracow, Poland. E-mail: pmichor@pk.edu.pl; Fax: +48 12 6282037

† Electronic supplementary information (ESI) available: Details of experiments, XRD patterns of monoliths at different steps of preparation, and XPS spectra of fresh and used monoliths. See DOI: 10.1039/c6ta08629b

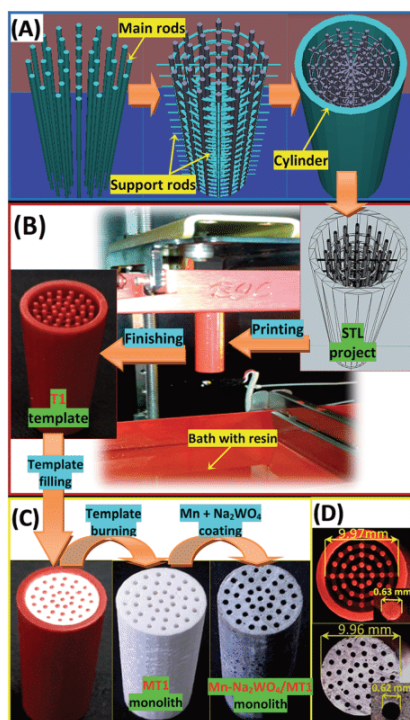


Fig. 1 Scheme showing the monolithic catalyst preparation using the T1 model as a template. (A) 3D digital model projection; (B) printing the STL file and finishing the T1 template; (C) filling the T1 template with α - Al_2O_3 paste, burning off the template and coating the MT1 monolith with active compounds; (D) template vs. monolith main dimensions.

In a typical monolith synthesis, α - Al_2O_3 powder was mixed with sodium silicate solution with a mass ratio of 2 : 1 (related to the mass of sodium silica solution). The template was then filled with this paste and dried for 24 h at room temperature, and then for another 24 h at 60 °C. Finally, the material was heated under an air atmosphere at a constant heating rate of 2 °C min^{-1} up to 850 °C, and then kept at 850 °C for 8 h. Using this method, MT1 and MT2 monoliths with two different main channel sizes were obtained using the T1 and T2 templates, respectively. Three metallic Mn- Na_2WO_4 /MT1 and Mn- Na_2WO_4 /MT2 monolithic catalysts and powder Mn- Na_2WO_4 /SiO₂ reference sample were prepared by a two-step

impregnation method. We used the loading employed by Lunsford *et al.*, *i.e.* 1.9% wt of Mn and 5% wt of Na_2WO_4 . First, the monoliths and amorphous SiO₂ (Aldrich) powder were impregnated with an aqueous solution of Na_2WO_4 (Sigma-Aldrich). After impregnation the samples were dried for 24 h at 100 °C, and then calcined for 8 h at 850 °C (heating rate 10 °C min^{-1}). The second impregnation, with an aqueous solution of $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (Polish Chemical Reagents), was carried out using an identical drying and calcination program.

The prepared monoliths are negative replicas of the polymeric templates, which were projected as digital models and printed using the DLP technique. The shape and size of the T1 and T2 templates were replicated precisely. The differences between the diameters of the rods and cylinders (internal) in the templates, and the sizes of the channels and the prepared monoliths were less than 1%. The limitations of this proposed method for monolith preparation are the mechanical strength and relatively high flexibility of the resin. Thus the template projections have a skeletal structure where the main rods are interconnected with narrow orthogonal rods and rings, which are needed for stabilization during the printing and filling steps (Fig. 1A). These interconnections generate additional channels in the monoliths. Nevertheless, despite the above limitations, the 3D assisted preparation method proposed by us offers precise control of the monolith channel architectures, without variations in size during thermal treatment.

The chemical compositions, specific surface areas calculated based on low temperature krypton adsorption, and XRD phases of the monoliths are summarized in Table 1.

The specific surface areas vary in a narrow range between 0.10 and 0.15 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, indicating that all the monoliths have a low porosity. Total surface areas calculated based on the geometry of the T1 and T2 templates are less than $1.0 \times 10^{-3} \text{m}^2$ per model, indicating that the contribution of channels and external surfaces of the monoliths generated by replication of the templates is insignificant. In the case of the monoliths, their surface areas ($S_{\text{BET}} = 0.1\text{--}0.5 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$) are generated with cheeps-type 20–30 μm size α - Al_2O_3 particles (0.31 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). The SEM image of MT1 shows that during the preparation step, α - Al_2O_3 particles (Fig. 2A) in the presence of sodium silicate solution are linked to each other (Fig. 2B). Furthermore, XRD results reveal that the phase structures of the catalysts are essentially the same. In each of the monoliths, reflections characteristic of the

Table 1 Basic characterization of monoliths prepared by replication of 3D printed hard templates

Sample	Chemical composition ^a ($\text{mg g}_{\text{monolith}}^{-1}$)			S_{BET}^b ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Phase composition ^c			
	Mn	Na	W		α - Al_2O_3	Na_2WO_4	Mn_2O_3	Nepheline
MT1	—	23.5	—	0.10	+	—	—	+
Na_2WO_4 /MT1	—	28.6	24.5	0.15	+	+	—	+
Mn- Na_2WO_4 /MT1	13.7	27.8	22.4	0.11	+	+	+	+
Mn- Na_2WO_4 /MT2	14.5	29.1	21.1	0.11	+	+	+	+

^a Determined by ICP. ^b Specific surface area determined by the BET method using Kr as an adsorbate. ^c From XRD – the patterns are reported in the ESI (Fig. S1).

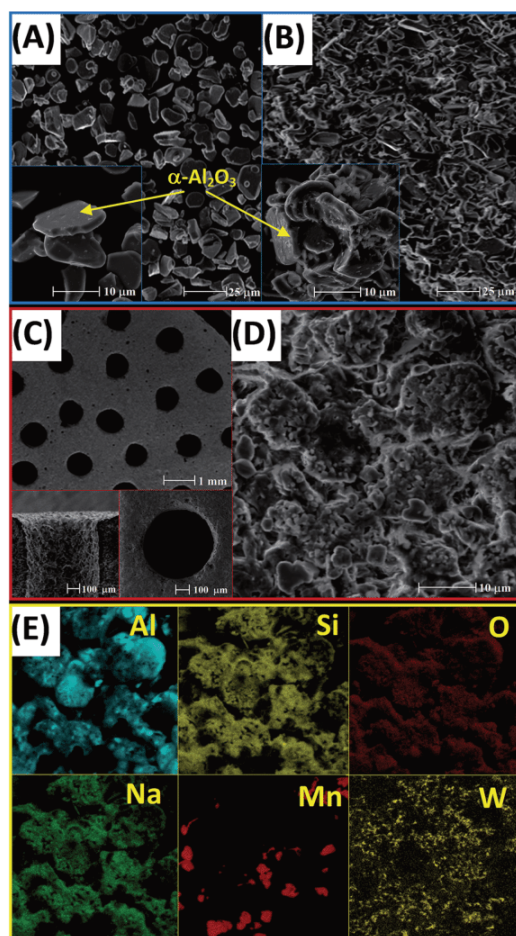


Fig. 2 (A) SEM images of the α - Al_2O_3 powder, (B) MT1 monolith, and (C and D) $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{MT1}$ catalyst (different magnifications, top and cross-section); (E) elemental mapping images of the $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{MT1}$ catalyst.

α - Al_2O_3 phase dominate (Fig. S1†). In addition, reflections characteristic of the sodium aluminium silicate (Nepheline; $\text{Al}_{7.15}\text{Na}_{7.15}\text{O}_{32}\text{Si}_{8.8}$) phase appeared, indicating that alumina particles react with the binder (sodium silicate solution) during preparation. In the catalysts containing active compounds,

additional phases of Mn_2O_3 and Na_2WO_4 were found. The presence of these phases is consistent with the results reported for $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ powder with a similar content of active compounds and method of preparation.^{12,13} SEM-elemental mapping reveals a high spatial distribution of Al, Si, O and Na elements on the $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{MT1}$ monolith surface (Fig. 2E). Moreover, maps of W and Mn over the same area of the monolith indicate that the impregnation results in a strong difference in the dispersion of these elements; the distribution of W is much more regular in comparison to that of Mn.

The catalytic performances of the prepared monoliths were investigated for the oxidative coupling of methane. The conditions and procedures are described in the ESI (ESI.1†). Table 2 summarizes the catalytic performances for OCM at 820 °C. For comparison, the same results were obtained over the powder $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst as well. Among many effective OCM catalysts, the $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ system is considered to be one of the most promising for practical applications due to its high activity, selectivity to C_{2+} and reasonable stability.^{14,15} Typically, in flow type reactors ($T = 750\text{--}850$ °C, $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2.0\text{--}4.0$, $\text{GHSV} = 2000\text{--}36\,000$ h^{-1}), the selectivity to C_{2+} is in the range 60–80% when CH_4 conversion varies between 20 and 30%.^{12,13,15} Very similar OCM performances are exhibited by the reference $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ powder as well as the monolithic catalysts prepared with the assistance of 3D printing (Table 2).

In the case of the $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{MT1}$ and $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{MT2}$ monoliths, additional catalytic experiments were carried out under various reaction conditions (Fig. 3). It was found that CH_4 conversion and selectivity to C_{2+} as well as CO_2/CO and $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ molar ratios, all vary strongly with the $\text{CH}_4 : \text{O}_2$ feed molar ratio and GHSV. Moreover, with increasing oxygen content and GHSV, different CH_4 conversions as well as product compositions are obtained in the presence of the monolithic catalysts.

Taking into account that the $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{MT1}$ and $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{MT2}$ catalysts were prepared using the same method and contain a comparable content of active ingredients, it can be assumed that the differences in the results are due to the different sizes of the channels. In the case of the OCM process, during which the heterogeneous and homogeneous reactions occur simultaneously, variation of the channel sizes probably has an impact on the proportion of the reactions occurring on the surface of the catalyst relative to those occurring in the gas phase. Therefore 3D printing has been shown to be very useful

Table 2 OCM catalytic performance of monolithic catalysts at 820 °C^a

Sample	Conversion of CH_4 (%)	Yield of C_{2+} (%)	Selectivity (%)				
			C_2H_4	C_2H_6	C_{3+}	CO	CO_2
MT1	3.2	1.2	10.9	27.2	0.0	17.1	44.8
$\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{MT1}$	11.7	8.1	35.1	34.6	1.2	13.3	15.8
$\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{MT1}$	25.0	17.2	44.0	22.3	2.7	10.2	20.8
$\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{MT2}$	24.9	17.8	42.2	27.4	2.0	8.3	20.1
$\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2^b$	26.7	18.8	39.8	28.8	1.6	7.7	22.0

^a Reaction conditions: $\text{GHSV} = 2200$ cm^3 $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ h^{-1} ; molar ratio of $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{He} = 3.8 : 1.5 : 4.2$; total flow rate 156 cm^3 min^{-1} ; reaction time 20 min. ^b Reference powder catalysts prepared by double impregnation of amorphous SiO_2 .

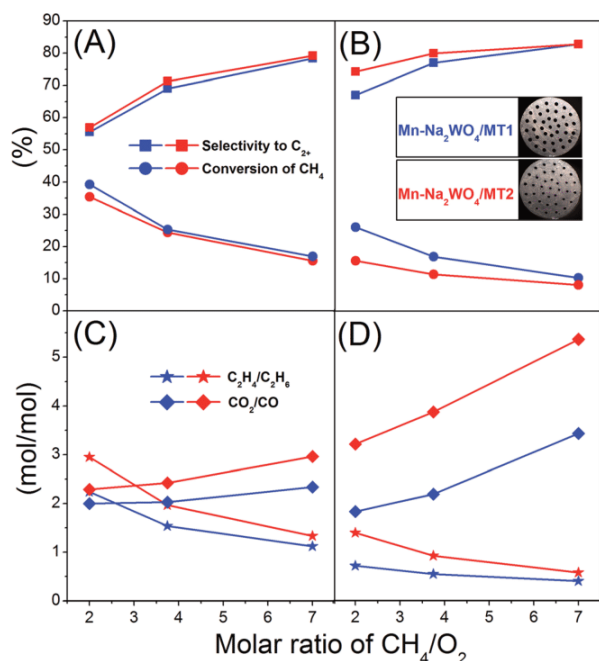


Fig. 3 Variation of methane conversion, selectivity to C_{2+} and molar ratio of the primary products with feed gas composition and GHSV in the OCM process carried out in the presence of $Mn-Na_2WO_4/MT1$ and $Mn-Na_2WO_4/MT2$ monolithic catalysts. Reaction conditions: GHSV = $2200\text{ cm}^3\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$ (A, C) and GHSV = $4400\text{ cm}^3\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$ (B, D).

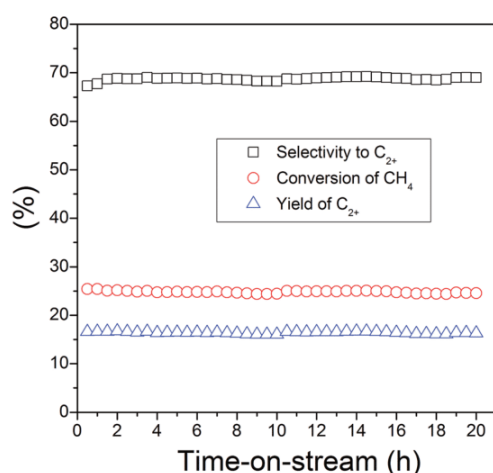


Fig. 4 Variation of methane conversion, yield of C_{2+} and selectivity to C_{2+} , with TOS in the OCM process carried out over the $Mn-Na_2WO_4/MT1$ monolithic catalyst. Reaction conditions: $T = 820\text{ }^\circ\text{C}$; GHSV = $2200\text{ cm}^3\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$; molar ratio of $CH_4 : O_2 : He = 3.8 : 1.5 : 4.2$; total flow rate = $156\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$.

for this application because it facilitates the control of channel sizes and shapes with high precision.

Finally, the stability of the $Mn-Na_2WO_4/MT1$ monolith was investigated in the OCM process, carried out at $820\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 4). During 20 h on-stream, the conversion of methane, yield and

selectivity to C_{2+} remained constant, indicating that the $Mn-Na_2WO_4/MT1$ monolithic catalyst exhibits excellent catalytic stability. Basic physicochemical characterization of the used $Mn-Na_2WO_4/MT1$ sample revealed no changes in the phase compositions (Fig. S1†) and specific surface area ($S_{\text{BET}} = 0.10\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$). XPS analysis of the fresh and used samples (Fig. S2†) showed that after 20 h on-stream, the Mn and W surface concentrations decreased. However, as shown in Fig. 4, these changes have an insignificant influence on the OCM performance.

Conclusions

It has been found that 3D printing can be a useful tool for the preparation of monolithic catalysts. Templates designed by computer modelling and fabricated by 3D printing with a polymer allow precise control over the shape and size of the channels in the corresponding monoliths. In the case of the oxidative coupling of methane process the channel structure of these monolithic catalysts influences the catalytic performance, especially the product distribution.

Notes and references

- 1 F. Rengier, A. Mehndiratta, H. von Tengg-Kobligk, C. M. Zechmann, R. Unterhinninghofen, H.-U. Kauczor and F. L. Giesel, *International Journal of Computer Assisted Radiology and Surgery*, 2010, **5**, 335–341.
- 2 B. C. Gross, J. L. Erkal, S. Y. Lockwood, C. Chen and D. M. Spence, *Anal. Chem.*, 2014, **86**(7), 3240–3253.
- 3 A. Ambrosi and M. Pumera, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 2740–2755.
- 4 F. Pallottino, L. Hakola, C. Costa, F. Antonucci, S. Figorilli, A. Seisto and P. Menesatti, *Food Bioprocess Technol.*, 2016, **9**, 725–733.
- 5 M. Guvendiren, J. Molde, R. M. D. Soares and J. Kohn, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 2016, **2**, 1679–1693.
- 6 C. Chen, B. T. Mehl, A. S. Munshi, A. D. Townsend, D. M. Spence and R. S. Martin, *Anal. Methods*, 2016, **8**, 6005–6012.
- 7 L. Wang, Z. Sofer, J. Luxa and M. Pumera, *Adv. Mater. Interfaces*, 2015, **2**, 1500041–1500045.
- 8 A. Ambrosi, J. G. S. Moo and M. Pumera, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, **26**, 698–703.
- 9 J. N. Stuecker, J. E. Miller, R. E. Ferrizz, J. E. Mudd and J. Cesarano III, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, **43**, 51–55.
- 10 J. Lefevre, M. Gysen, S. Mullens, V. Meynen and J. Van Noyen, *Catal. Today*, 2013, **216**, 18–23.
- 11 J. R. Tubío, J. Azuaje, L. Escalante, A. Coelho, F. Guitián, E. Sotelo and A. Gil, *J. Catal.*, 2016, **334**, 110–115.
- 12 J. Wang, L. Chou, B. Zhang, H. Song, J. Zhao, J. Yang and S. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **245**, 272–277.
- 13 A. Palermo, J. P. Holgado Vazquez, A. F. Lee, M. S. Tikhov and R. M. Lambert, *J. Catal.*, 1998, **177**, 259–266.
- 14 S. Arndt, T. Otremba, U. Simon, M. Yildiz, H. Schubert and R. Schomäcker, *Appl. Catal., A*, 2012, **425–426**, 53–61.
- 15 S. Ji, T. Xiao, S. Li, C. Xu, R. Hou, K. Coleman and M. Green, *Appl. Catal., A*, 2002, **225**, 271–284.

ESI for:

Preparation of monolithic catalysts using 3D printed templates for oxidative coupling of methane

P. Michorczyk,^{a*} E. Hędrzak^a and A. Węgrzyniak^a

Institute of Organic Chemistry and Technology, Cracow University of Technology, Warszawska 24, 31-155 Kraków, Poland

*Email: pmichor@pk.edu.pl

Contents:

SI.1 Experimental Details

SI.2 XRD analysis

SI.3 XPS analysis

SI.1 Experimental Details

Characterization of monoliths

The mineralisation process was conducted according to the optimised programme for Mn, W and Na digestion. In typical procedure, the monolithic sample (ca. 0.06 g) was crashed and mineralized in Teflon vessels at 60 °C. The mineralization process was conducted in two steps. First, a mixture consists of concentrated HF (1 cm³) and 10 % HNO₃ (5 cm³) both suprapure was used as a mineralising solution. After this step, the samples were cooled down to ambient temperature. In the next step of the mineralization 4 cm³ of aqua regia was added and then the mixture was heated again to 60 °C. Determination of Mn, Na and W elements (mg_{Me}/g_{monolith}) in the digest solutions was performed using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The Optima 2100 DV (Perkin-Elmer, USA) ICP-OES equipped with axially viewed plasma, was used in the determination of Mn, Na and W at a wavelengths of $\lambda_{\text{Mn}}= 257.610 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Na}}= 589.592 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{W}}= 207.912 \text{ nm}$.

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns of mesoporous materials were collected on a Panalytical X'Pert Pro instrument operated at 40 kV and 30 mA, equipped with a Cu K α X-ray ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) radiation source. The diffractograms (Figure 1S) were recorded in the 2 θ range between 10° and 90° with a 2 θ step size 0.0167°.

Krypton adsorption-desorption isotherms were measured at -196°C (in liquid N₂) using a Micromeritics, ASAP 2020 instrument. The samples were degassed at 250°C before measurements for 12 h in the degas port of the sorption analyzer. Specific surface areas were calculated using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method within the relative pressure $P/P_0=0.05-0.15$.

The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were carried out using a hemispherical analyzer (SES R4000, GammaData Scienta). The AlK α X-ray source (1486.6 eV) with no charge neutralizer was applied to generate core excitation. The spectrometer was calibrated according to ISO 15472:2001. The energy resolution (for Ag line 3d_{5/2}) of the spectrometer was 1.0 eV for the analyzer pass energy of 100 eV. The powder samples were pressed into indium foil and mounted on a holder then UHV evacuated (ca. 1 \times 10⁻⁹ bar). The area of analysis was 3 mm². The binding energy (BE) values were charge-corrected to the carbon C 1s excitation set at 285.0 eV. The spectra (Figure 2S) were analyzed with CasaXPS 2.3.12 program. The backgrounds of spectra were approximated by the Shirley-type line and the spectra components by a symmetric Voigt profile (Gauss to Lorentz equal to 70:30).

Scanning electron microscopy (SEM) images were recorded using a JEOL JSM-5410 (with an operating voltage of 15 keV) equipped with a NORAN 679A-3SES energy dispersive spectrometer

(EDS). The sample were coated with a 15-nm carbon layer in a JEE4B evaporator (JEOL, Tokyo, Japan) to prevent charging.

Catalytic performances

The catalytic tests were carried out in the continuous flow quartz reactor with the dimensions (internal diameter) \times (wall thickness)=10 \times 1 mm. The weight of the monolithic catalyst was 4,20 g (the weights of as-prepared monolithic catalysts 4,25-4,40 g were corrected to this value). The rest (high temperatures) space of reactor was filled with quartz chips. The thermocouple was attached to the outside of the microreactor to control furnace temperature as well as to monitor the temperature in the reaction zone. Before the OCM process the monolithic catalyst placed in the reactor was preheated in dry helium for 30 min at the temperature of 820 °C. Afterwards, reactant gases consist of methane (Lindegas 99.96 %) and oxygen (Lindegas, 99.9 %) diluted with nitrogen (Lindegas 99.996 %) were co-fed into the reactor. Volumetric flow rates of gasses were controlled with mass flow controllers (Bronkhorst EL-Flow). Three different compositions of methane, oxygen and helium at a molar ratio of CH₄/O₂/He = 2/1/2.1, 3.8/1/4.8 and 7/1/9.9 were applied. The total volumetric flow rate (on inlet of the reactor) was either 155 (GHSV=220 cm³·g⁻¹_{cat}·h⁻¹) or 310 cm³min⁻¹ (GHSV=4400 cm³·g⁻¹_{cat}·h⁻¹). All catalytic tests were evaluated at 820 °C under atmospheric pressure. Cold trap was placed at the outlet of reactor for separation of water produced during the OCM process. The reaction products (except water) and unreacted substrates were analyzed using the Agilent 6890N gas chromatograph equipped with two columns (molecular sieve 5A for separation of H₂, CH₄, CO and O₂ and Hayesep Q for separation of CO₂, H₂O, and hydrocarbons) and the thermal conductivity detectors.

The conversion of methane (%), selectivity to products (%) and yield of C₂₊ (ethene, ethane, propylene and propane) were calculated according to the following formulas:

$$\text{Conversion of CH}_4 = (n_{(\text{inlet})\text{CH}_4} - n_{(\text{outlet})\text{CH}_4}) \times 100\% / n_{(\text{inlet})\text{CH}_4}$$

$$\text{Selectivity to products} = \sum a_i \times n_i \times 100\% / (n_{(\text{inlet})\text{CH}_4} - n_{(\text{outlet})\text{CH}_4})$$

$$\text{Yield to C}_{2+} = (\text{Conversion of CH}_4) \times (\text{Selectivity to C}_{2+})$$

where: $n_{(\text{inlet})\text{CH}_4}$ and $n_{(\text{outlet})\text{CH}_4}$ are numbers of methane moles in inlet and outlet of the reactor, respectively, n_i is a number of moles of the i -th product in outlet and a_i is a number of carbon atoms in " i " product (CO_x, ethane, ethene, propane and propene).

SI.2 XRD analysis

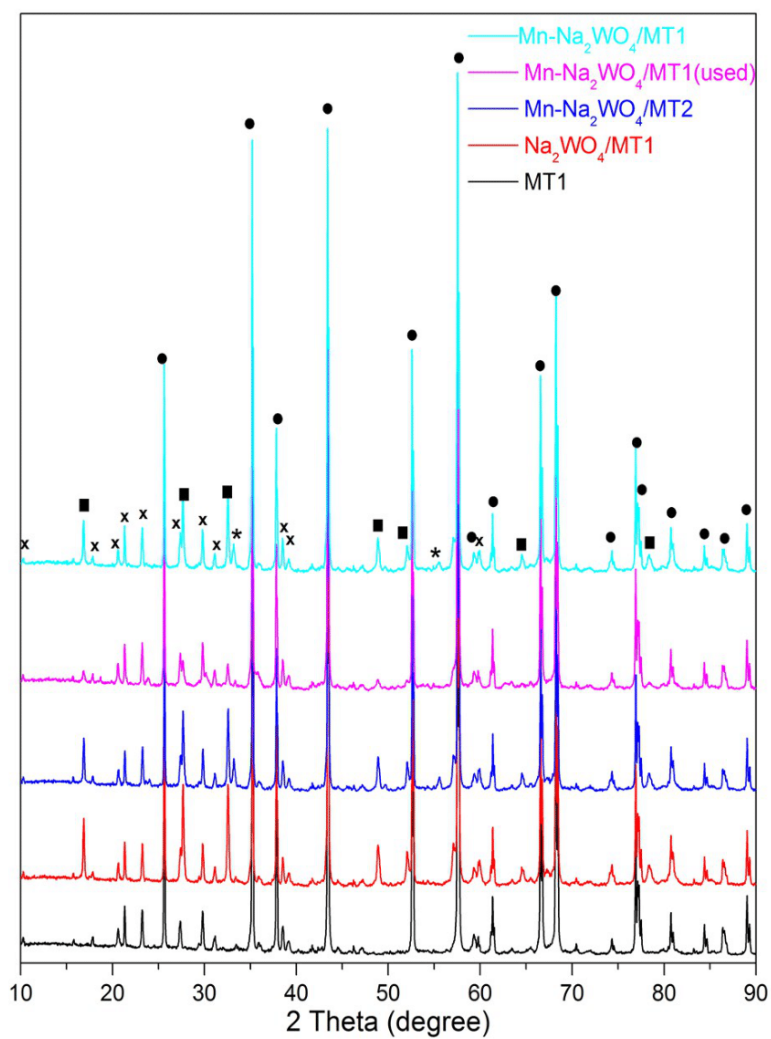


Fig.S1. XRD patterns of monoliths prepared by replication of 3-D printing hard templates.

Designations:

● α - Al_2O_3 ; Corundum; References code 04-010-6477

■ Na_2WO_4 ; Disodium tungstate; References code 04-008-8508

★ Mn_2O_3 ; References code: 01-071-3820

⊗ $\text{Na}_{7.15}(\text{Al}_{7.2}\text{Si}_{8.8}\text{O}_{32})$; Nepheline (Si-rich); References code: 01-079-0993

SI.3 XPS analysis

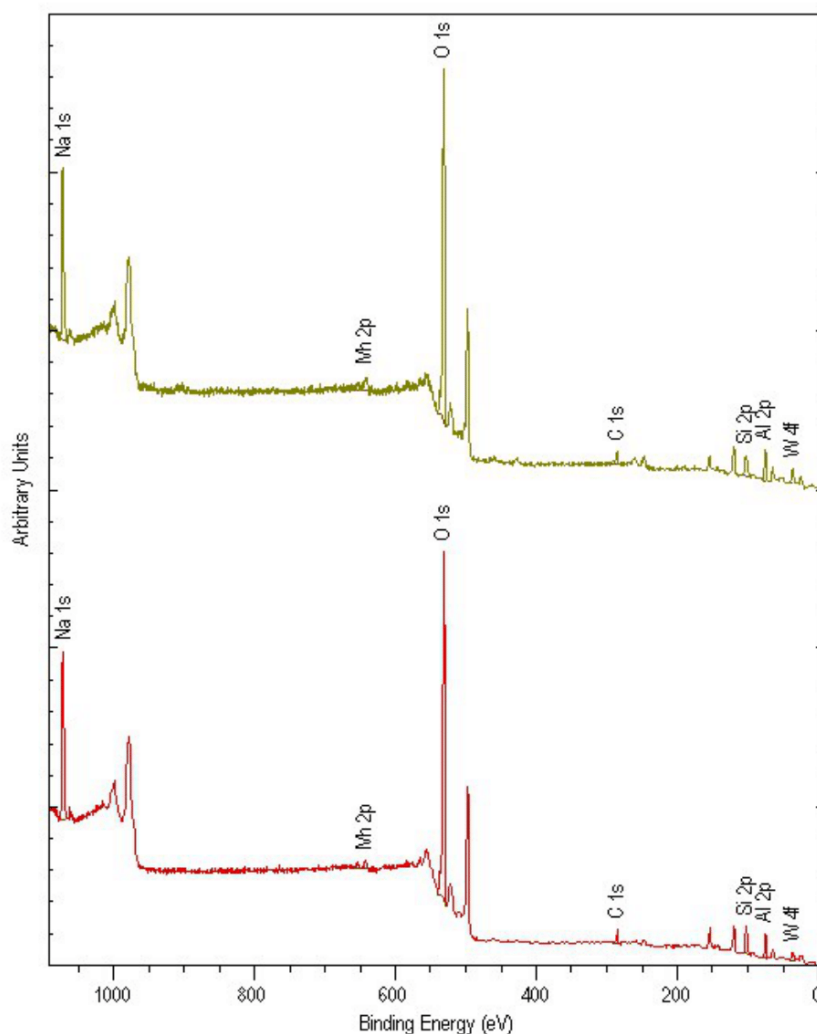


Fig.S2. XPS spectra of fresh (green line) and used (red line) Mn-Na₂WO₄/MT1 sample.

Table S1. Observed XPS binding energies (eV) and near-surface compositions (at %) of fresh and used Mn-Na₂WO₄/MT1 sample

Sample	Na (1s)		W (4f)		Mn (2p)		Si (2p)		Al (2p)		O (1s)	
	BE	In	BE	In	BE	In	BE	In	BE	In	BE	In
	(eV)	(at. %)	(eV)	(at. %)	(eV)	(at. %)	(eV)	(at. %)	(eV)	(at. %)	(eV)	(at. %)
Fresh	1071.97	8.6	35.4	0.8	641.92	1.2	102.42	12.7	74.92	20.65	531.97	50.5
Used	1071.54	8.2	35.3	0.6	641.54	0.8	102.29	15.2	74.54	15.9	531.29	53.4

Artykuł 3

Monolithic composites with geometry controlled by polymeric 3D printed templates: Characterization and catalytic performance in OCM

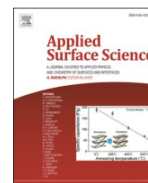
Bogdan, E., Michorczyk, B., Rokicińska, A., Basta, M., Myradova, M.,
Kuśtrowski, P., Michorczyk, P.

Applied Surface Science **553**, 149554 (2021)



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc

Full Length Article

Monolithic composites with geometry controlled by polymeric 3D printed templates: Characterization and catalytic performance in OCM

Elżbieta Bogdan^{a,*}, Barbara Michorczyk^a, Anna Rokicińska^b, Marcelina Basta^a,
Mariya Myradova^a, Piotr Kuśtrowski^b, Piotr Michorczyk^{a,*}

^a Institute of Organic Chemistry and Technology, Cracow University of Technology, Warszawska 24, 31-155 Kraków, Poland

^b Department of Chemical Technology, Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Poland



ARTICLE INFO

Keywords:

OCM

Ethene production

Mn-containing monoliths

3D printing

ABSTRACT

Designed in computer-aided design (CAD) software and three-dimensional (3D) printed in Digital Light Processing (DLP) technology polymeric templates were applied to control in micron-scale macroporosity, shape and size of Mn-containing monolithic composites. The monoliths with 0.5, 1, 2, 5 and 10 wt% of Mn were characterised by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance UV–Vis spectroscopy (UV–Vis DRS), temperature-programmed reduction with hydrogen (H₂-TPR), scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques and tested in oxidative coupling of methane (OCM). The effect of Mn loading as well as an influence of channels size and their density on the catalytic performance in OCM was carefully investigated. In a series of monoliths containing 35 channels with different diameters (0.4, 0.6, 0.8 and 1.0 mm) the maximum conversion of methane vs. selectivity to C₂₊ hydrocarbons was observed for the samples with channels size 0.6 and 0.8 mm. Moreover, modification of the channels density had also a beneficial effect on the catalytic performance in OCM. Yield of C₂₊ grew with the increase in the number of channels in the monolith.

1. Introduction

Light olefins (C₂-C₄) are the key building blocks for polymers production and value intermediates in chemical industry. Nowadays, approximately 400 million tons of light olefins are produced using about 1 billion tons of various hydrocarbon feedstock in processes such as steam cracking, fluidic catalytic cracking and dehydrogenation [1,2]. An increasing demand for light olefins and limitation of crude oil reserves promote study on alternative processes and feedstock for their productions. One of the most promising processes close to commercialization is oxidative coupling of methane (OCM). In this approach methane from different feedstocks (natural gas, shell gas) is converted directly to ethane and ethylene in the presence of oxygen, without intermediate syngas production, that makes this technology more economical and environmentally friendly [3,4].

Despite the simplicity of the reacting molecules, the OCM process is complex heterogeneous-homogeneous reactions network. The OCM involves cleavage of C-H bond in methane and methyl radicals generation in the heterogeneous catalytic step followed by gas phase homogeneous

methyl radical recombination to ethane [5]. Furthermore, ethane dehydrogenation or oxidative dehydrogenation to ethylene as well as deep oxidation to CO_x occur on the catalyst's surface or in the gas phase. The dual heterogeneous-homogeneous mechanism hinders significantly the control of selectivity, which depends on catalyst properties, reaction conditions as well as type of a reactor. Still, one of the greatest challenges is to obtain the highest possible conversion of methane per-pass with high selectivity to primary products (ethane and ethylene). The catalyst stability under reaction conditions is another important issue on the way to commercialization.

Among a large number of catalysts investigated in the OCM only a very few materials exhibit interesting catalytic properties and stability as described in several reviews [4–9]. Manganese-based catalysts have gained particularly great attention. One of the most promising OCM catalysts is three-metallic Mn-W-Na system reported first time in 1992 by the group of Li [10,11]. Many later studies have confirmed unique catalytic properties of Mn-W-Na catalysts, especially in combination with silica [12–15]. These catalysts in a powder form show relatively constant catalytic performance with time-on-stream (TOS) both in

* Corresponding authors.

E-mail addresses: elzbieta.bogdan@doktorant.pk.edu.pl (E. Bogdan), piotr.michorczyk@pk.edu.pl (P. Michorczyk).

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149554>

Received 10 December 2020; Received in revised form 22 February 2021; Accepted 13 March 2021

Available online 19 March 2021

0169-4332/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

fluidized and packed bed reactors [15].

One of the obstacles encountered in scaling up and commercialization of the OCM process is dissipation of generated heat. The insufficient heat removal easily leads to a rapid temperature increase and an effect of hot spots in a catalyst bed [16,17]. The strongly exothermic reactions involving in the OCM process performed over Na-W-Mn result in a relatively narrow hot spots zone, which may produce the temperature increase as high as 150 °C [18]. This effect can be reduced by exchanging a powder catalyst by its structural analogue. It was found that monolithic catalysts can effectively eliminate hot spots and decrease the deep oxidation of the target products [17,19]. The monoliths have several advantages, including low pressure drop, low diffusion resistance, perfect heat and mass transfer, that make their use contribute to improvement of catalytic performance achieved over typical powder catalysts [20,21]. Some monolithic catalysts were tested in the OCM alone or together with particle catalysts as double beds in integrated processes [16,17,28,19,20,22–27].

Optimization of structure of monolithic catalyst (e.g. channel size, shape and density) may improve its catalytic performance in the OCM process, inter alia by a control of gas phase (homogeneous) to surface reactions (heterogeneous) proportion. Additive manufacturing, also known as three-dimensional (3D) printing, is a useful tool for direct and indirect fabrication of catalytic devices and monolithic catalysts with different architectures designed in computer-aided design (CAD) software [29–39]. In our previous work we have shown that indirect preparation by casting makes it possible to control precisely the shape and size of corundum-based monoliths and channels inside them as well as leads to very small (below 1%) diameters changes after thermal treatment. As we have found three metallic Mn-Na-W catalysts obtained by two-step impregnation of monoliths prepared in a 3D printing assistance exhibited stable 23–25% methane conversion in the OCM, with selectivity of 67–70% towards C₂₊ hydrocarbons during 20 h on stream [29].

Given great potential of casting method for monoliths geometry control, in this work we investigate the effect of size and number of main channels on catalytic performance and pressure drop in the OCM process in detail. The monoliths were prepared by a new, simplified procedure in which active compounds and building materials were mixed together and introduced into the polymeric templates printed in high resolution DLP technology. Finally, main advantages of monoliths over powder fractionized catalysts with identical composition were discussed as well.

2. Experimental

2.1. Catalysts preparation

2.1.1. Templates

Polymeric templates were designed in SketchUp (3D modelling software) and converted to STL files. Subsequently, the models were assembled and adjusted in B9Creator software with a resolution of 30 µm in the x and y axes in order to print the templates with dimensions: an inner diameter and a wall thickness of the cylinder of 9.0 mm and 0.7 mm, respectively, and a diameter of the main rods of 0.4 mm, 0.6 mm, 0.8 mm and 1.0 mm. In each case, 35 main rods (per monolith) were connected with each other with supporting rods creating skeleton structure inside the cylinder. Additionally, in the case of the materials with 0.6 mm main rods three other templates containing 25, 61 and 95 rods were designed and printed. The digital models were then sliced into 25 µm layers and saved as printable files. Maximum, twelve templates were printed simultaneously using B9Creator (version 1.2) and B9R-3-Emerald Resin (B9Creations). The printed templates were washed with isopropanol, dried and then cured in Form Cure (FormLabs) at 60 °C for 4 h.

2.1.2. Monoliths

Monolithic catalysts were prepared by casting using the 3D printed

templates. Pastes were obtained by mixing components in the following order: α-Al₂O₃ (WCA Microgrit, size 15 µm), Mn₂O₃ (Sigma-Aldrich), deionized water and sodium silicate solution (Sigma-Aldrich, 50–70% Na₂SiO₃, ≥10 % NaOH) at ratios presented in Table S1. The templates were filled with the pastes and then dried at room temperature for 48 h and at 120 °C (a heating rate of 2 °C min⁻¹) for 4 h. Finally, the dried materials were heated to 850 °C at a rate of 2.7 °C min⁻¹ and kept at this temperature for next 8 h in an air flow. According to the above procedure, the monolithic catalysts with different Mn content as well as size and number of main channels were prepared. The monolithic catalysts were designated as “xMn/MTy_z”, where x – the weight percent of Mn with respect to the weight of Al₂O₃, y – number of channels in a monolith, and z – diameter of main channels (mm). Images of 3D printed templates and monoliths as well as a detailed geometrical description of the final monoliths are summarised in Table S2.

Powder catalysts containing 2 wt% of Mn were obtained using the same paste as in the case of the 2Mn/MTy_z monoliths. All processing steps were also maintained. The only difference was the absence of 3D printed template. The material obtained after thermal treatment was crashed and fractionized. Three different sieve fractions were collected (0.2–0.3 mm, 0.4–0.7 mm and 0.8–1.2 mm). The powder catalysts were designated as “2MnPy_z”, where y and z denote the limits of sieve fractions (mm).

2.2. Physicochemical characterization

Chemical composition of samples was determined by X-ray fluorescence (XRF) using an ARL Quant’x (Thermo Scientific) spectrometer.

X-ray diffraction (XRD) patterns were collected by a Panalytical X’Pert Pro diffractometer operated at 40 kV and 30 mA, equipped with a Cu Kα X-ray source (λ = 0.154 nm) with a step size of 0.0334° in the 2θ range between 5° and 90°. Crystalline phases were identified by comparison with the reference data from the RRUF Project database.

Scanning electron microscopy (SEM) images were recorded using a JEOL JSM-7500F field emission scanning electron microscope (with an operating voltage of 15 kV) equipped with a INCAPentaFetx3 energy dispersive spectrometer (EDS). Before the measurement, a surface of sample was coated with a 20 nm chromium layer in a JEOL JEE4B evaporator.

Low-temperature krypton adsorption-desorption isotherms were measured at –195.8 °C using a Micromeritics ASAP 2020 apparatus. Before the measurements, samples were degassed at 350 °C for 12 h. Specific surface areas of the monoliths were determined using the Brunauer-Emmett-Teller method (S_{BET}) within the relative pressure range p/p₀ from 0.06 to 0.20.

Diffuse reflectance UV-Vis spectra (UV-Vis DRS) were carried out using an Ocean Optics HR2000+ instrument equipped with an Ocean Optics DH-2000-BAL deuterium halogen light source at room temperature. The spectra were collected in the wavelength range of 250–800 nm using BaSO₄ as a reflection standard. The spectra are shown in the Kubelka-Munk format (F(R) = (1-R)²/2R; where R stands for reflectance).

A surface composition was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The measurements were performed in a system constructed by Prevac, equipped with a hemispherical analyzer (VG SCIENTA R3000) and a monochromatized aluminum source AlKα (E = 1486.6 eV). A charge on the surface of nonconductive samples was compensated by a low energy electron flood gun (FS40A-PS). XPS Na 1s, Mn 2p, Si 2p, Al 2p and O 1s spectra were calibrated using the position of C 1s peak (E_b = 284.6 eV). Deconvolution was done after fitting the Shirley background using a peak shape described by the mixed function of Gauss and Lorentz (GL = 30). The spectra were processed using the CasaXPS software.

Redox properties of the monolithic catalysts were investigated by temperature-programmed reduction with hydrogen (H₂-TPR) using a

modified gas chromatograph equipped with a thermal conductivity detector (TCD) connected on-line with a quartz reactor. Before measurements, 100 mg of a catalyst was mixed with 1.5 cm³ of SiC (0.3–0.4 mm). The material was placed in the reactor, preheated in pure helium (99.999 vol%, Linde) at 650 °C for 30 min and then cooled to room temperature in a helium stream. During the measurements, the temperature was raising to 750 °C at a rate of 10 °C min⁻¹ and a purified mixture of carrier and reducing gases, i.e. 95 vol% nitrogen and 5 vol% hydrogen (Air Liquide), was applied at a total flow rate of 40 cm³ min⁻¹. The hydrogen consumption was measured by TCD after removal of water vapor by condensation. Ultrapure NiO (99.999%, Aldrich) was used as a calibration standard.

In SEM-EDS, Kr sorption and H₂-TPR analysis, the samples were examined in a monolith form, while prior to XRF, XRD, XPS and UV-Vis DRS measurements they were crushed and pulverized.

2.3. Catalytic tests

Catalytic performance of the monoliths was studied in the oxidative coupling of methane. The process was carried out in a quartz reactor (quartz tube with dimensions: height = 260 mm, inner diameter = 9.6 mm, wall thickness = 0.9 mm). The monolithic and powder catalysts were placed in the quartz tube in an identical position. In the case of monoliths, the space between the edge of the monolith and the pipe (top and bottom) was sealed with a paste obtained by mixing corundum and water glass in a mass ratio of 2/1. A furnace temperature was controlled by a thermocouple that was attached to the inside of the furnace. Volumetric flow rates of reaction gases and an inert gas were controlled with mass flow controllers (Bronkhorst EL-Flow). The described system was connected on line with a gas chromatograph (Agilent 6890N) equipped with two columns (molecular sieve 5A for separation of H₂, CH₄, CO and O₂, and HayeSep Q for separation of CO₂, H₂O and hydrocarbons), and thermal conductivity detectors.

Before the OCM process, the catalyst in the reactor was preheated in a helium stream (Linde, 99.999%) at 820 °C for 30 min. Then, at the same temperature, the reactor was fed with the mixture of methane (Linde, 99.96%), oxygen (Linde, 99.9%) and helium (Linde, 99.999%). The total volumetric flow rate on the inlet of the reactor was 155 cm³ min⁻¹ (gas hourly space velocity: GHSV = 2270 h⁻¹). The feed molar ratio of CH₄/O₂/He was 3.8/1/4.8; for some catalysts also 2/1/2.1 and 7/1/9.8. The catalytic properties were estimated after 20 min on stream. The conversion (α) of methane (1) and oxygen (2), the selectivity (S) (where subscripts indicate: C₂₊ - ethylene, ethane, propylene and propane; C₂ - ethane and ethylene; C₃ - propane and propylene; CO_x: carbon monoxide and dioxide) (3) and yield of C₂₊ (4) were calculated according to the formulas below.

$$\text{Conversion of methane}(\%) = \frac{n_{\text{CH}_4(\text{inlet})} - n_{\text{CH}_4(\text{outlet})}}{n_{\text{CH}_4(\text{inlet})}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Conversion of oxygen}(\%) = \frac{n_{\text{O}_2(\text{inlet})} - n_{\text{O}_2(\text{outlet})}}{n_{\text{O}_2(\text{inlet})}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Selectivity to "i" product}(\%) = \frac{\sum_i a_i \cdot n_i(\text{outlet})}{n_{\text{CH}_4(\text{inlet})} - n_{\text{CH}_4(\text{outlet})}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{Yield of } C_{2+}(\%) = \alpha_{\text{CH}_4} \times S_{C_{2+}} / 100\% \quad (4)$$

where: n_i – a number of “i” product moles at the outlet of the reactor, “i” product – ethane, ethylene, propane, propylene, carbon dioxide or carbon monoxide and a_i – a number of carbon atoms in “i” product.

3. Results and discussion

3.1. Monolith preparation using 3D printed templates

The casting procedure of monolith preparation in assistance of 3D printed templates was applied for controlling of channels size, density and internal monolith diameters. Fig. 1A summarises main preparation steps including template designing, printing, and filling with a paste containing structural and active components as well as final thermal treatment. Fig. 1B shows top views of the monoliths with different size and density of main channels.

In this approach the digital model of template is designed in CAD software, converted to stl model and printed in Digital Light Processing (DLP) technology. The template is a negative replica of final monolith. In comparison with the direct printing way of preparation of monoliths (using inks which contain ceramic compounds), the casting method leads to insignificant changes in shape and size after thermal treatment. Using the pastes with composition summarised in Table S1 the loss of dimensions after heating was below 1%. In a contrast, the materials prepared by direct printing lose 25–45% of size after thermal treatment. This also gives possibility to obtain the monoliths with active compounds due to lower rheological requirements and a relatively low pretreatment temperature necessary for appropriate mechanical strength.

3.2. Characterisation of Mn-containing monoliths

On the basis of the templates with 35 rods with diameters of 0.6 mm, a series of α -Al₂O₃ and sodium silicate based monoliths with different Mn contents (0.5, 1, 2, 5 and 10 wt%) was prepared. The procedures were simplified in comparison with those reported previously for Mn-Na₂WO₄/MT1 monoliths [29]. In this work, the 3D printed templates were filled with a Na₂WO₄ free paste containing all compounds (structural and active) together, dried and finally calcined.

A chemical composition by XRF and specific surface area (S_{BET}) determined by low-temperature krypton adsorption for the xMn/MT35_0.6 series are shown in Table 1. The XRF analysis reveals that the content of Mn rises proportionally with the amount of Mn₂O₃ added to the paste, while Na, Si and Al concentrations remain almost constant. The Kr adsorption results demonstrate non-porous nature of all synthesised monoliths. The S_{BET} grows slightly from 0.11 to 0.15 m²g⁻¹ with increasing Mn content.

Fig. 2 presents SEM micrographs with EDS analysis of the 2Mn/MT35_0.6 monolith. The temperature of 850 °C was suitable for binding α -Al₂O₃ particles together. Despite the use of Mn₂O₃ in the form of powder, no particles of this phase was found in the SEM micrographs. Elements mapping reveals homogenous distribution of Mn, Si and Na on α -Al₂O₃ particles indicating high dispersion at micron level.

Phase composition of the monoliths was determined by powder XRD. Fig. 3 shows the XRD patterns of the MT35_0.6 and xMn/MT35_0.6 series. In all the patterns intensive reflections of a corundum phase that is the primary component of the paste used for the monoliths preparation are observed. In addition, the reflections corresponding to nepheline (NaAlSi₃O₈) and several weak reflections of disodium docosaaluminium oxide (β -Na₂O(Al₂O₃)₁₁) are identified. These new phases are generated during the thermal treatment step. In the case of the Mn-containing samples, the reflections assigned to Mn₂O₃ phase and the weak reflections of Mn₃O₄ phase are found as well. The intensity of the Mn₂O₃ reflections rises with the content of Mn₂O₃ in the paste. No other Mn-containing phases are produced during the preparation. It should therefore be concluded that Mn₂O₃ has lower affinity to combine with sodium silicate than α -Al₂O₃.

The oxidation state of manganese species and their chemical environment in the xMn/MT35_0.6 monoliths were investigated by UV-Vis DRS (Fig. 4) and XPS (Fig. 5). The presence of Mn³⁺ and Mn²⁺ species on the surface of the fresh catalysts was confirmed by UV-Vis DRS. For the

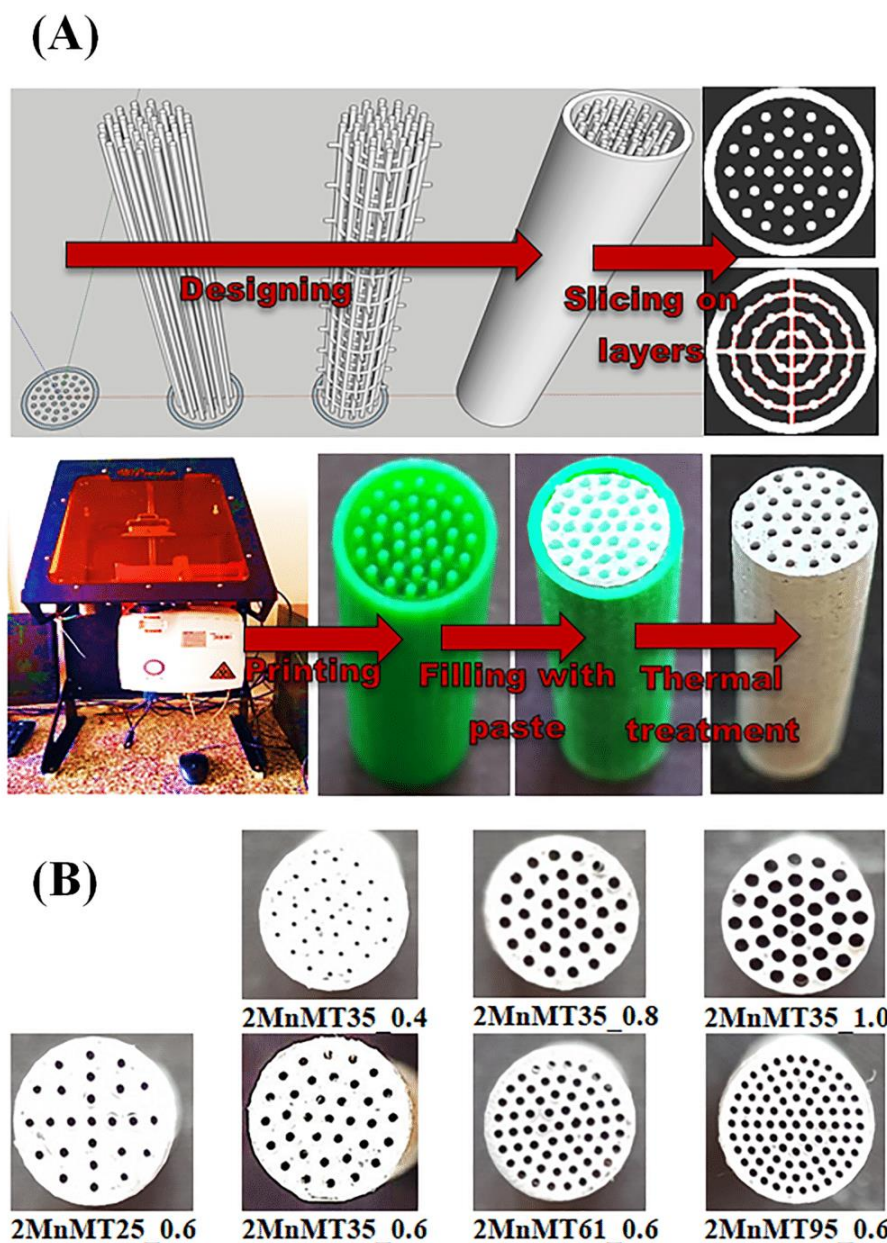


Fig. 1. (A) Scheme of 2Mn/MT35_0.6 monolithic catalyst preparation in assistance of 3D printed templates. (B) Top views of 2Mn/MTy_z monoliths.

Table 1

Composition, specific surface areas and redox properties of MT35_0.6 and xMn/MT35_0.6 catalysts.

Sample	XRF (wt. %)				S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	H_2 -TPR		
	Mn	Na	Al	Si		H_2 consumption ($mmol g_{cat}^{-1}$)	H_2/Mn ($mol \cdot mol^{-1}$)	LT/HT
MT35_0.6	0.00	5.68	37.07	9.35	0.10	–	–	–
0.5Mn/MT35_0.6	0.36	5.68	36.81	9.32	0.11	0.08	1.36	0.4
1Mn/MT35_0.6	0.70	5.38	36.93	9.16	0.13	0.09	0.71	0.3
2Mn/MT35_0.6	1.35	5.38	36.22	9.34	0.13	0.10	0.36	0.2
5Mn/MT35_0.6	3.07	5.16	35.52	9.13	0.13	0.17	0.28	0.1
10Mn/MT35_0.6	6.11	5.46	33.96	8.40	0.15	0.21	0.14	0.1

catalysts with 2% of Mn and less, there are two absorption bands: the sharp and intense one at ca. 260 nm and the broad one at ca. 490 nm. For the catalyst with the Mn content of 5% and 10%, two additional bands

can be distinguished: the weak one at ca. 340 nm and the quite intense one at ca. 420 nm. As the Mn content in the sample increases, the intensity of the bands increases as well. The absorption bands below 350

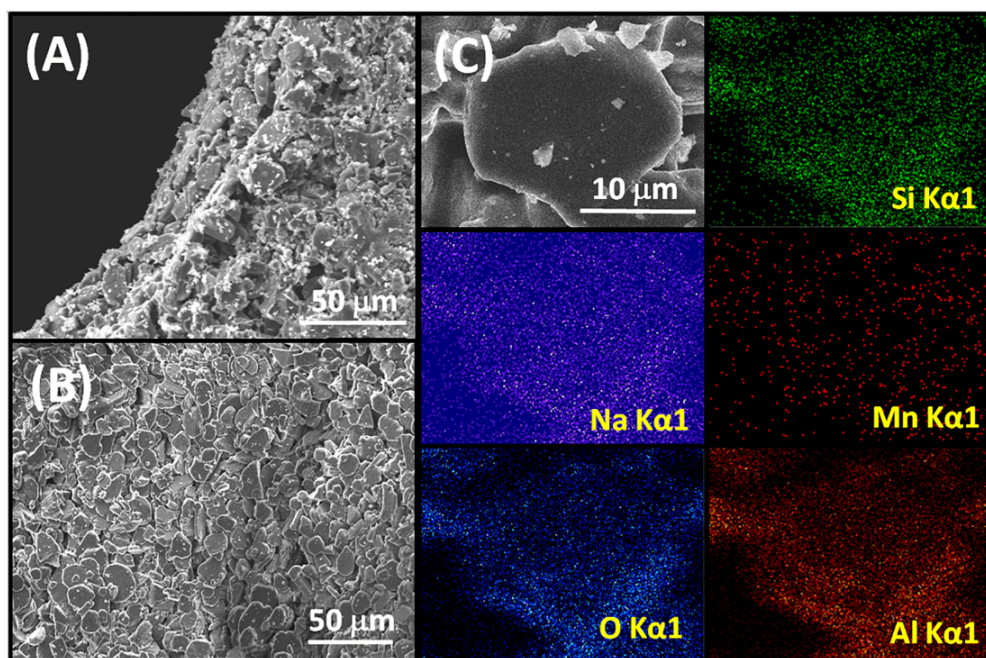


Fig. 2. SEM micrographs and elements mapping of 2Mn/MT35.0.6 monolith. (A) Top view of the channel border; (B) View of the inside of the channel at 1 cm from top of monolith; (C) Single α - Al_2O_3 particle inside the channel homogeneously covered with other compounds at microns level.

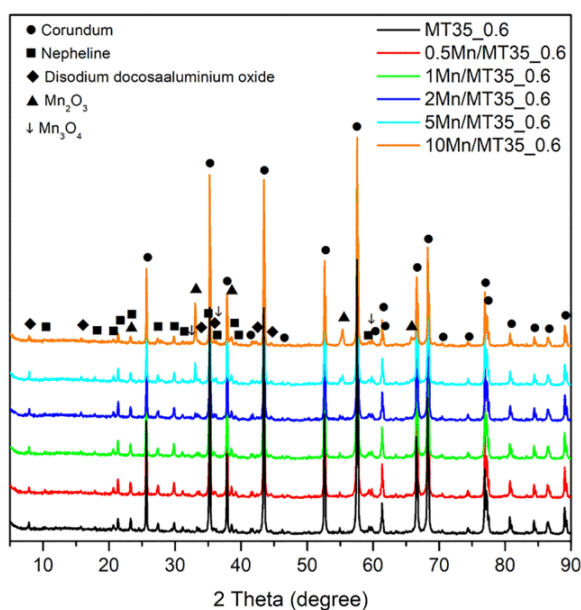


Fig. 3. XRD patterns of $x\text{Mn}/\text{MT}35_{0.6}$ catalysts.

nm can be assigned to charge transfer of some manganese compounds: the band at 260 nm to the $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ transitions in Mn_3O_4 and the band at 340 nm to the $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ transitions in Mn_3O_4 [40,41]. The d-d transfer transitions in the manganese compounds are manifested by the bands above 350 nm: at 420 nm - the ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}$ transitions in MnO or Mn(II)- Al_2O_3 , and at 490 nm - the ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$ transitions in Mn_2O_3 and the ${}^5\text{E}_g \rightarrow {}^5\text{T}_{2g}$ transitions in Mn(III)- Al_2O_3 . The band at 420 nm is somewhat asymmetrical and may be superimposed with the weaker band around 370 nm, which is associated with the ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{B}_{2g}$ transitions for Mn^{3+} in Mn_2O_3 . Moreover, the quite intense band at ca. 490 nm

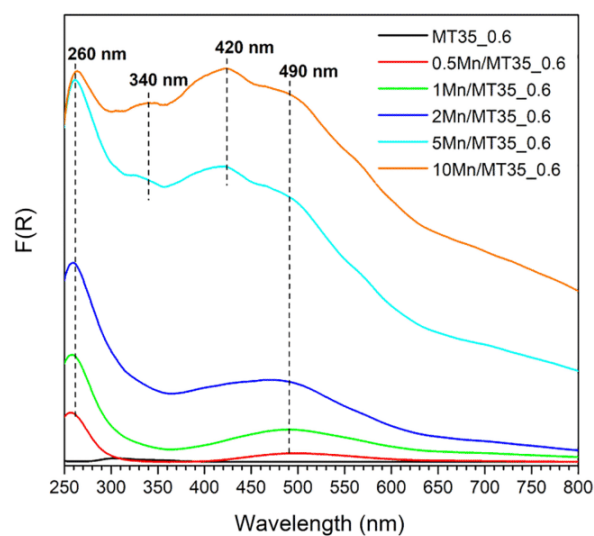


Fig. 4. UV-VIS DRS spectra of $x\text{Mn}/\text{MT}35_{0.6}$ catalysts.

suggests that for all the catalysts the majority of manganese exists as Mn^{3+} in octahedral coordination.

Further information on the chemical state of manganese species located on the surface of powdered monoliths is provided by XPS. The high-resolution XPS Mn 2p spectra show the spin-orbit splitting with two peaks - Mn 2p_{3/2} and Mn 2p_{1/2} - distanced by the energy gap of ca. 11.5 eV. For the 10Mn/MT35.0.6 sample the Mn 2p_{3/2} peak is observed at 641.3 eV, and shifts towards higher binding energies as the Mn content decreases, reaching the value of 642.1 eV in the case of the monolith with the lowest Mn loading. Typically, the photoemission for Mn_2O_3 occurs at approx. 641.6 eV [42], therefore it can be assumed that most of Mn in the studied samples show the oxidation state of +3. Evidently, with decreasing concentration of Mn, its oxidation proceeds, which is

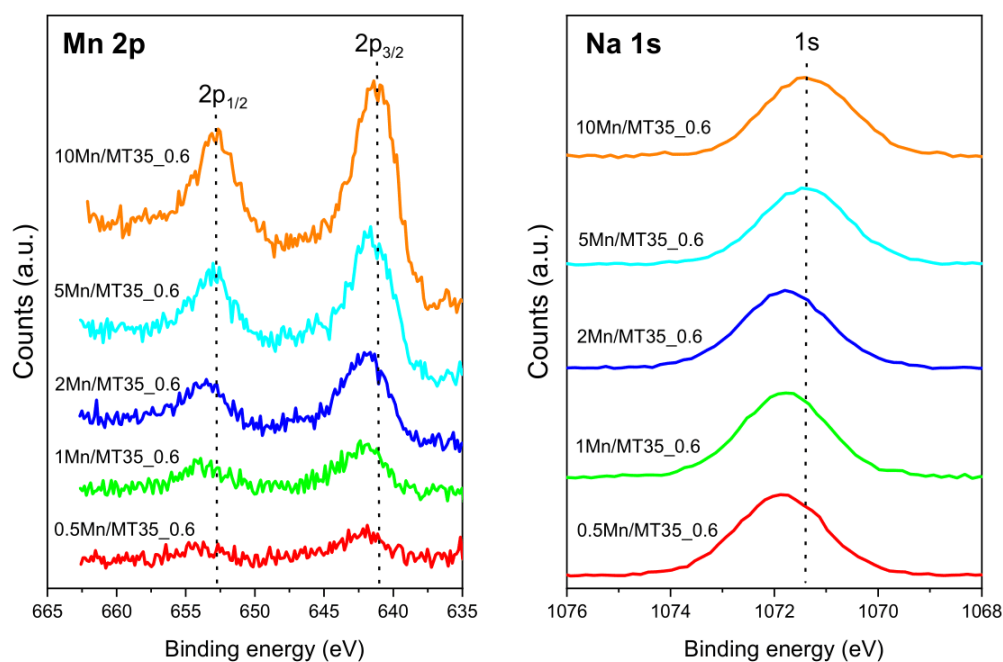


Fig. 5. XPS Mn 2p and Na 1s spectra of xMn/MT35_0.6 catalysts.

quite likely in the outermost surface. On the other hand, the XPS Na 1s spectra show clear changes with the content of Mn. For the samples with the lower concentration of this transition metal, the Na 1s peak is located at 1071.8 eV, i.e. at the value of binding energy measured for the Mn-free monolith (spectrum not shown). In the case of the 5Mn/MT35_0.6 and 10Mn/MT35_0.6 monoliths the Na 1s peak changes the position by about 0.5 eV towards lower binding energies. The observed shifts in the photoelectron peak positions are most likely caused by a variation in MnO_x dispersion, which decreases with raising Mn content. At the higher Mn loadings stronger interactions between Na and Mn occur, and finally Na-O-Mn species appear. A similar behavior was previously reported by Feng and Cox for a variously treated Na/MnO system studied by XPS [43].

Finally, the redox properties of the monoliths were studied by the H_2 -TPR method. The TPR profiles in Fig. 6 show two reduction peaks. The first peak with a maximum in the range between 410 °C and 470 °C (low temperature reduction maximum, LT) could be assigned to the reduction of Mn_2O_3 . This is confirmed by the redox profile of the pure Mn_2O_3 sample with a peak at 430 °C superimposed with a peak with a maximum located at about 530 °C (Figure S1). According to [44,45], these maxima correspond to the reduction of Mn_2O_3 to Mn_3O_4 and Mn_3O_4 to MnO, respectively. Similar reduction maxima appear in the silica- and alumina-supported manganese oxides catalysts described in [46,47]. The second peak on the TPR profiles has a maximum between 620 °C and 680 °C (high temperature reduction maximum, HT). HT may correspond to the reduction of Mn^{3+} ions on the support that contains SiO_2 and Na^+ ions [48]. It is observed that HT shifts slightly to higher temperatures with increasing content of Mn. Such drop of reducibility with increasing Mn loading can be caused by strong interaction of MnO_x with Na confirmed by XPS.

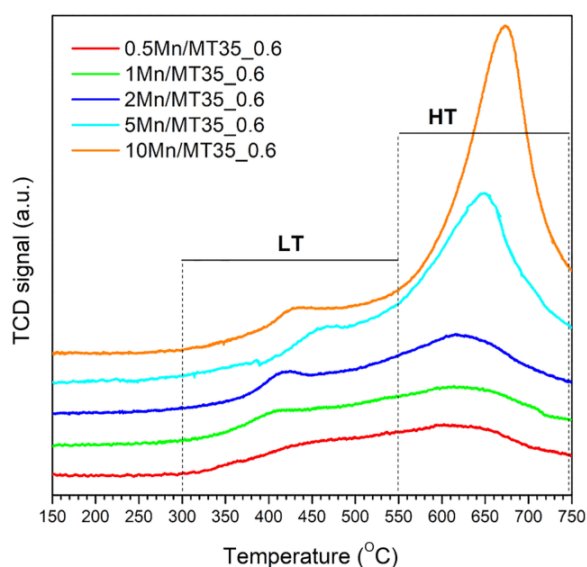


Fig. 6. H_2 -TPR profiles of xMn/MT35_0.6 catalysts.

The quantitative H_2 -TPR data (Table 1) for the monoliths reveal that the H_2 consumption rises gradually with the increase in the Mn content due to the higher number of redox MnO_x species. However, the molar ratio of H_2/Mn drops with the total Mn content indicating that not all MnO_x species are accessible. During preparation the Mn_2O_3 phase was dispersed homogeneously in the monolith structure. Because the monoliths have non-porous nature, the part of MnO_x species located inside the walls is not accessible even to very small molecules like hydrogen.

In summary, the developed method of monolithic catalysts preparation provides precise control for the monoliths architecture by 3D printed templates and homogenous introduction of active species during monolith formation in the one-step process. At high temperature (850 °C) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ reacts partially with the sodium silica solution (water glass). New nepheline and disodium dicosaaluminium oxide phases appear in all samples. Introduced Mn_2O_3 only moderately transforms into Mn_3O_4 . After the thermal treatment any other Mn-containing phases were found. In all prepared monoliths manganese exists in dispersed and agglomerated oxide forms (MnO_x).

3.3. Catalytic performances

3.3.1. Monolith composition

The catalytic performance of the monoliths with different Mn content and identical channels architecture was investigated in the oxidative coupling of methane. The conversion of methane and oxygen as well as selectivity to hydrocarbon products and carbon oxides obtained at 820 °C over the catalysts with various Mn contents are reported in Table 2. The results achieved over MT35_0.6 (without Mn₂O₃) are summarized as well.

Over the pure MT35_0.6 monolith methane conversion is below 1.5% and the main products are CO and CO₂. The addition of Mn improves significantly the catalytic performance in the OCM process. The increase in the Mn content from 0.5 to 2.0 wt% enhances activity and selectivity towards hydrocarbons. The highest conversion of methane (26.4%) and oxygen (97.9%) were obtained over the monolith with 2 wt% of Mn. The further increase in the Mn content (above 2 wt%) leads to small drops of conversion methane and rise of selectivity to C₂₊. In the presence of the monoliths with 2–10 wt% of Mn, 22–26% conversion of methane and 62.8–65.5% selectivity to C₂₊ were achieved. Similar conversion (23–25%) and slightly higher selectivity to C₂₊ (67–70%) were observed over three metallic Na-Mn-W systems deposited by impregnation on MT monoliths as we reported previously [29]. This suggests that the presence of tungsten is not crucial for the catalytic activity in OCM. However, W enhances the selectivity towards C₂₊ hydrocarbons.

According to one of the most accepted mechanisms, surface MnO_x species participate in oxygen activation [6,12,49,50]. Dissociative adsorption of gas-phase oxygen on the MnO_x sites generates surface oxygen atoms which take part in cleavage of C-H bond of methane and formation of CH₃ radical [6,12]. In some cases a linear correlation between specific activity and concentration of surface Mn species was observed [6]. In the Mn_x/MT_y_z monolith series, the presence of MnO_x species was determined by UV-Vis DRS, XPS and H₂-TPR at any Mn content. The MnO_x species exist mainly on +3 oxidation state in dispersed and agglomerated forms, which could participate in the oxygen activation. The conversion of methane changes only slightly with the Mn content suggesting that the dispersed MnO_x species are more active. These sites exhibit however lower selectivity towards C₂₊ hydrocarbons. Over the sample with the lowest Mn content (0.5 wt%) and the highest expected dispersion of these species exhibits poor selectivity to C₂₊. This behaviour can be explained considering the effect of alkali metals. The presence of Na in Mn containing catalysts is essential for controlling total oxidation during the OCM process [6]. In the monolithic catalysts the content of Na was very similar (Table 1). This suggest that the sodium effect depends on the MnO_x species dispersion. Most likely, a fraction of mobile Na species decorates the surface agglomerated MnO_x species and by this way prevents the deep oxidation into CO_x. Therefore, selectivity increases over the sample containing agglomerated MnO_x species.

Moreover, in all monoliths, XRD confirmed the formation of nepheline (NaAlSiO₄) and disodium docosaaluminium oxide (β-Na₂O (Al₂O₃)₁₁) phases. These phases are the origin of Na-O-Si and Na-O-Al

Table 2
Catalytic performance of Mn-containing monoliths in OCM process.^a

Sample	Conversion (%)		Selectivity (%)			
	CH ₄	O ₂	C ₂	C ₃	C ₂₊	CO _x
MT35_0.6	1.2	7.2	31.4	0.0	31.4	68.7
0.5Mn/MT35_0.6	19.8	76.5	44.5	2.4	46.9	53.0
1Mn/MT35_0.6	22.8	94.3	47.7	2.1	49.8	50.1
2Mn/MT35_0.6	26.4	97.9	59.7	3.1	62.8	37.2
5Mn/MT35_0.6	23.5	71.1	62.3	2.7	65.0	35.0
10Mn/MT35_0.6	22.4	65.7	62.4	3.1	65.5	34.5

^a Reaction conditions: GHSV = 2270 h⁻¹; Feed molar composition CH₄:O₂:He = 3.8:1.0:4.8; Temperature = 820 °C; Reaction time = 20 min.

sites which may involve in the OCM directly or may prevent loss of Na species during the process. However, low activity and selectivity of the Mn free monolith (MT35_0.6) indicate clearly that for the OCM activation MnO_x species are necessary. Nevertheless, the exact role of Na-O-Si and Na-O-Al sites should be clarified by additional research.

In the case of the 2Mn/MT35_0.6 catalyst, stability in a 100 h catalytic test was investigated. Fig. 7 reports variations of CH₄ conversion, yield and selectivity to C₂₊ with time on stream (TOS). During the long test the conversion changed in a narrow range from 25 to 21%. At the same time the selectivity to C₂₊ dropped from 61% to 53% between 0 and 40 h and after that stabilized at ca. 53%.

Taking assume above SEM with EDS analysis of used monolith in channel and in the bulk was investigated (Figure S2). The results confirm a change of elements distribution along the monolith. In the first 10 mm of the monolith (from top) the elements distribution changes significantly in channel while in bulk the change was much lower. Segregation of elements in the channels, especially moving down Mn (with flow direction) may have impact on loss of the selectivity towards C₂₊ observed during the first 40 h on stream.

3.3.2. Effect of channels size and density

As was mentioned before, the OCM mechanism includes both surface and gas reaction steps. The complex heterogeneous/homogeneous reactions network makes that the selectivity to the desired products depends not only on the active sites nature but also the variety of the process conditions (molar ratio of CH₄/O₂, GHSV, pressure and temperature). The catalyst form (shape and size) may also play an important role especially in the tuning of homogeneous reactions contribution. Keeping this in mind we studied the effect of monolith architecture (channel size and density) on the catalytic performance of the developed monolith in the OCM process. Initially, a series of 2Mn/MT35_z monoliths with identical number of main channels (35 per a monolith) differing in their size (z = 0.4, 0.6, 0.8 and 1.0 mm) was investigated. Fig. 8 shows methane and oxygen conversion, selectivity to C₂₊ as well as pressure drops vs. molar ratio of CH₄/O₂ in the feed gas mixture.

Over all monoliths with different channels sizes an expected correlation between the feed gas composition and conversion of methane vs. selectivity to C₂₊ is observed, e.g. with rising oxygen content in the feed mixture, the conversion of methane increases and the selectivity to C₂₊ drops. As pointed by Cruellas et al. [51] based on analysis of literature data, sum of methane conversion and selectivity to C₂₊ for the most

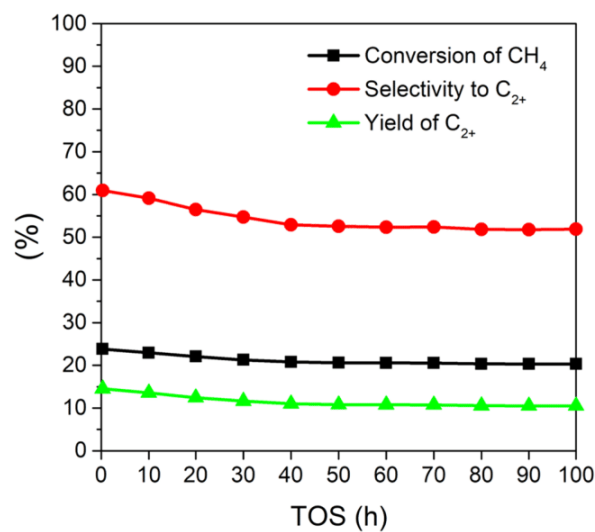


Fig. 7. Activity vs. TOS (100 h test) over 2Mn/MT35_0.6 catalyst. Reaction conditions: Temperature = 820 °C; GHSV = 2270 h⁻¹; Feed molar compositions CH₄:O₂:He = 3.8:1.0:4.8 (CH₄/O₂ = 3.8).

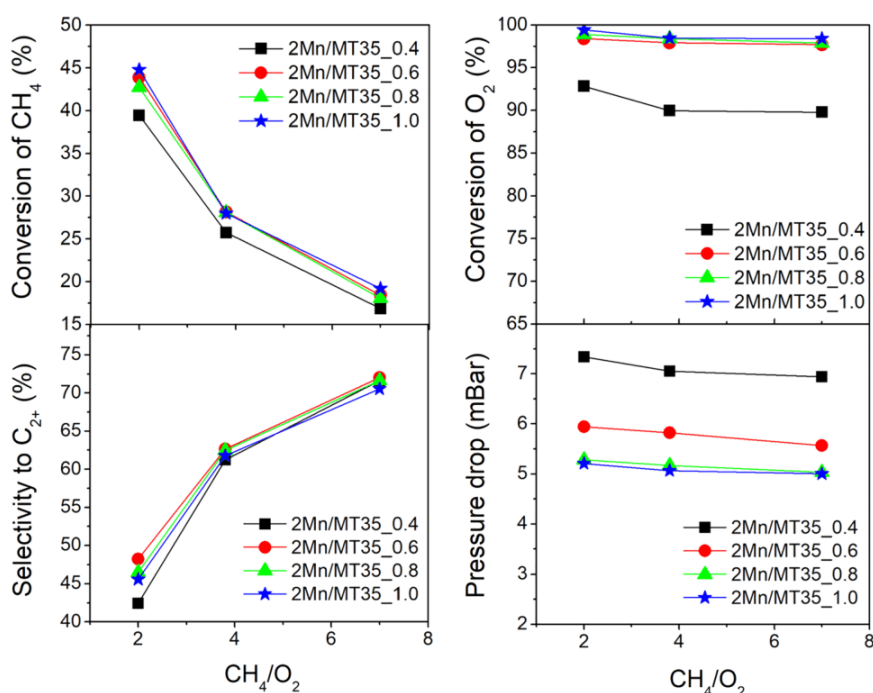


Fig. 8. Variations of methane and oxygen conversion, selectivity to C_{2+} , pressure drop with molar ratio of CH_4/O_2 in feed over 2Mn/MT35 $_z$ (where $z = 0.4, 0.6, 0.8$ and 1.0) monoliths with different main channel size. Reaction conditions: GHSV = 2270 h^{-1} ; Feed molar compositions $CH_4:O_2:He = 2.0:1.0:2.1$ ($CH_4/O_2 = 2.0$), $3.8:1.0:4.8$ ($CH_4/O_2 = 3.8$) and $7.0:1.0:9.8$ ($CH_4/O_2 = 7.0$); Temperature = $820\text{ }^\circ\text{C}$; Reaction time = 20 min.

promising catalysts working in packed bed reactors is below 100%. In the case of the xMn/MT35 $_z$ monoliths at any feed gas composition and channels size used the empirical sum of methane conversion and selectivity to C_{2+} is between 84 and 93% which is close to values reported for two (Na-W and Na-Mn) or three metallic (Na-Mn-W) powder systems reported in the literature (Table S2). Higher relation conversion-selectivity can be achieved using more advanced membranes and plasma reactors or chemical looping technology [52].

Comparing the catalytic results and pressure drops for the xMn/MT35 $_z$ monoliths, it can be seen that predictably drops of pressure decrease gradually with increasing main channels size. Contrary, in the case of the catalytic performance there is no simple correlation. Methane and oxygen conversions were higher over the monoliths with main channels size of 0.6–1.0 mm, while the highest selectivity was observed over the monoliths with moderate 0.6 and 0.8 mm channels size. Wherein, higher differences in the catalytic behavior of monoliths were observed at the feed gas mixture rich in oxygen ($CH_4/O_2 = 2$).

Next, the performance in the OCM process of the monoliths and powder catalysts vs. GHSV was investigated. Four monoliths with different channels size (0.4, 0.6, 0.8 and 1.0 mm) and three fractions of powder (0.2–0.3 mm, 0.4–0.6 mm and 0.7–1.2 mm) catalysts with the same chemical composition were studied. Fig. 9 shows the effect of GHSV on conversion of methane and oxygen, selectivity to C_{2+} as well as pressure drops.

The monoliths with different channels size exhibit similar catalytic behavior in OCM at GHSV = 2270 h^{-1} or lower. Until all oxygen is converted in the OCM process, the conversion of methane changes only slightly due to variations in products distribution, as at low GHSV deep oxidation reactions are preferred. At longer GHSV conversion of oxygen gradually decreases. It should be pointed that the drop of conversion correlates with size of main channels in the monoliths. Because all monoliths are non-porous, the different OCM results should mainly be related to their various surface areas which are determined by channel diameter.

The similar correlation between the catalytic performance and GHSV

is observed for the powder catalysts. However, comparing the results collected for both types of materials with identical composition, it can be seen that over the powder materials selectivity to C_{2+} is about 5–7% lower than over the corresponding monoliths. Moreover, at any GHSV investigated the pressure drops during OCM were much higher over the powder catalysts. They also more significantly increased with GHSV. For example, over the most active 2MnP0.2_0.3 powder material the drop pressure during the process at GHSV = 2270 h^{-1} was 5 times higher than over the 2Mn/MT35_0.8 monolith and raised to 7 at GHSV = 6590 h^{-1} . This clearly illustrates the advantage of the monoliths over the powder materials.

Finally, the effect of main channels density in the monoliths on the catalytic performance in the OCM process was studied. In these experiments, four monoliths containing 25, 35, 61 and 95 channels with 0.6 mm diameter, identical external diameters and chemical composition were compared (Table S1 and S2). The 2Mn/MT95_0.6 monolith contained the maximum density of channels (146 numb./ cm^2) that we could obtain by casting using the DLP technology. Fig. 10 shows variation of C_{2+} yield and pressure drops vs. GHSV.

The trend of these changes is very similar as in the case of the series of monoliths with different size of channels (Fig. 9). At the lowest GHSV the monoliths exhibited similar catalytic behavior. With increasing GHSV, differences in the yield of C_{2+} raised (Fig. 10). The lowest decrease of yield and pressure drop vs. GHSV was achieved over the monoliths with the highest number of channels. Using the 2Mn/MT95_0.6 monolith similar or even higher yield of C_{2+} was obtained than in the case of the 2MnP0.2_0.3 powder (Fig. 10). This indicates that monolithic catalysts can be promising alternatives for powders in OCM. Moreover, rational design of channel size and density in monoliths may improve yield in the OCM process at much lower drops of pressure vs. GHSV in comparison with powder catalysts.

4. Conclusions

Mn-containing monoliths with channels size, shape and density

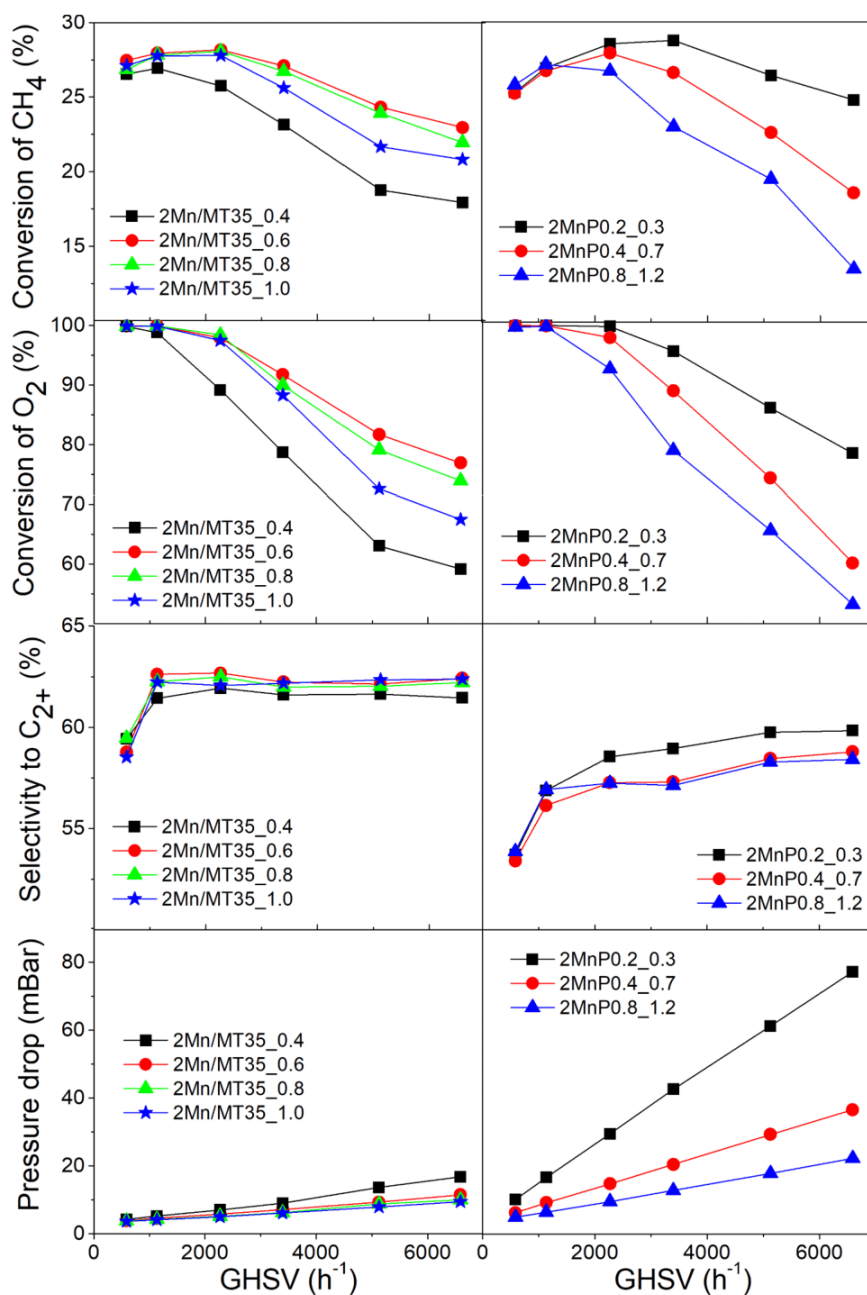


Fig. 9. Variations of catalytic performance with GHSV over monoliths (left panel) and powder materials (right panel). Reaction conditions: Feed molar composition: $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{He} = 3.8:1.0:4.8$; Temperature = 820°C ; Reaction time = 20 min.

controlled by a 3D printed template were prepared using the DLP technology, characterised and tested in the OCM process.

- Casting technique provides a precise control of monoliths architecture by printed templates and homogenous dispersion of active compounds during monolith formation at one-step process.
- During high temperature (850°C) thermal treatment $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ reacts partially with sodium silica solution (water glass). New nepheline and disodium docosaaluminium oxide phase appear in all samples. Mn_2O_3 introduced during preparation only partially transforms into Mn_3O_4 . Any other Mn-containing phases are formed during thermal treatment. Manganese in all prepared monoliths exists in dispersed and agglomerated oxide forms (MnO_x).

- The monoliths with Mn loading of 2–10 wt% exhibit activity as high as monoliths containing additionally Na_2WO_4 . It seems that the presence of both Mn and Na in the monolith composition is necessary for activity as well as high selectivity towards hydrocarbons C_{2+} .
- Variations of channels size or density in the monoliths allow to control of methane and oxygen conversion and, to a lesser extent, the selectivity to C_{2+} . The catalytic behaviour varies with feed gas composition and GHSV. Under the OCM conditions tested in this work, it is preferable to select the monoliths with moderate channel diameters (0.6–0.8 mm) and as high as possible channels density.
- The rational design of monoliths allows to obtain a similar or higher yield of C_{2+} at the range of GHSV compared to powder catalysts.

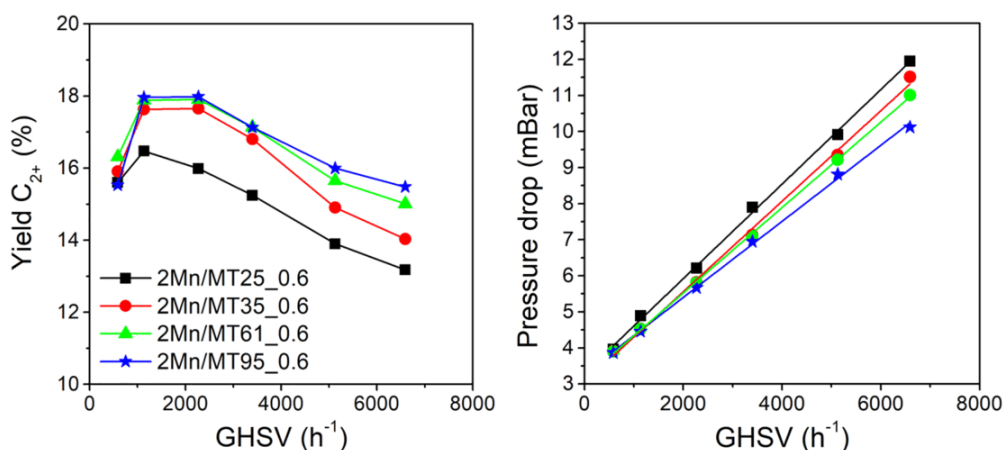


Fig. 10. Variations of C_{2+} yield and pressure drops with GHSV over monoliths with different channels density. Reaction conditions: Feed molar composition $CH_4:O_2:He = 3.8:1.0:4.8$; Temperature = 820 °C; Reaction time = 20 min.

Additional benefits of the developed monoliths are higher selectivity towards C_{2+} (5–7%) and much lower drop of pressure vs. GHSV.

CRedit authorship contribution statement

Elżbieta Bogdan: Data curation, Resources, Methodology, Investigation, Conceptualization, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Barbara Michorczyk:** Visualization, Investigation. **Anna Rokicińska:** Investigation, Data curation, Visualization. **Marcelina Basta:** Resources, Investigation. **Mariya Myradova:** Resources, Validation. **Piotr Kuśrowski:** Supervision, Writing - review & editing. **Piotr Michorczyk:** Resources, Conceptualization, Writing - original draft, Writing - review & editing, Supervision.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work was supported by the Polish National Science Centre (grant no. 2016/23/B/ST5/01108). The research was partially carried out with the equipment purchased thanks to the financial support of the European Regional Development Fund in the framework of the Polish Innovation Economy Operational Program (contract no. POIG.02.01.00-12-023/08).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149554>.

References

- [1] M. Bender, ChemBioEng Rev. 1 (2014) 136–147, <https://doi.org/10.1002/cben.201400016>.
- [2] V. Zacharopoulou, A.A. Lemonidou, Olefins from biomass intermediates: a review, Catalysts 8 (2018) 2, <https://doi.org/10.3390/catal8010002>.
- [3] P. Schwach, X. Pan, X. Bao, Chem. Rev. 117 (2017) 8497–8520, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00715>.
- [4] J.H. Lunsford, Angew. Chem. 37 (1995) 1–13, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.03.027>.
- [5] D. Kiani, S. Sourav, J. Baltrusaitis, I.E. Wachs, ACS Catal. 9 (2019) 5912–5928, <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01585>.
- [6] J.H. Lunsford, Angew. Chem. 34 (1995) 970–980, <https://doi.org/10.1002/anie.199509701>.

- [7] S. Arndt, T. Otremba, U. Simon, M. Yildiz, H. Schubert, R. Schomäcker, Appl. Catal. A Gen. 425–426 (2012) 53–61, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.02.046>.
- [8] S. Arndt, G. Laugel, S. Levchenko, R. Horn, M. Baerns, M. Scheffler, R. Schlögl, R. Schomäcker, Catal. Rev. - Sci. Eng. 53 (2011) 424–514, <https://doi.org/10.1080/01614940.2011.613330>.
- [9] E.V. Kondratenko, M. Schlüter, M. Baerns, D. Holena, M. Linke, Catal. Sci. Technol. 5 (2015) 1668–1677, <https://doi.org/10.1039/c4cy01443j>.
- [10] X. Fang, S. Li, J. Lin, J. Gu, D. Yan, J. Mol. Catal. 6 (1992) 255–262, <https://doi.org/10.16084/j.cnki.issn1001-3555.1992.04.003>.
- [11] X. Fang, S. Li, J. Lin, Y. Chu, J. Mol. Catal. 6 (1992) 427–433, <https://doi.org/10.16084/j.cnki.issn1001-3555.1992.06.004>.
- [12] D. Wang, M.P. Rosynek, J.H. Lunsford, J. Catal. 155 (1995) 390–402, <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1221>.
- [13] A. Palermo, J.P.H. Vazquez, A.F. Lee, M.S. Tikhov, R.M. Lambert, J. Catal. 177 (1998) 259–266, <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2109>.
- [14] A. Malekzadeh, A. Khodadadi, M. Abedini, M. Amini, A. Bahramian, A.K. Dalai, Catal. Commun. 2 (2001) 241–247, [https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(01\)00034-6](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(01)00034-6).
- [15] S.F. Ji, T.C. Xiao, S.B. Li, C.Z. Xu, R.L. Hou, K.S. Coleman, M.L.H. Green, Appl. Catal. A Gen. 225 (2002) 271–284, [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00864-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00864-X).
- [16] H. Liu, D. Yang, R. Gao, L. Chen, S. Zhang, X. Wang, Catal. Commun. 9 (2008) 1302–1306, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.11.022>.
- [17] W. Wang, S. Ji, D. Pan, C. Li, Fuel Process. Technol. 92 (2011) 541–546, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.009>.
- [18] S. Pak, J.H. Lunsford, Appl. Catal. A Gen. 168 (1998) 131–137, [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00340-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00340-2).
- [19] W. Wang, Z. Zhang, S. Ji, J. Nat. Gas Chem. 21 (2012) 400–406, [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60382-4](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60382-4).
- [20] A.A. Greish, L.M. Glukhov, E.D. Finashina, L.M. Kustov, J.S. Sung, K.Y. Choo, T. H. Kim, Mendeleev Commun. 19 (2009) 337–339, <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2009.11.015>.
- [21] V. Tomasić, F. Jović, Appl. Catal. A Gen. 311 (2006) 112–121, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.06.013>.
- [22] D. Pan, S. Ji, W. Wang, C. Li, J. Nat. Gas Chem. 19 (2010) 600–604, [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(09\)60118-3](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(09)60118-3).
- [23] C. Uzunoglu, A. Leba, R. Yildirim, Appl. Catal. A Gen. 547 (2017) 22–29, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.08.020>.
- [24] Z.R. Ismagilov, A. Parmaliana, F. Frusteri, D. Miceli, A.A. Kirchanov, G. B. Barannik, Catal. Today 24 (1995) 281–284, [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00044-G](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00044-G).
- [25] J.M. Aigler, J.H. Lunsford, Appl. Catal. 70 (1991) 29–42, [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)84152-4](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)84152-4).
- [26] B.M. Sollier, L.E. Gómez, A.V. Boix, E.E. Miró, Appl. Catal. A Gen. 532 (2017) 65–76, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.12.018>.
- [27] B. Neumann, T.W. Elkins, W. Dreher, H. Hagelin-Weaver, J.C. Nino, M. Bäumer, Catal. Sci. Technol. 3 (2013) 89–93, <https://doi.org/10.1039/c2cy20458d>.
- [28] Z. Zhang, S. Ji, Adv. Mater. Res. 1004–1005 (2014) 648–652, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1004-1005.648>.
- [29] P. Michorczyk, E. Hędrzak, A. Węgrzyniak, J. Mater. Chem. A 4 (2016) 18753–18756, <https://doi.org/10.1039/c6ta08629b>.
- [30] L. Wang, Z. Sofer, J. Luxa, M. Pumera, Adv. Mater. Interfaces 2 (2015) 1500041, <https://doi.org/10.1002/admi.201500041>.
- [31] A. Quintanilla, J.A. Casas, P. Miranzo, M.I. Osendi, M. Belmonte, Appl. Catal. B Environ. 235 (2018) 246–255, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.066>.
- [32] A. Ambrosi, J.G.S. Moo, M. Pumera, Adv. Funct. Mater. 26 (2016) 698–703, <https://doi.org/10.1002/adfm.201503902>.

- [33] M.D. Symes, P.J. Kitson, J. Yan, C.J. Richmond, G.J.T. Cooper, R.W. Bowman, T. Vilbrandt, L. Cronin, *Nat. Chem.* 4 (2012) 349–354, <https://doi.org/10.1038/nchem.1313>.
- [34] P.J. Kitson, S. Glatzel, W. Chen, C.G. Lin, Y.F. Song, L. Cronin, *Nat. Protoc.* 11 (2016) 920–936, <https://doi.org/10.1038/nprot.2016.041>.
- [35] R.M. Ferrizz, J.N. Stuecker, J. Cesarano, J.E. Miller, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 302–308, <https://doi.org/10.1021/ie049468r>.
- [36] J.N. Stuecker, J.E. Miller, R.E. Ferrizz, J.E. Mudd, J. Cesarano, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 51–55, <https://doi.org/10.1021/ie030291v>.
- [37] J. Lefevre, M. Gysen, S. Mullens, V. Meynen, van J. Noyen, *Catal. Today* 216 (2013) 18–23, doi:10.1016/j.cattod.2013.05.020.
- [38] C.R. Tubío, J. Azuaje, L. Escalante, A. Coelho, F. Guitián, E. Sotelo, A. Gil, *J. Catal.* 334 (2016) 110–115, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.11.019>.
- [39] X. Li, W. Li, F. Rezaei, A. Rownaghi, *Chem. Eng. J.* 333 (2018) 545–553, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.001>.
- [40] F. Milella, J.M. Gallardo-Amores, M. Baldi, G. Busca, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2525–2531, <https://doi.org/10.1039/A803994A>.
- [41] S. Velu, N. Shah, T.M. Jyothi, S. Sivasanker, *Microporous Mesoporous Mater.* 33 (1999) 61–75, [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00123-7](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00123-7).
- [42] K. Lei, X. Han, Y. Hu, X. Liu, L. Cong, F. Cheng, J. Chen, *Chem. Commun.* 51 (2015) 11599–11602, <https://doi.org/10.1039/c5cc03155a>.
- [43] X. Feng, D.F. Cox, *Surf. Sci.* 707 (2021) 121807, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2021.121807>.
- [44] J. Hu, W. Chu, L. Shi, *J. Nat. Gas Chem.* 17 (2008) 159–164, [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(08\)60044-4](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(08)60044-4).
- [45] F. Kapteijn, L. Singoredjo, A. Andreini, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B Environ.* 3 (1994) 173–189, [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(93\)E0034-9](https://doi.org/10.1016/0926-3373(93)E0034-9).
- [46] J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, U. Aurrekoetxea, J.R. González-Velasco, *J. Catal.* 218 (2003) 148–154, [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00142-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00142-8).
- [47] M.F. Luo, X.X. Yuan, X.M. Zheng, *Appl. Catal. A Gen.* 175 (1998) 121–129, [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00210-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00210-5).
- [48] Z.C. Jiang, H. Gong, S. Li, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 112 (1997) 481–490, [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(97\)80872-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(97)80872-5).
- [49] P. Wang, G. Zhao, Y. Wang, Y. Lu, *Sci. Adv.* 3 (2017), e1603180, <https://doi.org/10.3390/catal9040363>.
- [50] J.A. Sofranko, J.J. Leonard, C.A. Jones, A.M. Gaffney, H.P. Withers, *Catal. Today* 3 (1988) 127–135, [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(88\)87003-2](https://doi.org/10.1016/0920-5861(88)87003-2).
- [51] A. Cruellas, T. Melchiori, F. Gallucci, van M. Sint Annaland, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 59 (2017) 234–294, doi:10.1080/01614940.2017.1348085.
- [52] Y. Gao, L. Neal, D. Ding, W. Wu, C. Baroi, A.M. Gaffney, F. Li, *ACS Catal.* 9 (2019) 8592–8621, <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02922>.

**Monolithic composites with geometry controlled by polymeric 3D printed templates:
characterization and catalytic performance in OCM**

Elżbieta Bogdan^{a*}, Barbara Michorczyk^a, Anna Rokicińska^b, Marcelina Basta^a, Mariya Myradova^a, Piotr Kuśtrowski^b, Piotr Michorczyk^{a*}

^a *Institute of Organic Chemistry and Technology, Cracow University of Technology,
Warszawska 24, 31-155 Kraków, Poland*

^b *Department of Chemical Technology, Faculty of Chemistry, Jagiellonian University,
Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Poland*

* Authors to whom correspondence should be addressed:

Tel.: +48 12 628-27-51; Fax: +48 12 628-20-37; e-mail addresses:





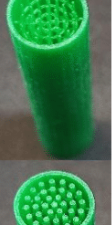
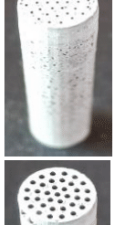
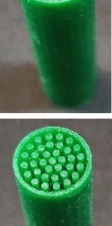
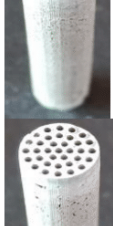
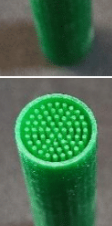





piotr.michorczyk@pk.edu.pl (Piotr Michorczyk), elzbieta.bogdan@doktorant.admin.pk.edu.pl

(Elżbieta Bogdan)

Table S1. Composition of pastes used for monoliths and powders preparation.

Sample notation	α -Al ₂ O ₃ (wt. %)	Mn ₂ O ₃ (wt. %)	H ₂ O (wt. %)	Na ₂ SiO ₃ solution (wt. %)
0.5Mn/MT35_0.6	66.2	0.5	0.2	33.1
1Mn/MT35_0.6	65.8	0.9	0.4	32.9
2Mn/MT35_0.4	65.0	1.9	0.6	32.5
2Mn/MT25_0.6				
2Mn/MT35_0.6				
2Mn/MT61_0.6				
2Mn/MT95_0.6				
2Mn/MT35_0.8				
5Mn/MT35_0.6	62.7	4.5	1.5	31.3
10Mn/MT35_0.6	59.1	8.5	2.8	29.6
2MnP0.2_0.3	65.0	1.9	0.6	32.5
2MnP0.4_0.7				
2MnP0.8_1.2				

Table S2. Diameters and base parameters of templates and monoliths with 2 wt. % of Mn.

Sample	Templates	Monoliths	External diameter/length (mm) ^a	Number of channels (numb./monolith)	Hole density (numb./cm ²)	Open spaces in the cross-sectional (%)
2Mn/MT25_0.6			9.1/50.0	25	38	11
2Mn/MT35_0.6				35	54	15
2Mn/MT35_0.4				35	54	7
2Mn/MT35_0.8				35	54	27
2Mn/MT35_1.0				35	54	42
2Mn/MT61_0.6				61	94	27
2Mn/MT95_0.6				95	146	41

^a monoliths diameters after thermal treatment

Table S3. Comparison of catalytic performance in OCM various two (Na-W and Na-Mn) and three (Na-Mn-W) metallic systems.

Catalyst	CH ₄ :O ₂ : inert gas molar ratio	T (°C)	GHSV (cm ³ /(g·h))	CH ₄ conv. (%)	Selectivity to C ₂₊ (%)	Sum ^a (%)	References
9.4mol%Na ₂ WO ₄ /CeO ₂	4.8:1.0:5.6	780	3600	22.4	73.5	95.9	[1]
9.4mol%Na ₂ WO ₄ /La ₂ O ₃	4.8:1.0:5.6	780	3600	23.4	51.6	75.0	[1]
5wt% Na ₂ WO ₄ -2wt%Mn/SiO ₂	4:1:0	820	30000	30.3	68.4	98.7	[2]
5wt%Na ₂ WO ₄ -2wt%Mn/SiO ₂	2.5:1:2.5	800	33000	30.7	45.7	76.4	[3]
5wt%Na ₂ WO ₄ -2wt%Mn/TiO ₂	3:1:1	800	10000	30.1	46.7	76.8	[4]
5wt%Na ₂ WO ₄ -2wt%Mn/SiC	4:1:0	850	2650	24.4	52.3	76.7	[5]
5wt%Na ₂ WO ₄ -2wt%Mn/MgO	8:1	800	6900	20	80	100	[6]
12.5wt%NaMnO ₄ /SiO ₂	4.8:1:3.8	925	9600	22-25	65-70	87-95	[7]

^a sum of selectivity to C₂₊ hydrocarbons and conversion of methane

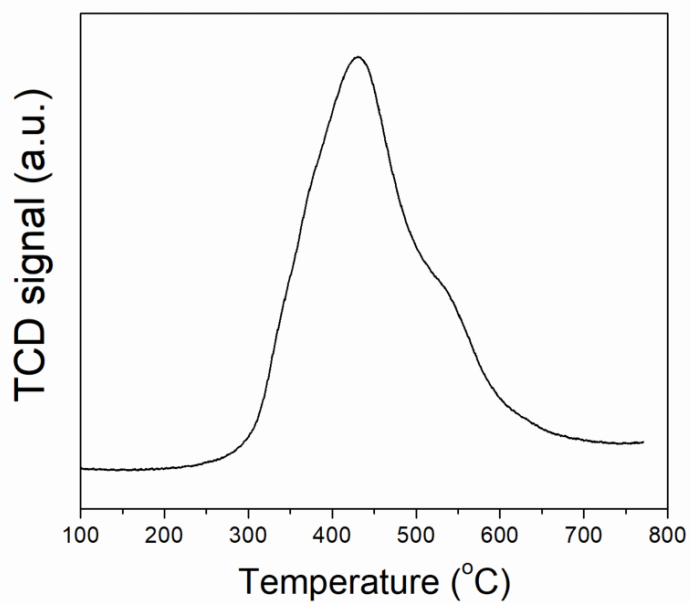


Figure S1. H₂-TPR profile of pure Mn₂O₃. Conditions: rate 5 °C/min; 5% H₂ in N₂; V_{total} = 40 cm³/min; m = 10 mg.

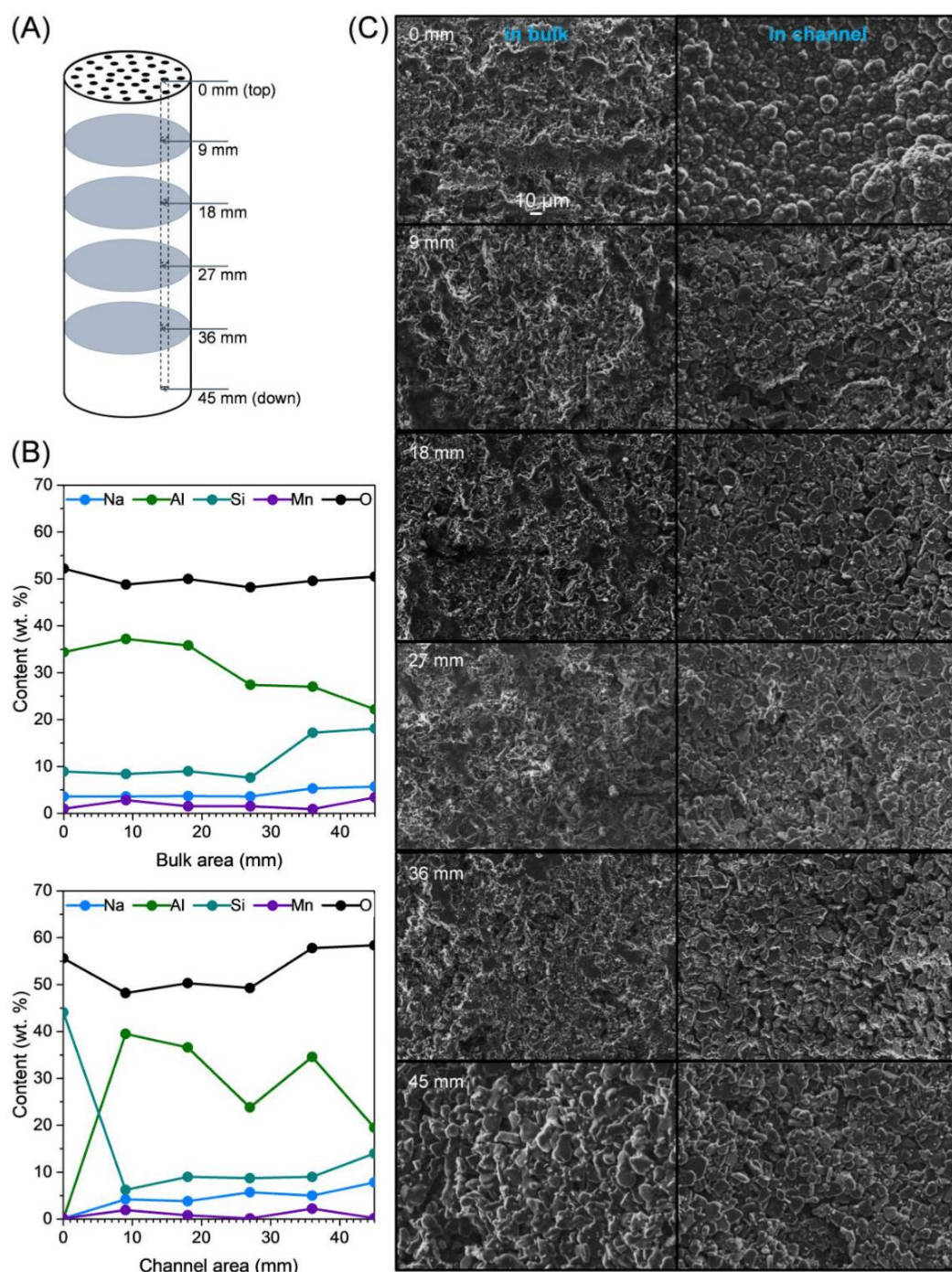


Figure S2. SEM and EDX analysis of 2Mn/MT35_0.6 used monolith after 100 h on stream.

(A) Scheme of monolith portioning (grey planes are cutting planes) with areas of EDX analysis (arrows) and composition at selected points. (B) Areas of EDX analysis of the first part of the monolith and composition at selected points. (C) SEM micrographs of parts of the monolith in the bulk and on the surface of the channel.

References:

- [1] Z.Q. Yu, X. Yang, J.H. Lunsford, M.P. Rosynek, *J. Catal.* 154 (1995) 163–173.
- [2] J. Wang, L. Chou, B. Zhang, H. Song, J. Zhao, J. Yang, S. Li, *J. Mol. Catal. A Chem.* 245 (2006) 272–277.
- [3] S. Hou, Y. Cao, W. Xiong, H. Liu, Y. Kou, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 7077–7083.
- [4] R.T. Yunarti, S. Gu, J.W. Choi, J. Jae, D.J. Suh, J.M. Ha, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 3667–3674.
- [5] H. Liu, D. Yang, R. Gao, L. Chen, S. Zhang, X. Wang, *Catal. Commun.* 9 (2008) 1302–1306.
- [6] D. Wang, M.P. Rosynek, J.H. Lunsford, *J. Catal.* 155 (1995) 390–402.
- [7] J.A. Sofranko, J.J. Leonard, C.A. Jones, A.M. Gaffney, H.P. Withers, *Catal. Today* 3 (1988) 127–135.

Artykuł 4

Monoliths with MFI zeolite layers prepared with the assistance of 3D printing: Characterization and performance in the gas phase isomerization of α -pinene

Hędrzak (Bogdan), E., Węgrzynowicz, A., Rachwalik, R., Sulikowski, B., Michorczyk, P.

Applied Catalysis A: General **579**, 75-85 (2019)



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Catalysis A, General

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcata

Monoliths with MFI zeolite layers prepared with the assistance of 3D printing: Characterization and performance in the gas phase isomerization of α -pinene

E. Hędrzak^a, A. Węgrzynowicz^a, R. Rachwałik^{a,*}, B. Sulikowski^b, P. Michorczyk^{a,*}^a Institute of Organic Chemistry and Technology, Cracow University of Technology, Warszawska 24, 31-155 Kraków, Poland^b Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences, Niezapominajek 8, 30-239 Krakow, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:
3D printing
Monoliths
MFI layers
Isomerization
 α -pinene
Gas phase

ABSTRACT

Three-dimensional (3D) printing represents a promising technology of solid catalysts/reactors preparation with almost unlimited architecture. A casting route applied in this work for preparation of catalysts with the assistance of a 3D-printed template using the high-resolution Digital Light Processing (DLP) technology renders a possibility to control at the micron-scale macroporosity of the monolithic catalysts, their shape and size, with a very small shrinkage occurring during thermal treatment. We have demonstrated that the monoliths prepared with the assistance of 3D printing templates could be readily functionalized by deposition of ZSM-5 type zeolite (MFI) layers. The one-step hydrothermal process of a preparation and deposition was developed to control the Si/Al ratio and thickness (20–50 μm) of the zeolite layer. In all the cases, the phase composition (X-ray diffraction), porosity (low-temperature sorption of nitrogen), morphology and the Si/Al molar ratio in the layers (SEM/EDS), were studied. Moreover, the status of silicon and aluminium nuclei was followed by solid-state ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR, while the acidity of the zeolite layers was estimated using thermodesorption of ammonia. The catalytic performance of the monoliths was tested in the gas-phase isomerization of α -pinene. It was shown that the acidity and catalytic performance could be conveniently controlled by adjusting the Si/Al ratio in a starting gel. Over the sample with the lowest Si/Al ratio in MFI layer (Si/Al = 30), during 4 h on stream, the conversion of α -pinene changed between 97–79%, while the selectivity to limonene and camphene varied between 7–27 % and 31–39 %, respectively. Moreover, it was found that the monolithic catalyst can be regenerated by short treatment with air at 700 °C.

1. Introduction

Making any physical object from a digital three-dimensional (3D) project remains a "Holy Grail" of current technology. Nowadays, the closer to this idea seems to be an Additive Manufacturing (AM), also known as a 3D printing. In the simplified scenario, a 3D Computer-Aided Design (CAD) model of the object is processed through specialized software and sliced into a series of the two-dimensional layers. The 3D printer builds up the physical structure by layer-by-layer deposition of the constructing materials. An intensive development of AM technology (resolution techniques), as well as an elaboration of new organic and inorganic building materials, already has led to many promising biomedical, constructional, consumer and scientific applications reported in several recent reviews [1–8].

In the field of chemistry, AM is applied to manufacturing of various microdevices [9–11], integrated reaction ware for chemical synthesis

and analysis [12,13], electrochemical electrodes which are the platform of catalytic devices [14,15] solid catalysts [16–22] as well as different porous materials with designed macro-porosity [23,24]. In catalysis, 3D printing gives the possibility to produce monolithic catalysts with unique geometry and composition dedicated to the specific reaction and coupled with enhanced mass and heat transfer. Some promising results connected with the architectural design of catalysts were reported on methane or carbon monoxide combustion over support structures consisting of a three-dimensional lattice of rods created by direct fabrication technique (robocasting) [16,17]. For instance, over the robocasting lattices, methane conversion was six times higher at 600 °C than on the extruded-honeycomb ones [16]. The macro-structure of catalysts was also an important factor in methanol to dimethyl ether (DME) or olefins conversion. Lefevre et al. [18] reported that zeolites deposited by wash coating method on the support prepared by printing with the 3DFD (three dimensional fiber deposition) technique to yield a straight

* Corresponding authors.

E-mail addresses: rachwalik@chemia.pk.edu.pl (R. Rachwałik), pmichor@pk.edu.pl (P. Michorczyk).<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.04.017>

Received 17 December 2018; Received in revised form 11 April 2019; Accepted 15 April 2019

Available online 16 April 2019

0926-860X/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

channels support exhibited high selectivity towards DME, while production of light olefins was preferred over the structures containing tortuous channels.

Recently, the one-step 3D printing process of woodpile porous copper-alumina structure preparation was reported [19]. The skeleton-type structure prepared to exhibit high activity in various Ullmann reactions with reasonable recyclability and negligible contamination with copper.

Three-dimensional (3D) printing for preparation of monolithic catalysts could also be applied indirectly. As reported in our previous work, α -Al₂O₃/sodium silicate based monoliths could be prepared by casting route with the assistance of 3D printing [21]. Using this approach, a polymeric matrix designed as a 3D digital object and printed using a high-resolution 3D printer working in DLP technology was applied as a hard template. The casting way renders the possibility to control precisely the architecture of a monolith at the micron-scale. Moreover, alumina/sodium silicate-based materials require lower pre-treatment temperature (850 °C) and can be used for template filling in a more concentrated form in comparison with the ink type approach leading to a small loss of geometry and shrinkage.

We report the route of functionalization of non-porous monoliths prepared with the assistance of 3D printing technology by deposition of zeolite layers. In this way, a significant improvement in numerous potential catalytic and non-catalytic applications of such materials can be made. A series of alumina/sodium silicate-based monoliths containing the MFI type zeolite layers were prepared using a one-pot hydrothermal process. ZSM-5 type zeolite was chosen because among zeolite materials it possesses medium pores size and suitable acidity for isomerisation of hydrocarbons with similar to monoterpenes molecule weight and size. All the materials prepared here were characterized by a number of physicochemical techniques and were successfully applied in the gas phase isomerization of a monoterpene hydrocarbon, exemplified here by α -pinene.

2. Experimental

2.1. Templates preparation

Main rods, supporting rods and cylinders were designed using the SketchUp 8 software programs. These parts were assembled to create a template model using the B9Creator printer software. The model was converted to the STL format and sliced into 25 μ m layers. 3D printing of 5 models was carried out on B9Creator version 1.2 with a resolution of 30/30/25 (x/y/z) μ m, using B9R-4-Yellow Resin (B9Creations). The printed templates with the main rods of a 0.45 mm diameter were obtained. The templates were cleaned by washing with acetone and finally exposed to UV-vis radiation for 4 h.

2.2. Nonporous monolith preparation

The template was filled with a paste consisting of α -Al₂O₃ powder (WCA Microgrit; size 15 μ m) dispersed in sodium silicate solution (Sigma-Aldrich; 50–70 % Na₂SiO₃, 10% NaOH) with a mass ratio of 2:1. The template filled with paste was dried for 48 h at room temperature, then for 4 h at 120 °C (heating rate of 2 °C min⁻¹) and for 4 h at 850 °C (heating rate of 2.7 °C min⁻¹) under an air atmosphere. Full preparation procedures were reported elsewhere [21].

2.3. Deposition of zeolite layers on monoliths

The MFI type zeolite layers (ZSM-5, Silicalite-1) were prepared and attached to the surface of the monoliths by one-pot hydrothermal process using the gel with the molar composition: SiO₂:xNaAlO₂:0.1NaOH:0.1TPABr:80H₂O, where x was changing in the range x = 0 (Silicalite-1); 0.143 (ZSM-5 Si/Al = 70); 0.02 (ZSM Si/Al = 50); 0.033 (ZSM-5 Si/Al = 30). In typical procedure,

tetrapropylammonium bromide (98 wt%, Sigma-Aldrich) was mixed with distilled water. The solution obtained was mixed for 15 min. Subsequently, sodium hydroxide (POCH, Polish Chemical Reagents) and sodium aluminate (Riedel-de Haën) were added and the final mixture was stirred until complete dissolution of the compounds. Finally, the silicon source Ludox-AS 30 (Sigma-Aldrich) was added and the gel was stirred for 30 min. The gel obtained was placed in the autoclaves together with nonporous monoliths, and the synthesis was carried out at 180 °C for 24 h. After synthesis, the autoclave was quenched rapidly to the room temperature to stop further crystallization of a zeolite. The monolith covered with a zeolite layer was washed with distilled water and dried at 60 °C overnight. The organic template was removed from the pores of a zeolite layer by calcination at 550 °C for 8 h with a heating rate of 1 °C min⁻¹. All the samples were ion-exchanged by washing with 250 cm³ of 0.5 mol·dm⁻³ solutions of ammonium nitrate at room temperature. Washing was carried out for 24 h and repeated four times. Finally, the samples were calcined in a flow of air at 450 °C for 8 h with a heating rate of 1 °C min⁻¹. By using the procedure described above four monolithic catalysts with deposited zeolite layers were obtained. The monolithic catalysts were denoted as ZSM-5_1/MT1, ZSM-5_2/MT1, ZSM-5_3/MT1 and ZSM-5_4/MT1, respectively.

2.4. Physicochemical characterization

X-ray diffraction (XRD) patterns of prepared samples were collected by Panalytical X'Pert Pro diffractometer operated at 40 kV and 30 mA, equipped with a Cu K α X-ray (λ = 0.154 nm) radiation with a step size of 0.0334°. Crystalline phases were identified by comparison with the reference data from the Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites and additionally data from International Center for Diffraction Data (ICDD PDF-4).

Low-temperature nitrogen sorption was carried out using the Micromeritics ASAP 2020 apparatus. Before measurements, the samples were degassed at 350 °C for 12 h. Based on the sorption measurements performed, the surface area of the preparations was determined using the BET and Langmuir methods to yield the total pore volume and their average diameter. The micropore volume was determined using the t-plot method. Total pore volume was measured for the value of p/p_0 = 0.98 and the surface area of the samples was estimated using the BET formalism in the relative pressure range from 0.025 to 0.084.

Scanning electron microscopy (SEM) measurements were carried out using a JEOL JSM-7500 F microscope coupled with INCA PentaFetx3 EDS system. Before the SEM-EDS measurement, the surface of a sample was covered by the chromium layer.

Temperature-programmed ammonia desorption (NH₃-TPD) experiments were carried out in a quartz microreactor connected on-line with a gas chromatograph equipped with a thermal conductivity detector. A 3 g sample was preheated in pure He (99.999 vol %, Linde) at a flow rate of 40 cm³ min⁻¹ at 350 °C for 30 min and then cooled to 100 °C in a helium stream. Subsequently, pure NH₃ (99.98 vol%, Linde) were adsorbed at 100 °C. After that, the sample was heated for 120 min at 100 °C. The NH₃-TPD measurement was conducted by heating the sample from 100 °C to 800 °C at a rate of 10 °C min⁻¹ in the helium stream (99.999 vol%, Linde) of 40 cm³ min⁻¹.

NMR spectra were acquired using a Bruker Avance III 500 MHz spectrometer operating in a magnetic field of 11.7 T. ²⁹Si MAS NMR spectra were acquired at 99.37 MHz with single-pulse excitations of 5 μ s ($\pi/7$), repetition times of 30 s, using magic-angle-spinning (MAS) of 8 kHz. ²⁷Al MAS NMR spectra were obtained at 130.32 MHz by applying very short (0.2 μ s) pulses (56 kHz) under MAS of 12 kHz and repetition time 1.6 s. Short pulses were necessary to ensure reliable, quantitative results for the ²⁷Al spectra [25]. ²⁷Al and ²⁹Si chemical shifts were quoted in parts per million from external 1 M aqueous Al (NO₃)₃ solution and tetramethylsilane (TMS), respectively. The NMR spectra were normalized to the same sample weight. Deconvolution of

the spectra was carried out using the Bruker TopSpin 3.1 software.

A regeneration process of a catalyst was carried out using the same system as for catalytic tests. A monolith after one cycle of the α -pinene isomerization was heated in air at 700 °C for 60 min and then in pure He (99.999 vol%, Linde) at 400 °C for 60 min (flow rates of the gases were 80 cm³·min⁻¹). The amount of a deposit was calculated as the difference between the weight of a monolith before and after the regeneration step, respectively.

2.5. Catalytic tests

The catalytic performance of the monoliths was studied in the isomerization of α -pinene in the gas phase. The catalytic tests were carried out in a continuous flow quartz microreactor with the dimensions - internal diameter: wall thickness = 10:1 mm. The weight of all monolithic catalysts was corrected to 4.8 g. The dimensions of a monolith were 47.0 mm in height and 9.4 mm in diameter while the diameter of the main channels was 0.4 mm. Before the process, the monolithic catalyst was heated in the reactor in He stream (99.999 vol%, Linde) at 350 °C for 30 min. During the process, the evaporator and then the reactor was fed with α -pinene (Sigma Aldrich, 98 vol%) diluted with helium. The volumetric flow rate of helium was controlled with a mass flow controller (Bronkhorst EL-Flow). The volumetric flow rate of α -pinene was controlled with a single-syringe infusion pump (Ascor AP14). A cold trap was placed at the outlet of the reactor before the sampling valve. The samples for gas chromatography (GC) analysis were collected continuously with a change every 30 min. The catalysts were tested under the following conditions: volumetric flow rate (at the inlet of the microreactor) of helium 15 cm³·min⁻¹ and α -pinene 1 cm³·h⁻¹ in a liquid phase, all at 250 °C under atmospheric pressure for 4 h. For the ZSM-5.4/MT1 catalyst, the performance in 4 four-hour cycles was studied. Regeneration in the air was carried out after each cycle at 700 °C for 30 min, followed by degassing in helium at 350 °C for 30 min. In the case of ZSM-5.4/MT1 sample the influence reaction temperature was studied as well.

The reaction products and unreacted substrates were analyzed using GC (Bruker 430-GC) equipped with FID and column (VF-1 ms, 15 m x 0.25 mm x 0.25 μ m). The conversion of α -pinene (%) and selectivity to products (%) and also the initial specific activity (a_i) calculated per monolith weight were calculated as it is shown below: (1)

$$S_i = \left[\frac{c_i}{100 - c_{\alpha\text{-pinene}}} \right] \cdot 100\% \quad (2)$$

$$a_i (\text{mmol}_{\alpha\text{-pinene}} \text{g}_{\text{monolith}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}) = \frac{X_{\alpha\text{-pinene}} \cdot n_{\alpha\text{-pinene}}}{m_{\text{monolith}} \cdot 100\%} \quad (3)$$

where: $X_{\alpha\text{-pinene}}$ is the conversion of α -pinene (%), S_i is the selectivity to camphene, limonene and other monoterpenes (%), $c_{\alpha\text{-pinene}}$ denotes concentration of α -pinene (mol%), c_i is the concentration of reaction products in a post-reaction mixture, $n_{\alpha\text{-pinene}}$ denotes a flow rate of α -pinene (mmol h⁻¹) and m_{monolith} (g) the weight of a monolith, respectively.

3. Results and discussion

3.1. Monolith preparation and characterization

The main steps of casting way for a monolith preparation are summarized in Fig. 1. The non-porous monolith (MT1) was prepared with the assistance of 3D printing polymeric template (T1). The T1 (negative replica of a monolith) reflecting the monolith structure of macropores as well as the shape and size of a monolith was designed as a digital model, then converted into the STL format and sliced into series of the two-dimensional layers using the dedicated software. Finally, the printed T1 support was filled with a paste of α -alumina and

sodium silicate mixture and after thermal treatment zeolite layers were prepared and deposited in one-step hydrothermal process.

During the preparation of MT1 by casting, both the shape and the size were reproduced almost without changes. The observed shrinkage was below 1% in each direction. On the contrary, using a direct way printing of ceramic (with ceramic inks), thermal treatment led to a significant reduction of the object size and in some cases also its shape. Typically, shrinking process for the ceramic directly printed varied from 13 to 50% and was sensitive to the geometry of the model [26,27].

The as-prepared monoliths based on α -Al₂O₃ and sodium silicate solution exhibit very low specific surface areas limiting their potential catalytic applications without further modification. For improvement porosity of MT1, the one-pot hydrothermal process for simultaneous zeolites (ZSM-5 with different Si/Al ratio) preparation and deposition were elaborated. The Si/Al ratio in the layers was controlled in a wide range by changing the concentration of silica and alumina precursors in the starting gel. The Si/Al ratio of the monolith zeolite layers was estimated taking into account the EDS data (Table 1). It is clear that with increasing the concentration of the Al precursor in a starting gel, the parallel decreasing of the Si/Al ratio in the zeolite layer was observed. Interestingly, the EDS analysis indicated the presence of alumina in the zeolitic layer even in the absence of an aluminum precursor in the starting gel. This suggested that the MT1 itself could be an additional source of alumina. Under the basic condition of hydrothermal zeolites synthesis, some alumina from MT1 could be dissolved, thus constituting an additional source of aluminium available for the synthesis of ZSM-5 zeolite. This weakly bounded alumina from MT1 is re-inserted to the zeolite layer. For example, it is known that during extrusion of high-silica ZSM-5 with amorphous Al₂O₃ some aluminum could be transferred to the zeolite phase and inserted at framework positions. The effect is even more spectacular upon applying hydrothermal conditions (ca. 160 °C, autogeneous pressure) [28], and was observed in different reactions [29].

Fig. 2 summarizes SEM micrographs under different magnification showing top view and cross-section of the monoliths containing zeolite layers. Analysis of micrographs revealed that during hydrothermal synthesis zeolite crystals grew randomly on the surface of MT1 without any preferred orientation. Moreover, analysis of the SEM with EDS scanline of the monolith cross-section indicated that in each case the thickness of the layer was regular and varied according to the Si/Al atomic ratio in a starting gel (Figure s1). For a series of materials, the increased Si/Al ratio increased the thickness of the layer from 20 to 30 μ m for ZSM-5.4/MT1 to 40–50 μ m in the case of ZSM-5.2/MT1 or ZSM-5.1/MT1.

X-ray diffraction patterns of the monoliths with and without zeolite layers are shown in Fig. 3. In pure MT1 reflections characteristic for α -Al₂O₃, nepheline (Na_{7.15}(Al_{7.2}Si_{8.8}O₃₂)) as well as several weaker ones assigned to disodium dicosaaluminium oxide (β -Na₂O(Al₂O₃)₁₁) were detected. The two latter phases were formed during high-temperature treatment of α -Al₂O₃ and sodium silicate mixture at 850 °C. In the case of monoliths containing the deposited layers, additional reflections characteristic of the MFI type zeolite appeared. Two critical regions of a pattern with the characteristic reflections of MFI were magnified as shown in Fig. 3 (top panel). The same reflections of MFI were found in XRD patterns of pure zeolite phase deposited on the wall of autoclave during hydrothermal synthesis (Figure s2).

The intensity of the MFI reflections in pure zeolites and MT1 with zeolite layers were becoming weaker with the decrease of Si/Al ratio indicating therefore that alumina hindered the crystallization process under conditions applied in this work. The estimation of the size of MFI crystals by the Lvol-IB method seems to confirm this finding (Table 1). The size of the MFI crystals decreased for the sample with the Si/Al = 50 or lower. This observation is in agreement with the results of Hao et al. [30]. They have suggested that the Si/Al ratio in a starting gel affected an induction period, and, at a low alkalinity also the ZSM-5 crystals growth rate.

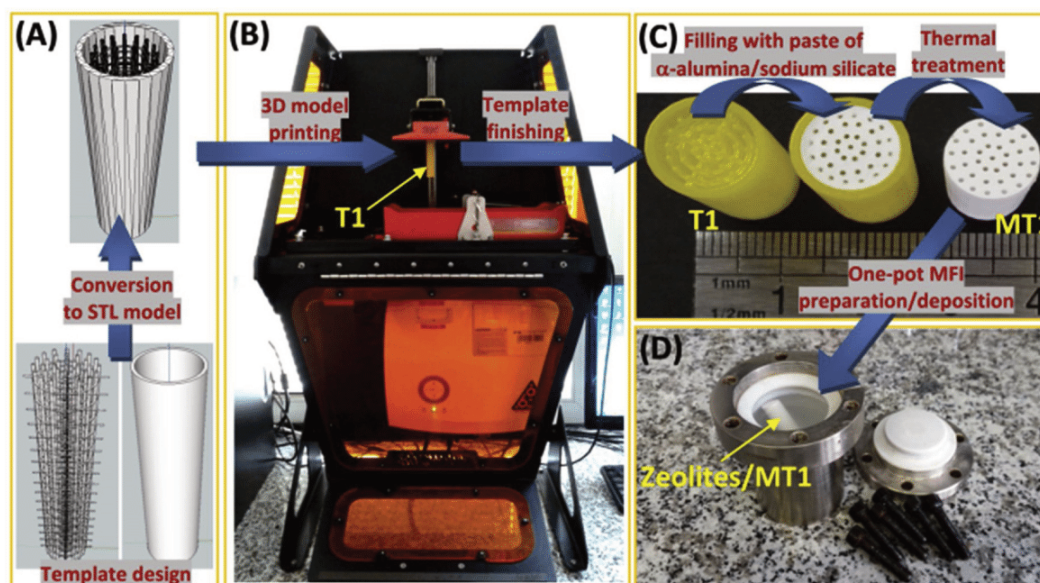


Fig. 1. The main steps of preparation of monolithic catalysts containing zeolite layers with the assistance of 3D printing. (A) Preparing a digital model of the shape and macro-structure of channels in the monoliths. (B) Printing in DLP technology of a polymeric template (T1). (C) Filling of the template with a paste of α -alumina/sodium silicate and burning of the template. (D) One-pot hydrothermal preparation and deposition of MFI zeolite layers (ZSM-5 with various Si/Al ratios) on the MT1 monolith.

Table 1
Characteristics of the MT1 monoliths containing the MFI type zeolite layers.

Sample	Si/Al atomic ratio			MFI crystal size ^c (nm)	MFI content (wt%)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{Langmuir} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
	in gel	NMR ^a	ESR ^b						
ZSM-5_1/MT1	–	76	76	30	19	73	0.017	82	0.035
ZSM-5_2/MT1	70	68	62	32	16	66	0.019	74	0.030
ZSM-5_3/MT1	50	56	57	27	14	52	0.016	59	0.024
ZSM-5_4/MT1	30	38	35	21	9	35	0.012	39	0.017

^a Average Si/Al ratio in layers estimated from ^{29}Si MAS NMR signal deconvolution.

^b Average Si/Al ratio in layers estimated from multipoint EDS analysis (cross-section).

Fig. 4 depicts low temperature nitrogen adsorption-desorption isotherms of the monoliths with zeolite layers. The N_2 adsorption isotherms are typical for microporous materials. A hysteresis loop appears in the isotherm of Al-containing samples confirming the generation of mesoporous in the layers. BJH pore size distribution (inset to Fig. 4) indicated the presence of mesopores with the maximum pore size between 2.4–2.8 nm. This additional mesoporosity could be attributed to the inter-zeolitic space between MFI crystals.

The specific surface areas BET (S_{BET}) and Langmuir (S_{Langmuir}) and also micro- and mesopore volumes of MT1 with the MFI layers are summarized in Table 1. As it was mentioned above, pure MT1 is a non-porous solid.

The specific surface area (S_{BET}) based on krypton sorption gave $0.1 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. In a contrast, the S_{BET} increased significantly after deposition of zeolite layers on MT1. Moreover, upon increasing the Si/Al ratio the S_{BET} area developed parallelly from $35 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ for ZSM-5_4/MT1 to $73 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ in the case of ZSM-5_1/MT1, a value which coincided well with the thickness of the zeolite layers.

The calculation of the surface area of pure zeolites ($S_{\text{BET(MFI)}}$) deposited in a Teflon autoclave during hydrothermal synthesis revealed that specific surface area and porosity of pure MFI materials varied insignificantly between 401 and $429 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ (Table s1). Taking into account the non-porous character of MT1, the surface area of pure zeolites and the MT1 sample containing zeolite layers, we had estimated the amount of the zeolite deposited on MT1 ($W_{\text{MFIwt}\%}$)

according to equation 4.

$$W_{\text{MFIwt}\%} = \frac{S_{\text{BET(MFI/MT1)}}}{S_{\text{BET(MFI)}}} \cdot 100\% \quad (4)$$

The corresponding amounts of deposited zeolite estimated in this way are listed in Table 1. As it is shown, the amount of a zeolitic phase increased with the Si/Al ratio.

The acidity of the monolith was evaluated using temperature-programmed desorption (TPD) of ammonia. The TPD profiles corrected for the specific surface area (S_{BET}) and deconvolution curves are depicted in Fig. 5. On the TPD profiles typically two regions of ammonia desorption from the MFI type zeolite were observed [31–33]. The first is located between 100 – 350 °C and the second in the range 350 – 700 °C. In most cases, two overlapping peaks were found in these regions suggesting at last two type of acid sites, such as Brønsted sites generated by alumina connected with silica via bridging hydroxyl and Lewis sites composed either from alumina in low coordination or silica ions generated via dehydroxylation [33]. In the case of monoliths with zeolites layers reported here, in the first region, two maxima centred at about 175 °C (LT - low temperature) with a shoulder at about 245 °C (MT - medium temperature) were found. These maxima are due to desorption of physisorbed ammonia and ammonia adsorbed on weak acid sites, respectively. On the contrary, in the second range, one maximum (HT) located at 420 °C was only observed. This maximum is typically used for estimation of number and strength of acid sites in zeolites [32,33]. In

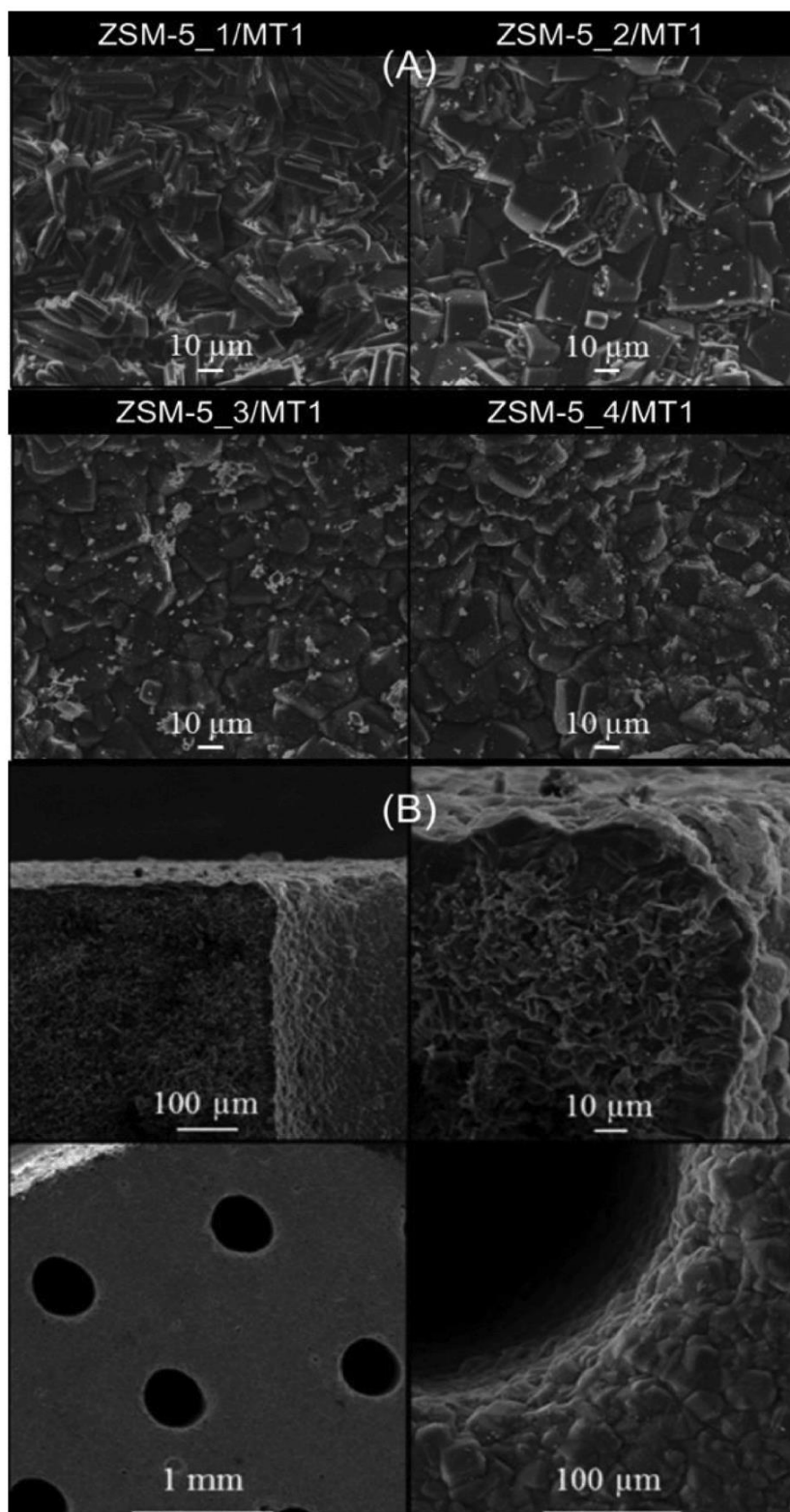


Fig. 2. SEM micrographs of MT1 containing the MFI zeolite layers. (A) Top view of zeolite layers. (B) Cross-section and top view of macropores in ZSM-5_4/MT1.

the series of the materials studied here and containing the MFI zeolite layers, the HT peak positions changed insignificantly with the Si/Al ratio, indicating a small variation of the acid sites strength. Small shifts

(ca. 30 °C) of the HT signal to the higher temperature were observed for the samples with the Si/Al ratio of 50 and 30.

Based on the deconvolution of the TPD curves and ammonia

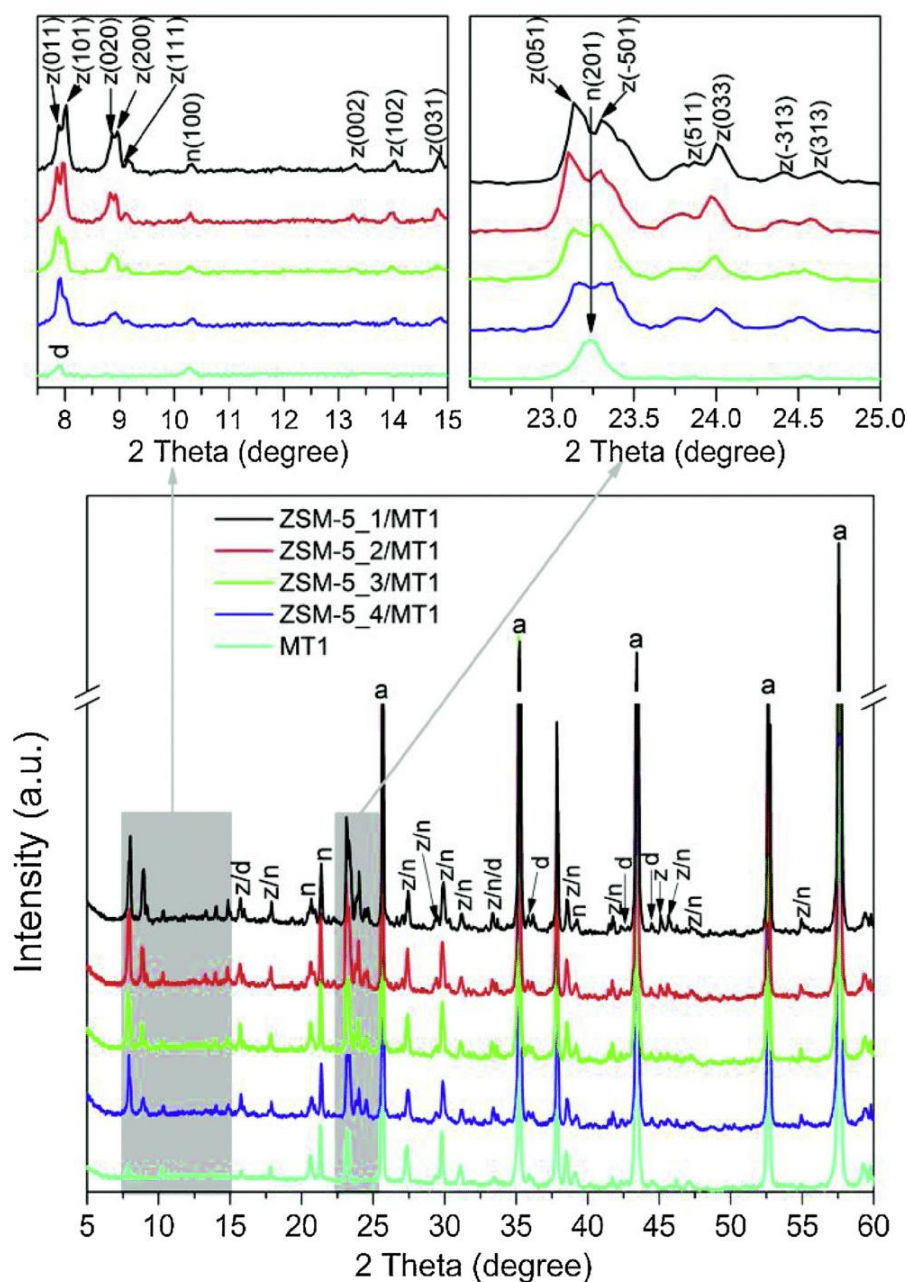


Fig. 3. XRD patterns of pure MT1 and monoliths containing zeolite coating with the different Si/Al ratios (bottom panel), and magnification of two characteristic regions for the MFI type zeolites (top panel). Description: a - corundum, z - MFI, n - nepheline and d - dicosaaluminium oxide.

calibration the concentrations of the LT-MT and HT acid sites were calculated (Table 2). It is clear that the number of acid sites decreased with increase in Si/Al indicating that acidity was controlled by the concentration of alumina. It should be pointed out that the small number of strong acid sites was present in the case of the most siliceous sample (ZSM-5_1/MT1). The presence of strong acid sites was due to a partial extraction of some aluminium atoms from MT1 and its insertion into the MFI framework positions during the preparation of ZSM-5_1 in a strongly basic solution. Aluminium atoms originating from MT1 are inserted into ZSM-5_1 framework position, thus forming ZSM-5 type zeolite containing Brønsted acid sites.

Status of aluminium and silicon nuclei in the samples was followed using ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy (Fig. 6).

Two signals were present in the ^{27}Al MAS NMR spectra with the chemical shift at 13 and 56 ppm. The signals were assigned to octahedrally (Al_{VI}) and tetrahedrally (Al_{IV}) coordinated aluminium, respectively [33]. The first Al_{VI} signal is due to the presence of extra-framework aluminium which does not contribute to acidity. The other Al_{IV} signal stems from framework aluminium giving rise to Brønsted acidity. In the monolithic materials studied, the two signals mentioned above were observed. The most intense signal of octahedral aluminium was due to the monolith matrix while the much weaker one of tetrahedral aluminium could be assigned to both the MFI zeolite layers and aluminosilicates present in MT1. The $\text{Al}_{\text{VI}}/\text{Al}_{\text{IV}}$ ratio varied insignificantly between 17 and 18 for all the materials studied.

In the ^{29}Si MAS NMR spectra, on the contrary, a significant change

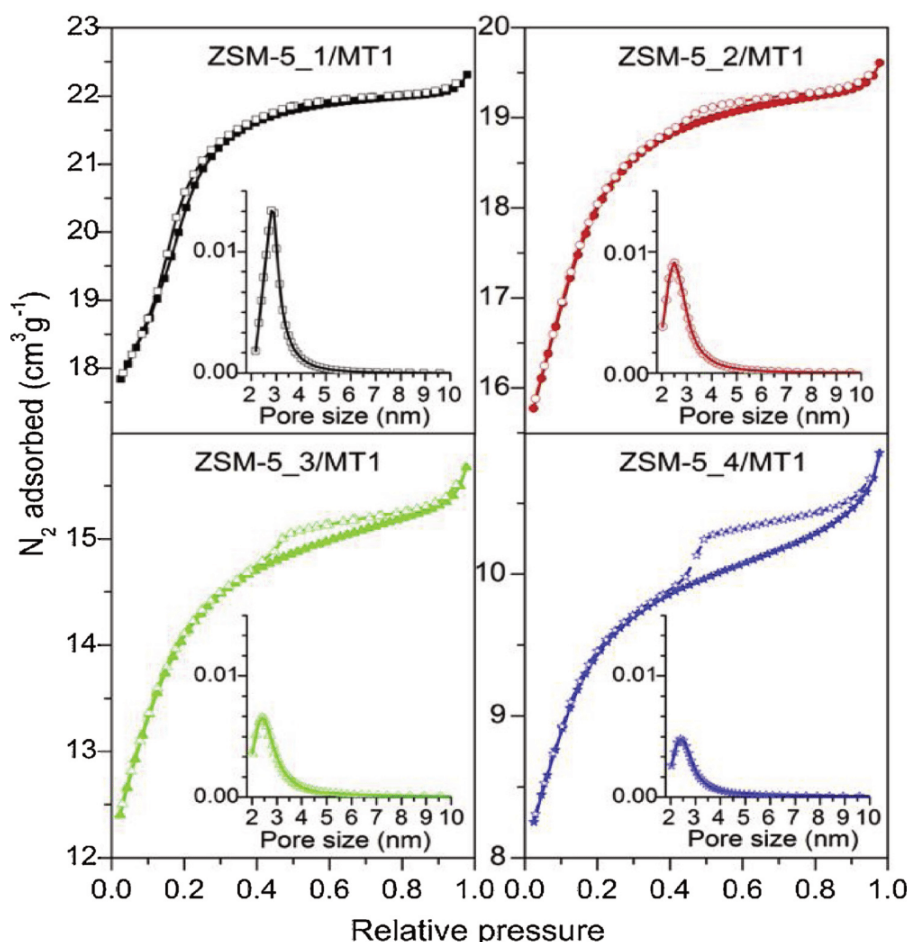


Fig. 4. Low-temperature adsorption-desorption isotherms of nitrogen on monoliths with the MFI type zeolite layers. The corresponding BJH mesopore distributions are shown as inserts.

in the signal intensity as a function of the Si/Al ratio was observed, obviously due to the much lower concentration of silica in the monolith (Fig. 6A). As it can be seen in the spectrum of the MT1 matrix, one broad signal in the range of -80 to -130 ppm was observed, which is due to a superposition of numerous individual ones attributed to a different location and chemical environments of ^{29}Si nuclei. On the other hand, in the spectra of zeolite layers supported on MT1, typical lines characteristic for ZSM-5 were observed. Gaussian deconvolution of the spectra was carried out in terms of five signals. Of these, the signals located above -110 ppm were all assigned to the Si(4Si) groupings. The line at ca. -108 ppm corresponded to the Si(3Si,1Al) sites, i.e. Si atoms with one Al atom sitting in the first coordination sphere. The signal at -104 ppm was attributed to the Si(OH) sites.

^{29}Si MAS NMR spectra were also used for quantitative estimation of the Si/Al framework ratio [34], and the results of such calculations are listed in Table 1. The Si/Al ratios derived from deconvolution of the ^{29}Si MAS NMR spectra were consistent with the results obtained from EDS.

3.2. Catalytic performance

The catalytic performance of monoliths with zeolite layers was tested in the gas phase isomerization of α -pinene. Up to now, isomerization of terpenes in the gas phase in flow type reactors was scarcely reported [35–37]. Typically, the α -pinene isomerisation reaction is carried out in periodic batch reactors in the liquid phase in the presence of different classes of solid catalysts including also various

zeolites [38–42]. The catalytic results, conditions and the ways of process realisation reported in literature are summarised in Table 3. The monoliths with MFI layers are compared as well.

In the liquid phase process carried out by a periodical method the conversion of α -pinene and selectivity to main valuable products (camphene and limonene) vary significantly with reaction temperature and catalysts used. Over various class of materials including also zeolites, the maximum conversion of α -pinene was in the range of 13–99 % while the overall selectivity to camphene and limonene was between 27–89 %. Typically, increase of conversion leads to lower selectivity towards the main products, especially to limonene, a compound which is more reactive than camphene. Similar correlation between conversion and selectivity is observed in the gas phase reactions over different classes of materials. As it is shown in Table 3, over the monoliths with different Si/Al ratio in the MFI layers or others reported in literature powder catalysts, at comparable conversion as in the liquid phase, slightly lower selectivity to camphene and limonene were obtained. This was probably due to higher temperature applied in the gas phase processes (200–250 °C). Such temperatures result in side reactions.

Fig. 7 summarizes variation of α -pinene conversion, selectivity to camphene and limonene as well as other products, such as terpinolene, α - and γ -terpinene, vs. time-on-stream (TOS) over all the materials tested in the gas phase isomerization at 250 °C.

The highest conversion was obtained on the catalyst with the highest content of Al in the zeolite layers. Over the ZSM-5.4/MT1 sample the initial conversion of α -pinene after 30 min on stream was

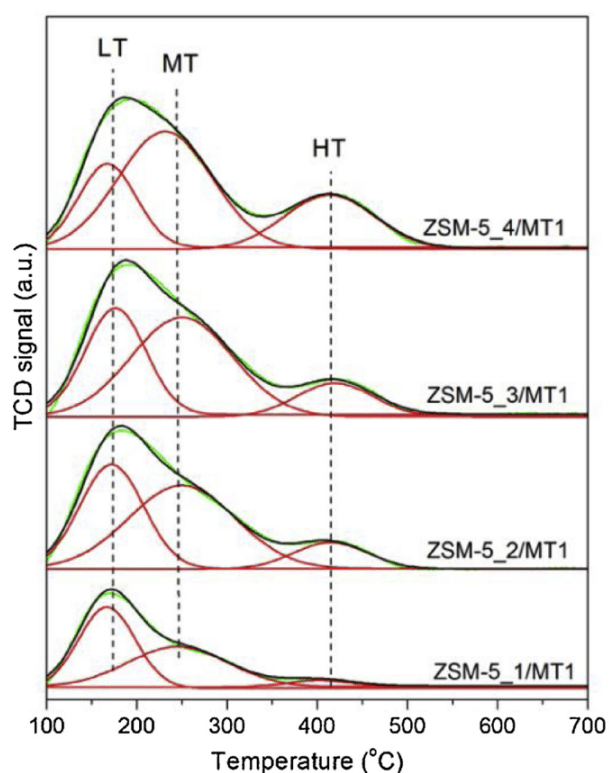


Fig. 5. Thermodesorption of ammonia normalized to the specific surface area of the monoliths. Description: Deconvolutions are marked in red and green (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

Table 2
Thermodesorption of ammonia from the catalysts^a.

Sample	LT-MT ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}\text{m}^{-2}$)	HT	Total
ZSM-5_1/MT1	0.185	0.012	0.197
ZSM-5_2/MT1	0.337	0.044	0.381
ZSM-5_3/MT1	0.360	0.056	0.416
ZSM-5_4/MT1	0.342	0.104	0.446

^a Calculated based on deconvolution by assigning LT-MT to peaks with maxima at 175 °C and 245 °C, respectively, and HT to peak with a maximum at ca. 420 °C.

equal to 95%. By applying the catalysts containing less aluminium, a systematic step-wise decrease of the initial conversion was observed. However, even in the case of the ZSM-5_1/MT1 sample, the initial conversion was still surpassing the level of 50%. This highly unusual activity of the ZSM-5_1/MT1 sample could be explained by considering reinsertion of some additional aluminium into the zeolitic layers, a process occurring during hydrothermal synthesis. Moreover, conversion in the isomerization of α -pinene over all the materials studied decreased gradually with TOS. Such behaviour could be due to the step-wise deposition of reaction side products. The colour of the catalysts after the test changed from white to yellow-orange indicating formation of the conjugated by-products. A similar phenomenon was observed by Alsalmé et al. for the isomerization of α -pinene carried out in the gas phase over heteropolyacid type catalysts [35]. Figure s3 summarises the UV–vis DRS spectra of fresh and used in catalytic test ZSM-5_4/MT1 sample for 240 min. The spectra in UV–vis range change significantly after process. A broad band with two maxima at 350 and about 450 nm as well as some shoulder in visible range at 480 and 550 nm appeared

thus confirming formation of colour by-products. The amounts of the deposit (by-products deposited on the monolith) were estimated after 4 h time-on-stream at 250 °C for the monoliths containing zeolite layers and also exclusively per zeolite layer as summarized in Table s2. The two ways of calculation indicate a similar trend of change, that is, the amounts of deposit increase with the aluminium content. This trend remains in the opposite direction to variations of the surface area (Table 1) but is essentially proportional to the content of strong acid sites in the catalysts (Table 2). Fig. 8 shows correlation between the initial specific activity (a_i) and the total number of acid sites estimated by NH_3 -TPD. It is clear that the activity of the monoliths increases with the acidity, that is upon lowering the Si/Al ratio. Similar correlation between initial reaction rate and acidity were also found in a process carried out in a periodic batch reactor in the liquid phase over modified ferrierite [38] or 12-tungstophosphoric acid supported on SiO_2 [43].

Isomerisation of α -pinene proceeds via two parallel routes giving different terpenes products [38]. The first route commencing via protonation of the double bond leads to formation of monocyclic products, like limonene, α - and γ -terpinene, terpinolene and isoterpinolene as well as p-cymene. The second route including the Wagner-Meerwein-type rearrangement gives finally dicyclic and tricyclic products, including camphene. The main products of α -pinene isomerization are camphene, limonene, α - and γ -terpinene, terpinolene and p-cymene. Other products such as, β -pinene, p-menthene and products of α -pinene degradation were also observed. The selectivity to all of these products are summarised in Table s3, while Fig. 7 visualizes variation of selectivity to camphene and limonene as well as by-products such as α - and γ -terpinene and terpinolene with TOS. Over all the monoliths studied the selectivity toward camphene varies in a narrow range (31–41 %) and it increases only slightly with TOS. Contrary to camphene, the selectivity to limonene increased significantly faster with TOS. It was also more sensitive to the catalysts used. Higher selectivity towards limonene was observed over the more siliceous catalyst (Fig. 7). The lowest selectivity to limonene (5–20 %) was documented over the most active ZSM-5_4/MT1 monolith exhibiting the lowest Si/Al ratio.

The correlation discussed above could be explained taking into account difference in acidity of the monoliths due to variation of their Si/Al ratios, and also considering reactivity of the reaction products. A high concentration of Al atoms in the monolith series studied gave rise to the highest amount of strong acid sites (Table 2). These sites accelerate parallel reactions leading to other than limonene monocyclic terpenes, especially to α -terpinene with conjugated double bonds. Second, consecutive transformations of limonene are catalysed by such sites, as it was suggested elsewhere by following transformations of pure limonene used as a substrate over the ferrierite-type zeolites [43]. Therefore, upon decreasing the content of strong acid sites increase of the selectivity toward limonene is expected.

Variation of selectivity with TOS can also be due to change in acidity. Continuing deposition of conjugated by-products during the process leads to decrease of acidity. As a consequence, with TOS gradually decreases α -pinene conversion as well as change of selectivity. Fig. 7 shows that trend of selectivity changes with TOS is different for the products analysed. For limonene, terpinolene and camphene selectivity is increased with TOS, while in the case of α - and γ -terpinene the opposite trend is observed. Such a behaviour indicates that during reaction carried out by a continuous method in the gas phase α - and γ -terpinene formation pathways are hampered first.

The tests of α -pinene isomerization on ZSM-5_4/MT1 were made, apart from 250 °C, also at lower temperatures of 225 and 200 °C, respectively. Variation of conversion and selectivity to all products are summarized in Table 4, while variation of selectivity towards primary products and the conversion of α -pinene vs. TOS are visualized in Figure s4.

When the reaction was carried out at lower temperatures (200 and 225 °C) the conversion of α -pinene could be conveniently compared. At these temperatures, much difference between the selectivity towards

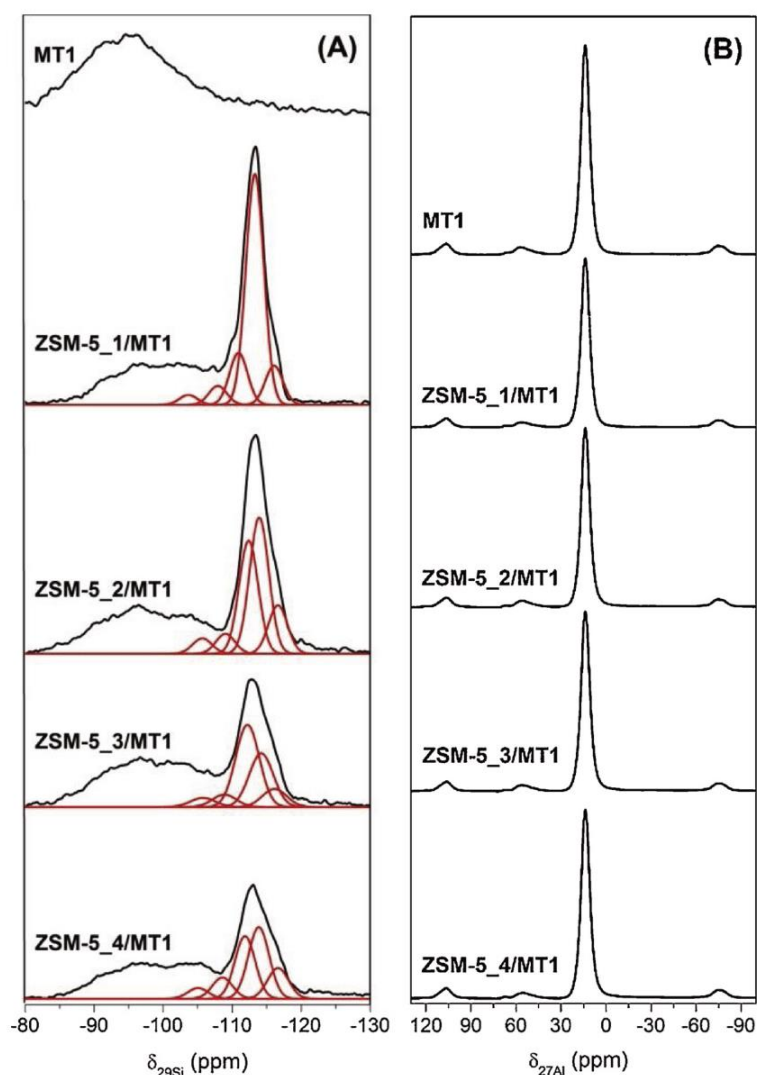


Fig. 6. (A) Status of silicon nucleus using ^{29}Si MAS NMR spectroscopy (B) Status of aluminum nucleus using ^{27}Al MAS NMR spectra of pure MT1 and MT1 containing the MFI zeolite layers.

Table 3

Comparison of catalytic performance of various solid catalysts in isomerization of α -pinene carried out in the liquid- and gas-phase.

Sample	Phase (catalyst form)	T (°C)	Conversion (%)	Selectivity (%)			Reference
				Camphene	Limonene	Sum ^a	
HPW/SiO ₂ ^b	Liquid (powder)	60	13	59	30	89	[43]
Clinoptilolite		155	98	38	25	63	[45]
Beta (with Al, B, Ti, V)		100	99	26	5	31	[46]
AlPO, SAPO materials		150	55	42	36	78	[47]
YDA(800) ^c		120	85	49	27	76	[37]
Ferrierite		75	90	47	31	78	[44]
YDA(600) ^c	Gas (powder)	200	83	27	8	35	[37]
YDA(800) ^c			38	34	18	52	
HPW ^b		200	80	55	9	64	[35]
ZSM-5_1/MT1	Gas (monolith)	250	49	37	20	57	this work ^d
ZSM-5_1/MT2			59	33	19	52	
ZSM-5_1/MT3			83	32	16	48	
ZSM-5_1/MT4			95	32	6	38	

^a Sum of camphene and limonene selectivity.

^b HPW- tungstophosphoric acid (H₃PW₁₂O₄₀).

^c YDA - dealuminated zeolite Y.

^d Initial performance after 30 min time-on-stream.

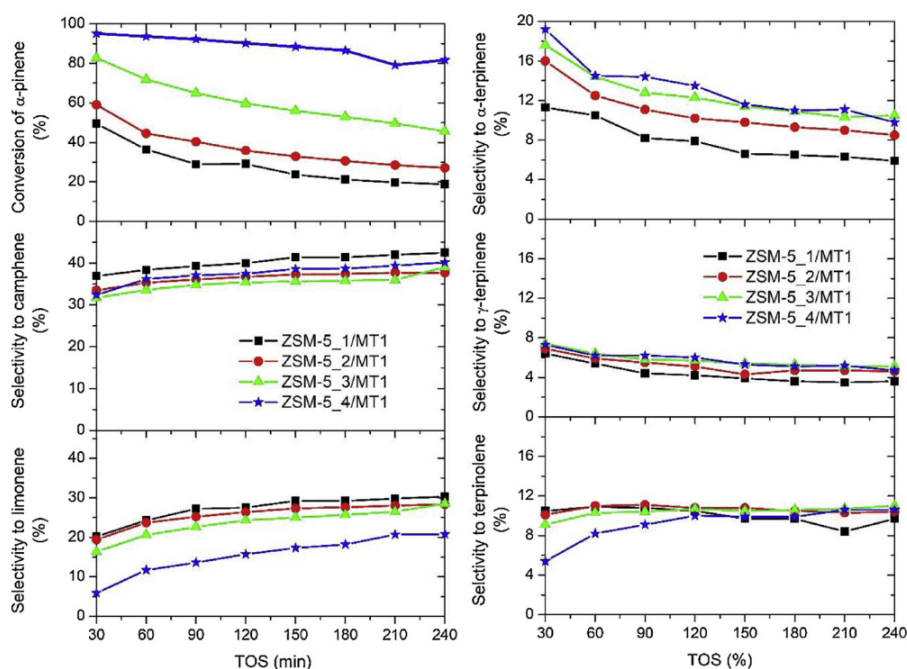


Fig. 7. Conversion of α -pinene and selectivity to main products as a function of TOS for the isomerization of α -pinene carried out at 250 °C on monoliths containing MFI zeolite layers.

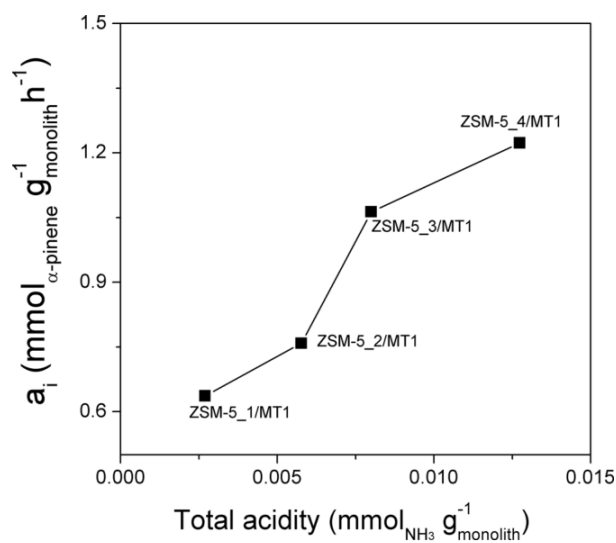


Fig. 8. Variation of specific activity with the acidity of monoliths with MFI layers.

camphene and limonene were observed. As it can be seen in Table 4, lower temperatures generally favour formation of camphene and limonene. Due to this effect, transformation of α -pinene to other monoterpenes, like α -terpinene, was significantly reduced at lower temperature range (200–225 °C).

Finally, the long-term overall stability of α -pinene conversion on the ZSM-5.4/MT1 sample was studied when the isomerization/regeneration cycles were performed in tandem (Fig. 9).

Consider now behaviour of the catalysts after performing high-temperature regeneration cycles in air. As it can be noticed, in the first cycle over the fresh catalyst conversion was about 3% higher and deactivation (conversion variation vs. TOS) is slower than in the reaction cycles after regeneration.

Table 4

Catalytic performance of ZSM-5.4/MT1 in the gas phase isomerization of α -pinene at 200–250 °C.^a

Temperature (°C)	200	225	250
Conversion (%) α -pinene	30.9	34.2	79.2
Selectivity (%)			
camphene	49.0	43.2	39.4
limonene	29.4	31.2	20.7
α -terpinene	2.4	3.6	11.1
p-cymene	0.4	0.4	0.7
γ -terpinene	1.8	2.2	5.2
terpinolene	7.8	8.8	10.6
others ^b	9.2	10.6	12.3

^a The products were collected after 210 min time-on-stream.

^b Others (β -pinene, p-menthene, and products of α -pinene degradation).

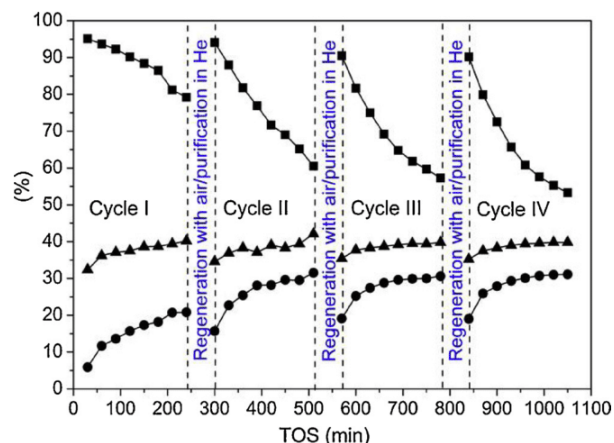


Fig. 9. Variation of α -pinene conversion, selectivity to camphene and limonene as a function of TOS in consecutive α -pinene isomerization/regeneration cycles on ZSM-5.4/MT1. Description: α -Pinene = \blacksquare , Camphene = \blacktriangle , Limonene = \bullet . Reaction carried out at 250 °C. Regeneration in air flow at 700 °C for 30 min.

After short regeneration of the catalyst carried out in the air flow at 700 °C, the initial conversion of α -pinene was restored (90–93 %). Moreover, the conversion profiles vs. time-on-stream after consecutive cycles reaction/regeneration were stabilized at essentially the same level (Fig. 9, upper part). As far as selectivity to limonene is concerned, after performing the first cycle, three further regenerations of the ZSM-5.4/MT1 sample produced the catalyst exhibiting an identical pattern of selectivity to limonene vs. TOS. In the case of camphene no significant difference in selectivity profiles with TOS was observed between first and three other cycles (Fig. 9, lower part).

The used sample after four reaction cycles was characterised physicochemically upon regeneration in air (Fig. s5). XRD analysis shows now significant changes in composition of both monolith and the supported MFI layers which occurred after consecutive reaction/regeneration cycles. Quantitative NH_3 -TPD measurements reveals that after the fourth cycle the total number of acid sites decreased to $0.34 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{m}^{-2}$. Such reduction of number of acid sites may explain faster deactivation with TOS and higher selectivity to limonene after regeneration in air. Moreover, low temperature nitrogen adsorption results reveal that the regenerated sample has higher specific surface area ($44 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) indicating that high temperature treatment with air generated additional porosity. SEM analysis reveals formation of cracks on the surface of a regenerated sample which may be one of the reasons of its higher surface area.

4. Conclusions

It was found that monoliths can be successfully manufactured with the assistance of 3D printing to yield the non-porous solids with a pre-designed macropore structure. The monoliths can be further functionalized by deposition of layers of the MFI type zeolite by hydrothermal synthesis, therefore introducing structural microporosity to a system. Application of the one-pot hydrothermal method of preparation and deposition of ZSM-5 layers on the monoliths seems to be a viable route for the acid catalysts preparation. Moreover, because the method applied can affect the Si/Al ratios in final products, in principle the samples with a pre-designed number of acid sites can be conveniently and efficiently obtained. In the method developed, the Si/Al ratios were adjusted in a controllable way in the range 30–80, by changing the composition of a starting gel. A correlation between the acidity of the monoliths containing MFI type zeolite (governed by the Si/Al ratio) and catalytic performance in the isomerization of α -pinene was found. The conversion of α -pinene increased with the number of acid sites as determined by thermodesorption of ammonia. The selectivity to camphene varies only slightly over series of the monoliths, while the selectivity towards limonene (the second primary product) drops with the decrease of Si/Al in the MFI layer. Moreover, the tests made toward assessing the stability of catalyst performance revealed that in the gas phase isomerization of α -pinene the conversion decreased gradually with time-on-stream, pointing to partial deactivation of monolithic catalysts. This negative effect could be however successfully overridden by applying the oxidative regeneration of the catalysts in the air flow.

Acknowledgements

This work was supported by the National Science Centre, Poland, under the grant no. UMO-2016/23/B/ST5/01108. E.H. gratefully acknowledges the National Science Centre, Poland, under the grant no. UMO-2016/23/N/ST5/01104. B.S. gratefully acknowledges the Ministry of Science and Higher Education for the solid-state NMR 500 MHz spectrometer Investment Grant (project No. 75/E-68/S/2008-2) and financial support of the statutory research fund of Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.04.017>.

References

- [1] F. Rengier, A. Mehndiratta, H. von Tengg-Kobligk, C.M. Zechmann, R. Unterhinninghofen, H.-U. Kauchor, F.L. Giesel, *Int. J. CARS* 5 (2010) 335–341.
- [2] B.C. Gross, J.L. Erkal, S.Y. Lockwood, C. Chen, D.M. Spence, *Anal. Chem.* 86 (2014) 3240–3253.
- [3] A. Ambrosi, M. Pumera, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 2740–2755.
- [4] F. Pallottino, L. Hakola, C. Costa, F. Antonucci, S. Figorilli, A. Seisto, P. Menesatti, *Food Bioprocess Technol.* 9 (2016) 725–733.
- [5] M. Guvendiren, J. Molde, R.M.D. Soares, J. Kohn, *Biomater. Sci. Eng.* 2 (2016) 1679–1693.
- [6] C. Chen, B.T. Mehl, A.S. Munshi, A.D. Townsend, D.M. Spence, R.S. Martin, *Anal. Methods* 8 (2016) 6005–6012.
- [7] X.T. Zhou, C.-J. Liu, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1701134.
- [8] A. Zhakeyev, P. Wang, L. Zhang, W. Shu, H. Wang, J. Xuan, *Materials Adv. Sci.* 4 (2017) 1700187.
- [9] P.J. Kitson, M.H. Rosnes, V. Sans, V. Dragone, L. Cronin, *Lab Chip* 2 (2012) 3267–3271.
- [10] K.B. Anderson, S.Y. Lockwood, R.S. Martin, D.M.A. Spence, *Anal. Chem.* 85 (2013) 5622–5626.
- [11] S.Y. Lockwood, J.E. Meisel, F.J. Monsma Jr, D.M.A. Spence, *Anal. Chem.* 88 (2016) 1864–1870.
- [12] M.D. Szymes, P.J. Kitson, J. Yan, C.J. Richmond, G.J.T. Cooper, R.W. Bowman, T. Vilbrandt, L. Cronin, *Nat. Chem.* 4 (2012) 349–354.
- [13] P.J. Kitson, S. Glatzel, W. Chen, C.-G. Lin, Y.-F. Song, L. Cronin, *Nat. Protoc.* 11 (2016) 920–936.
- [14] L. Wang, Z. Sofer, J. Luxa, M. Pumera, *Adv. Mater. Interfaces* 2 (2015) 1500041–1500045.
- [15] A. Ambrosi, J.G.S. Moo, M. Pumera, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 698–703.
- [16] J.N. Stuecker, J.E. Miller, R.E. Ferrizz, J.E. Mudd, J. Cesarano III, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 51–55.
- [17] R.M. Ferrizz, J.N. Stuecker, J. Cesarano III, J.E. Miller, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 302–308.
- [18] J. Lefevre, M. Gysen, S. Mullens, V. Meynen, J. Van Noyen, *Catal. Today* 216 (2013) 18–23.
- [19] J.R. Tubío, J. Azuaje, L. Escalante, A. Coelho, F. Guitián, E. Sotelo, A. Gil, *J. Catal.* 334 (2016) 110–115.
- [20] X. Li, W. Li, F. Rezaei, A. Rownaghi, *Chem. Eng. J.* 333 (2018) 545–553.
- [21] P. Michorczyk, E. Hędrzak, A. Węgrzyniak, *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* 4 (2016) 18753–18756.
- [22] A. Quintanilla, J.A. Casas, P. Miranzo, M.I. Osendi, M. Belmonte, *Appl. Catal. B: Environ.* 235 (2018) 246–255.
- [23] S. Couck, J. Lefevre, S. Mullens, L. Protasova, V. Meynen, G. Desmet, G.V. Baron, J.F.M. Denayer, *Chem. Eng. J.* 308 (2017) 719–726.
- [24] S. Couck, J. Cousin-Saint-Remi, S. Van der Perre, G.V. Baron, C. Minas, P. Ruch, J.F.M. Denayer, *Microporous Mesoporous Mater.* 255 (2018) 185–191.
- [25] P.P. Man, J. Klinowski, *Chem. Phys. Lett.* 147 (1988) 581–584.
- [26] A. Zocca, P. Lima, J. Günster, *J. Ceram. Sci. Tech.* 8 (2017) 141–148.
- [27] Y. de Hazan, D. Penner, *J. Eur. Ceram. Sci.* 37 (2017) 5205–5212.
- [28] C.D. Chang, S.D. Hellring, J.N. Miale, K.D. Schmitt, P.W. Briggand, E.L. Wu, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 81 (1985) 2215–2224.
- [29] C.T.-W. Chu, G.H. Kuehl, R.M. Lago, C.D. Chang, *J. Catal.* 93 (1985) 451–458.
- [30] K.J. Chao, T.H. Tasi, M.-S. Hen, I. Wang, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* (77) (1981) 547–555.
- [31] N. Katada, H. Igi, J.-H. Kim, M. Niwa, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 5969–5977.
- [32] A.S. Al-Dughaiter, H. de Lasa, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 15303–15316.
- [33] L. Rodríguez-González, F. Hermes, M. Bertmer, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, U. Simon, *Appl. Catal. A Gen.* 328 (2007) 174–182.
- [34] S. Sklenak, J. Dědeček, C. Li, B. Wichterlová, V. Gábová, M. Sierka, J. Sauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 1237–1247.
- [35] A. Alsalmé, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *Appl. Catal. A Gen.* 390 (2010) 219–224.
- [36] J. Hea, Y. Gong, W. Zhao, X. Tanga, X. Qia, *J. Phys. Org. Chem.* 26 (2013) 15–22.
- [37] C.M. López, F.J. Machado, K. Rodríguez, D. Arias, B. Méndez, M. Hasegawa, *Catal. Lett.* 62 (1999) 221–226.
- [38] R. Rachwalik, Z. Olejniczak, J. Jiao, J. Huang, M. Hunger, B. Sulikowski, *J. Catal.* 252 (2007) 161–170.
- [39] R. Rachwalik, P. Michorczyk, J. Ogonowski, *Catal. Lett.* 141 (2011) 1384–1390.
- [40] B. Gil, L. Mokrzycki, B. Sulikowski, Z. Olejniczak, S. Walas, *Catal. Today* 152 (2010) 24–32.
- [41] M.A. Ecmormier, A.F. Lee, K. Wilson, *Microporous Mesoporous Mater.* 80 (2005) 301–310.
- [42] K. Onik, M. Gackowski, M.A. Derewinski, B. Sulikowski, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 25983–25991.
- [43] O. Masini, L. Grzona, N. Comelli, E. Ponzzi, M. Ponzzi, *J. Chil. Chem. Soc.* 48 (2003) 98–105.
- [44] R. Rachwalik, M. Hunger, B. Sulikowski, *Appl. Catal. A Gen.* 427–428 (2012) 98–105.
- [45] F. Özkan, G. Gündüz, O. Akpolat, N. Besin, Dmitry Yu. Murzin, *Chem. Eng. J.* 91 (2003) 257–269.
- [46] G. Gündüz, R. Dimitrova, S. Yilmaz, L. Dimitrov, *Appl. Catal. A Gen.* 282 (2005) 61–65.
- [47] C.M. López, K. Rodríguez, B. Méndez, A. Montes, F.J. Machado, *Appl. Catal. A Gen.* 197 (2000) 131–139.

ESI

**Monoliths with MFI zeolite layers prepared with the assistance of
3D printing: Characterization and performance in the gas phase
isomerization of α -pinene**

Elżbieta Hędrzak ^a, Adam Węgrzynowicz ^a, Rafał Rachwałik ^a, Bogdan Sulikowski ^b, Piotr Michorczyk ^a

^a*Institute of Organic Chemistry and Technology, Cracow University of Technology, Warszawska 24,
31-155 Kraków, Poland*

^b*Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences,
Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Poland*

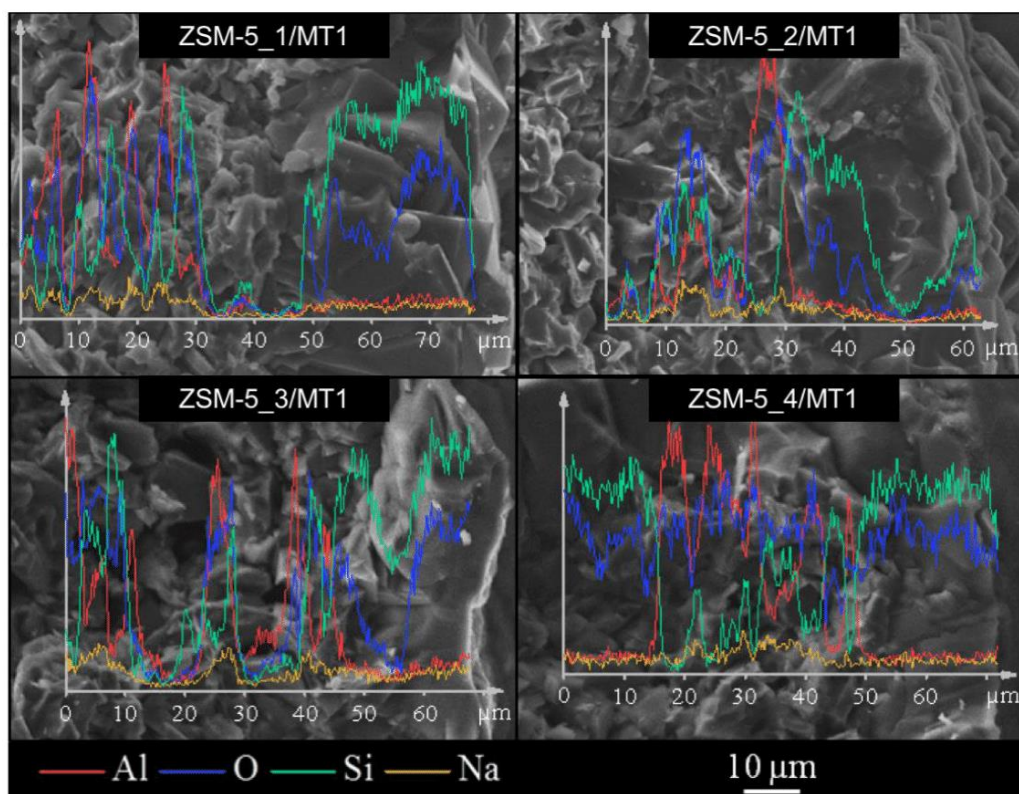


Figure s1. SEM and EDS scan line of cross section of monoliths with MFI layers.

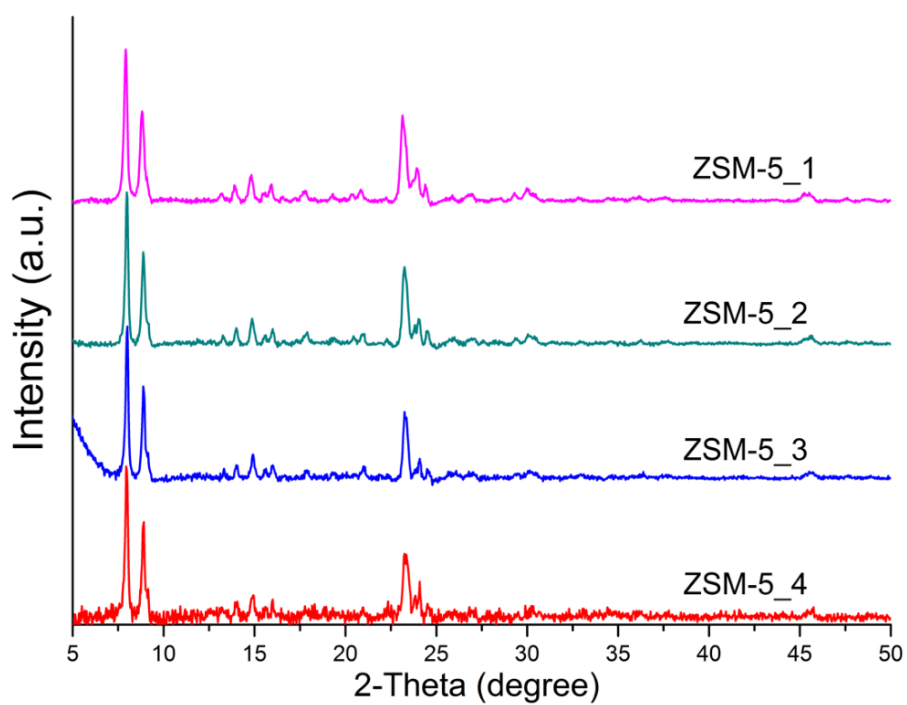


Figure s2. XRD of pure MFI - materials deposited on autoclave wall during hydrothermal synthesis.

Table s1. Porosity and specific surface area of pure MFI deposited on autoclave wall during hydrothermal synthesis.

Sample	BET Surface Area (m ² /g)	Langmuir Surface Area (m ² /g)	t-Plot micropore volume (cm ³ /g)	BJH pores volume (cm ³ /g)	BJH Adsorption average pore width (nm)
ZSM-5_1	406	455	0.104	0.054	3.1
ZSM-5_2	429	481	0.112	0.069	2.9
ZSM-5_3	401	450	0.118	0.054	2.8
ZSM-5_4	407	457	0.118	0.063	2.9

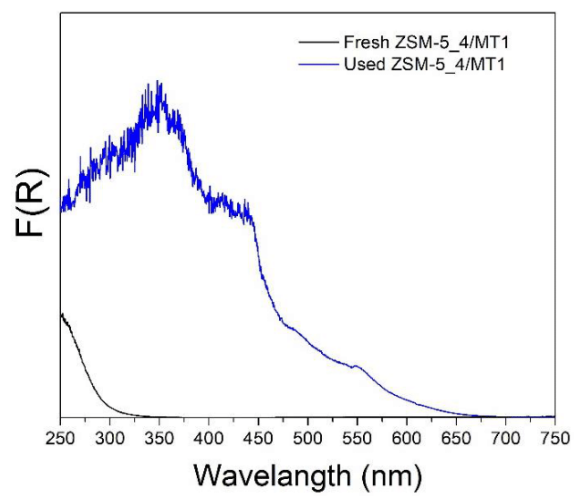


Figure s3. UV-Vis spectra of fresh and used ZSM-5_4/MT1 sample.

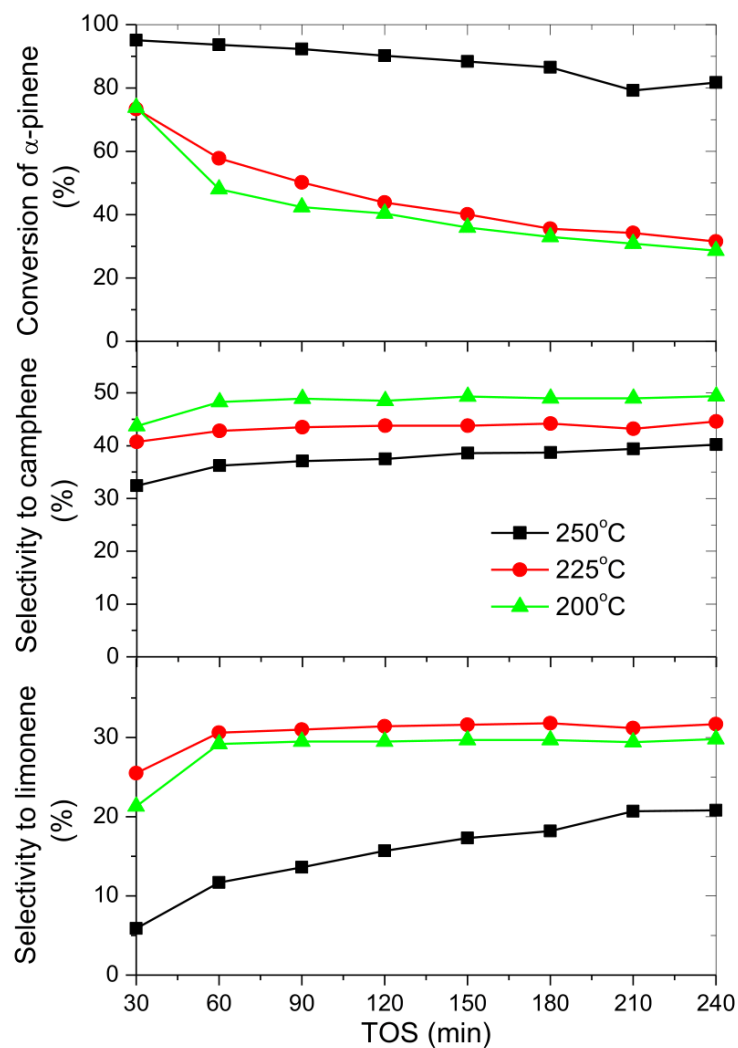


Figure s4. Variation of α -pinene conversion, selectivity to camphene and limonene with TOS at 200, 225 and 250°C over ZSM-5_4/MT1.

Table s2. Weight of deposit estimated after 4 hours α -pinene isomerisation at 250 °C per gram of monolith with zeolite layer and per gram of zeolite layer along.

Sample	Deposit weight (mg _{dep} /g _{MFI/MT1})	X _{MFI/MT1} ^a (%)	X _{MFI} ^b (%)
Silicalite-1/MT1	7.8	0.77	4.1
ZSM-5(70)/MT1	8.6	0.86	5.3
ZSM-5(50)/MT1	9.3	0.93	6.6
ZSM-5(30)/MT1	9.5	0.94	10.5

^a Percent off deposit per monolith with zeolite layers weight

$$(X_{MFI/MT1} = [m_{deposit}/m_{MFI/MT1}] \times 100\%).$$

^b Percent off deposit per zeolite layers weight ($X_{MFI} = [m_{deposit}/m_{MFI}] \times 100\%$).

Table s3. Catalytic performance of monolith with MFI layers in α -pinene isomerisation at 250 °C (TOS=210 min).

Sample	Selectivity (%)						
	camphene	limonene	α -terpinene	p-cymene	γ -terpinene	terpinolene	others ^a
ZSM-5_1/MT1	42.0	29.8	6.3	0.6	3.5	8.4	9.4
ZSM-5_2/MT1	37.7	28.0	9.0	0.6	4.7	10.3	9.7
ZSM-5_3/MT1	36.0	26.5	10.3	0.4	5.1	10.7	11.0
ZSM-5_4/MT1	39.4	20.7	11.1	0.7	5.2	10.6	12.3

^a Others (β -pinene, p-menthene, products of α -pinene degradation).

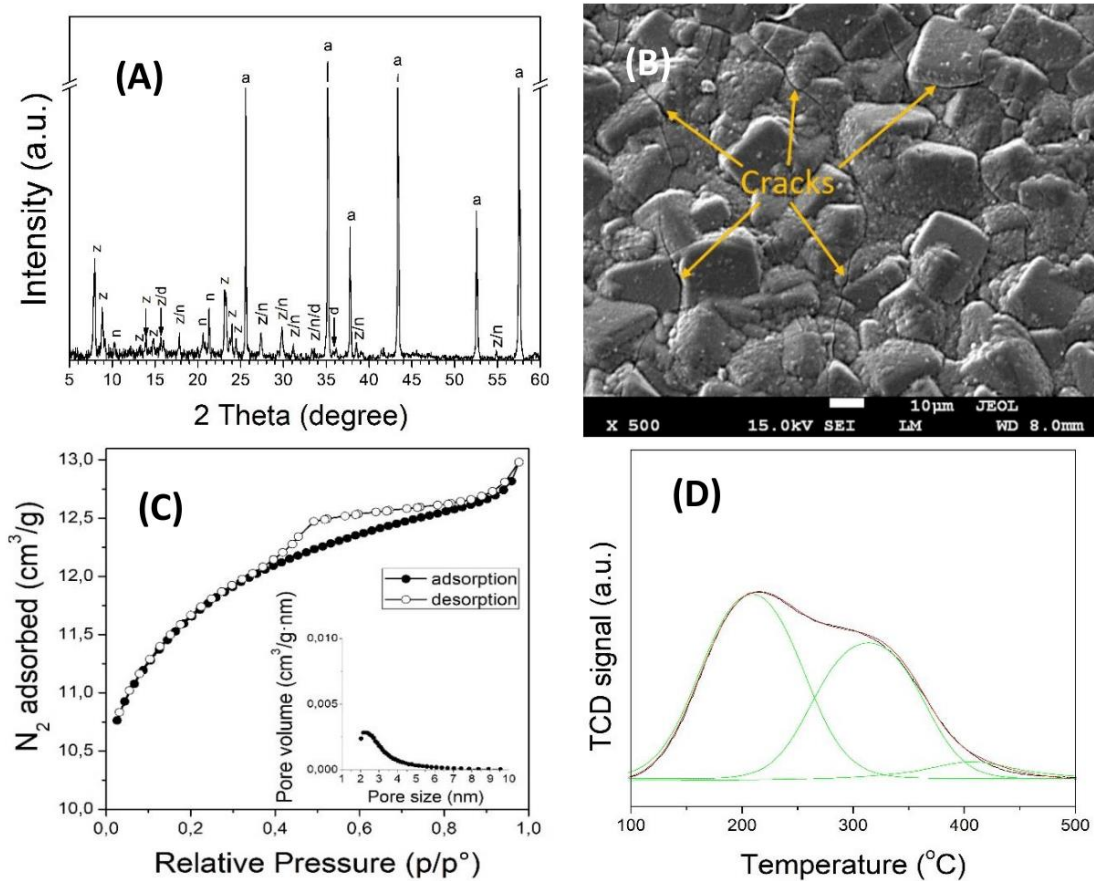


Figure s5. (a) XRD, (b) SEM, (c) N₂-low temperature adsorption-desorption isotherm with BJH pore size distribution (inset) and (d) NH₃-TPD of used ZSM-5_4/MT1 sample. Description: a - corundum, z - MFI, d - docosaaluminium and n - nepheline.

Wnioski

1. Technologię wytwarzania przyrostowego *digital light processing* można zastosować do drukowania szablonów dla katalizatorów monolitycznych o zaprojektowanej strukturze. Metoda *casting* pozwala na precyzyjne odwzorowanie templaty i otrzymanie nieporowatego ceramicznego monolitu o odwrotnej strukturze. Taka procedura umożliwi kontrolowanie architektury monolitu w skali mikrometrycznej. W celu rozwinięcia powierzchni układu i wprowadzenia mikroporowatości można na jego powierzchni osadzić warstwę zeolitu.
2. Dla procesu utleniającego sprzęgania metanu:
 - sposób wprowadzenia składników aktywnych (Mn, Na₂WO₄) do katalizatora ma niewielki wpływ na jego właściwości;
 - obecność manganu i sodu jest niezbędna do uzyskania wysokiej aktywności i selektywności do węglowodorów C₂₊ (etanu, etenu, propanu, propenu), a wolfram jeszcze podwyższa selektywność;
 - katalizatory monolityczne Mn-Na₂WO₄ charakteryzują się zadowalającą aktywnością i selektywnością w procesie, podobnie jak najlepsze opisane dotąd w literaturze katalizatory proszkowe Mn-Na₂WO₄/SiO₂;
 - katalizatory monolityczne zawierające Mn (bez dodatku Na₂WO₄) zapewniają równie wysoki stopień przereagowania metanu i niewiele niższą selektywność niż katalizatory Mn-Na₂WO₄, a w porównaniu do katalizatorów proszkowych o identycznym składzie wykazują wyższą selektywność i znacznie mniejsze spadki ciśnień na złożu;
 - monolity Mn-Na₂WO₄ i Mn wyróżniają doskonałą stabilność pracy w ciągu kilkudziesięciogodzinnego procesu;
 - zachowanie katalityczne materiałów zależy od zawartości tlenu w strumieniu zasilającym i od całkowitego objętościowego natężenia przepływu składników;
 - wielkość kanałów w monolitach znacząco wpływa na właściwości katalityczne, w szczególności na dystrybucję produktów w przypadku katalizatorów Mn-Na₂WO₄ oraz na stopnie konwersji metanu i tlenu w przypadku katalizatorów Mn;
 - ilość (gęstość) kanałów w monolitach Mn także ma wpływ na wydajność węglowodorów C₂₊.

3. Dla procesu izomeryzacji α -pinenu:
 - użycie katalizatorów monolitycznych pozwala z powodzeniem prowadzić proces w fazie gazowej;
 - aktywność monolitów pokrytych warstwami o strukturze MFI (Silikalit-1, ZSM-5) zwiększa się wraz z kwasowością (liczbą centrów kwasowych), czyli po obniżeniu stosunku krzem-glin w warstwie;
 - aktywność monolitów stopniowo maleje wraz z upływem czasu, ponieważ następuje osadzanie się na nich depozytu węglowego; ilość depozytu jest tym większa, im wyższa jest zawartość glinu w warstwie zeolitowej;
 - przywrócenie początkowej aktywności jest możliwe dzięki regeneracji katalizatorów w środowisku utleniającym.

4. Kontrolowanie selektywności i stopnia konwersji w procesach chemicznych odbywa się:
 - na etapie przygotowywania szablonu – przez dostosowanie jego struktury tak, by odwrotna replika miała kanały o określonej wielkości i ilości (gęstości);
 - na etapie syntezy monolitu – przez dobór składu mieszaniny wykorzystywanej do wypełnienia szablonu, w tym zawartości i rodzaju dodatków aktywnych katalitycznie;
 - na etapie funkcjonalizacji ścian monolitu – przez naniesienie na powierzchnię monolitu fazy aktywnej katalitycznie tworzącej warstwę o odpowiedniej kompozycji i grubości;
 - na etapie prowadzenia procesu – przez wybór warunków procesu: temperatury, natężenia przepływu i zawartości składników w strumieniu zasilającym reaktor.

5. Katalizatory monolityczne otrzymane z zastosowaniem druku 3D stanowią dobrą alternatywę dla konwencjonalnych katalizatorów w procesie utleniającego sprzęgania metanu i w procesie izomeryzacji terpenów takich jak α -pinen.

Literatura

1. Moulijn, J. A., Kreutzer, M. T., Nijhuis, T. A. i Kapteijn, F. Monolithic Catalysts and Reactors. High Precision with Low Energy Consumption. w *Advances in Catalysis* **54**, 249–327 (2011).
2. Roy, S., Bauer, T., Al-Dahhan, M., Lehner, P. i Turek, T. Monoliths as multiphase reactors: A review. *AIChE J.* **50**, 2918–2938 (2004).
3. Hurt, C. i in. Combining additive manufacturing and catalysis: A review. *Catal. Sci. Technol.* **7**, 3421–3439 (2017).
4. Avila, P., Montes, M. i Miró, E. E. Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies. *Chem. Eng. J.* **109**, 11–36 (2005).
5. Heck, R. M., Gulati, S. i Farrauto, R. J. The application of monoliths for gas phase catalytic reactions. *Chem. Eng. J.* **82**, 149–156 (2001).
6. Kapteijn, F., Nijhuis, T. A., Heiszwolf, J. J. i Moulijn, J. A. New non-traditional multiphase catalytic reactors based on monolithic structures. *Catal. Today* **66**, 133–144 (2001).
7. Nijhuis, T. A. i in. Preparation of monolithic catalysts. *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **43**, 345–380 (2001).
8. Campanati, M., Fornasari, G. i Vaccari, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catal. Today* **77**, 299–314 (2003).
9. Moulijn, J. A. i Kapteijn, F. Monolithic reactors in catalysis: Excellent control. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2**, 346–353 (2013).
10. Hartings, M. R. i Ahmed, Z. Chemistry from 3D printed objects. *Nat. Rev. Chem.* **3**, 305–314 (2019).
11. Zhakeyev, A. i in. Additive Manufacturing: Unlocking the Evolution of Energy Materials. *Adv. Sci.* **4**, 1700187 (2017).
12. Zhou, X. i Liu, C. Three-dimensional Printing for Catalytic Applications: Current Status and Perspectives. *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1701134 (2017).
13. Parra-Cabrera, C., Achille, C., Kuhn, S. i Ameloot, R. 3D printing in chemical engineering and catalytic technology: Structured catalysts, mixers and reactors. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 209–230 (2018).
14. Gao, W. i in. The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering. *CAD Comput. Aided Des.* **69**, 65–89 (2015).

15. Lee, J. Y., An, J. i Chua, C. K. Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials. *Appl. Mater. Today* **7**, 120–133 (2017).
16. Bagheri, A. i Jin, J. Photopolymerization in 3D Printing. *ACS Appl. Polym. Mater.* **1**, 593–611 (2019).
17. Wu, D., Zhang, Y. i Li, Y. Mechanical stability of monolithic catalysts: Improving washcoat adhesion by FeCrAl alloy substrate treatment. *J. Ind. Eng. Chem.* **56**, 175–184 (2017).
18. Cybulski, A. i Moulijn, J. A. The Present and the Future of Structured Catalysts: An Overview. w *Structured Catalysts and Reactors* (red. Cybulski, A. i Moulijn, J. A.) 1–18 (CRC Press, 2005).
19. Cybulski, A. i Moulin, J. Monoliths in Heterogeneous Catalysis. *Catal. Rev.* **36**, 179–270 (1994).
20. Tomašić, V. Application of the monoliths in DeNO_x catalysis. *Catal. Today* **119**, 106–113 (2007).
21. Tomašić, V. i Jović, F. State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors. *Appl. Catal. A Gen.* **311**, 112–121 (2006).
22. Kreutzer, M. T., Kapteijn, F. i Moulijn, J. A. Shouldn't catalysts shape up? Structured reactors in general and gas-liquid monolith reactors in particular. *Catal. Today* **111**, 111–118 (2006).
23. Boger, T., Heibel, A. K. i Sorensen, C. M. Monolithic catalysts for the chemical industry. *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 4602–4611 (2004).
24. Groppi, G., Beretta, A. i Tronconi, E. Monolithic Catalysts for Gas-Phase Syntheses of Chemicals. w *Structured Catalysts and Reactors* (red. Cybulski, A. i Moulijn, J. A.) 243–310 (CRC Press, 2005).
25. Hollenbach, R. Z. Method of making ceramic articles. Patent US3112184 (1958).
26. Miller, E. D. Manufacture of ceramic objects and the like. Patent US3290421 (1966).
27. Buhler, E., Schwarzmeier, K. i Strobel, K. Process for producing press molded articles provided with channels from powdery molding compounds. Patent US4853170 (1989).
28. Williams, J. L. Monolith structures, materials, properties and uses. *Catal. Today* **69**, 3–9 (2001).
29. Bagley, R. Extrusion method for forming thinwalled honeycomb structures. Patent US3790654 (1974).
30. Matsuhisa, T. i Kato, K. Method of manufacturing a ceramic honeycomb structural body and an extrusion die therefor. Patent US4741792 (1988).

31. Miwa, M. i Shiji, Y. Process for producing ceramic honeycomb structure extrusion dies. Patent US5070588 (1991).
32. Stevens, R. R. i Johnson, H. A. Cordierite precursor preparation. Patent EP0237253 (1987).
33. Lachman, I. M. i Nordlie, L. A. Method of producing high-strength high surface area catalyst supports. Patent US4631267 (1986).
34. Bardhan, P., Lachman, I. M. i Nordlie, L. A. Preparation of monolithic catalyst support structures having an integrated high surface area phase. Patent EP0199443 (1986).
35. Lachman, I. M. i Williams, J. L. Extruded monolithic catalyst supports. *Catal. Today* **14**, 317–329 (1992).
36. Schwaen, W., Kuschke, R. i Schmelz, H. D. P. D. Fine honeycomb ceramic catalyst for nitrogen oxide(s). Patent DE4215481 (1993).
37. Forzatti, P., Ballardini, D. i Sighicelli, L. Preparation and characterization of extruded monolithic ceramic catalysts. *Catal. Today* **41**, 87–94 (1998).
38. Sakurai, K., Shimoji, K., Yoshinaga, T. i Watanabe, K. Electrically heated catalytic converter for an engine. Patent US5744104 (1998).
39. Twigg, M. V. i Webster, D. E. Metal and Coated Metal Catalysts. w *Structured Catalyst and Reactors* (red. Cybulski, A. i Moulijn, J. A.) 71–108 (CRC Press, 2005).
40. Santala, T. J. i Jost, E. M. Catalytic converter. Patent US3953176 (1976).
41. Whittenberger, W. A. Method for optimizing stacking characteristics of corrugated metal foil. Patent US4753919 (1988).
42. Cornelison, R. C. Corrugated thin metal monolith converter. Patent US5395600 (1995).
43. Gibson, I., Rosen, D. i Stucker, B. *Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing*. (Springer, 2015).
44. ASTM International. *F2792-12a - Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies*. Rapid Manufacturing Association (2013).
45. Pham, D. i Gault, R. A comparison of rapid prototyping technologies. *Int. J. Mach. Tools Manuf.* **38**, 1257–1287 (1998).
46. Levy, G. N., Schindel, R. i Kruth, J. P. Rapid manufacturing and rapid tooling with layer manufacturing (LM) technologies, state of the art and future perspectives. *CIRP Ann. - Manuf. Technol.* **52**, 589–609 (2003).
47. Hofmann, M. 3D printing gets a boost and opportunities with polymer materials. *ACS Macro Lett.* **3**, 382–386 (2014).

48. Thompson, M. K. i in. Design for Additive Manufacturing: Trends, opportunities, considerations, and constraints. *CIRP Ann. - Manuf. Technol.* **65**, 737–760 (2016).
49. Wohlers, T. *Wohlers Report 2021: 3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry*. (Wohlers Associates, 2021).
50. Yan, X. i Gu, P. A review of rapid prototyping technologies and systems. *CAD Comput. Aided Des.* **28**, 307–318 (1996).
51. Gross, B. C., Erkal, J. L., Lockwood, S. Y., Chen, C. i Spence, D. M. Evaluation of 3D printing and its potential impact on biotechnology and the chemical sciences. *Anal. Chem.* **86**, 3240–3253 (2014).
52. Kitson, P. J. i in. 3D printing of versatile reactionware for chemical synthesis. *Nat. Protoc.* **11**, 920–936 (2016).
53. Guvendiren, M., Molde, J., Soares, R. M. D. i Kohn, J. Designing Biomaterials for 3D Printing. *ACS Biomater. Sci. Eng.* **2**, 1679–1693 (2016).
54. Grimm, T. *User's Guide to Rapid Prototyping*. (Society of Manufacturing Engineers, 2004).
55. Pham, D. i Dimov, S. S. *Rapid manufacturing: the technologies and applications of rapid proto typing and rapid tooling*. (Springer, 2001).
56. Gebhardt, A. *Understanding Additive Manufacturing*. (Hanser, 2011).
57. Pandey, P. M., Venkata Reddy, N. i Dhande, S. G. Slicing procedures in layered manufacturing: A review. *Rapid Prototyp. J.* **9**, 274–288 (2003).
58. Minetto, R., Volpato, N., Stolfi, J., Gregori, R. M. M. H. i da Silva, M. V. G. An optimal algorithm for 3D triangle mesh slicing. *CAD Comput. Aided Des.* **92**, 1–10 (2017).
59. Tofail, S. A. M. i in. Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities. *Mater. Today* **21**, 22–37 (2018).
60. Utela, B., Storti, D., Anderson, R. i Ganter, M. A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP). *J. Manuf. Process.* **10**, 96–104 (2008).
61. Bahnini, I., Rivette, M., Rechia, A., Siadat, A. i Elmesbahi, A. Additive manufacturing technology: the status, applications, and prospects. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **97**, 147–161 (2018).
62. Hędrzak, E. i Michorczyk, P. Trójwymiarowe drukowanie: od projektu do gotowego produktu. w *Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce. Nauki techniczne i inżynierskie. Cz. 5* (red. Leśny, J. i Nyćkowiak, J.) 65–71 (Młodzi Naukowcy, 2016).

63. Hędrzak, E. i Michorczyk, P. Trójwymiarowe drukowanie: przegląd metod. w *Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce. Nauki techniczne i inżynierskie. Cz. 5* (red. Leśny, J. i Nyćkowiak, J.) 72–78 (Młodzi Naukowcy, 2016).
64. Rossi, S., Puglisi, A. i Benaglia, M. Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing in Organic Synthesis. *ChemCatChem* **10**, 1512–1525 (2018).
65. Vaezi, M., Seitz, H. i Yang, S. A review on 3D micro-additive manufacturing technologies. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **67**, 1721–1754 (2013).
66. Bikas, H., Stavropoulos, P. i Chryssolouris, G. Additive manufacturing methods and modeling approaches: A critical review. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **83**, 389–405 (2016).
67. Wang, X., Jiang, M., Zhou, Z., Gou, J. i Hui, D. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. *Compos. Part B Eng.* **110**, 442–458 (2017).
68. Crump, S. S. Apparatus and Method for Creating Three-Dimensional Objects. Patent US5121329 (1992).
69. Ligon, S. C., Liska, R., Stampfl, J., Gurr, M. i Mülhaupt, R. Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing. *Chem. Rev.* **117**, 10212–10290 (2017).
70. Nadgorny, M. i Ameli, A. Functional Polymers and Nanocomposites for 3D Printing of Smart Structures and Devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 17489–17507 (2018).
71. Travitzky, N. i in. Additive manufacturing of ceramic-based materials. *Adv. Eng. Mater.* **16**, 729–754 (2014).
72. Low, Z. X. i in. Perspective on 3D printing of separation membranes and comparison to related unconventional fabrication techniques. *J. Memb. Sci.* **523**, 596–613 (2017).
73. Gross, B., Lockwood, S. Y. i Spence, D. M. Recent advances in analytical chemistry by 3D printing. *Anal. Chem.* **89**, 57–70 (2017).
74. Bogdan, E. i Michorczyk, P. 3D Printing in Heterogeneous Catalysis — the State of the Art. *Materials.* **13**, 4534 (2020).
75. Hwa, L. C., Rajoo, S., Noor, A. M., Ahmad, N. i Uday, M. B. Recent advances in 3D printing of porous ceramics: A review. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **21**, 323–347 (2017).
76. Guo, N. i Leu, M. C. Additive manufacturing: Technology, applications and research needs. *Front. Mech. Eng.* **8**, 215–243 (2013).
77. Dixit, C. K., Kadimisetty, K. i Rusling, J. 3D-printed miniaturized fluidic tools in chemistry and biology. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **106**, 37–52 (2018).

78. Manapat, J. Z., Chen, Q., Ye, P. i Advincula, R. C. 3D Printing of Polymer Nanocomposites via Stereolithography. *Macromol. Mater. Eng.* **302**, 1–13 (2017).
79. Hull, C. Apparatus for production of three dimensional objects by Stereolithography. Patent US4575330 (1986).
80. Bártolo, P. J. Stereolithographic Processes. w *Stereolithography Materials, Processes and Applications* (red. Bártolo, P. J.) 1–36 (Springer, 2011).
81. Melchels, F. P. W., Feijen, J. i Grijpma, D. W. A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering. *Biomaterials* **31**, 6121–6130 (2010).
82. Chartrain, N. A., Williams, C. B. i Whittington, A. R. A review on fabricating tissue scaffolds using vat photopolymerization. *Acta Biomater.* **74**, 90–111 (2018).
83. Sculpteo. 3D printing with the Carbon 3D printer and the CLIP technology. Pobrano z <https://www.sculpteo.com/en/glossary/carbon-3d-printer-and-clip-technology/> (2020).
84. Hinczewski, C., Corbel, S. i Chartier, T. Ceramic suspensions suitable for stereolithography. *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**, 583–590 (1998).
85. Singh, D. D., Mahender, T. i Raji, A. Powder bed fusion process: A brief review. *Mater. Today Proc.* **46**, 350–355 (2021).
86. Zhang, F. i in. 3D printing technologies for electrochemical energy storage. *Nano Energy* **40**, 418–431 (2017).
87. Manzanares Palenzuela, C. L. i Pumera, M. (Bio)Analytical chemistry enabled by 3D printing: Sensors and biosensors. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **103**, 110–118 (2018).
88. Krujatz, F. i in. Additive Biotech – Chances, challenges, and recent applications of additive manufacturing technologies in biotechnology. *N. Biotechnol.* **39**, 222–231 (2017).
89. Stuecker, J. N., Miller, J. E., Ferrizz, R. E., Mudd, J. E. i Cesarano, J. Advanced Support Structures for Enhanced Catalytic Activity. *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 51–55 (2004).
90. Ferrizz, R. M., Stuecker, J. N., Cesarano, J. i Miller, J. E. Monolithic Supports with Unique Geometries and Enhanced Mass Transfer. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 302–308 (2005).
91. Tubío, C. R. i in. 3D printing of a heterogeneous copper-based catalyst. *J. Catal.* **334**, 110–115 (2016).
92. Azuaje, J. i in. An efficient and recyclable 3D printed α -Al₂O₃ catalyst for the multicomponent assembly of bioactive heterocycles. *Appl. Catal. A Gen.* **530**, 203–210 (2017).

93. Díaz-Marta, A. S. i in. Three-Dimensional Printing in Catalysis: Combining 3D Heterogeneous Copper and Palladium Catalysts for Multicatalytic Multicomponent Reactions. *ACS Catal.* **8**, 392–404 (2018).
94. Elkoro, A. i Casanova, I. 3D Printing of Structured Nanotitania Catalysts: A Novel Binder-Free and Low-Temperature Chemical Sintering Method. *3D Print. Addit. Manuf.* **5**, 220–226 (2018).
95. Elkoro, A., Soler, L., Llorca, J. i Casanova, I. 3D printed microstructured Au/TiO₂ catalyst for hydrogen photoproduction. *Appl. Mater. Today* **16**, 265–272 (2019).
96. Quintanilla, A., Casas, J. A., Miranzo, P., Osendi, M. I. i Belmonte, M. 3D-Printed Fe-doped silicon carbide monolithic catalysts for wet peroxide oxidation processes. *Appl. Catal. B Environ.* **235**, 246–255 (2018).
97. Díaz-Marta, A. S. i in. Multicatalysis combining 3D-printed devices and magnetic nanoparticles in one-pot reactions: Steps forward in compartmentation and recyclability of catalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 25283–25294 (2019).
98. Lefevre, J., Mullens, S. i Meynen, V. The impact of formulation and 3D-printing on the catalytic properties of ZSM-5 zeolite. *Chem. Eng. J.* **349**, 260–268 (2018).
99. Li, X., Rezaei, F. i Rownaghi, A. A. 3D-printed zeolite monoliths with hierarchical porosity for selective methanol to light olefin reaction. *React. Chem. Eng.* **3**, 733–746 (2018).
100. Li, X., Rezaei, F. i Rownaghi, A. A. Methanol-to-olefin conversion on 3D-printed ZSM-5 monolith catalysts: Effects of metal doping, mesoporosity and acid strength. *Microporous Mesoporous Mater.* **276**, 1–12 (2019).
101. Magzoub, F., Li, X., Al-Darwish, J., Rezaei, F. i Rownaghi, A. A. 3D-printed ZSM-5 monoliths with metal dopants for methanol conversion in the presence and absence of carbon dioxide. *Appl. Catal. B Environ.* **245**, 486–495 (2019).
102. Li, X., Li, W., Rezaei, F. i Rownaghi, A. Catalytic cracking of n-hexane for producing light olefins on 3D-printed monoliths of MFI and FAU zeolites. *Chem. Eng. J.* **333**, 545–553 (2018).
103. Li, X., Alwakwak, A. A., Rezaei, F. i Rownaghi, A. A. Synthesis of Cr, Cu, Ni, and Y-Doped 3D-Printed ZSM-5 Monoliths and Their Catalytic Performance for n-Hexane Cracking. *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 2740–2748 (2018).
104. Magzoub, F., Li, X., Lawson, S., Rezaei, F. i Rownaghi, A. A. 3D-printed HZSM-5 and 3D-HZM5@SAPO-34 structured monoliths with controlled acidity and porosity for conversion of methanol to dimethyl ether. *Fuel* **280**, 118628 (2020).

105. Wang, X., Guo, W., Abu-Reziq, R. i Magdassi, S. High-Complexity WO₃-Based Catalyst with Multi-Catalytic Species via 3D Printing. *Catalysts* **10**, 840 (2020).
106. Van Noyen, J., De Wilde, A., Schroeven, M., Mullens, S. i Luyten, J. Ceramic processing techniques for catalyst design: Formation, properties, and catalytic example of ZSM-5 on 3-dimensional fiber deposition support structures. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **9**, 902–910 (2012).
107. Lefevre, J., Gysen, M., Mullens, S., Meynen, V. i Van Noyen, J. The benefit of design of support architectures for zeolite coated structured catalysts for methanol-to-olefin conversion. *Catal. Today* **216**, 18–23 (2013).
108. Danaci, S. i in. Efficient CO₂ methanation over Ni/Al₂O₃ coated structured catalysts. *Catal. Today* **273**, 234–243 (2016).
109. Zhu, C. i in. Toward digitally controlled catalyst architectures: Hierarchical nanoporous gold via 3D printing. *Sci. Adv.* **4**, 9459 (2018).
110. Konarova, M. i in. Enabling Process Intensification by 3 D Printing of Catalytic Structures. *ChemCatChem* **9**, 4132–4138 (2017).
111. Zhou, X. i Liu, C. J. Three-dimensional printing of porous carbon structures with tailorable pore sizes. *Catal. Today* **347**, 2–9 (2020).
112. Chaparro-Garnica, C. Y., Davó-Quñonero, A., Bailón-García, E., Lozano-Castelló, D. i Bueno-López, A. Design of Monolithic Supports by 3D Printing for Its Application in the Preferential Oxidation of CO (CO-PrOx). *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 36763–36773 (2019).
113. Rossi, S., Puglisi, A., Raimondi, L. M. i Benaglia, M. Stereolithography 3D-Printed Catalytically Active Devices in Organic Synthesis. *Catalysts* **10**, 109 (2020).
114. Saha, A. i in. Additive Manufacturing of Catalytically Active Living Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 13373–13380 (2018).
115. Elias, Y., Rudolf von Rohr, P., Bonrath, W., Medlock, J. i Buss, A. A porous structured reactor for hydrogenation reactions. *Chem. Eng. Process.* **95**, 175–185 (2015).
116. Avril, A. i in. Continuous flow hydrogenations using novel catalytic static mixers inside a tubular reactor. *React. Chem. Eng.* **2**, 180–188 (2017).
117. Hornung, C. H. i in. Use of Catalytic Static Mixers for Continuous Flow Gas-Liquid and Transfer Hydrogenations in Organic Synthesis. *Org. Process Res. Dev.* **21**, 1311–1319 (2017).
118. Genet, C. i in. Reductive aminations using a 3D printed supported metal(0) catalyst system. *J. Flow Chem.* **8**, 81–88 (2018).

119. Gardiner, J. i in. Catalytic Static Mixers for the Continuous Flow Hydrogenation of a Key Intermediate of Linezolid (Zyvox). *Org. Process Res. Dev.* **22**, 1448–1452 (2018).
120. Lahtinen, E. i in. Fabrication of porous hydrogenation catalysts by Selective Laser Sintering 3D printing technique. *ACS Omega* **4**, 12012–12017 (2019).
121. Capel, A. J., Rimington, R. P., Lewis, M. P. i Christie, S. D. R. 3D printing for chemical, pharmaceutical and biological applications. *Nat. Rev. Chem.* **2**, 422–436 (2018).
122. Symes, M. D. i in. Integrated 3D-printed reactionware for chemical synthesis and analysis. *Nat. Chem.* **4**, 349–354 (2012).
123. Kitson, P. J., Symes, M. D., Dragone, V. i Cronin, L. Combining 3D printing and liquid handling to produce user-friendly reactionware for chemical synthesis and purification. *Chem. Sci.* **4**, 3099–3103 (2013).
124. Černá, M., Veselý, M. i Dzik, P. Physical and chemical properties of titanium dioxide printed layers. *Catal. Today* **161**, 97–104 (2011).
125. Arin, M. i in. Inkjet printing of photocatalytically active TiO₂ thin films from water based precursor solutions. *J. Eur. Ceram. Soc.* **31**, 1067–1074 (2011).
126. Arin, M. i in. Deposition of photocatalytically active TiO₂ films by inkjet printing of TiO₂ nanoparticle suspensions obtained from microwave-assisted hydrothermal synthesis. *Nanotechnology* **23**, 165603 (2012).
127. Arin, M. i in. Low temperature deposition of TiO₂ layers from nanoparticle containing suspensions synthesized by microwave hydrothermal treatment. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **66**, 100–111 (2013).
128. Torres Arango, M. A. i in. Robotic Deposition of TiO₂ Films on Flexible Substrates from Hybrid Inks: Investigation of Synthesis-Processing-Microstructure-Photocatalytic Relationships. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 24659–24670 (2016).
129. De Hazan, Y., Thänert, M., Trunec, M. i Misak, J. Robotic deposition of 3d nanocomposite and ceramic fiber architectures via UV curable colloidal inks. *J. Eur. Ceram. Soc.* **32**, 1187–1198 (2012).
130. De Vidales, M. J. M. i in. 3D printed floating photocatalysts for wastewater treatment. *Catal. Today* **328**, 157–163 (2019).
131. Hernández-Afonso, L. i in. Ceramic-Based 3D Printed Supports for Photocatalytic Treatment of Wastewater. *J. Chem.* ID 7602985 (2017).

132. Skorski, M. R., Esenther, J. M., Ahmed, Z., Miller, A. E. i Hartings, M. R. The chemical, mechanical, and physical properties of 3D printed materials composed of TiO₂-ABS nanocomposites. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **17**, 89–97 (2016).
133. Ambrosi, A., Moo, J. G. S. i Pumera, M. Helical 3D-printed metal electrodes as custom-shaped 3D platform for electrochemical devices. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 698–703 (2016).
134. Ambrosi, A. i Pumera, M. Self-Contained Polymer/Metal 3D Printed Electrochemical Platform for Tailored Water Splitting. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 3–9 (2018).
135. Ambrosi, A. i Pumera, M. Multimaterial 3D-Printed Water Electrolyzer with Earth-Abundant Electrodeposited Catalysts. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 16968–16975 (2018).
136. Browne, M. P., Novotný, F., Sofer, Z. i Pumera, M. 3D Printed Graphene Electrodes' Electrochemical Activation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 40294–40301 (2018).
137. Gusmão, R., Sofer, Z., Marvan, P. i Pumera, M. MoS₂ versatile spray-coating of 3D electrodes for the hydrogen evolution reaction. *Nanoscale* **11**, 9888–9895 (2019).
138. Taylor, S. L., Jakus, A. E., Shah, R. N. i Dunand, D. C. Iron and Nickel Cellular Structures by Sintering of 3D-Printed Oxide or Metallic Particle Inks. *Adv. Eng. Mater.* **19**, 1600365 (2017).
139. Tubío, C. R., Guitián, F. i Gil, A. Fabrication of ZnO periodic structures by 3D printing. *J. Eur. Ceram. Soc.* **36**, 3409–3415 (2016).
140. Davó-Quiñonero, A., Sorolla-Rosario, D., Bailón-García, E., Lozano-Castelló, D. i Bueno-López, A. Improved asymmetrical honeycomb monolith catalyst prepared using a 3D printed template. *J. Hazard. Mater.* **368**, 638–643 (2019).
141. Li, Y. i in. Rational design and preparation of hierarchical monoliths through 3D printing for syngas methanation. *J. Mater. Chem. A* **6**, 5695–5702 (2018).
142. Rokicińska, A. i in. Combustion of toluene over cobalt-modified MFI zeolite dispersed on monolith produced using 3D printing technique. *Catal. Today* **375**, 369–376 (2021).
143. Knitter, R. i Liauw, M. A. Ceramic microreactors for heterogeneously catalysed gas-phase reactions. *Lab Chip* **4**, 378–383 (2004).
144. Bose, S., Ke, D., Sahasrabudhe, H. i Bandyopadhyay, A. Additive manufacturing of biomaterials. *Prog. Mater. Sci.* **93**, 45–111 (2018).

Wykaz skrótów z dziedziny druku 3D

3DFD	trójwymiarowe osadzanie włókna	(ang. <i>three dimensional fibre deposition</i>)
AM	wytwarzanie addytywne, przyrostowe	(ang. <i>additive manufacturing</i>)
AMF	format pliku dla technologii wytwarzania addytywnego	(ang. <i>additive manufacturing format</i>)
BJ	natryskiwanie spoiwa	(ang. <i>binder jetting</i>)
CAD	projektowanie wspomagane komputerowo	(ang. <i>computer aided design</i>)
CGI	przechwytywanie geometrii wewnętrznej	(ang. <i>capture geometry inside</i>)
CLIP	ciągła produkcja poprzez ciekły interfejs	(ang. <i>continuous liquid interface production</i>)
DED	ukierunkowane osadzanie energii	(ang. <i>directed energy deposition</i>)
DIW	bezpośrednie pisanie tuszem (atramentem)	(ang. <i>direct ink writing</i>)
DLP	cyfrowe przetwarzanie światła	(ang. <i>digital light processing</i>)
DMD	cyfrowa matryca mikroluster	(ang. <i>digital micromirror device</i>)
EBM	stapianie wiązką elektronową	(ang. <i>electron beam melting</i>)
FDC	osadzanie stopionego materiału ceramicznego	(ang. <i>fused deposition of ceramics</i>)
FDM	osadzanie stopionego materiału	(ang. <i>fused deposition modeling</i>)
FFF	wytwarzanie stopionego włókna	(ang. <i>fused filament fabrication</i>)
LOM	wytwarzanie obiektów laminowanych	(ang. <i>laminated object manufacturing</i>)
ME	wytłaczanie materiału	(ang. <i>material extrusion</i>)
MJ	natryskiwanie materiału	(ang. <i>material jetting</i>)
PBF	fuzja złoża proszkowego	(ang. <i>powder bed fusion</i>)
RC	zrobotyzowane wytłaczanie	(ang. <i>robocasting</i>)
RM	szybkie wytwarzanie gotowych produktów	(ang. <i>rapid manufacturing</i>)
RP	szybkie wytwarzanie prototypów	(ang. <i>rapid prototyping</i>)
RT	szybkie wytwarzanie narzędzi	(ang. <i>rapid tooling</i>)
SFF	wytwarzanie brył swobodnie formowanych	(ang. <i>solid free-form fabrication</i>)
SL	laminowanie arkuszy	(ang. <i>sheet lamination</i>)
SLA	stereolitografia	(ang. <i>stereolithography</i>)
SLM	selektywne stapianie laserowe	(ang. <i>selective laser melting</i>)
SLS	selektywne spiekanie laserowe	(ang. <i>selective laser sintering</i>)
STL	standardowy język teselacji	(ang. <i>standard tessellation language</i>)
VP	fotopolimeryzacja w zbiorniku (kadzi)	(ang. <i>vat photopolymerization</i>)

Streszczenie

Druk 3D stanowi obiecującą alternatywę dla tradycyjnych metod produkcji katalizatorów monolitycznych. W tej pracy została zaproponowana nowa metoda syntezy katalizatorów z zastosowaniem technologii DLP (ang. *digital light processing*) i techniki odwzorowania struktury, jaką jest *casting*. Polega ona na wydrukowaniu polimerowych szablonów, wypełnieniu ich materiałem ceramicznym i poddaniu obróbce termicznej w celu usunięcia tych szablonów. Otrzymane monolity stanowią ich odwrotną replikę. W ten sposób przygotowano różnego rodzaju monolityczne katalizatory, a także nośniki katalityczne, na których powierzchni osadzono później fazę aktywną.

Właściwości katalityczne monolitów zawierających Mn i/lub Na_2WO_4 przebadano w procesie utleniającego sprzęgania metanu, uwzględniając wpływ składu i struktury katalizatora oraz warunków procesu. Porównano je z właściwościami katalizatorów w formie proszku. Monolity pokryte warstwą zeolitu typu MFI poddano testom katalitycznym w procesie izomeryzacji α -pinenu w fazie gazowej. Określono wpływ składu i grubości warstwy zeolitowej oraz warunków procesu na jego przebieg. Zbadano również właściwości fizykochemiczne wybranych katalizatorów przed i po ich pracy.

Przedstawiona metoda syntezy monolitów z wykorzystaniem druku 3D pozwoliła na bardzo precyzyjną kontrolę struktury katalizatorów, co z kolei umożliwiło kontrolowanie stopnia konwersji substratów i selektywności do różnych produktów. Katalizatory wytworzone tą metodą wykazały się dobrą aktywnością i selektywnością w procesach. W szczególności dotyczyło to katalizatorów manganowo-wolframianowych i manganowych stosowanych w procesie utleniającego sprzęgania metanu.

Abstract

3D printing is a promising alternative to traditional methods of producing monolithic catalysts. This thesis proposes a new method of catalyst synthesis using DLP (digital light processing) technology, as well as casting, which is a templating technique. It involves printing polymer templates, filling them with ceramic material and then subjecting them to thermal treating in order to remove these templates. The obtained monoliths are their reverse replicas. In this way, many types of monolithic catalysts were prepared, as well as catalytic supports to which an active phase was later deposited.

Catalytic properties of monoliths containing Mn and/or Na₂WO₄ were studied in the process of oxidative coupling of methane, taking into account the influence of the composition and the structure of the catalyst as well as the process conditions. They were compared with the properties of powder catalysts. Monoliths coated with a MFI type zeolite layer were subjected to catalytic tests in the process of α -pinene isomerization in the gas phase. Moreover, we could determine the influence of the composition and thickness of the zeolite layer as well as the process conditions on the process itself. Physicochemical properties of selected catalysts before and after their performance were also examined.

The presented method of monolith synthesis with the use of 3D printing allowed for a very precise control of the catalyst structure, which in turn enabled us to control substrate conversion and selectivities to various products. The catalysts produced by this method showed good activity and selectivity in the processes. In particular, this concerned manganese-tungstate and manganese catalysts used in the oxidative coupling of methane.

Oświadczenie

Oświadczam, że udział w pracy pt.:

The application of 3D printing in the designing of channel structures in monolithic catalysts dedicated to the oxidative coupling of methane


Hędrzak (Bogdan), E., Michorczyk, P. *Technical Transactions* **3**, 31-40 (2017)

jest zgodny z opisem poniżej.

Elżbieta Bogdan (70%): wykonanie syntez katalizatorów i testów katalitycznych, opracowanie i analiza wyników badań, opracowanie tekstu artykułu, korespondencja z edytorem, przygotowanie odpowiedzi na recenzje

Piotr Michorczyk (30%): opracowanie koncepcji badań, wybór metodyki badań, analiza wyników badań, konsultacja naukowa, korekta tekstu artykułu i odpowiedzi na recenzje

Elżbieta Bogdan
Elżbieta Bogdan


Piotr Michorczyk

Oświadczenie

Oświadczam, że udział w pracy pt.:

Preparation of monolithic catalysts using 3D printed templates for oxidative coupling of methane

Michorczyk, P., Hędrzak (Bogdan), E., Węgrzyniak, A. *Journal of Materials Chemistry A* **4**, 18753-18756 (2016)

jest zgodny z opisem poniżej.

Piotr Michorczyk (30%): opracowanie koncepcji badań, wybór metodyki badań, analiza wyników badań, konsultacja naukowa, opracowanie tekstu artykułu, korespondencja z edytorem, przygotowanie odpowiedzi na recenzje

Elżbieta Bogdan (60%): wykonanie syntez katalizatorów, wybranych badań fizykochemicznych i testów katalitycznych, opracowanie i analiza wyników badań, opracowanie tekstu artykułu

Adam Węgrzyniak (10%): wykonanie wybranych badań fizykochemicznych



Piotr Michorczyk



Elżbieta Bogdan



Adam Węgrzyniak

Oświadczenie

Oświadczam, że udział w pracy pt.:

Monolithic composites with geometry controlled by polymeric 3D printed templates: Characterization and catalytic performance in OCM

Bogdan, E., Michorczyk, B., Rokicińska, A., Basta, M., Myradova, M., Kuśtrowski, P., Michorczyk, P. *Applied Surface Science* **553**, 149554 (2021)

jest zgodny z opisem poniżej.


Elżbieta Bogdan (40%): opracowanie koncepcji badań, wybór metodyki badań, wykonanie syntez katalizatorów, wybranych badań fizykochemicznych i testów katalitycznych, opracowanie i analiza wyników badań, opracowanie tekstu artykułu, przygotowanie odpowiedzi na recenzje

Barbara Michorczyk (15%): wykonanie testów katalitycznych i pomiarów ciśnienia różnicowego, opracowanie wyników badań

Anna Rokicińska (15%): wykonanie wybranych badań fizykochemicznych, opracowanie wyników badań


Elżbieta Bogdan


Barbara Michorczyk


Anna Rokicińska

Marcelina Basta (5%): drukowanie szablonów i wykonanie syntez wybranych katalizatorów

Mariya Myradova (5%): wykonanie testów na proszkowych materiałach katalitycznych, udział w przygotowaniu odpowiedzi na recenzje

Piotr Kuśtrowski (10%): konsultacja naukowa, interpretacja wyników wybranych badań, udział w przygotowaniu tekstu artykułu i odpowiedzi na recenzje

Piotr Michorczyk (10%): opracowanie koncepcji badań, konsultacja naukowa, analiza wyników badań, opracowanie tekstu artykułu, korespondencja z edytorem, przygotowanie odpowiedzi na recenzje

Marcelina Nowakowska (Basta)

Marcelina Basta

Mariya Myradova

Mariya Myradova

Piotr Kuśtrowski

Piotr Kuśtrowski

Piotr Michorczyk

Piotr Michorczyk

Kraków, dn. 25 VIII 2021 r.

Oświadczenie

Oświadczam, że udział w publikacji pt.:

Monoliths with MFI zeolite layers prepared with the assistance of 3D printing: Characterization and performance in the gas phase isomerization of α -pinene

Hędrzak (Bogdan), E., Węgrzynowicz, A., Rachwalik, R., Sulikowski, B., Michorczyk, P.
Applied Catalysis A: General **579**, 75-85 (2019)

jest zgodny z poniższym opisem.

- Elżbieta Bogdan (50 %): wykonanie syntez katalizatorów, wybranych badań fizykochemicznych i testów katalitycznych, opracowanie i analiza wyników badań, opracowanie tekstu artykułu;
- Adam Węgrzynowicz (10 %): wykonanie syntez katalizatorów i wybranych badań fizykochemicznych, opracowanie i analiza wyników badań;
- Rafał Rachwalik (10 %): wykonanie analiz chromatograficznych do testów katalitycznych, opracowanie i analiza wyników badań, opracowanie tekstu artykułu;
- Bogdan Sulikowski (10 %): wykonanie wybranych badań fizykochemicznych, opracowanie i analiza wyników badań, konsultacja naukowa, korekta językowa i merytoryczna tekstu pracy;
- Piotr Michorczyk (20 %): opracowanie koncepcji badań, wybór metodyki badań, analiza wyników badań, konsultacja naukowa, opracowanie tekstu artykułu, korespondencja z edytorem, przygotowanie odpowiedzi na recenzje.

Elżbieta Bogdan
Elżbieta Bogdan

Węgrzynowicz
Adam Węgrzynowicz

Rachwalik
Rafał Rachwalik

Bogdan Sulikowski
Bogdan Sulikowski

Michorczyk
Piotr Michorczyk

Życiorys naukowy

Elżbieta Bogdan

Wykształcenie

- X 2014 – IX 2020 Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
studia III stopnia w dyscyplinie technologia chemiczna
obszar badań: kataliza heterogeniczna
- X 2012 – V 2014 Centrum Pedagogiki i Psychologii Politechniki Krakowskiej,
Studium Pedagogiczne dla Studentów
przygotowanie pedagogiczne
- X 2012 – VII 2014 Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
studia II stopnia na kierunku technologia chemiczna
specjalność: lekka technologia organiczna
tytuł: magister inżynier
praca magisterska: *Reforming parowy alkoholi w obecności katalizatorów heterogenicznych*
- X 2009 – VI 2012 Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii
studia I stopnia na kierunku chemia
moduły kierunkowe: chemia analityczna i stosowana, chemia organiczna i biologiczna
tytuł: licencjat
projekt licencjacki: *Próba syntezy alkaloidu dielsyny*

Doświadczenie zawodowe

IX 2018 – obecnie	Zespół Szkół Chemicznych w Krakowie stanowisko: nauczyciel chemii i przedmiotów zawodowych
IX 2013	Gimnazjum Integracyjne nr 15 w Krakowie praktyka: nauczyciel chemii
VII 2013	Miejskie Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji S.A. w Krakowie, Zakład Oczyszczania Ścieków <i>Płaszów</i> , Centralne Laboratorium praktyka: laborant
VIII 2011	Szpital Specjalistyczny w Brzozowie Podkarpacki Ośrodek Onkologiczny, Laboratorium Centralne praktyka: laborant

Umiejętności językowe

język angielski – poziom zaawansowany, język niemiecki – poziom podstawowy

Zainteresowania

druk 3D, dydaktyka chemii

Wykaz dorobku naukowego

1. Artykuły

- 1.1 **Bogdan, E.**, Michorczyk, B., Rokicińska, A., Basta, M., Myradova, M., Kuśtrowski, P., Michorczyk, P. Monolithic composites with geometry controlled by polymeric 3D printed templates: Characterization and catalytic performance in OCM. *Applied Surface Science* **553**, 149554 (2021) (IF=6,707).
- 1.2 Rokicińska, A., Drozdek, M., **Bogdan, E.**, Węgrzynowicz, A., Michorczyk, P., Kuśtrowski, P. Combustion of toluene over cobalt-modified MFI zeolite dispersed on monolith produced using 3D printing technique. *Catalysis Today* **375**, 369-376 (2021) (IF=6,766).
- 1.3 **Bogdan, E.**, Michorczyk, P. 3D printing in heterogeneous catalysis – the state of the art. *Materials* **13**, 4534 (2020) (IF=3,623).
- 1.4 **Hędrzak, E.**, Węgrzynowicz, A., Rachwalik, R., Sulikowski, B., Michorczyk, P. Monoliths with MFI zeolite layers prepared with the assistance of 3D printing: Characterization and performance in the gas phase isomerization of α -pinene. *Applied Catalysis A: General* **579**, 75-85 (2019) (IF=5,006).
- 1.5 Węgrzyniak, A., Rokicińska, A., **Hędrzak, E.**, Michorczyk, B., Zeńczak-Tomera, K., Kuśtrowski, P., Michorczyk, P. High-performance Cr–Zr–O and Cr–Zr–K–O catalysts prepared by nanocasting for dehydrogenation of propane to propene. *Catalysis Science & Technology* **7**, 6059-6068 (2017) (IF=5,365).
- 1.6 **Hędrzak, E.**, Michorczyk, P. The application of 3D printing in the designing of channel structures in monolithic catalysts dedicated to the oxidative coupling of methane. *Technical Transactions* **3**, 31-40 (2017).
- 1.7 Michorczyk, B., **Hędrzak, E.**, Study of oxidative coupling of methane integrated with CO oxidation. *Technical Transactions* **2**, 71-81 (2017).
- 1.8 Michorczyk, B., Suszyński, K., Smoleń, P., **Hędrzak, E.** Utleniające sprzężenie metanu zintegrowane w jednym reaktorze z odwodornieniem etanu do etenu. *Przemysł Chemiczny* **95**, 1936-1940 (2016) (IF = 0,385).

- 1.9 Michorczyk, P., **Hędrzak, E.**, Węgrzyniak, A. Preparation of monolithic catalysts using 3D printed templates for oxidative coupling of methane. *Journal of Materials Chemistry A* **4**, 18753-18756 (2016) (IF=8,867).
- 1.10 Węgrzyniak, A., Jarczewski, S., Wach, A., **Hędrzak, E.**, Kuśtrowski, P., Michorczyk, P. Catalytic behaviour of chromium oxide supported on CMK-3 carbon replica in the dehydrogenation propane to propene *Applied Catalysis A: General* **508**, 1-9 (2015) (IF = 4,012).

2. Rozdziały w monografiach

- 2.1 **Hędrzak, E.**, Michorczyk, P. Trójwymiarowe drukowanie: przegląd metod, w: *Badania i rozwój młodych naukowców w Polsce. Nauki techniczne i inżynieryjne. Cz. 5.*, red. nauk. Leśny, J., Nyćkowiak, J., 72-78 (Młodzi Naukowcy, 2016) ISBN 978-83-65362-38-4.
- 2.2 **Hędrzak, E.**, Michorczyk, P. Trójwymiarowe drukowanie: od projektu do gotowego produktu, w: *Badania i rozwój młodych naukowców w Polsce. Nauki techniczne i inżynieryjne. Cz. 5.*, red. nauk. Leśny, J., Nyćkowiak, J., 65-71 (Młodzi Naukowcy, 2016) ISBN 978-83-65362-38-4.

3. Patenty

- 3.1 Michorczyk, P., Węgrzynowicz, A., **Hędrzak, E.**, Rachwalik, R. Sposób preparatyki zeolitowego katalizatora monolitycznego. Patent PL238641 (2021).

4. Wystąpienia na konferencjach

4.1 Komunikaty ustne

- 4.1.1 **Hędrzak, E.**, Węgrzynowicz, A., Rachwalik, R., Sulikowski, B., Michorczyk, P. Monoliths with MFI zeolite layers prepared with the assistance of 3D printing: Characterization and performance in the gas phase isomerization of α -pinene. *19th International Zeolite Conference Perth* (2019).
- 4.1.2 **Hędrzak, E.**, Węgrzynowicz, A., Rachwalik, R., Sulikowski, B., Michorczyk, P. Monoliths with a ZSM-5 layer prepared with the 3D printing assistance for the gas-phase isomerisation of α -pinene. *XXII Zeolite Forum Niepołomice* (2018).

- 4.1.3 **Hędrzak, E.**, Michorczyk, P. Mn-containing monolithic catalysts based on 3D printed templates for oxidative coupling of methane. *International Conference on Catalysis and Surface Chemistry i 50-te Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne* Kraków (2018).
- 4.1.4 Michorczyk, P., **Hędrzak, E.**, Węgrzynowicz, A., Rachwalik, R., Sulikowski, B. Application of 3D printing for preparation of monolithic catalysts. *XLIX Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne* Kraków (2017).
- 4.1.5 Węgrzyniak, A., Jarczewski, S., **Hędrzak, E.**, Kuśtrowski, P., Michorczyk, P. Chromium oxide supported on ordered mesoporous replicas as effective catalysts for dehydrogenation of propane to propylene. *18th International Zeolite Conference: Zeolites for a Sustainable World* Rio de Janeiro (2016).
- 4.1.6 Michorczyk, P., Węgrzyniak, A., Jarczewski, S., **Hędrzak, E.**, Wach, A., Kuśtrowski, P. Nanostructure replication – new universal method of ordered catalysts preparation. *XX Zeolite Forum* Stryszawa (2015).
- 4.1.7 Węgrzynowicz, A., **Hędrzak, E.**, Jarczewski, S., Ogonowski, J., Kuśtrowski, P., Michorczyk, P. Odwodornienie propanu do propenu w obecności nowych uporządkowanych materiałów nanoporowatych. *8. Kongres Technologii Chemicznej: Surowce – energia – materiały* Rzeszów (2015).

4.2 Prezentacje plakatowe

- 4.2.1 **Bogdan, E.**, Węgrzyniak, A., Zeńczak-Tomera, K., Michorczyk, P. Zastosowanie druku 3D do syntezy katalizatorów monolitycznych dla procesu odwodornienia propanu. *62 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego* Warszawa (2019).
- 4.2.2 **Hędrzak, E.**, Michorczyk, P. Manganowe katalizatory monolityczne otrzymane z zastosowaniem druku 3D dla procesu utleniającego sprzężania metanu. *61 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego* Kraków (2018).
- 4.2.3 Basta, M., **Hędrzak, E.**, Rachwalik, R., Węgrzynowicz, A., Michorczyk, P. Preparatyka reaktorów monolitycznych otrzymanych z zastosowaniem metody druku 3D z aktywną warstwą kryształów zeolitowych naniesioną metodą wtórnego wzrostu. *61 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego* Kraków (2018).

- 4.2.4 Węgrzyniak, A., Jarczewski, S., Rokicińska, A., Michorczyk, B., Zeńczak-Tomera, K., Węgrzynowicz, A., **Hędrzak, E.**, Kuśtrowski, P., Michorczyk P. Catalytic performance of chromium oxide-doped carbon, alumina and zirconia nanoreplicas in propane dehydrogenation. *International Conference on Catalysis and Surface Chemistry i 50-te Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne* Kraków (2018).
- 4.2.5 **Hędrzak, E.**, Michorczyk, P., Węgrzyniak, A. Synteza katalizatorów monolitycznych Mn-Na₂WO₄ dla procesu utleniającego sprzęgania metanu z zastosowaniem szablonów strukturotwórczych otrzymanych techniką druku 3D. *XLIX Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne* Kraków (2017).
- 4.2.6 Węgrzyniak, A., Jarczewski, S., **Hędrzak, E.**, Michorczyk, B., Węgrzynowicz, A., Kuśtrowski, P., Michorczyk, P. Odwodornienia propanu do propenu w obecności nośnikowanych katalizatorów chromowych otrzymanych metodą nanocastingu. *XLIX Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne* Kraków (2017).
- 4.2.7 Węgrzyniak, A., Jarczewski, S., **Hędrzak, E.**, Michorczyk, P., Kuśtrowski, P. Chromium oxide supported on mesoporous alumina prepared by nanocasting as a catalyst for propane dehydrogenation. *XXI Zeolite Forum* Boszkowo (2017).
- 4.2.8 **Hędrzak, E.**, Węgrzynowicz, A., Rachwalik, R., Michorczyk, P. Gas-phase α -pinene isomerization over monolithic ZSM-5 catalysts. *International Workshop on Functional Nanoporous Materials FuNaM* Kraków (2016).
- 4.2.9 Michorczyk, P., Węgrzyniak, A., Jarczewski, S., Wach, A., **Hędrzak, E.**, Kuśtrowski, P. New effective Cr-containing CMK-3 catalysts for dehydrogenation of propane to propylene. *16th International Congress on Catalysis: Catalysis for the Sustainable Development of the World* Pekin (2016).
- 4.2.10 **Hędrzak, E.**, Smoleń, P., Zielińska, K., Michorczyk, P. Synteza i charakterystyka nowych monolitycznych katalizatorów na bazie drukowanych trójwymiarowych szablonów strukturotwórczych. *XLVIII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne* Kraków (2016).
- 4.2.11 Węgrzyniak, A., Jarczewski, S., **Hędrzak, E.**, Węgrzynowicz, A., Michorczyk, B., Kuśtrowski, P., Michorczyk, P. Nowe uporządkowane mezoporowate katalizatory na osnowie tlenku chromu dla procesu odwodornienia propanu do propenu. *XLVIII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne* Kraków (2016).

- 4.2.12 **Hędrzak, E.**, Michorczyk, P., Węgrzyniak, A. Application of 3-D printing for monolithic catalysts preparation. *II Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa: Młodzi Naukowcy w Polsce – Badania i Rozwój* Wrocław (2015).
- 4.2.13 **Hędrzak, E.**, Węgrzyniak, A., Jarczewski, S., Niemczyk-Wrzeszcz, M., Zeńczak-Tomera, K., Kuśtrowski, P., Michorczyk, P. Nowe uporządkowane nanoporowate materiały tlenkowe dla procesu odwodornienia propanu do propenu. *XLVII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne* Kraków (2015).
- 4.2.14 Michorczyk, P., **Hędrzak, E.**, Węgrzynowicz, A., Rachwalik, R., Węgrzyniak, A. Drukarki 3-D – nowe narzędzia w katalizie? *XLVII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne* Kraków (2015).

5. Projekty badawcze

- 5.1 Monolityczne katalizatory otrzymane z zastosowaniem techniki druku 3D dla procesu odwodornienia propanu w obecności i bez udziału CO₂. Temat badawczy nr C-2/501/2018/DS-M w ramach działalności statutowej (2018-2019). Kierownik tematu.
- 5.2 Drukowanie 3D – od projektu cyfrowego do praktycznych zastosowań katalitycznych. Projekt badawczy nr 2016/23/B/ST5/01108 Narodowego Centrum Nauki (2017-2021). Wykonawca projektu w latach 2017-2018.
- 5.3 Synteza katalizatorów heterogenicznych o właściwościach kwasowych z zastosowaniem druku 3D. Projekt badawczy nr 2016/23/N/ST5/01104 Narodowego Centrum Nauki (2017-2018). Kierownik projektu.
- 5.4 Opracowanie metody syntezy katalizatorów monolitycznych dla procesu izomeryzacji α -pinenu. Temat badawczy nr C-2/295/2016/DS-M w ramach działalności statutowej (2016-2017). Kierownik tematu.
- 5.5 Nanoreplikacja strukturalna: nowa, prosta i uniwersalna metoda syntezy uporządkowanych materiałów nanoporowatych do celów katalitycznych i nie tylko. Projekt badawczy nr 2013/09/B/ST5/03419 Narodowego Centrum Nauki (2014-2017). Wykonawca projektu w latach 2015-2017.