TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

Material- und Prozessentwicklung der Extrusionsbasierten Additiven Fertigung von Heterogenen Katalysatorformkörpern

Theresa Ludwig

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prüfer der Dissertation: Prof. Dr. Ulrich K. Heiz1. Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger2. Hon.-Prof. Dr. Richard W. Fischer

Die Dissertation wurde am 27.03.2019 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 08.04.2019 angenommen.

"Innovation ist eine Idee im Gärungsprozess."

Prof. Dr. Hans-Jürgen Quadbeck-Seeger (*1939), deutscher Chemiker

~ Danksagung ~

Mein besonderer Dank geht an *Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger* für die Möglichkeit, dieses spannende und herausfordernde Thema zu bearbeiten, für die Freiheit, Ideen zu verwirklichen und das Verständnis und die Bestärkung als Pionierin auf diesem Gebiet zu forschen.

Großer Dank geht an *Dr. Carsten Troll* für die unzähligen Stunden der Diskussion, technischen Modifikationen oder Reparaturen und vor allem für den ausnahmslosen Rückhalt in jeglichen Belangen. Auch meinem Mentor und MuniCat Koordinator *Prof. Dr. Richard W. Fischer* möchte ich herzlichst Danke sagen für das offene Ohr und die durchgehende Unterstützung sowohl bei organisatorischen als auch bei fachlichen Fragestellungen. Vielen Dank an die beiden Projektleiter der Clariant AG *Dr. Normen Szesni* und *Dr. Markus Tonigold*. Danke, dass Ihr es mir ermöglicht habt, Einblicke in Eure Arbeit und die industrielle Forschung zu erhalten. Auch *Manfred Frauenrath* danke ich für die Unterstützung und konstruktiven Diskussionen.

Meiner Projektpartnerin *Jennie von Seckendorff* danke ich für alle fachlichen Diskussionen, LP-Seminare und Gespräche. Meinem Projektpartner *Thomas Burger* danke ich vor allem für die Widmung seiner raren Zeit, mir so viel über Seine Arbeit oder Messgeräte zu erklären.

Katia Rodewald danke ich für die REM-Messungen, Bestellungen und Ihre Herzlichkeit. Tobias Abstreiter danke ich für alle Antworten zu Druckerfragen, Unterstützungen im Druckerbau und weiteren Modifizierungen. Jörg Bayer danke ich für sein unerschöpfliches Wissen. Fabian Linsenmann und der Technischen Elektrochemie danke ich für Möglichkeit, Rheometer-Messungen durchzuführen.

Ebenfalls möchte ich mich für die Mitarbeit meiner Studenten bedanken: *Carolin Gleißner, Eva Fuß, Matthias Feigel, Aleksander Jagličić, Patrick Schlachta, Johannes Wieser, Michael Vordermeier* und *Eva Kratzer*. Besonderer Dank geht an meine Masterandinnen *Miriam Wehrle* und *Paula Großmann*: ein engagiertes und selbstständiges Mädl am Anfang, dann eines am Ende, besseres kann man sich nicht vorstellen. Ich wünsche Euch das Beste für Eure Zukunft!

Vielen Dank an den gesamten Lehrstuhl, durch Euch hatte ich eine wunderbare Zeit. Besonderen Dank an *Tobi, Arzu* und *Max* für all den Spaß während meiner ersten Jahre am Lehrstuhl. Lieben Dank an *Michl* für Seine Ausgeglichenheit, an *Tom, Marc, Markus, Basti, Martin, Daniel W.,* und den Rest der Mannschaft für den sozialen Zusammenhalt. Ein großes Dankeschön geht an *Basti* und vor allem *Daniel H.* für Eure Zeit, diese Arbeit zu korrigieren, obwohl sie thematisch doch weiter weg ist.

Vielen Dank an *Sandra* für die interdisziplinäre Bande von der Chemie zum Maschinenbau und alle inspirierenden Gespräche. Herzlichen Dank an *Carina, Kathi, Daniel M.,* und *Konsti,* die mich sowohl in Zeiten der Höhen als auch der Tiefen durch intensive Gespräche begleitet und motiviert haben.

Liebsten Dank an meine Familie, an *Mama, Papa* und *Richard*, für die mentale und finanzielle Unterstützung in jeder Lebenslage – ohne Euch hätte ich dies alles nicht gemeistert. Zu guter Letzt danke ich *Christian* für alle gemeinsamen Momente: "Liebe ist, wenn man zum Katalysator des Anderen wird." Du bist mein Katalysator.

IV

Abkürzungs- und Formelverzeichnis

Abkürzungen

3D	Dreidimensional
3DP	3D Printing (syn. Pulver-Binder Druck, Binder Jetting)
AcOH	Essigsäure
Al	Aluminium-basierte Materialien (AlO(OH), Al ₂ O ₃ , Al(OH) ₃)
Alg	Ammoniumalginat
AM	Additive Fertigung (engl. Additive Manufacturing)
AS	Amplitude Sweep
BET	Brunauer-Emmet-Teller
CAD	Computer-Aided Design
CFD	Computational Fluid Dynamics
CSR	Continuous Shear Rate
Cu-K	Kalzinierter Cu-basierter Katalysator
D60	Disperal [®] 60
DIW	Direct Ink Writing (syn. Robocasting)
DLP	Digital Light Processing
DoE	Statistische Versuchsplanung (engl. Design of Experiments)
EA	Elementaranalyse
EM	Extrusion Multiplier
FDC	Fused Deposition of Ceramics
FDM®	Schmelzschichtung (engl. Fused Deposition Modeling®)
FDMet	Fused Deposition of Metals
FFF	Fused Filament Fabrication (ungeschützter Begriff für FDM® Technologie)
HPMC	Hydroxypropylmethylcellulose
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LCM	Lithography-based Ceramic Manufacturing
LDH	Geschichtetes Doppelhydroxid (engl. Layered Double Hydroxide)
LVE	Linear-viskoelastischer Bereich
MC	Methylcellulose
MJM	Multi-Jet Modeling
MFR	Schmelze-Masseflussrate
MOF	Metal Organic Framework
MPEG MA	Methoxy(polyethylenglycol)methacrylat
MTO	Methanol-to-olefins
NMP	N-methyl-2-pyrrolidon

OF	Optiflo-H 600 VF
PAA	Polyacrylsäure
PBT	Pural [®] BT
PCE	Polycarboxylatether
PE	Polyethylen
PEG	Polyethylenglycol
PEI	Polyethylenimin
PNF	Pural [®] NF
PSB	Pural [®] SB
PSCF	Puralox [®] SCF 55
PSCFa	Puralox [®] SCFa
PTM	Puralox [®] TM 100/150 UF
PP	Polypropylen
PVA	Polyvinylalkohol
PVP	Polyvinylpyrrolidon
PZT	Blei-Zirkonat-Titanat
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RSM	Response Surface Methodology
RT	Raumtemperatur
SA	Stearinsäure
$\mathrm{SLA}^{\mathbb{R}}$	Stereolithographie (engl. Stereolithography Aparatus®)
SLM	Selektives Laserschmelzen (engl. Selective Laser Melting)
SLS	Selektives Lasersintern (engl. Selective Laser Sintering)
STL	Standard Tesselation Language
Т	Takovit
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UV	Ultraviolett
VP	Vestoplast®
XRD	Pulverröntgendiffraktometrie

$a_{\rm BET}$	Spezifische Oberfläche nach Brunauer-Emmet-Teller	$m^2 \cdot g^{-1}$
<i>a</i> _{Ni}	Aktive Nickeloberfläche	$m^2 \cdot g^{-1}$
С	Elementarzellenparameter	Å
d_{50}	50 % der Partikelgrößen (mittlere Partikelgröße)	μm
d_{90}	Maß der größten Partikel (90% der Partikelgrößen)	μm
d_{P}	Partikeldurchmesser	μm
\bar{d}	Mittlerer Gitterabstand	Å
F_{S}	Seitendruckfestigkeit	Ν
G'	Speichermodul	Pa
G'_{eq}	Konstantes Speichermodul im LVE-Bereich	Ра
<i>G</i> "	Verlustmodul	Ра
ΔH	Reaktionsenthalpie	kJ∙mol ⁻¹
M_{Δ}	Prozentualer Gewichtsverlust, Massenverlust	%
р	Druck	Pa
Δp	Druckverlust	Ра
$S_{\rm D}$	Schrumpfung des Durchmessers	%
$S_{\rm H}$	Schrumpfung der Höhe	%
Т	Temperatur	°C
T _k	Kalzinierungstemperatur	°C
$V_{\rm P}$	Kumulatives Porenvolumen	cm ³ ·g ⁻¹
W	Massenanteil	%
X _{CO2}	Umsatz an CO ₂	%

Griechische Formelzeichen

Ϋ́	Schergeschwindigkeit	s ⁻¹
З	Bettporosität	-
η	Dynamische Viskosität	Pa∙s
η_0	Anfangsviskosität bei niedriger Schergeschwindigkeit	Pa∙s
θ	Beugungswinkel	0
ρ	Dichte	kg∙m ⁻³
τ	Schubspannung	Pa
$ au_{ m f}$	Fließgrenze (engl. flow stress)	Pa
$ au_{ m y}$	Nachgebgrenze (engl. yield stress)	Pa
ω	Leerrohrgeschwindigkeit	$m \cdot s^{-1}$

Abstract

The macroscopic design of a catalyst is an essential parameter to tune catalytic factors like the heat and mass transport or the pressure drop of a packed bed. Therefore, this specific area is an important part in the research of heterogeneous catalysis. Some studies have already shown that additive manufacturing (AM) can overcome form limitations of industrial shaping techniques by a layerwise construction technique, which can enhance the efficiency of the shaped bodies. That is why the actual thesis is focusing on basic examinations of the compatibility of 3D-printing processes in heterogeneous catalysis and on the evaluation of the production of catalyst support as well as direct manufacturing of catalysts concerning form stability, mechanical strength and micro- or macro porosity. The analysis of the process chain of two extrusion-based printing techniques showed that shapes 3D-printed while using a huge amount of organic binder do not provide adequate mechanical stability after treating at calcination temperatures below 1000 °C. In comparison, technologies mainly processing ceramic materials, e.g. Direct Ink Writing (DIW), allow the manufacturing of structural components with good side crush strengths and reasonably high specific surface areas. Furthermore, this study demonstrated that the properties can be adjusted depending on the thermal post-processing temperature and inorganic additives to fulfill the specific demands of a catalytic reaction. Detailed process investigations have been evaluated within the scope of the development of new catalytic materials with different requirements. A boehmite-based catalyst support as well as a NiAl-based precursor and a CuMnAl-based calcined hydrogenation catalyst were successfully printed by DIW into cylindrical and monolithic shapes. In comparison to the processing of boehmite, which uses peptization, the stabilization of the catalyst particles in water was defined as the main influencing factor. A stabilization was possible using low organic binder concentrations, for example cellulose or polyethylene glycol derivatives, polyurethane thickener or alginate gel. Rheological studies have shown that printable mixtures can be obtained in a defined equilibrium storage modulus (G'_{eq}) and flow stress (τ_f) range and the effects of different components on the shape stability and extrudability can be evaluated. Within the frame of a proof of principle study, it has been verified that the processing of the catalytic NiAl-based precursor by DIW using organic binders shows no influence on the structural characteristics of the calcined and reduced species as well as on the intrinsic catalytic activity in the methanation of CO₂. However, the addition of inorganic binders (e.g. boehmite) can be helpful for improving the processing properties and the mechanical strength of the body. Thus, this affects the ratio of the active species per catalyst mass, whereby equal CO_2 conversion was reached after adjusting the catalyst quantity as no structural restrictions could be observed. These promising results of the material and process development of this thesis pave the way for future full-particle studies of complex 3D-printed geometries with adjusted properties depending on the reaction requirements.

Kurzzusammenfassung

Die makroskopische Form eines Katalysators ist ein essentieller Bestandteil der Forschung der heterogenen Katalyse, da die Geometrie katalytische Parameter, wie Wärme- und Stofftransport oder den Druckverlust einer Reaktorschüttung optimieren kann. Einige Arbeiten konnten bisher zeigen, dass Additive Fertigung (AM) durch einen schichtweisen Aufbau bestehende Limitierungen industrieller Formgebungsmethoden von heterogenen Katalysatoren überwinden und die Effizienz der Formkörper verbessern kann. Aus diesem Grund fokussiert sich die vorliegende Arbeit auf grundlegende Untersuchungen zur Kompatibilität von 3D-Druckprozessen in der heterogenen Katalyse und bewertet die Fertigung von Katalysatorträgern als auch den Direktdruck von Katalysatoren hinsichtlich ihrer Formstabilität, mechanischen Festigkeit, sowie mikro- und makroskopischen Porosität. Die Analyse der Prozesskette zweier extrusionsbasierter Drucktechniken zeigt, dass die erhaltenen Formkörper bei Verarbeitung mit hohen organischen Binderanteilen nach Kalzinierungstemperaturen kleiner als 1000 °C keine ausreichende mechanische Stabilität aufweisen. Durch Technologien, welche hauptsächlich keramisches Material verarbeiten, wie beispielsweise das Direct Ink Writing (DIW), können dagegen Formkörper mit guter Seitendruckfestigkeit und annehmbar hohen spezifischen Oberflächen erhalten werden. Dabei konnte bewiesen werden, dass diese Eigenschaften stark abhängig von der thermischen Nachbehandlung sind und ggf. durch die Zugabe von anorganischen Additiven eingestellt werden müssen, um die spezifischen Anforderungen einer katalytischen Reaktion zu erfüllen. Detaillierte Prozessuntersuchungen wurden im Rahmen der Entwicklung von neuen katalytischen Materialien mit unterschiedlichen Ansprüchen evaluiert. So konnten sowohl zylindrische und monolithische Boehmit-basierte Katalysatorträger als auch ein Ni-basierter Präkursor und ein CuMnAl-basierter kalzinierter Hydrierkatalysator erfolgreich über DIW geformt werden. Im Vergleich zur Verarbeitung von Boehmit, welche über Peptisierung erfolgte, konnte hier vor allem die Stabilisierung der Katalysatorpartikel im wässrigen Milieu als größter Einflussfaktor definiert werden. Diese gelang durch den Einsatz von geringen organischen Binderanteilen wie Celluloseoder Polyethylenglycolderivaten sowie Polyurethan-Verdickern oder Alginatgel. Rheologische Studien zeigten, dass in einem definierten Bereich des konstanten Speichermoduls (G'_{eq}) und der Fließgrenze ($\tau_{\rm f}$) druckbare Mischungen erhalten und die Einflüsse verschiedener Komponenten auf die Schichtstabilität und Extrusionsfähigkeit bewertet werden können. Im Rahmen einer Proof of Principle-Studie konnte bewiesen werden, dass die Verarbeitung des katalytischen NiAl-basierten Präkursormaterials über DIW mit Hilfe von organischen Bindern keinen Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften der kalzinierten und reduzierten Spezies sowie auf die intrinsische katalytische Aktivität in der CO2-Methanisierung nimmt. Zudem erwies sich der Einsatz von anorganischen Bindern (z. B. Boehmit) zur Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften und der mechanischen Festigkeit als hilfreich. Hierdurch wird der Anteil der Aktivkomponente jedoch reduziert, wobei nach Anpassung der entsprechenden Katalysatormenge gleiche Umsätze erzielt und keine Einschränkungen durch strukturelle Änderungen beobachtet werden konnten. Die vielversprechenden Ergebnisse der Material- und Prozessuntersuchungen dieser Arbeit ebnen somit den Weg für zukünftige full-particle-Studien komplexer 3D-gedruckter Geometrien abhängig von den reaktionsspezifischen Anforderungen.

Inhaltsverzeichnis

Abkürz	zungs- und FormelverzeichnisV
Abstra	etVIII
Kurzzu	Isammenfassung IX
Inhalts	verzeichnisX
Einleit	ung 1
Theore	etischer Hintergrund
1. For	mgebung von heterogenen Katalysatoren – vom Pulver zum dreidimensionalen Formkörper3
1.1.	Formgebungsmethoden heterogener Katalysatoren4
1.2.	Einfluss der makroskopischen Geometrie von Katalysatoren7
2. Die	katalytische Mikrostruktur sowie thermische und mechanische Eigenschaften12
2.1.	Mikrostrukturelle Anforderungen an einen Katalysator 13
2.2.	Thermische und mechanische Einflüsse auf die Katalysatorstruktur 16
3. Add	litive Fertigung von funktionellen Materialien – Stand der Technik20
3.1.	Übersicht über geeignete AM-Verfahren für Keramiken
3.2.	Additive Fertigung von Katalysatorträgern 30
3.3.	Direkte Additive Fertigung von Katalysatoren oder deren Vorläufern
Zielset	zung der Arbeit
Ergebi	nisse und Diskussion
4. Ver	gleich additiver Verfahren zur Formgebung Boehmit-basierter Katalysatorträger
4.1.	Einflussfaktoren auf Prozessparameter und -spezifikationen
4.	1.1. Anforderungen an die Filament-Compoundierung und den Druckprozess Fused Deposition of Ceramics
4.	1.2. Anforderungen an die Herstellung hochgefüllter Pasten und den Druckprozess Direct Ink Writing
4.2.	Einfluss der thermischen Nachbehandlung auf die geometrischen und materialspezifischen Eigenschaften
4.3.	Geometriemodifikationen zur Erhöhung der makroskopischen Oberfläche
4.4.	Vergleich der Drucktechniken über die Gesamtheit der Prozesskette

5.	Meth	odenentwicklung und Parameterbestimmung zur Verarbeitung neuer Materialien im	
	DIW	-Druck	30
6.	Vera	rbeitung von hydrieraktiven Katalysatoren oder Präkursoren über DIW	35
	6.1.	Material- und verarbeitungsspezifische Parameter des DIW-Drucks von heterogene Katalysatoren	en 35
	6.1	.1. NiAl-basierter Katalysator zur Methanisierung	35
	6.1	.2. CuMnAl-basierter hydrieraktiver Katalysator) 1
	6.2.	Binder-abhängige thermische Nachbehandlung	99
	6.3.	Untersuchung der strukturellen und katalytischen Eigenschaften 3D-gedruckt Katalysatoren am Beispiel der Methanisierung	er)4
	6.3	.1. Einfluss des Verarbeitungsprozesses auf die chemische Struktur)4
	6.3	.2. Einfluss des Verarbeitungsprozesses auf die Porenstruktur)7
	6.3	.3. Intrinsische Katalysatorleistungstests für die CO ₂ -Methanisierung	0
7.	Mög	lichkeiten und Herausforderungen der Additiven Fertigung von katalytischen Formkörper	n 13
	7.1.	Vergleich der Additiven Fertigung von Katalysatoren und Katalysatorträgern über Dire Ink Writing	ct 3
	7.2.	Vergleich der Additiven Fertigung von heterogenen Katalysatoren mit industrielle Formgebungsverfahren	en 6
8.	Zusa	mmenfassung und Ausblick11	18
E	xperir	nenteller Teil	22
9.	Kata	lysatorträger und Katalysatoren12	22
	9.1.	Boehmit- und Al ₂ O ₃ -basierte Katalysatorträger 12	22
	9.2.	Synthese von NiAl-Katalysatorvorstufen 12	23
	9.3.	CuMnAl-basierter Hydrierkatalysator 12	24
10).Orga	nische Binder12	25
11	.Expe	erimentelle Schritte im Fused Deposition of Ceramics Verfahren12	27
	11.1.	Compoundierung des Ausgangsmaterials	27
	11.2.	FDC-Druck	27
12	.Expe	rimentelle Schritte im Direct Ink Writing Verfahren12	29
	12.1.	Herstellung des pastösen Ausgangsmaterials 12	29

12.2. DIW-Druck	
12.2.1. Spritzenbasiertes Drucksystem	
12.2.2. Schneckenbasiertes Drucksystem	
13. Thermische Nachbehandlung	
14.Katalysatorleistungstests für die Methanisierung von CO2	
15.Instrumentelle Analytik	
Literaturverzeichnis	
Abbildungsverzeichnis	
Tabellenverzeichnis	
Veröffentlichungen	
Anhang	

Einleitung

"Chemistry without catalysis, would be a sword without a handle, a light without brilliance, a bell without sound."

R. B. Desper, A. Mittasch, J. Chem. Edu. 1948, 25, 531-2.

Angesichts der gegenwärtigen Umweltproblematik und Ressourcenknappheit ist Katalyse gerade in der heutigen Zeit ein wichtiges Werkzeug zur Realisierung neuer Reaktionen und zur Leistungssteigung bewährter Synthesen. Diverse Faktoren der heterogenen Katalysatoren nehmen hierbei Einfluss auf Reaktionsparameter, wodurch die Katalyse als Forschungsfeld immer noch ein hohes Entwicklungspotential aufzeigt. Neben der Erforschung innovativer Materialien und deren mechanistischen Aspekte steht auch die Untersuchung von Prozessparametern wie Wärme- und Stofftransport sowie die spezifische Fluiddynamik der dreidimensionalen Körper im Fokus aktueller Forschung.^[1-4] Hierbei hat die Katalysatorform einen entscheidenden Einfluss und kann sowohl die katalytische Wirkung als auch die Kosteneffizienz einer Reaktion bestimmen. Die Formgebung von heterogenen Katalysatoren basiert dabei auf altbewährten Grundlagen, welche noch immer die heutigen Fertigungsprinzipien, wie z.B. Tablettierung oder Extrusion, dominieren: neben Sintern und Agglomeration von Partikeln definiert das Trocknungs- und Fließverhalten von Materialien die erfolgreiche Herstellung eines Katalysatorformkörpers. Allerdings müssen diese dabei immer wieder in einen neuen, gemeinsamen Kontext der Fertigungsprozesskette gesetzt werden. Das Design der Katalysatoren spielt ebenfalls eine bedeutende Rolle und wird durch die Auswahl der Formgebungsmethode limitiert. Über die Verarbeitung in einer Kugelmühle bzw. durch Granulieren können beispielsweise nur sphärische Partikel generiert werden, wohingegen bei der Tablettierung eine Variation der Form durch Austausch des kostenintensiven Presswerkzeugs möglich ist. Bei der Extrusion von Formkörpern kann die Geometrie über eine formgebende Öffnung (Matrize) verändert werden, wobei jedoch dieser Querschnitt entsprechend limitierend ist und das Extrudat anschließend in variable Längen geschnitten wird.^[5-6] Die Additive Fertigung (AM, engl. Additive Manufacturing, syn. 3D-Druck, Generative Fertigung) als innovative Formgebungsmethode bietet eine neue Möglichkeit, die Formlimitierungen industriell etablierter Verfahren zu überwinden. Durch den schichtweisen Aufbau des Körpers ausgehend von einem Computerunterstützten Design (Computer-Aided Design, CAD) und der so ermöglichten Variabilität kann die Technologie eine vielversprechende Position in der Fertigungsindustrie neben den bisher genutzten Prozessen gewinnen.^[7] Die Additive Fertigung bietet hierbei ein sehr breit gefächertes Forschungsgebiet, indem Maschinen stetig weiterentwickelt und die Kompatibilität neuer Materialien oder die Anwendung innovativer Einsatzgebiete untersucht werden müssen. Umso wichtiger ist es, die Vorteile der AM

Technologie, welche schon seit einigen Jahren beispielsweise in der Automobilbranche und der Medizintechnik eingesetzt wird, in neuen Forschungsbereichen durch detaillierte Studien zu etablieren. Einige wissenschaftliche Arbeiten konnten bisher zeigen, dass mit Hilfe von 3D-Druckverfahren Katalysatorträgermaterialien hergestellt und mit der aktiven Spezies beschichtet werden können.^[8] Durch die zusätzlichen geometrischen Freiheitsgrade konnten somit deutliche Verbesserungen z. B. hinsichtlich Umsatz und Stofftransport beobachtet werden.^[9-10] Weiterhin finden sich nur wenige Beispiele in der Literatur für den Direktdruck von Katalysatoren.^[11] Bei der Entwicklung des 3D-Drucks als Fertigungstechnologie für die industrielle Katalyse ist es jedoch essentiell, etablierte Materialien und deren neue Prozessierungsmöglichkeit vor dem Hintergrund der unterschiedlichen Anforderungen an den heterogenen Katalysator zu untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher die Formgebung von Al₂O₃-Katalysatorträgern, eines NiAl-basierten Präkursors (Katalysatorvorstufe) und eines CuMnAl-basierten kalzinierten Katalysatormaterials über extrusionsbasierte Additive Fertigung untersucht und verglichen. Dabei werden die Vorteile und Herausforderungen möglicher Fertigungstechnologien diskutiert und die Eigenschaften sowie Einflussparameter der unterschiedlichen Materialien analysiert. Neben den Prozessuntersuchungen wird hierfür der Schwerpunkt auf die rheologischen Eigenschaften der Ausgangsmaterialien und den Einfluss der Kalzinierung auf die Porosität und mechanische Stabilität der Materialien gelegt. Anhand der Beispielsreaktion der Methanisierung von CO2 über einen Ni/Al2O3 Katalysator werden zudem strukturelle Untersuchungen der direkten Verarbeitung von katalytischen Präkursoren und Katalysatorleistungstests zur Überprüfung der intrinsischen Aktivität durchgeführt.

Theoretischer Hintergrund

1. Formgebung von heterogenen Katalysatoren – vom Pulver zum dreidimensionalen Formkörper

Katalytische Verfahren gehören zur Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie. Durch Katalyse werden energieeffiziente, nachhaltige Synthesen von wichtigen Grund- und Feinchemikalien ermöglicht. Schätzungsweise findet bei der Produktionskette von 90 % aller Produkte ein katalytischer Prozess statt.^[12-13] Während in der homogenen Katalyse der Katalysator, meist gelöst in der Flüssigphase, in derselben Phase vorliegt wie die Reaktanten, liegen heterogene Katalysatoren und die Reaktionsstoffe in unterschiedlichen Phasen vor. So können die Abtrennung der Produkte und die Regeneration des Katalysators vereinfacht werden. Der als Feststoff vorliegende Katalysator kann hierbei als Pulver oder dreidimensionales Bauteil vorliegen. Besonders in großtechnischen Prozessen werden größere makroskopische Formkörper bevorzugt, um den Druckverlust Δp und somit die Betriebskosten der Reaktion gering zu halten. Es haben sich unterschiedliche industrielle Formgebungsmethoden zur Herstellung von makroskopischen Körpern entwickelt.^[14] Bis heute ist Entwicklung neuer Katalysatormaterialien, Geometrien und deren Einfluss die auf Reaktionsparameter Bestandteil industrieller und akademischer Forschung. Der Weg eines heterogenen Katalysators beginnt bei der Spezifizierung aktiver Zentren auf atomarer Ebene, welche eine definierte Kristallstruktur ausbilden (Abbildung 1.1).



Abbildung 1.1. Der Weg eines Katalysators von der atomaren Ebene bis zum makroskopischen Formkörper und der Verwendung im technischen Reaktor, mit Änderungen angepasst von Mitchell *et al.*^[13]; Produktionsanlage von Clariant AG^[15].

Die Forschung fokussiert sich hierbei auf die stattfindenden Adsorptions-, Desorptions- und Reaktionsmechanismen bzw. die spezifische Anordnung von aktivem Metall und Träger bzw. Spacer. Die sich aus dem Material bildenden Agglomerate formen so die Katalysatorpartikel, welche unterschiedliche Sphärizitäten abhängig von der Herstellungsmethode aufweisen können. In der universitären Forschung dient anschließend das erhaltene Katalysatorpulver als Grundmaterial für die Analyse der Aktivität und Selektivität des Materials in einer katalysierten Reaktion im Forschungsreaktor. Zur Verwendung dieser Katalysatoren im technischen, großindustriellen Bereich werden diese mit Hilfe von Additiven zu dreidimensionalen, makroskopischen Körpern geformt. Der Einfluss der Zusätze auf die katalytische Aktivität muss hierbei untersucht werden. So ist die Formgebung ein Grenzbereich zwischen Forschung und technischer Produktion und somit ein Schlüsselfaktor beim Scale-up von Reaktionen. Die technischen Reaktoren weisen im Vergleich zu Forschungsreaktoren größere Dimensionen im Meter-Maßstab auf, welche die Hauptbestandteile einer Produktionsanlage bilden. Die Gesamtentwicklung eines Katalysators bis zur industriellen Anwendung umfasst somit drei Etappen: die Erforschungsstufe der Marktanforderungen, die Stufe der intensiven Tests in Labor und Technikum (Pilotanlage) zur Untersuchung der chemischen Prozesse und Lebensdauer sowie die industrielle Stufe, der Produktion heterogener Katalysatoren.^[16] Mögliche Formgebungsmethoden und der Einfluss der makroskopischen Geometrie des Katalysators auf katalytische Parameter sollen im Folgenden erläutert werden.

1.1. Formgebungsmethoden heterogener Katalysatoren

Industrielle Formgebungsverfahren für heterogene Katalysatoren formen primäre Partikel im nmoder μm-Bereich zu makroskopischen Körpern. Hierbei zeigen sich prozessbedingte Unterschiede, wodurch die Eigenschaften des Katalysatorformkörpers, beispielsweise die Porosität, und die Komplexität der herzustellenden Formen variieren. Zu den bedeutendsten Formgebungsmethoden zählen die Sprühtrocknung, Granulierung, Tablettierung und die Extrusion.^[5-6, 17] In seltenen Fällen dient der Schlickerguss (*slip-casting*) zur Herstellung von dreidimensionalen Formkörpern.^[18]

Durch Mikrogranulieren, beispielsweise durch Sprühtrocknung von katalytischem Pulver, können sphärische Partikel von $20 - 100 \mu m$ geformt werden. Hier wird eine Suspension aus Wasser und dem katalytischen Pulver durch eine Düse injiziert, wodurch kleine Tröpfchen in heiße Luft gesprüht und runde Mikropartikel geformt werden können. Dabei können Pulver mit relativ breiter Partikelverteilung entstehen, welche nur eine geringe mechanische Beständigkeit aufweisen. Die gebildeten Partikel werden nicht nur in Festbettreaktoren, sondern vor allem auch in Suspensionsreaktoren eingesetzt, da so ein gleichmäßiger Fluss gewährleistet wird.^[6, 17] Beim Granulieren bilden sich dagegen durch kohäsive Kräfte der Partikel größere Agglomerate, welche durch Rotation zu sphärischen Partikeln von 2 - 30 mm geformt werden. Durch die Rollbewegung

beginnen die Partikel durch den sogenannten "Schneeball-Effekt" zu wachsen und größere Formkörper auszubilden. Teilweise werden Binder, wie beispielsweise Zement, eingesetzt, um die Klebrigkeit des Materials zu verbessern.^[5, 17] Die geometrische Limitierung des Granulierens kann bei der Tablettierung durch Variation der Form der Presswerkzeuge überwunden werden. Nach Zuführung des trockenen Pulvers in eine rotierende Mulde wird durch einen Stempel das Material durch plastische Deformation in die Werkzeugform gepresst und anschließend der Formkörper wieder aus der Form entlassen. Durch Kompression des Pulvers bei 50-80 kN können hohe Formgenauigkeiten erreicht werden. Dennoch können durch die hohe mechanische Einwirkung kristalline Strukturen zerstört werden, wodurch die Porosität des Körpers nur schwer gesteuert werden kann. Porositäten über 30 % können somit nur schwer realisiert werden. Zudem ist eine Formvariation mit einer Neuanfertigung des Presswerkzeugs verbunden, welche durch die hohen Material- und Anfertigungskosten nur beschränkt umgesetzt wird. Aus diesem Grund wird die Extrusion oftmals als Formgebungsmethode für heterogene Katalysatoren eingesetzt. Hierbei wird eine hochgefüllte Suspension durch eine Matrize gedrückt und anschließend in geeignete Längen (1-30 mm) geschnitten. Durch die Änderung der relativ günstigen Matrizenform können unterschiedliche Geometrien gefertigt werden. Eine schnelle Formveränderung in Extrusionsrichtung ist somit möglich. Der Prozess wird hauptsächlich über den Wassergehalt, den Binderzusatz, die Mischzeit, Alterung und die Extrusionstemperatur gesteuert. Durch Variation des Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnisses kann beispielsweise die Porosität des Körpers verändert werden (30-60%). Abhängig vom Trocknungs- und Kalzinierungsverhalten wird anschließend die Qualität der Extrudate bestimmt.^[5-6]

Zur Herstellung eines technischen Katalysators können sowohl Tablettierung als auch Extrusion organische oder anorganische Additive nutzen, um die Plastizität der zu formenden Masse, die Stabilität des sog. Grünkörpers (Grünling, ungebrannter Rohling) und die mechanische Festigkeit des Katalysators zu verbessern. Bei der Tablettierung haben sich besonders Schmiermittel, beispielsweise Mineralöl, Graphit, Talk, Stearate, oder anorganische Binder wie Silikate oder Boehmite (AlO(OH)), bewährt. Zur Formgebung eines nicht tablettierbaren Materials (z.B. Al₂O₃, Cu₂O) können geringe Anteile von Carbonaten oder Hydroxiden (AlO(OH), CuCO₃) die Verarbeitung ermöglichen.^[5-6, 17] Bei der Extrusion können Materialien zur Verbesserung des rheologischen Verhaltens (Ton, Stärke), Binder (Alumina, Ton), Peptisierungsstoffe zur Vermeidung der Agglomeration der Partikel (verdünnte Essigsäure oder Salpetersäure) oder brennbare Materialien als Porenbildner (Ruß, Stärke) fungieren.^[6, 17] Die Entwicklung neuer Geometrien wird oft durch CFD Simulationen (Computational Fluid Dynamics) zur Untersuchung der Strömungseigenschaften eines industriellen Katalysators unterstützt.^[19-20] So kann eine Vorauswahl optimierter Formkörper getroffen werden. Die reale Umsetzung jedoch ist häufig mit Zeit und hohen Kosten verbunden, beispielsweise durch die Anfertigung modifizierter Presswerkzeuge bei der Tablettierung oder neuer Matrizen für die Extrusion, wodurch der Mehrwert der Formänderung für

entscheidende Faktor ist. Die Reaktion der dreidimensionale Form ist bei die Granulierungsprozessen auf sphärische Partikel limitiert; durch Tablettierung können zwar komplexere Formen gefertigt werden, allerdings sind diese auf die Geometrie der spezifisch geformten Stempel beschränkt. Bei der Extrusion der keramischen Massen kann nur die Form in Extrusionsrichtung durch Austausch der Matrize variiert werden. Hierbei können durch spezielle Matrizen auch Monolithe als Abgaskatalysatoren hergestellt werden. Trotz der Vielzahl an Formgebungsmethoden kann eine einfache und schnelle Geometrieänderung kaum erreicht werden und Formkörper mit komplexeren äußeren Formen oder internen Strukturen nicht produziert werden. Durch Additive Fertigung kann ein zeitlicher Vorteil der Untersuchung neuer Formen durch sogenanntes Prototyping inerter Formkörper als auch durch die direkte Produktion funktioneller Geometrien (Manufacturing) ohne Austausch von maschinenrelevanten Bauteilen erreicht werden. Weiterhin werden durch den variablen und schichtweisen Aufbau des Bauteils zusätzliche geometrische Freiheitsgrade erhalten, wodurch komplexere Strukturen ermöglicht werden können.

1.2. Einfluss der makroskopischen Geometrie von Katalysatoren

Die Bedeutung der geometrischen Veränderung eines heterogenen Katalysators für die Optimierung diverser Reaktionsparameter ist weitreichend. Die makroskopische Geometrie beeinflusst die Fluiddynamik, insbesondere den Druckverlust und somit auch die Energieeffizienz des Systems. Weiterhin werden Stoff- und Wärmetransport beeinflusst, welche die Aktivität und Selektivität des Katalysators steuern. Ebenso nimmt die Form einen Einfluss auf die mechanische Stabilität und somit auf die Lebenszeit eines heterogenen Katalysators. Die Entwicklung der Formgebung muss den spezifischen Anforderungen der Prozesse im Reaktor angepasst werden.^[5] Diese Einflüsse und Beispiele möglicher Formkörpergeometrien sollen in diesem Abschnitt erläutert werden. Die unterschiedlichen Formen industriell gefertigter Katalysatoren, ob fluidisierbare Kugeln, monolithische Blöcke^[21-22] oder Wagenräder^[21, 23-24], und viele weitere patentierte Geometrien, die verbesserte Reaktionseigenschaften hervorrufen, bilden den Grundstein dieses Forschungsgebietes (Abbildung 1.2).



Abbildung 1.2. Übersicht über mögliche Formkörper für die heterogene Katalyse; zusammengestellt aus einer Auswahl patentierter und veröffentlichter Arbeiten.^[21, 23-30]

Neben Standardformen, wie Kugel oder Zylinder, werden erweiterte Formkörper beispielsweise durch Hinzufügen von Kanälen^[24, 26], Verschmelzungen geometrischer Elemente^[25, 31] oder Abrundungen^[26] hergestellt. Der Druckverlust entlang einer Schüttung limitiert oftmals die Anwendungen in Festbettreaktoren und kann durch die Katalysatorform beeinflusst werden. Zur Berechnung des Druckverlustes in Schüttungen wird meist die *Ergun*-Gleichung (1) verwendet.^[32]

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{150 \,\eta \,\omega \,(1 \cdot \epsilon)^2}{d_P^2 \,\epsilon^2} + \frac{1.75 \,\rho \,\omega^2 \,(1 \cdot \epsilon)}{d_P \,\epsilon^3} \tag{1}$$

 $\Delta p = Druckverlust$, L = Bettlänge, $\eta = dynamische Viskosität des Fluids$, $\omega = Leerrohrgeschwindigkeit$, $\varepsilon = Porosität des Bettes$, $d_p = Partikeldurchmesser$, $\rho = Dichte des Fluids$.

Aus der Gleichung ist ersichtlich, dass der Druckverlust Δp von vielen Parametern, wie z.B. der Leerrohrgeschwindigkeit ω , der Länge des Reaktors L und auch dem Partikeldurchmesser d_P des Formkörpers und der Bettporosität ε , abhängig ist. Kleinere Partikeldurchmesser resultieren entsprechend in einem Anstieg des Druckverlusts. Durch Veränderungen der Geometrie des Katalysators kann zudem die Bettporosität ε so verändert werden, dass der Druckverlust minimiert wird. Dabei gilt, je höher die Porosität, desto geringer ist der Druckverlust.^[5, 32-33] Im Vergleich zu sphärischen Partikeln, welche Leerräume von $\varepsilon = 0.35 - 0.40$ zwischen den Partikeln aufweisen, können komplexere Geometrien deutlich höhere Porositäten erreichen. Beispielsweise wurden Leerräume von $\varepsilon = 0.50 - 0.80$ bei Raschig-Ringen (Hohlzylindern) abhängig von deren Wandstärke beobachtet.^[5] Daraus kann korreliert werden, dass der Druckverlust in folgender Reihenfolge zunimmt: Monolith < Ringe < Pellet < Extrudat < Pulver.^[6] Böhning et al. untersuchten die unterschiedliche Anordnung einer V2O5/TiO2 Schüttung aus Raschig-Ringen, d. h. fluchtend, versetzt und regellos, und deren Einfluss auf den Druckverlust und Wärmetransport der katalysierten Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid.^[33] Aus dieser Studie wurde ersichtlich, dass auch die Fallrichtung des Formkörpers einen Einfluss hat, welche ebenso abhängig von der Geometrie ist. So zeigte sich, dass der Druckverlust einer regellosen Packung höher als der einer versetzten oder fluchtenden, regelmäßigen Anordnung ist. Gleichzeitig wird jedoch der radiale Wärmetransport der fluchtenden Schüttung durch eine geringere Durchmischung kleiner. Afandizadeh et al. untersuchten den Unterschied zwischen schnellem und langsamen Einfüllen von Kugeln in ein zylindrisches Rohr, wobei die langsamere Methode zu einer niedrigeren Bettporosität führte.^[34] Dies konnten auch Pottbäcker et al. bestätigten, wobei der Einfluss der Füllmethode speziell auf die erhöhte lokale Porosität in der Nähe der Reaktorwand erfasst werden konnte.^[35] Diese Leerräume sind vor allem auf den sog. Wandeffekt zurückzuführen, welche besonders bei niedrigen Rohr-zu-Partikel-Druckmessern ausgeprägt sind. Es wurde jedoch beobachtet, dass dieser Effekt nicht nur von der Füllmethode, sondern ebenso von der Geometrie, dem Material und vor allem der Oberflächenrauheit abhängig ist.

Neben dem Druckverlust kann ebenfalls der Wärme- und Stofftransport durch die Katalysatorgeometrie beeinflusst werden. Durch Änderung der Porosität bzw. radialen Durchmischung können lokale Temperaturspitzen, welche möglicherweise die Selektivität oder Katalysatorlebensdauer vermindern, vermieden werden.^[5, 36-37] Durch die Entwicklung von größeren Katalysatorporen und somit einer größeren zugänglichen Oberfläche kann vor allem der Stofftransport erhöht werden. Auf diesem Wege wird die Diffusion der Reaktanten zu den aktiven Zentren verbessert. So ist die Oberfläche von Zylindern beispielsweise größer ist als die Oberfläche

von Kugeln. Durch das Hinzufügen von Kanalstrukturen, wie bei sog. Raschig-Ringen oder Monolithen, kann die makroskopische Oberfläche und somit auch die Zugänglichkeit der aktiven Zentren erhöht werden. Dabei ist es jedoch möglich, dass interne Strukturen durch benachbarte Formkörper in der Reaktorschüttung bedeckt werden können. Aus diesem Grund wäre die Herstellung von seitlichen Kanalstrukturen und der dadurch verbesserten Zugänglichkeit zur inneren Oberfläche wünschenswert. Eine Erhöhung der Katalysatoroberfläche ist jedoch nur bis zu einem Grenzwert möglich, da hierdurch auch die mechanische Festigkeit des Formkörpers bestimmt wird. Abhängig von der Wandstärke und Struktur wird die Stabilität der Formkörper ebenfalls durch die geometrischen Veränderungen beeinflusst. Für Wirbelschichtreaktoren ist eine hohe Abrasionsbeständigkeit essentiell, da die Partikel Stößen untereinander oder an die Porenwand und den Einbauten ausgesetzt sind. Daher kommen hauptsächlich sphärische Formkörper zur Anwendung. Auch in Festbettreaktoren wird eine gewisse mechanische Stabilität vorausgesetzt, da die Kraft der obenliegenden Partikel auf die unteren Schichten wirkt. Zudem können die Be- und Entladung der Katalysatorschüttung oder mögliche Vibrationen die Formkörper beeinträchtigen. Vor allem der Druckverlust wird durch die durch Abrasion entstehenden Pulverrückstände beeinflusst, da das feine Pulver die makroskopischen Poren der Geometrie belegen kann und somit die Bettporosität stark abnimmt. Da die gleichzeitige Optimierung von Oberfläche und mechanischer Stabilität eines katalytischen Materials oftmals nicht die Anforderungen der chemischen Reaktion erfüllen kann, werden geträgerte Katalysatoren mit abrasionsbeständigem Trägermaterial und hoher makroskopischer Oberfläche genutzt. Da entsprechende Trägermaterialien zwar hohe mechanische Stabilitäten, jedoch meist keine mikrostrukturelle Porosität aufweisen, muss die aktive Spezies anschließend als dünne Schicht auf den unporösen Träger aufgebracht, also gecoatet, werden.^[5, 34]

Vor diesem komplexen Hintergrund können verschiedene Geometrien für die spezifischen Anforderungen der jeweiligen Reaktionen über Extrusion durch spezielle Matrizen oder Tablettierung gefertigt werden.^[17] Der Einfluss der Formkörpergeometrie auf Druckverlust, Wärmeund Stofftransport und somit der katalytischen und prozessspezifischen Effektivität muss entsprechend eingehend untersucht werden. Macías *et al.* zeigten durch die Untersuchung verschiedener Geometrien mit gleichbleibendem geometrischen Volumen eine Erhöhung der externen Oberfläche durch die Modifizierung der Formkörpergeometrie.^[38] Neben Kugel, Pellet und Zylinder wurden auch 2-lobe, 3-lobe und 4-lobe Formkörper bezüglich Massentransport, Katalysatoreffektivität und Druckverlust für die Hydrodesulfurierung analysiert.^[24, 34] Die Erhöhung der externen Oberfläche in oben genannter Reihenfolge und die Reduktion der Formkörpergröße bewirkte eine erleichterte interne Diffusion und geringere Konzentrationsgradienten, wodurch verbesserte Massentransporteigenschaften von lobe-geformten Strukturen bestätigt werden konnten. Entsprechend wird jedoch eine Erhöhung des Druckverlustes bei Erniedrigung der Partikelgröße beobachtet. Dennoch werden poly-lobe Strukturen als Katalysatoren für die Hydrodesulfurierung bevorzugt, da die Formkörper eine annehmbare mechanische Festigkeit aufweisen und somit eine weitere Erhöhung des Druckverlustes verhindert wird.^[28, 38] Carty et al. und Gräf et al. zeigten, dass schaumartige Strukturen effektive Wärme- und Stofftransporteigenschaften, höhere Umsätze und einen niedrigen Druckverlust aufweisen.^[37, 39] Dennoch ist durch die unregelmäßigen Struktur eine breite Streuung zu detektieren, weshalb regelmäßige Geometrien mit ähnlich großer Oberfläche bevorzugt werden. Rechteck oder Zylinder können entsprechend über den Einsatz von Löchern (Ringoder Multi-Kanal-Geometrie) variiert und die Porosität gesteuert werden. Mohammadzadeh et al. beobachteten, dass die Formkörper mit mehreren Kanälen einen niedrigeren Druckverlust, niedrigere Reaktionstemperaturen und höhere Katalysatoreffektivität für die Dampfreformierung von Methan aufweisen.^[40] Dabei wurde die zylindrische Grundform bevorzugt, da diese bessere Abriebs- und Beladungseigenschaften aufwies. Im Vergleich zu poly-loben Formkörpern weisen hohle Strukturen einen niedrigeren Druckverlust, aber auch eine etwas geringere mechanische Festigkeit und etwas höhere Herstellungskosten auf, wodurch ihr Einsatz oftmals auf Raschig-Ringe oder sog. Wagenräder in speziellen Anwendungen limitiert ist.^[41] Hartmann et al. berichteten von abgerundeten Zylinderformen mit Kanalstrukturen, welche unter Druckeinfluss über *slip-casting* hergestellt werden konnten.^[42] Durch Abrundung der Geometrie werden scharfe Kanten, die den größten Abrieb aufweisen, vermieden. Zudem konnten eine größere Bettporosität und somit geringerer Druckverlust erhalten werden. Die zugängliche Oberfläche dieser Geometrien ist durch die Mehrfach-Kanalstrukturen höher als die von Zylindern oder Raschig-Ringen.

Monolithische Formen, beispielsweise sog. Honeycombs, können durch Extrusion durch spezielle Matrizen gefertigt werden. Meist wird nur ein großer oder einige wenige Formkörper eingesetzt, die jedoch auf Grund der vielen parallelen Kanäle effektive katalytische Eigenschaften aufweisen. Neben einem geringen Druckverlust und einer hohen geometrischen Oberfläche, wodurch ein verbesserter Wärme- und Stofftransport erfolgen kann, bietet ein Monolith eine gute thermische und mechanische Stabilität.^[17, 36, 39, 43] Groppi et al. zeigten jedoch, dass auch die Kanalform reaktionsspezifische Parameter beeinflussen kann. So weisen Monolithe mit dreieckigen Kanälen im Vergleich zu runden oder viereckigen Kanälen einen schlechteren Wärme- und Stofftransport auf.^[36, 44] Neben runden, dreieckigen oder viereckigen Kanälen finden sich auch hexagonale (honeycomb) Strukturen. Weiterhin kann neben dem Durchmesser die Anordnung der einzelnen Kanäle zueinander von kreisförmig, dreieckig über rechteckig variiert werden.^[30] Der größte Anwendungsbereich monolithischer Katalysatoren liegt in der Automobilindustrie. Seit der Entwicklung in den 1970er Jahren dient er als Abgasfilter zur NOx-, CO- und Kohlenwasserstoffentfernung.^[39] Weiterhin werden monolithische Katalysatoren bei Reaktionen mit hohem Gasdurchsatz zur Kostenreduktion und Energieeffizienz, wie beispielsweise der katalytischen Verbrennung zur Stromerzeugung oder Selektivoxidation, eingesetzt.^[36] Effektive Ergebnisse durch Verwendung eines Monolithkatalysators wurden beispielsweise bei der Vinylacetatherstellung aus

Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff über Pd/Au auf SiO₂-gecoatetem Corderit^[22], der *Fischer-Tropsch*-Reaktion^[45] oder der Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol^[43] beobachtet.

Die Auswahl des geeigneten Formkörpers ist somit nicht universell, sondern muss reaktionsspezifisch vor dem Hintergrund fluiddynamischer Parameter, der Wärme- und Stofftransporteigenschaften, der mechanischen Stabilität des Katalysators und der entsprechenden Kostenbeteiligung getroffen werden (Abbildung 1.3).



Abbildung 1.3. Überblick der durch die Katalysatorgeometrie beeinflussbaren katalytischen Parameter wie beispielsweise Wärme- und Stofftransport, Druckverlust und mechanische Festigkeit, mit Änderungen angepasst von Akhtar *et al.*^[46]

Abhängig von der Formkörpergeometrie kann somit die Volumeneffizienz verbessert und die Dichte der Schüttung bzw. die Bettporosität und somit auch die Menge an aktiven Katalysatorzentren im Reaktor gesteuert werden. Die sich jedoch teilweise gegenläufig verhaltenden Parameter müssen auf Basis der Reaktionsanforderungen gegeneinander abgewogen und Kompromisse gefunden werden. Umso wichtiger ist es, spezifische Einflüsse zu analysieren und neue Möglichkeiten der Formgebung zu untersuchen. Somit könnte in Zukunft beispielsweise die Herstellung von komplexeren Geometrien unter Verwendung seitlicher Kanalstrukturen von großer Relevanz für die Formgebung heterogener Katalysatoren sein.

2. Die katalytische Mikrostruktur sowie thermische und mechanische Eigenschaften

Bei heterogenen Katalysatoren kann man zwischen Vollkatalysatoren, in denen der gesamte Feststoff aus aktiver Komponente besteht, und Imprägnier- bzw. Tränkkatalysatoren unterscheiden. Letztere bestehen aus drei Komponenten: der aktiven Katalysatorspezies, an welcher die Reaktion stattfindet, dem Katalysatorträger, welcher die mechanische Stabilität des Formkörpers oder Dispersion der aktiven Spezies verbessert bzw. die Kosten des Katalysatormaterials reduziert, und gegebenenfalls einem sog. Promotor, welcher einen positiven Einfluss auf die Reaktion aufweist. Die Herstellung geträgerter Katalysatoren kann durch Auftragen einer Metallsalzlösung auf einem porösen Träger erfolgen. Durch eine anschließende thermische Behandlung wird die Vorstufe, also der Präkursor, zum Oxid umgewandelt und kann anschließend zur aktiven Spezies reduziert werden. Diese Methode ist vor allem für diejenigen Reaktionen relevant, bei denen die Aktivkomponente möglichst als fein verteilte, disperse Partikel vorliegen soll oder kostenintensiv ist. Wird stattdessen eine dünne Schicht auf einen inerten Träger (meist Korund oder Steatit) aufgetragen, entsteht ein sogenannter Schalenkatalysator. Dieser Prozess des Dragierens aus einer Lösung mit Aktivkomponente wird Coating genannt. Prinzipiell können Katalysatormaterialien in vier Grundtypen klassifiziert werden: (Mischoxidphasen), Festkörpersäuren/-basen Metalle, Metalloxide und bifunktionelle Katalysatoren.^[14, 47] Deren Formgebung muss immer unter dem Erhalt der gewünschten strukturellen Eigenschaften (aktive Zentren, chemische Zusammensetzung, Porosität) durchgeführt werden. Neben der dreidimensionalen Geometrie des Formkörpers nimmt somit die Morphologie des Katalysators oder Katalysatorträgermaterials eine wichtige Rolle für die Wirkungsweise des aktiven Katalysators ein. Dabei kann zwischen Mikro- und Makroeffekten unterschieden werden. Mikroeffekte bestimmen dabei die gewünschte Kristallinität, Oberfläche und Porosität, während Makroeffekte die Teilchengröße und -stabilität definieren.^[16] Vor der Verwendung eines heterogenen Formkörpers ist auch der Einfluss der thermischen Nachbehandlung und der resultierenden mechanischen Struktur zu untersuchen. Im Folgenden werden wichtige mikrostrukturelle Anforderungen an den Katalysator beschrieben und die geforderten thermischen und mechanischen Eigenschaften dargestellt.

2.1. Mikrostrukturelle Anforderungen an einen Katalysator

Neben dem entwickelten katalytischen Material mit hoher Aktivität und Selektivität einer gewünschten Reaktion hat das Trägermaterial ebenso einen Einfluss auf die chemische Aktivität und die mechanischen Eigenschaften des Systems. Etablierte Katalysatorträgermaterialien bestehen meist aus porösen Festkörpern wie beispielsweise Aluminiumoxid, Silica, Silica-Alumina, Zeolith, Titandioxid oder Magnesiumoxid. Meist befinden sich die Trägermaterialien in einem oxidierten oder metallischen Zustand.^[5, 48] Diese Materialien bieten so eine breite Auswahl an unterschiedlichen Oberflächen- und Partikeleigenschaften. Eine durch die offene Porenstruktur zugängliche spezifische Oberfläche a_{BET} ermöglicht das Aufbringen einer Aktivkomponente mit hoher Dispersität, während im Vergleich hierzu bei kompakten Katalysatoren nur die aktiven Zentren an der äußeren Oberfläche zugänglich sind. Das Porengefüge des Trägers besteht dabei meist aus unzähligen Mikro- und Mesoporen im mittleren Porendurchmesserbereich von 0.5-50 nm. Je kleiner hierbei die Kristallitgröße – also die Größe der Primärpartikel – ist, desto größer ist das individuelle Oberflächezu-Volumenverhältnis und somit die spezifische Oberfläche pro Masseneinheit. Durch die Vergrößerung der Oberfläche der Aktivkomponente mittels Trägermaterialien kann auch die Katalysatoraktivität steigen. Die Geschwindigkeit der Produktbildung ist eine Funktion der zugänglichen Oberfläche, da bei höherer zugänglicher Oberfläche ebenso der Durchsatz, also die Menge an umgesetzten Reaktanten zum Produkt pro Zeiteinheit und Katalysatormenge, erhöht ist. Durch Optimierung der Porositätseigenschaften können somit Transportlimitierungen vermieden werden. So kann auch die innere Oberfläche und somit mehr Reaktionszentren für die Reaktionsmoleküle zugänglich gemacht werden. Hierbei ist jedoch eine entsprechende Oberflächengröße abhängig von den Reaktionsanforderungen zu wählen. So werden für die Aktivierung von Wasserstoff beispielsweise bei der Hydrierung hohe Trägeroberflächen von einigen 100 m²·g⁻¹ bevorzugt, während bei der selektiven Oxidation oftmals kleinere Oberflächen verwendet werden, um unerwünschte Nebenreaktionen wie z.B. die Weiteroxidation der Zielprodukte zu unterdrücken. Mittlere Oberflächen (einige 10 m²·g⁻¹) mit weitporiger Struktur finden dagegen bei schnellen Reaktionen mit großen Molekülen Anwendung.^[14, 16, 49-50]

Zur Darstellung der erhaltenen Partikel- und Porengrößen kann beispielsweise ein kommerzieller Pt/Al₂O₃ Katalysator mit porösen Aluminapartikeln mit Mesoporen um 5 – 12 nm und Makroporen um 50 – 500 nm mit einer Pt-Kristallitgröße von 1 – 5 nm aufgeführt werden.^[50] Abhängig von der Herstellungsmethode der Metalloxidkatalysatoren kann die Porosität gesteuert werden. Oftmals wird das Material durch Fällung der entsprechenden Salze aus wässriger Lösung erhalten, welches als Präkursor in Form von gelartigem, kristallinem oder geflocktem Niederschlag vorliegt und so die unterschiedliche Natur des finalen Katalysators nach der Kalzinierung bestimmt. Die Bildung einer festen Phase während der Fällung kann auf zwei elementare Schritte zurückgeführt werden: Keimbildung, in der kleinstmögliche Elementarpartikel der neuen Phase geformt werden und

Wachstum bzw. Agglomerieren der gebildeten Partikel. Bei Übersättigung ist die Geschwindigkeit der Keimbildung höher als die des Kristallwachstums, wodurch viele kleine Partikel entstehen. Durch die Prozessparameter können die Eigenschaften des Präkursors, beispielsweise die gebildete Phase bzw. chemische Komposition, die Reinheit, Partikelgröße oder spezifische Oberfläche, beeinflusst werden. Besonders Hydroxide und Carbonate eignen sich als Präkursoren, da sich diese thermisch ohne Rückstand von Katalysatorgiften einfach in die Oxidform überführen lassen. Weiterhin kann auch eine Co-Fällung des aktiven Materials und des Trägermaterials durchgeführt werden, um einen zusätzlichen Imprägnierungs- oder *Coating*-Vorgang der katalytischen Aktivkomponente zu vermeiden.^[14, 17, 51] Über Co-Fällung können oftmals höhere Aktivmetallanteile in nur einem Herstellungsschritt im Vergleich zur Imprägnierung erhalten werden. Abelló *et al.* konnten beispielsweise NiAl(O)_x Mischoxid-Vollkatalysatoren mit einer Nickelbeladung von bis zu 70% und einer kleinen Kristallitgröße von 6 nm über Co-Fällung herstellen, welche eine entsprechend hohe Aktivität für die CO₂-Methanisierung aufweisen.^[52]

Aufgrund der hohen Dispersion der Aktivkomponente auf passiven Trägern kann es allerdings auch zu direkten Wechselwirkungen zwischen dem Träger und dem aktiven Metall, beispielsweise durch elektronische Effekte oder van-der-Waals-Wechselwirkungen, kommen. Abhängig von den Halbleitereigenschaften der Träger kann durch elektronische Effekte die Chemisorptionsfähigkeit beeinträchtigt oder das Sintern verzögert werden.^[16, 53] Während Metalle als Trägermaterialien die Wärmeleitfähigkeit verbessern, haben auch die hydrophilen oder hydrophoben Eigenschaften Einfluss auf die Oberflächenchemie. Während Silica stark hydrophil ist, weist Rußpulver nur geringe polare Gruppen auf, wodurch es stark hydrophobe Eigenschaften besitzt. So müssen bei Verwendung von Ruß unpolare Medien verwendet werden. Silica besitzt 500fach stärkere acide Zentren und somit konverse Eigenschaften. So kann die Acidität von Katalysatorträgern ebenfalls die Aktivität beeinflussen und muss spezifisch nach den Reaktionsanforderungen ausgewählt werden.^[48] Vance et al. konnten zeigen, dass durch zunehmende Metall-Träger-Wechselwirkungen die Aktivität und Selektivität der Hydrierung von CO2 über dispersem Nickel auf SiO2-, Al2O3- und TiO2-Trägern in genannter Reihenfolge erhöht wird.^[54] Für die konkrete Einordnung der Stärke von sauren Zentren gibt es jedoch keine einheitliche Skala, sondern basiert auf der Verwendung unterschiedlicher, meist indirekter Messmethoden. Somit konnten einige Trends zur Acidität von Katalysatorträger definiert werden.^[6, 55-57] Als stark acide Oxide können beispielsweise SiO₂/Al₂O₃ oder SiO₂/MgO genutzt werden, wohingegen CaO und MgO vorwiegend basische Eigenschaften aufzeigen. Siliziumoxid wird im Vergleich zu anderen Metalloxiden dagegen meist als neutral angesehen. Al₂O₃ weist eine mittlere Acidität auf, wobei es auch amphotere, also sowohl acide als auch basische, Eigenschaften aufweist. Prinzipiell kann zwischen protischen Zentren (Brønsted), welche Oberflächenprotonen abgeben können, und nichtprotischen Zentren (Lewis), welche als Oberflächenakzeptoren für Elektronen (e⁻) bzw. Nukleophile dienen können, unterschieden werden. Die Verteilung der beiden Säurezentren kann entsprechend die Produktverteilung beeinflussen. Frisch gefälltes Al2O3 ist beispielsweise an der Oberfläche bis 100 °C vollständig hydroxyliert. Die OH-Gruppen dienen hier als schwache Brønstedsäurezentren (Schema 2.1). Bei weiterer Temperaturerhöhung wird Wasser entfernt und die Al-Atome der zweiten Schicht können als Lewissäurezentren wirken. Es werden nun sowohl Lewissäurezentren (Al³⁺), Lewisbasezentren (O²⁻) als auch Brønstedsäurezentren gebildet. Bei Temperaturen über 900 °C ist das Material vollständig dehydroxyliert, wodurch nur noch Lewissäure- und basenzentren vorliegen.^[6]



Schema 2.1. Darstellung von Brønsted- und Lewissäurezentren am Beispiel von Al2O3.^[6]

Bei der Verwendung von Zeolithen (kristalline Alumosilikate) kann die Acidität über das Si/Al-Verhältnis oder durch Ionenaustausch von mehrwertigen Kationen und die dadurch veränderte Polarisierung eingestellt werden. Entsprechend der Acidität, also der Hydrophilie der Materialien, können polare Moleküle besser in die Poren eindringen.^[16] Technische Beispiele für die Verwendung von Zeolithen sind das Cracken oder die Isomerisierung, bei denen die Säureeigenschaften oxidischer Katalysatoren Einfluss auf die Aktivität nehmen. Die Geschwindigkeit des katalytischen Crackens von Isobutan zu Propylen und Methan ist dabei beispielsweise proportional zur Anzahl an Lewissäurezentren, die Aktivität der Isomerisierung von *o*-Dialkylbenzol steigt dagegen mit Anzahl der Brønstedzentren, da ein Proton vom aktiven Zentrum zum Aromaten übertragen wird.^[6, 48]

Es muss in Betracht gezogen werden, dass die Eigenschaften des Katalysator(träger)s, insbesondere die spezifische Oberfläche oder Acidität, stark abhängig von thermischen und mechanischen Einflüssen sind. Entsprechend muss sichergestellt werden, dass beispielsweise eine hohe Resistenz des Trägermaterials gegen Katalysatorgifte oder eine hohe interne Oberfläche erhalten bleibt, um einer Aktivitätsminderung entgegenzuwirken.^[49] Neben der Beschreibung von Katalysatorgiften sollen daher im Folgenden vor allem die Einflüsse von Temperatur oder mechanischen Kräften, welche ebenfalls auch die Stabilität der makroskopischen Form beeinträchtigen können, auf die Katalysatorstruktur beschrieben werden.

2.2. Thermische und mechanische Einflüsse auf die Katalysatorstruktur

Die Katalysatorlebensdauer ist von großer wirtschaftlicher Bedeutung und kann auf mikrostrukturelle Änderungen zurückgeführt werden. Durch thermische, mechanische oder chemische Einwirkung können katalytisch aktive Zentren verloren gehen oder blockiert werden. Die Katalysatordesaktivierung bzw. Alterung führen zu einer zeitlichen Abnahme der katalytischen Aktivität. Hierdurch können geringere Ausbeuten, aber auch Selektivitäten beobachtet werden. Typische Katalysatorgifte können schwefel- oder phosphorhaltige Verbindungen, Schwermetalle, Alkalimetalle oder Halogene sein, welche jedoch reaktionsspezifisch abweichen. So ist insbesondere bei der Zugabe von Additiven auf die Auswahl der Verbindungen und die Reinheit der Materialien zu achten. Katalysatorgifte adsorbieren stark an die Oberfläche und führen zur Blockierung der aktiven Zentren (Abbildung 2.1). Entsprechend können hier schon geringfügige Mengen zur Reduzierung der Aktivität führen. Andererseits können auch spezifisch eingesetzte Mengen von Katalysatorgiften zur Steuerung der Selektivität eingesetzt werden. Weiterhin gibt es Inhibitoren, welche jedoch im Vergleich zu Katalysatorgiften keine Fremdstoffe sind, sondern Reaktionsprodukte mit geringer Diffusionsgeschwindigkeit aus den Poren. Durch Verkokung von aromatischen oder olefinischen Kohlenwasserstoffen durch Nebenreaktionen kann es zu einer Ablagerung auf der Katalysatoroberfläche kommen, welche die Porenzugänglichkeit vermindern und somit Massentransportlimitierungen verursachen. Dies ist vor allem bei aciden oder (de-)hydrieraktiven Katalysatoren zu beobachten. Es können spezifische Promotoren zur Vermeidung von Desaktivierung durch Verkokung eingesetzt werden. Als weiterer Desaktivierungsprozess von Katalysatoren ist das Sintern bzw. Agglomerieren der dispers verteilten Spezies bekannt, welches bei hohen Kalzinierungs- oder Betriebstemperaturen auftreten kann.^[16]



Abbildung 2.1. Mögliche Katalysatordesaktivierungs-Prozesse: a) Vergiftung, b) Verkokung, c) Sinterung.^[16]

Nach der Trocknung von Präkursoren oder geträgerten Materialien werden durch Kalzinierung der Materialien die Phasenübergänge und somit die Zusammensetzung des Katalysators bestimmt. Typische Kalzinierungstemperaturen T_k liegen leicht über der Reaktionstemperatur. Hierbei werden

meist chemisch gebundenes Wasser oder CO₂ abgespalten. Dabei können die Aktivkomponente oder das Trägermaterial jedoch auch metastabile Phasen ausbilden. Beispielsweise werden aus dem hochporösen γ -Al₂O₃ durch thermische Behandlung die metastabilen δ - und θ -Al₂O₃-Phasen und schließlich das α -Al₂O₃ (Korund) zwischen 1000 – 1200 °C gebildet.^[14, 58] Alle Aluminaphasen besitzen unterschiedliche Aciditäten und spezifische Oberflächen. Abhängig von den reaktionsspezifischen Anforderungen können durch die Änderung der chemischen Phase die katalytische Aktivität reduziert werden oder Katalysator-Substrat-Wechselwirkungen auftreten. Die Stabilität der gewünschten Phasen ist dabei meist stark temperaturabhängig. Ein Beispiel hierfür ist die Phasenänderung des Titandioxids von Anatas zu Rutil bei Temperaturen um 600 °C, wodurch die Katalyse des *o*-Xylols zu Phthalsäureanhydrid nur eingeschränkt stattfinden kann.^[16-17] Aus diesem Grund ist die thermische Stabilität des Katalysators den Reaktionsbedingungen der katalysierten Reaktion anzupassen.

Bei Trägerkatalysatoren ist zudem darauf zu achten, dass die Ausbildung von neuen Phasen an den Träger-Metall-Grenzflächen vermieden werden, wodurch eine geringere Aktivierungsfähigkeit des Katalysators erhalten werden könnte. Bei NiAl-basierten Methanisierungkatalysatoren kommt es beispielsweise bei höheren Kalzinierungstemperaturen zur Ausbildung von Spinellphasen (NiAl₂O₄), welche eine geringere Reduzierbarkeit zum elementaren Nickel aufweisen.^[59-60] Durch Behandlung bei höheren Temperaturen kann es zudem zu Sintervorgängen des katalytischen Materials oder Trägers kommen. Charakteristisch für diesen Prozess ist jedoch, dass Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes verwendet werden, meist bei der sog. Tammann-Temperatur, welche etwa bei der Hälfte der Schmelztemperatur liegt und bei der die Atome mobil werden und migrieren können.^[53] Bei keramischen Stoffen kommt es durch den Brennprozess zur Veränderung der Kristallite, wodurch das räumliche Netzwerk der Korngrenzen verändert wird. Durch Diffusion arrangieren sich die Kristallite so, dass ein Energieminimum erreicht wird. Anschließend kommt es zu einem Korngrößenwachstum, wodurch kleine Körner verschwinden und sich die spezifische Oberfläche verringert. Durch das Wachsen der Kristallite zu einem Kornverband werden dabei sog. Sinterhälse ausgebildet. Bei höheren Temperaturen, kleineren Kristallitgrößen und zunehmenden Kristallitkontakten steigt die Sintergeschwindigkeit. Dies vermindert insbesondere die katalytische Aktivität struktursensitiver Reaktionen. Durch Zusatz von stabilisierenden Additiven oder Redispergierung der Metalle kann der Einfluss der Sintervorgänge vermindert werden. Sogenannte texturelle Promotoren sind inerte Stoffe, welche als kleine Partikel zwischen den aktiven Zentren der Katalysatoroberfläche vorliegen und somit das Sintern der Zentren bei Erhöhung der örtlichen Temperatureinwirkung verhindern. Die Homogenität des Gefüges wird dabei über die Korngröße, -form und -art definiert, welche die Eigenschaften eines Werkstoffs bestimmen. Dabei kann die Gesamtporosität durch geschlossene und somit undurchströmbare Poren limitiert werden.^[14, 16, 61-62] Insbesondere in der heterogenen Katalyse ist die Zugänglichkeit der Poren und entsprechend aktiven Zentren essentiell. Daher dienen Physisorptionsund der

Chemisorptionsmessungen zur Detektion der spezifischen Oberfläche oder Untersuchung der Adsorptionsfähigkeit relevanter Moleküle von Gasphasenreaktionen. Durch die Verringerung der Oberfläche wird gleichzeitig die mechanische Stabilität des geformten Körpers erhöht. Keramische Stoffe weisen hierbei eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Abweichung der Festigkeitswerte auf, da die sog. Versagenswahrscheinlichkeit abhängig von den zufällig verteilten Gefügedefekten ist. Entsprechend wird die Härte über den Widerstand eines Festkörpers gegen die Formänderung gemessen.^[61]

In der Katalysatorforschung wird im Vergleich zur Forschung keramischer Hochleistungswerkstoffe somit nicht die Biegefestigkeit, sondern die Seitendruckfestigkeit S_F eines Bauteils gemessen. Unter diesem Begriff versteht man die Druckhärte oder auch Formfestigkeit eines Katalysators unter Druckbelastung. Zur Messung wird der Formkörper zwischen zwei Backen so stark gedrückt, bis der Körper gerade nachgibt und ein Bersten des Bauteils detektiert wird. Zielgröße ist, eine Beständigkeit gegenüber der mechanischen Belastung durch statische und dynamische Drücke im Reaktor bzw. durch Reibung bei Be- und Entladung oder Vibrationen während der Reaktion zu erhalten. Die Porosität des Formkörpers und die Art des verwendeten Materials beeinflussen die Druckfestigkeit durch die Stärke der bindenden Kräfte bzw. dem Vernetzungsgrad zwischen den Partikeln.^[5] Entsprechend ist die Seitendruckfestigkeit industrieller Katalysatoren stark abhängig von den Reaktionsbedingungen, wodurch sehr unterschiedliche Festigkeitswerte erhalten werden. Weiterhin ist die $S_{\rm F}$ abhängig von der Geometrie des Katalysators, da die Härte als Kraft pro Kontaktfläche definiert ist. Eine größere Streuung der Messwerte ist realistisch, da komplexe Wechselwirkungen des Bruchprozesses stattfinden (elastische und plastische Verformung sowie Rissbildung und Sprödbruch) und diese beispielsweise leicht durch vorhandene, kleinere interne Defekte beeinflusst werden können.^[61] Um dennoch eine Größenordnung für die Seitendruckfestigkeit von Katalysatorträgern und Katalysatoren zu definieren, sollen Beispiele aus der Literatur herangezogen werden (Tabelle 2.1). Bei dem Vergleich der Literaturwerte wird deutlich, dass für Formkörper aus γ-Al₂O₃, welches bei einer Temperatur von max. 700 °C aus den entsprechenden Hydrogelen entsteht, Werte zwischen 9 – 40 N gemessen werden.^[63-66] Allerdings werden kaum Längenangaben der gemessenen Extrudate oder Tabletten in den Patenten angegeben, wodurch ein direkter Vergleich nur begrenzt möglich ist. Dennoch wird deutlich, dass Werte über 40 N nur nach höheren Kalzinierungstemperaturen oder Einsatz von α-Al₂O₃ erhalten werden.^[67-68] Neben Trägermaterialien finden sich auch konkrete Beispiele für die Seitendruckfestigkeit von Katalysatoren. Für Hydrierkatalysatoren werden Werte um 30 - 250 N, bevorzugt zwischen 50 - 120 N, angegeben.^[69-70] Eine weitere Quelle empfiehlt dagegen eine Seitendruckfestigkeit von 10 – 400 N, bevorzugt zwischen 100 – 300 N, für 5.0 x 5.0 mm zylindrische Hydrierkatalysatoren.^[71] Abhängig von den Anforderungen der katalysierten Reaktion weichen somit die Werte für $S_{\rm F}$ ab. Dennoch kann nach Vergleich aller Daten eine minimale, annehmbare Seitendruckfestigkeit bei ca. 20 N definiert werden, welche allerdings für eine optimierte Prozessführung insbesondere bei hoher Beanspruchung deutlich über dieser *Benchmark* liegen sollte.

Material (Formgebung)	Kalzinierungs- temperatur <i>T</i> _k [°C]	Druckfestigkeit [variabel]	Druckfestigkeit umgerechnet in [N]	Quelle
γ -Al ₂ O ₃ (Extrusion)	600	1 – 3 kg	9 - 30	[66]
γ-Al ₂ O ₃ , AlO(OH) (Tablettierung)	700	33 N	33	[65]
γ-Al ₂ O ₃ , Al(OH) ₃ (Extrusion)	650	5 – 9 lbs (axial)	23 - 40	[64]
α-Al ₂ O ₃ , AlO(OH) (Extrusion)	500 - 700	9 – 36 lbs	41 - 106	[67]
Al(OH)3, AlO(OH) (Extrusion)	480	> 5 lbs	> 22	[63]
Al(OH) ₃ , AlO(OH) (Extrusion)	1000 - 1100	> 7 lbs (10 – 14 lbs)	> 31 (45 – 62)	[68]

 Tabelle 2.1.
 Übersicht über Werte der Druckfestigkeit von Al-basierten Materialien nach Kalzinierung von patentierten Katalysatorträgern.

Additive Fertigung von funktionellen Materialien – Stand der Technik

Die Formgebung funktioneller Materialien durch Additive Fertigung ermöglicht eine Weiterentwicklung und Neuausrichtung zu etablierten, industriellen Verfahren, da durch einen schichtweisen Aufbau der Geometrie innovative Designmöglichkeiten gewonnen werden. Auch für die Formgebung von heterogenen Katalysatoren können so die geometrischen Limitierungen der industriellen Tablettierung oder Extrusionstechnik überwunden werden. Durch Additive Fertigung erfolgt das Design auf einfachem und kostengünstigem Weg zunächst auf Basis eines dreidimensionalen CAD-Modells (Abbildung 3.1). Anschließend kann durch die Generierung von Dreiecksfacetten (triangulation) mit Hilfe der STL-Formulierung (standard tesselation language) eine Beschreibung der Geometrie erfolgen. Durch die Anzahl der verwendeten Dreiecke kann die Genauigkeit der beschriebenen Form beliebig variiert werden. Für die Generative Fertigung dreidimensionaler Bauteile ist das Slicen, also die mathematische Zerlegung des Körpers in Schichten mit spezifischer Stärke, notwendig. Die Steuerung des 3D-Druckers erfolgt anschließend über einen generierten G-Code, in dem die maschinenspezifischen Druckbefehle mit den gewählten Verarbeitungsparametern des Druckers hinterlegt sind. Nach Verarbeitung der Materialien mittels 3D-Druck kann abhängig von der verwendeten Technik oder des Materials eine Nachbearbeitung des gedruckten Bauteils folgen.^[72-73]



Abbildung 3.1. Schematische Abbildung des generellen Ablaufs der Additiven Fertigung.

Die generative Fertigung fand ihren Ursprung als sog. Rapid Prototyping Technik, um komplexe Modelle zur Detailstudie anschaulich darstellen zu können.^[72] Nach der patentierten Entwicklung eines "Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography"^[74] im Jahre 1986 von Charles W. Hull, wurden eine Vielzahl von Techniken zur Verarbeitung von Polymeren entwickelt, um Prototypen von komplexen Modellen auf einfachem und schnellem Weg herzustellen. Eine Unterscheidung der Drucktechniken kann beispielsweise durch das Klassifizieren des Ausgangsmaterials erfolgen (Abbildung 3.2). So gibt es neben pulverbasierten (z. B. Selektives Lasersintern/-schmelzen (SLS/SLM); Pulver-Binder-Druck (3DP)) und filamentbasierten Methoden (z. B. Fused Filament Fabrication (FFF) bzw. Fused Deposition Modeling[®] (FDM[®])^[75]) auch (SLA[®])^[74]; flüssigkeitsbasierte (z. B. Stereolithographie Multi-Jet Modeling (MJM)Drucktechniken, wobei jeder Prozesstyp unterschiedliche Anforderungen an das Material, die Druckeigenschaften und die Nachbearbeitung aufweist.



Abbildung 3.2. Klassifizierung verschiedener Techniken der Additiven Fertigung hinsichtlich des Zustands des Ausgangsmaterials.

Als Fertigungstechnologien zur Herstellung von polymeren Prototypen (*Rapid Prototyping*) oder Werkzeugen zur Produktion (*Rapid Tooling*) haben 3D-Druckverfahren schon einen hohen technischen Reifegrad erreicht und sind industriell etabliert. Die AM von funktionellen Bauteilen (*Rapid Manufacturing*) erfordert dagegen eine detaillierte Untersuchung der Materialien und Prozesse vor dem Hintergrund der spezifischen Anwendungsanforderungen. Industriell etablierte SLM-Metalldrucker dienen z.B. zur Fertigung von Flugzeug- oder Automobilbauteilen. Insbesondere die Anwendung keramischer Materialien für die Additive Fertigung ist jedoch ein relativ junges Forschungsgebiet, indem die industrielle Anwendung noch nicht ausreichend erforscht wurde. Um beispielsweise komplexe Keramiken mit funktionellen Eigenschaften zu erhalten, wurden allerdings neue Drucktechniken geschaffen oder bestehende modifiziert. Entsprechend entstanden Drucktechniken zur direkten Herstellung von keramischen Materialien, wie beispielsweise das *Direct Ink Writing* Verfahren, welches unter Verwendung einer hochviskosen Paste die Generierung dreidimensionaler Bauteile ermöglicht. In den folgenden Kapiteln werden relevante Techniken für die Additive Fertigung keramischer bzw. katalytischer Materialien erläutert und der Stand der Technik bisheriger Arbeiten im Bereich der AM-Formgebung speziell von Keramiken, Katalysatorträgern und Katalysatoren dargestellt.

3.1. Übersicht über geeignete AM-Verfahren für Keramiken

Im Rahmen dieses Projektes werden verschiedene AM-Verfahren und sowie deren Eignung für die Fertigung von Katalysatorformkörpern auf Basis von Boehmit-basierten Trägermaterialien untersucht (Abbildung 3.3). Detaillierte Studien werden mit den beiden extrusionsbasierten Techniken *Fused Deposition of Ceramics* (FDC, modifizierte FDM[®] Technik) und *Direct Ink Writing* durchgeführt. Weiterhin werden diese Technologien zudem mit der SLA[®] und der Pulver-Binder Drucktechnik, auch *Binder Jetting* genannt, hinsichtlich der Formgebung von Boehmitmaterialien verglichen. In diesem Kapitel sollen die Funktionsweisen und Modifikationen der untersuchten Drucktechniken zur Verarbeitung von keramischen Materialien erläutert werden.



Abbildung 3.3. Darstellung der vier untersuchten 3D-Drucktechniken dieses Projekts zur Herstellung von Katalysatoren oder Katalysatorträgern.

In der Stereolithographie-basierten Technik wird ein Gemisch aus UV-sensitivem Monomer und Initiator mit Hilfe eines Lasers (SLA®) oder Bestrahlung über UV-Licht (Digital Light Processing, DLP) polymerisiert. Als Monomere dienen meist radikalisch polymerisierbare Acrylate oder kationisch initiierte, Epoxid-basierte Stoffe. Über eine Maske können spezifische Stellen ausgehärtet werden, während der Rest des Materials flüssig bleibt. Anschließend wird die Druckplattform um eine spezifische Schichthöhe in z-Richtung bewegt, die Flüssigkeit läuft nach und die Polymerisation wird wiederholt, um einen schichtweisen Aufbau der Geometrie zu ermöglichen.^[72, 76] Das funktionelle keramische Pulver muss hierbei in das flüssige Ausgangsgemisch dispergiert werden. Zur Generierung einer stabilen Dispersion wird oftmals auch ein Dispergiermittel eingesetzt, zur Viskositätsreduzierung dient ein Verdünnungsmittel. Kritischer Faktor ist hierbei, dass die Viskosität der Dispersion möglichst gering, jedoch ein maximal möglicher keramischer Anteil eingesetzt werden sollte. Letzteres ist wichtig, um die Schrumpfung des Grünlings nach der thermischen Binderentfernung möglichst gering zu halten. Einschränkungen können durch Streuungseffekte der benötigten Strahlung durch Adsorption bzw. Streuung durch die keramischen Partikel auftreten. Hierdurch kann es zu einer geringeren Polymerisationstiefe kommen.^[77-79] Zur Generierung eines keramischen Objekts muss das polymerisierte Harz anschließend durch thermische Nachbehandlung entfernt werden. Eine Weiterentwicklung dieser Technik zur Optimierung der keramischen Anforderungen wurde von der Lithoz GmbH vorgestellt. Beim sog. Lithography-based Ceramic Manufacturing (LCM) wird ein keramische Schlicker durch Rotation des Behälters und mit Hilfe eines Wischblatts homogen und dünn verteilt. Die Belichtung erfolgt über ein Projektionssystem via Leuchtdioden. Nach Aushärtung der Matrix wird die Plattform angehoben und das Coating einer neuen dünnen Keramikschicht kann wiederholt werden.[80-82]

Durch schichtweise Mikro-Extrusion thermoplastischer Filamente wird beim FFF bzw. FDM[®] Druck eine Geometrie aufgebaut. Hierbei wird das auf einer Spule aufgewickelte Filament durch einen beheizbaren Druckkopf und anschießend durch feine Düsen, meist von 0.41 mm Durchmesser, gedrückt. Mit Hilfe eines Schrittmotors werden Zahnräder bewegt, durch die der Vorschub des Materials gewährleistet wird. Durch Bewegung des Druckkopfes und Absenken des Druckbetts kann das Bauteil dreidimensional gebildet werden. Hierbei haften die Schichten des aufgeschmolzenen Polymers aufeinander, erstarren jedoch schnell nach Austritt aus der Düse, um Formstabilität zu gewährleisten.^[72, 76] Durch Compoundierung von funktionellem, keramischem Pulver in das thermoplastische Material kann ein sog. Kompositfilament verarbeitet werden, welches als Hybrid-Ausgangsmaterial für die FDC-Technik genutzt werden kann.^[83] Anschließend wird auch hier eine thermische Nachbehandlung durchgeführt, um das rein keramische Bauteil zu erhalten.^[82] SLA[®]und FDC-Technologie sind somit nur mit Hilfe polymerer Materialien zu nutzen, wobei sich die Herstellungsweise des Kompositmaterials und die verwendeten Polymere grundlegend unterscheiden. Die Prozesse DIW und 3DP sind dagegen für die direkte Verarbeitung keramischer bzw. funktioneller Materialien konzipiert. Die Direct Ink Writing Technik wurde ursprünglich von Ceserano et al. über die Sandia National Laboratories in den USA unter dem Namen "Robocasting" entwickelt und patentiert.^[84] Der Begriff DIW wurde durch weiterführende Forschung von Lewis et al.[85-86] geprägt, wobei für diese Drucktechnik noch weitere Synonyme, wie beispielsweise Three-dimensional Fiber Deposition (3DFD)^[87], bestehen. Modifikationen wie die sog. Freeze-Form Extrusion^[88] oder die Kombination aus FDM und DIW bei moderaten Temperaturen^[89] nutzen Kälte oder Wärme, um die Verarbeitungseigenschaften zu verändern. Die grundlegende DIW-Technik basiert jedoch auf Verarbeitung bei Raumtemperatur (RT), bei der ein Flüssig-zu-Fest-Übergang durch Verdampfen einer Flüssigkeit in einer hochgefüllten keramischen Paste nach der Extrusion eine Formgebung ermöglicht. Durch den hohen Füllgrad kann das Material leicht von einem pseudoplastischen, extrudierbaren Zustand in ein dilatantes Verhalten allein durch geringfügige Verdampfung nach erfolgreicher Extrusion überführt werden.^[84] Weiterhin können sog. Sol-Gel-Materialien verwendet werden, deren gelartige Strukturen unter Scherkraft aufgebrochen werden können und in einen fluiden Zustand übergehen.^[86] Nach Herstellung einer keramischen Paste, wird das Material, beispielsweise über eine Spritze, mittels Druck durch feine Düsen befördert. Der Aufbau ähnelt dem FDC-Verfahren, so dass auch hier durch dreidimensionale Bewegung des Druckkopfs und der Bauplattform die Geometrie schichtweise extrudiert werden kann.^[82] Meilenstein der Technik 3DP war das Patent "Three-dimensional Printing Techniques" von Sachs et al. im Jahre 1989.^[90] Eine feine Pulverschicht wird aus einem Pulverreservoir auf das Druckbett aufgebracht. Mit Hilfe eines Inkjet-Druckkopfs kann ein flüssiger Binder auf die spezifischen, zu verfestigenden Stellen der Pulverschicht aufgetragen werden. Durch die Verwendung mehrerer feiner Düsen kann eine simultane Aufbringung innerhalb kurzer Zeit erfolgen. Anschließend wird eine weitere Pulverschicht aufgetragen und der Vorgang wiederholt. So wird die gewünschte Geometrie im Pulverbett aufgebaut, welches als Stützmaterial dienen kann.^[82]

Vergleicht man die vier Druckmethoden, wird deutlich, dass jede Technik individuelle Vor- und Nachteile aufweist (Tabelle 3.1). Die dominierende, zu regulierende physikalische Größe des SLA[®]- und DIW-Prozesses ist die Viskosität des Ausgangsmaterials. Auch im FDC-Verfahren beeinflusst die Schmelzmasseflussrate des thermoplastischen Komposits die Qualität des Prozesses. Sowohl die auf der Polymerisation UV-sensitiver Harze basierende SLA[®]-Methode als auch die für thermoplastische Filamente konzipierte FDM[®]-Technik müssen durch Entwicklung eines Kompositmaterials zur Verarbeitung von keramischen Stoffen modifiziert werden. Während bei SLA[®] und FDC entsprechend grundsätzlich polymeres Material verarbeitet und somit ein hoher Binderanteil genutzt wird, weisen DIW- und 3DP-Verfahren den Vorteil eines geringen organischen Binderbedarfs auf. Mit Ausnahme des 3DP-Prozesses, in dem das Bauteil im Pulverbett aufgebaut wird, wird bei allen Techniken bei größeren geometrischen Überhängen eine Stützstruktur benötigt. Während die polymeren Methoden eine gut kontrollierte Materialverarbeitung ermöglichen, kann es bei DIW und 3DP leicht zu einer Verstopfung der Druckerdüse bzw. -kanüle kommen. Pulverbasierte
Techniken haben im Gegensatz zu den vorgestellten Verfahren den Vorteil, dass eine Vorbehandlung der Ausgangsmaterialien meist nicht notwendig ist. Das verwendete Pulver sollte gute Fließeigenschaften aufweisen und kann dann ohne weitere Aufbereitung eingesetzt werden. Die Binderlösung besteht aus einer oder mehreren Komponenten, welche entweder direkt oder nach kurzzeitigem Mischen verwendet werden können.

 Tabelle 3.1.
 Verwendetes Ausgangsmaterial und die relevante physikalische Größe der Technolgie sowie bekannte Vor- bzw. Nachteile der Drucktechniken SLA[®], FDC, DIW und 3DP.

Technik	Ausgangs- material	Relevante physikalische Größe	Vorteile	Nachteile
SLA®	Suspension	Viskosität	hohe Auflösung, einfache Suspensionsherstellung	Stützstrukturen, hoher org. Binderanteil
FDC	Filament	Schmelzfluss	günstig, Temperatur- gesteuerter Fluss	Stützstrukturen, Filamentherstellung, hoher org. Binderanteil
DIW	Paste	Viskosität	niedriger org. Binderanteil, einfache Pastenherstellung	Stützstrukturen, Düsenverstopfung
3DP	Pulver	Feststoff	Bett als Stützstruktur, einfache Vorbereitung	Düsenverstopfung

Vor diesem Hintergrund scheint eine bottom-up Herangehensweise durch Untersuchung der Eignung aller vier unterschiedlichen Methoden für den Druck heterogener Katalysatoren als sinnvoll. Zunächst werden nun die bisherigen Arbeiten dieser Methoden zur Verarbeitung keramischer Materialien dargestellt, da als Ausgangsmaterialien für den 3D-Druck für die heterogene Katalyse keramische Trägermaterialien, beispielsweise AlO(OH), Al₂O₃, SiO₂ oder TiO₂, dienen können. Diese können anschließend mit der aktiven Spezies imprägniert oder beschichtet werden. Viele Arbeiten im Bereich der AM von Keramiken fokussieren sich jedoch auf die Verarbeitung von Materialien zur Herstellung von Hochleistungskeramik. Daher soll in diesem Kapitel auf den grundlegenden Stand der Technik zum 3D-Druck von Metalloxiden und anderen relevanten keramischen Materialien eingegangen werden (Tabelle 3.2). Aus den dargestellten Literaturdaten ist zu sehen, dass eine Vielzahl unterschiedlicher keramischer Materialien und Geometrien über AM-Techniken verarbeitet werden können. Zylinder, Quader, offene Gitter (woodpile) oder Monolithartige Stukturen sind etablierte Geometrien zur Untersuchung der verarbeiteten Materialmischung über Additive Fertigung. Zudem wurden aber auch komplexere Bauteile gefertigt, wie beispielsweise hexagonale oder sternförmige Strukturen^[79], Zahnräder^[81, 91-92], spiralförmige und radiale Aktuatoren^[93] bzw. Piezoaktoren^[94], Designobjekte^[77, 80, 95-96] oder Turbinenräder^[80, 92, 95].

Material	Feststoff Vol%	Technik	Form	Thermische Nachbehandlung	Quelle
Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	46 - 48	DIW	Gitter (woodpile)	1100 °C	[97]
		3DP	Zylinder, Monolith	1250 °C	[98]
BaTiO ₃	50	DIW	Monolith	1150 °C	[99]
		3DP	keine Angabe	195 °C, 1400 °C	[100]
SiC	30 - 40	DIW	Quader	600 °C, 2050 °C	[101]
		3DP	Zylinder, Quader	2200 °C	[102]
SiC/Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃	44	DIW	Monolith	600 °C, 1700 °C	[103]
TiC		3DP	keine Angabe	1400 °C	[104]
ZnO	44 - 52	DIW	Monolith	900 – 1500 °C	[105]
B ₄ C	54	DIW	"P" Buchstabe	500 °C, 2000 °C	[106]
PZT	45	DIW	kubischer Monolith	750 °C, 1345 °C	[107]
	47	DIW	Monolith	70 °C, 700 °C, 1300 °C	[108]
	50 - 55	FDC	Monolith	550 °C, 1285 °C	[109]
	55	FDC	verschiedene	500 °C	[94]
	55	FDC	verschiedene	1200 °C	[93]
PZT@Ag	18	SLA®	verschiedene		[79]
Si ₃ N ₄	55	FDC	verschiedene	200 °C, 450 °C, 500 °C	[92]
	60	FDC	keine Angabe		[110]
TiO ₂		3DP	Quader	800 °C, 1400 °C	[111]
SiO ₂	65	FDC	verschiedene		[110]
	50	$SLA^{\mathbb{R}}$	Box		[112]
Mullit	52	DIW	Monolith	600 °C, 1050 °C, 1650 °C	[113]
Al ₂ O ₃	45 – 55	FDC, SLA®	verschiedene	600 °C, 1550 °C	[91]
		FDC	Kanalstruktur	1550 – 1600 °C	[114]
	60 - 62	FDC	woodpile	110 °C, 550 °C, 1050 °C, 1600 °C	[115]
		FDC	hohler Würfel	1100 °C, 1700 °C	[116]
	58-61	DIW	verschiedene		[117]
	60	DIW	Quader	1050 °C, 1650 °C	[118]
	40	DIW	5 x 5 mm Würfel	45 – 55 °C, 1600 °C	[119]
	30 - 50	DIW	<i>woodpile</i> , Mikroreaktor	400 °C, 1540 °C	[120]

Tabelle 3.2. Übersicht über wissenschaftliche Arbeiten von additiv gefertigten Keramiken sowie deren Nachbehandlung.

Material	Feststoff Vol%	Technik	Form	Thermische Nachbehandlung	Quelle
Al ₂ O ₃	56	DIW	Gitter	450 °C, 1550 °C	[121]
	30 - 40	DIW	Quader	600 °С, 1550 °С	[101]
	42	DIW	Monolithe	1600 − 1700 °C	[122]
	53	SLA®	Quader	240 °C, 550 °C, 1580 °C	[123]
	50 - 58	SLA®	verschiedene	550 °C, 1580 °C	[77]
	50 - 60	SLA®	Quader	120 °C, 500 °C, 1700 °C	[78]
	(70 – 80 Gew%)	LCM	verschiedene	500 °C, 1150 °C, 1600 °C	[80-81]
		3DP	verschiedene	1500 °C	[124]
		3DP	Quader	125 °C, 450 °C, 1650 °C	[125]
		3DP	verschiedene	600 °C, 1100 °C, 1600 °C	[95]
		3DP	verschiedene	1650−1750 °C	[96]
		3DP	Zylinder, Quader	1200 °C	[102]
		3DP	Quader	1600 °C	[126]

Tabelle 3.2. Fortsetzung: Übersicht über wissenschaftliche Arbeiten von additiv gefertigten Keramiken sowie deren Nachbehandlung.

Schon in den 1990er Jahren untersuchten Danforth et al. die Verarbeitung von Keramiken und Metallen durch die FDC-Technik. In eine thermoplastische Polymermatrix wurde feines Pulver aus SiO₂ (65 Vol.-%) oder Blei-Zirkonat-Titanat (PZT, Si₃Ni₄ (60 Vol.-%), 50 Vol.-%) eingearbeitet.^[83, 110] Hierbei konnten drei kritische Prozessschritte definiert werden: die Auswahl eines geeigneten Bindermaterials, die Homogenität des Komposits und die Filamentherstellung. Da ein großer Einfluss der Binderzusammensetzung auf die Charakteristika des Filaments festgestellt werden konnte, wurden Mehrkomponentenbinder entwickelt, um die gewünschten Eigenschaften zu steuern. Auch die Verarbeitung von Al₂O₃ (45 – 55 Vol.-%) in dem FDC- und dem SLA[®]-Verfahren untersucht.^[91] schon früh durch Griffin *et al*. Durch den thermischen wurde Nachbearbeitungsprozess bei 600 °C wurde der Binder entfernt und das Aluminiumoxid anschließend bei 1550 °C für zwei Stunden gesintert, um das Material zu verdichten. Dabei wurde deutlich, dass ein möglichst hoher Füllstoffgehalt benötigt wird, um die gewünschten Dichten zu erhalten. Im Vergleich zu SLA® zeigten die über FDC gedruckten Teile hierbei aber höhere (Grün-)dichten. Die tabellarisch aufgeführten Beispiele zeigen, dass die Feststoffanteile von durch FDC-, DIW- oder SLA®- gedruckten Materialien zwischen 30 – 65 Vol.-%, bevorzugt aber zwischen 40 – 50 Vol.-%, liegen. 3D-gedruckte Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃-Keramiken zeigen effiziente Eigenschaften als funktionelle Kondensatoren, Aktoren, Umwandler bzw. Sensoren im Komposit^[79, 109] oder als reine Keramik^[93-94, 107]. BaTiO₃ weist ähnliche Eigenschaften auf, weshalb die 3DP-Methode als vielversprechende Technik zur Herstellung von komplex strukturierten Drucksensoren evaluiert wurde.^[100] Mit Hilfe der LCM-Technologie konnten dagegen beispielsweise Variationen unterschiedlicher Wärmetauschergeometrien hergestellt werden.^[127] Betrachtet man die Temperaturen der thermischen Nachbehandlung, zeigt sich, dass sich bisherige Studien zur Additiven Fertigung von Al₂O₃, SiO₂, Mullit oder ZnO Keramik auf den Anwendungsbereich der Industriekeramik bzw. technischen Keramik als funktioneller Hochleistungswerkstoff fokussieren. Aufgrund der hohen Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit, hohen Steifigkeit, Härte- und Abnutzungsbeständigkeit finden Hochleistungskeramiken dabei ein breites Anwendungsgebiet.^[61-62] Um diese Eigenschaften zu erhalten, werden unabhängig von der Drucktechnik eine langsame Binderentfernung und höhere Sintertemperaturen bevorzugt. So können beispielsweise bei fast allen dargestellten wissenschaftlichen Arbeiten des 3D-Drucks von Al₂O₃ Temperaturen um 1500 – 1750 °C festgestellt werden. Durch die Phasenumwandlung in die Korundphase werden so Bauteile mit hoher Dichte und mechanischer Stabilität erhalten. Costakis et al. konnte eine B₄C Keramik durch DIW-Druck einer 54 Vol.-% gefüllten Paste mit einer theoretischen Dichte von 82 % ohne Verwendung von Sinterhilfen, wie beispielsweise Wolframcarbid, erhalten.^[106] Auch Si₃N₄-Bauteile konnten mit Hilfe der FDC-Technik bis zu einer theoretischen Dichte von über 89 % hergestellt werden, was im Bereich der Dichte von extrudierten oder gepressten Bauteilen liegt. Bei Hochleistungswerkstoffen wird die relative Dichte der gedruckten Materialien bevorzugt als Vergleichsgröße zu industriell gefertigten Werkstoffen gemessen und liegt beispielsweise für AMgefertigte Aluminiumoxidbauteile in unterschiedlichen Bereichen abhängig von der verwendeten Drucktechnik (Tabelle 3.3).

Drucktechnik	Theoretische Dichte [%]	Quelle
SLA®	90.5 - 99.3	[78, 123, 128]
LCM	> 99.1	[80, 129]
FDC	95.0 - 97.6	[91, 114]
DIW	93.7 - 97.0	[101, 117-118, 120]
3DP	55.0 - 96.5	[96, 125-126]
3DP nach isostatischem Pressen	87.9 - 99.2	[125]

Tabelle 3.3. Überblick über erhaltene Werte der theoretischen Dichte verschiedener über AM-gefertigter Al₂O₃-Bauteile.

Die maximale theoretische Dichte der DIW- und FDC-gedruckten Bauteile unterscheidet sich nur marginal und liegt im Bereich von 97 %. Dichtere Bauteile können über die SLA[®] oder LCM Technik erhalten werden. Im 3DP-Prozess werden flüssige Binder, beispielsweise AcrylCopolymere^[125], Dextrin^[95, 104, 111, 130] oder aber speziell entwickelte Binder auf polymerer Basis^[98, 102] auf die keramischen Pulver aufgetragen. Da die Packungsdichte des pulverförmigen Ausgangsmaterials oftmals gering ist und die tropfenförmige Auftragung des Bindermaterials nicht zu einer Verdichtung der Schichten führt, können hochporöse Strukturen mit dem 3DP-Prozess gefertigt werden. Durch Nachbearbeitung, beispielsweise durch isostatisches Pressen^[125], oder Verwendung eines schlickerförmigen Bindermaterials^[131-132] ist eine Verdichtung der über 3DPgefertigte Bauteile möglich. Für katalytische oder medizinische Anwendungen können jedoch makro- oder mesoporöse Strukturen vorteilhaft sein, weshalb auch oft die Herstellung von monolithischen Strukturen bevorzugt wird. $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, auch genannt Hydroxyapatit, findet häufig als Gerüststruktur für den Aufbau von Knochengewebe Anwendung. So finden sich in der Literatur entsprechende Beispiele 3D-gedruckter Hydroxyapatit-Bauteile, bei denen definierte Zwischenkanäle geformt werden.^[97-98]

Die wissenschaftlichen Arbeiten haben gezeigt, dass Additive Fertigung somit die Möglichkeit bietet, eine Vielzahl von keramischen Materialien für unterschiedliche Anwendungsbereiche zu verarbeiten. Viele der dargestellten gedruckten, keramischen Bauteile könnten ebenso als Trägermaterialien für heterogene Katalysatoren genutzt werden. Insbesondere Metalloxide wie Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ oder ZnO werden in der Katalysatorindustrie bevorzugt eingesetzt. Auch Siliziumcarbid wird beispielsweise aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit zur Vermeidung von Temperaturspitzen im Festbett zugegeben. Die thermische Nachbehandlung und die dadurch eingestellten Eigenschaften des Trägers sind jedoch für die katalytische Anwendbarkeit, wie schon in Kapitel 2 dargestellt, essentiell. Die in Tabelle 3.2 beleuchteten Keramiken erreichen durch hohe Sintertemperaturen eine gute mechanische Stabilität und hohe relative Dichte der Bauteile, wodurch jedoch die bei einigen Reaktionen geforderte hohe spezifische Oberfläche nicht erhalten bzw. eine Imprägnierung der aktiven Spezies durch die fehlende Mikroporosität nicht erfolgreich durchgeführt werden kann. Dennoch ist eine Beschichtung der Katalysatorträger mit der Aktivkomponente über einen Coating-Prozess denkbar. In diesem Zusammenhang ist es jedoch ebenfalls von Bedeutung, die Eignung der zur Formgebung verwendeten Additive hinsichtlich der katalytischen Aktivität zu überprüfen. Einige Arbeiten fokussieren sich schon direkt auf die spezifische Verwendung 3D-gedruckter Formkörper für die Anwendung in der heterogenen Katalyse und die Untersuchung der katalytischen Parameter, wie die katalytische Aktivität oder der Massentransport. Zur Herstellung von katalytischen Formkörpern über Additive Fertigung bieten sich vier verschiedene Möglichkeiten, wobei bisherige Arbeiten hierzu in den folgenden Kapiteln erläutert werden sollen:

- Indirekte Fertigung durch Herstellung von polymeren Templaten (Guss des Trägers/katalytischen Materials, ggf. Imprägnierung/*Coating* der aktiven Spezies)
- o Fertigung von Katalysatorträgern (Imprägnierung/Coating der aktiven Spezies)
- o Direkte Fertigung von Katalysatorpräkursoren (Kalzinierung als Post-Processing Schritt)
- o Direkte Fertigung von kalzinierten Katalysatoren

3.2. Additive Fertigung von Katalysatorträgern

Durch geringe thermische Stabilitäten und niedrige spezifische Oberflächen eignen sich Polymere nicht als Katalysatorträgermaterialien. Aufgrund der etablierten Verarbeitung von Polymeren im 3D-Druck können jedoch diese Materialien als Template zur Herstellung von monolithischen Katalysatoren dienen. Michorczyk et al. fertigten Polymertemplate über DLP mit modifizierten Kanalstrukturen.^[133] Diese Template wurden anschließend mit einer α-Al₂O₃-Paste gefüllt und nach Kalzinierung mit Mn(NO₃)₂ / Na₂WO₄-Lösungen imprägniert. Durch die Untersuchung der oxidativen Kupplung von Methan konnte beobachtet werden, dass die Kanalgröße einen leichten Einfluss auf die Wahrscheinlichkeit der an der Katalysatoroberfläche stattfindenden unterschiedlichen Reaktionen und somit auf die Produktverteilung hat. Es konnten hohe Selektivitäten von 67 - 70 % für C₂ - C₃ Kohlenwasserstoffe erhalten werden. Santoliquido *et al.* fertigten einen skelettartigen Automobilabgaskatalysator über SLA® mit einem Alumina-basierten UV-sensitiven polymeren Schlicker.^[134] Anschließend wurde der polymere Binder thermisch entfernt, die Keramik bei 1600 °C gesintert und das Bauteil mit einer aktiven Spezies gecoatet. Es konnte so eine komplexe, filigrane Gitterstruktur hergestellt werden, welche Potential für einen verbesserten Massen- und Wärmetransport aufweist und die Effizienz des Katalysators steigern kann. Auch die Firma Johnson Matthey fertigten über Additive Fertigung ebenfalls diverse komplexe Katalysatorformkörpergeometrien, welche nicht über konventionelle Formgebungsverfahren erhalten werden können.^[135-137] Diese Geometrien weisen beispielsweise Zylinder mit seitlichen, axialen Hohlstrukturen, Ellipsoide mit intrapartikulären Kanälen als auch skelettartige Dodekaederformen auf. Diese Bauteile können mit verschiedenen keramischen oder metallischen Trägermaterialien bevorzugt über 3DP oder Lasersinterverfahren geformt und als Katalysator nach Coating beispielsweise in selektiven Oxidations- oder Reduktionsreaktionen verwendet werden. Die direkte Verarbeitung von katalytisch aktivem Material wird hierbei ebenfalls angesprochen, jedoch in keinem Beispiel konkretisiert. In den aufgeführten Musterbeispielen werden auch hier höhere Sintertemperaturen der Materialien, z. B. 1800 °C (Al₂O₃) bzw. 1000 °C (Zeolith)^[135-136], angegeben. Durch interne Kanäle konnte die makroskopische Oberfläche deutlich erhöht und durch die verbesserte Effizienz die Anzahl an Formkörpern reduziert werden. Einige Forschungsarbeiten untersuchten konkrete Beispiele keramischer oder metallischer Trägermaterialien, welche über die Direct Ink Writing Technik hergestellt wurden, wobei anschließend auch hier die Aktivkomponente über Coating oder Funktionalisierung aufgebracht wurde (Tabelle 3.4). Durch unterschiedliche Funktionalisierung zweier SiO₂-gedruckter Monolithstrukturen konnten beispielsweise Katalysatoren mit hoher mechanischer Festigkeit und Aktivität für Multikomponenten-Reaktionen erhalten werden.^[8] Nach der Kalzinierung der gedruckten Silica-Monolithe bei 1500 °C kann die Oberfläche aktiviert werden. Anschließend können über Silanisierung bzw. Metallierung Cu- und Pd-funktionalisierte Träger generiert, welche als Katalysatoren in der Cu-Alkin-Azid Cycloaddition und Pd-katalysierten Kreuzkupplung Anwendung finden.

gedruckter Träger	aktives Material	Reaktion	Technik	Quelle
SiO ₂	Cu, Pd (Funktionalisierung)	Cycloaddition, Kreuzkupplung	DIW	[8]
Al ₂ O ₃	Pt (H ₂ PtCl ₆ / <i>Coating</i>)	Oxidation von CO	DIW	[138]
Ti ₆ Al ₄ V	Fe-MFI-Zeolith (Coating)	N ₂ O-Zersetzung	DIW	[139]
Edelstahl	ZSM-5 (Coating)	MTO, MeOH-Dehydrierung	DIW	[140]
Edelstahl	Ni/Al ₂ O ₃ (Coating)	CO ₂ -Methanisierung	DIW	[9]
Al ₂ O ₃	BaMn ₂ Al ₁₀ O _{19-R} (Coating)	Katalyt. Verbrennung von CH4	DIW	[10]

Tabelle 3.4. Übersicht über DIW-gefertigte Katalysatorträger und deren Verwendung in chemischen Reaktionen.

Ferrizz *et al.* fertigten einen α -Al₂O₃ Monolith über DIW, der nach thermischer Nachbehandlung mit einer porösen γ-Al₂O₃ Washcoat-Oberfläche beschichtet wurde.^[138] Nach Kalzinierung bei 600 °C wurde der Träger mit H₂PtCl₆ Lösung imprägniert, um nach erneuter Kalzinierung und anschließender Reduktion einen Pt/Al₂O₃ Katalysator zu erhalten. Als Testreaktion wurde die Oxidation von CO durchgeführt und der Druckverlust bei Verwendung von Monolithgeometrien unterschiedlicher Hohlraumstrukturen gemessen. Hierfür konnte eine modifizierte Monolithstruktur hergestellt werden, welche im Vergleich zu einem industriell gefertigten Wabenkörper einen verbesserten Stofftransport und nur geringfügig höheren Druckverlust aufweist. In der modifizierten Struktur wurden diverse Stränge ausgelassen, um die Porosität auf ein Hohlraumvolumen von 74 % zu erhöhen; im Vergleich zur simplen Wabenstruktur ist auch eine Vernetzung der Porenkanäle gegeben. Ebenfalls durch Modifikation der räumlichen Struktur konnten Noyen et al. einen heterogenen Katalysator mit optimierten katalytischen Eigenschaften für die N2O-Zersetzung mit geringen Druckverlusten herstellen.^[139] Hierfür wurde eine Ti₆Al₄V Legierung über DIW in einen würfelförmigen Monolithen mit (1.1) und (1.3.5) Stapelung geformt und anschließend mit Fe-MFI-Zeolith gecoatet. Auch Lefevere et al. untersuchten die Funktionsweise eines mit ZSM-5 gecoateten 3D-gedruckten Edelstahlträgers für den MTO-Prozess (methanol-to-olefins).^[140-141] Der gedruckte, (1.3)-geschichtete Monolith besitzt im Vergleich zum (1.1)-geschichteten Monolith nicht nur gerade Kanäle, sondern zickzack-Kanäle in Flussrichtung und kleinere, gerade Hohlräume in beide radiale Richtungen. Durch diese Geometriemodifizierungen konnten höhere Ausbeuten für leichte Olefine erhalten werden. Werden diese DIW-gedruckten Edelstahlträger mit Ni/Al₂O₃ gecoatet, kann der CO₂ Umsatz erhöht und die Stabilität in der katalysierten Methanisierungsreaktion verbessert werden.^[9] Stuecker et al. untersuchten einen DIW-gedruckten Al₂O₃ Träger, welcher nach Sintern des Trägers bei 1650 °C mit Barium-Mangan-Hexaaluminat BaMn₂Al₁₀O_{19-R} beschichtet wurde, und verglichen die Leistung dieses Katalysators mit industriell extrudierten, ebenfalls gecoateten Corderit/Al₂O₃ Monolithen.^[10] Durch die gedruckte Gitterstruktur wurden Strömungsturbulenzen festgestellt, wodurch die Autoren einen verbesserten Massentransport der Reaktanten und somit etwa sechsmal höhere Umsätze für die katalytische Verbrennung von Methan beobachteten. In diesem

Zusammenhang fertigten Stuecker *et al.* auch erstmals einen reinen BaMn₂Al₁₀O_{19-R}-Katalysator über DIW, welcher wiederum höhere Umsätze bei deutlich niedrigeren Temperaturen im Vergleich zum gecoateten, 3D-gedruckten Monolithen aufweist, da vermutlich durch eine veränderte Oberflächenrauigkeit und Porosität deutlich mehr aktive Zentren pro Monolith zugänglich werden.

3.3. Direkte Additive Fertigung von Katalysatoren oder deren Vorläufern

Die Adsorptionsfähigkeit eines Materials spielt eine bedeutende Rolle für die Effektivität eines Katalysators. Daher werden im Folgenden auch wissenschaftliche Arbeiten zu gedruckten Körpern mit erhöhter selektiver Adsorptionskapazität vorgestellt, welche beispielsweise in der CO₂-Abtrennung von CH₄ und N₂ Anwendung finden (Tabelle 3.5). Meist kommen hierbei Zeolithe oder *Metal Organic Frameworks* (MOF) zum Einsatz, welche ebenso Anwendung als heterogene Katalysatoren finden, wodurch die Formgebung dieser Materialien über 3D-Druck von Relevanz für das Forschungsthema dieser Arbeit sind.

gedrucktes Material	Binder	Thermische Behandlung	Technik	Quelle
13X und 5A Zeolith	MC, PVA, Bentonit	700 °C, Luft	DIW	[142]
Amin-funktionalisiertes SiO2	MC, Bentonit	-	DIW	[143]
MOF-74(Ni), UTSA-16(Co)	Bentonit, PVA	-	DIW	[144]
13X und 5A Zeolith/Torlon	PVP, NMP	-	DIW	[145]
ZSM-5	Bentonit, kolloidales SiO2	550 °C, Luft	DIW	[87]
SAPO-34	PAA, Graphit, MC	-	DIW	[146]

 $\label{eq:constraint} \textbf{Tabelle 3.5.} \quad \ddot{U} bersicht \, \ddot{u} ber \, gedruckte \, Materialien \, zur \, CO_2 \, Adsorption.$

Thakkar et al. formten 13X und 5A Zeolithe über den DIW-Druck mit Methylcellulose (MC), PVA und Bentonit als Binder^[142]. Weiterhin zeigten sie die Additive Fertigung von Aminfunktionalisiertem Siliziumdioxid (Funktionalisierung mit PEI und Tetraethylenpentamin)^[143] und MOF-74(Ni) bzw. UTSA-16(Co)^[144] mit effektiven Separationseigenschaften von CO₂ aus Luft oder anderen Gasen. Ebenfalls beschrieben sie die Fertigung eines organisch-anorganischen Hybridmaterials aus Zeolith (13X und 5A) mit Polyamidimid (Torlon), Polyvinylpyrrolidon (PVP) und N-methyl-2-pyrrolidon (NMP).^[145] Insbesondere die mechanischen Eigenschaften des Komposits konnten durch die Verwendung von Polymeren verbessert werden. So wiesen die über DIW gefertigten Monolithe eine hohe Druckfestigkeit und gute Adsorptionsfähigkeiten auf. Die Adsorption ist jedoch vor allem von der Zeolithmenge abhängig, welche durch die Polymerzugabe auf 31 Gew.-% reduziert wurde. Entsprechend sind die Vorteile der hohen mechanischen Stabilität der Monolithe durch organische Binderzugabe gegenüber der geringeren Adsorptionsfähigkeit zu betrachten, wodurch die Zeolithbeladung entsprechend möglichst maximiert werden sollte. Couck et al. beschrieben ebenfalls die Additive Fertigung von honeycomb- und woodpile-artigen Monolithen aus ZSM-5^[87] und SAPO-34^[146], welche ebenfalls Potential zur CO₂ Abtrennung aufzeigen. Die Zeolithpulver wurden hierbei mit Hilfe eines Binders aus Bentonit/kolloidalem SiO₂ oder aus Polyacrylsäure (PAA)/Graphit/MC gedruckt. Wie Tabelle 3.5 zu entnehmen ist, wird nach der Verarbeitung der Materialien über DIW für diesen Anwendungsbereich keine oder nur eine niedrige thermische Nachbehandlung durchgeführt, um die Porosität und somit Adsorptionsfähigkeit der Materialien nicht zu beeinträchtigen. Da dies bei der Anwendung gedruckter Formkörper als heterogene Katalysatoren essentiell sein kann, wird in dieser Arbeit sowohl die makroskopische als auch die mikroskopische Porosität als wichtiger Untersuchungsparameter angesehen. Einige wenige Arbeiten setzen den Fokus weiterhin auf die direkte Verarbeitung von katalytischen Vorläufern oder kalzinierten Katalysatoren (Tabelle 3.6).

gedrucktes Material	Reaktion	Binder	Thermische Behandlung	Technik	Quelle
α-Al ₂ O ₃	Biginelli, Hantzsch	Darvan, HPMC, PEI	1500 °C, Luft	DIW	[147]
Cu/Al ₂ O ₃	Ullmann-Reaktion	HPMC, PEI	1400 °C, Luft	DIW	[11]
Cu-Acrylat	Mannich, Huisgen Cycloaddition	-	-	SLA [®]	[148]
Ni/Mo/PVA/Stärke	Synthesegas zu höheren Alkoholen	-	700 °C, N ₂	DIW	[149]
Stärke/Gelatine/SiO ₂	Sel. Oxidation von Benzylalkohol	-	850/1100 °C, N ₂	DIW	[150]
H-ZSM-5 (+SiO ₂)	МТО	Bentonit, MC	600 °C	DIW	[151]

Tabelle 3.6. Übersicht über direkt 3D-gedruckte katalytische Materialien und deren Anwendung.

Azuaje *et al.* nutzten die Lewis-Acidität eines *woodpile*-geformten DIW-gedruckten Al₂O₃ Monoliths, um die *Hantzsch*- und *Biginelli*-Mehrkomponentenreaktionen zu katalysieren.^[147] Ein direkter Druck eines katalytischen Präkursors gelang Tubío *et al.* durch den gleichzeitigen Druck von Al₂O₃ und einer wässrigen Cu(NO₃)₂ Lösung.^[11] Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) diente als Viskositätsmodifizierer und Plastifizierungsmittel, Polyethylenimin (PEI) als Polyelektrolyt, welche anschließend während der Kalzinierung des Katalysators bei 1400 °C thermisch entfernt wurden. Die katalytische Leistung der DIW-gedruckten *woodpile*-Struktur wurde anschließend in verschiedenen *Ullmann*-Reaktionen getestet, wobei hierbei eine Kontaminierung der Reaktionsprodukte durch *Leaching* verhindert werden konnte. Manzano *et al.* funktionalisierte ein UV-sensitives Monomer zur Formgebung über die SLA[®] Technik.^[148] Über Carbonsäure-, Aminund Kupfercarboxylatgruppen waren die 3D-gedruckten Körper katalytisch aktiv für die *Mannich*-, Aldol- und *Huisgen*-Cycloadditionen. Durch die 3D-Strukturen konnte beispielsweise ein chemisch aktiver Küvettenadapter hergestellt werden, mit welchem die Kinetik von der heterogen katalysierten *Mannich*-Reaktion *in-situ* über ein Spektralphotometer gemessen werden konnte. Dass Bindermoleküle auch als Trägermaterial dienen können, zeigten Konarova et al., indem sie einen über wasserlöslichen Polyvinylalkohol (PVA)/Stärke-Binder geformten Monolithen unter Stickstoffatmosphäre pyrolysierten und somit eine mikroporöse Kohlenstoffmatrix gebildet wurde.^[149] Durch Einbetten von Molybdän- und Nickelionen konnten die honeycomb- oder woodpile-geformten NiMoO2/C-Körper Synthesegas zu höheren Alkoholen umsetzen. Ein metallfreier Katalysator zur selektiven Flüssigphasenoxidation von Benzylalkohol wurde von Zhou et al. gedruckt.^[150] Hierbei diente sphärisches Siliziumdioxid als Füllstoff und Templat-Partikel, welche mit Stärke und Gelatine als Binder und Kohlenstoffquelle dispergiert und anschließend gedruckt wurden. Auch hier wurde der Binder bei 1100 °C bzw. 850 °C carbonisiert und das SiO2-Templat durch Natronlauge entfernt. So war es nicht nur möglich, durch den Druckprozess definierte Makroporen zu steuern, sondern vor allem durch Auswahl der SiO₂ Partikelgrößen eine C-basierte Replik mit selektiv kontrollierten Makro- und Mesoporen herzustellen. Weiterhin berichteten Li et al. über einen honeycomb-artigen, porösen 3D-gedruckten Monolith aus HZSM-5 mit 50 % Fülldichte.^[151] Zur Erzeugung zusätzlicher Mesoporen wurde amorphes SiO2 zu HZSM-5 zugesetzt und die Säurezentrendichte reduziert. Zudem wurden die Monolithen anschließend mit SAPO-34 gecoatet, wodurch die Poren zwar zugesetzt, aber auch eine Erhöhung der Brønsted- und Lewis-Säurezentrenanzahl im Formkörper beobachtet wurde. Aufgrund der Abschwächung der Wasserstofftransferreaktion im MTO Prozess durch geringere Brønstedsäurezentren und der damit einhergehenden verminderten Herstellung von Paraffinen und Aromaten zeigte dieses neuartige Katalysatorsystem eine erhöhte Selektivität zu leichten Olefinen. Dabei konnte beobachtet werden, dass durch den monolithischen Formkörper die Verkokung von Aromaten durch einen verbesserten Massentransport verringert werden konnte. Vor dem Hintergrund der bestehenden Arbeiten kann gesagt werden, dass die Additive Fertigung katalytischer Materialien einer komplexen Prozesskette unterliegt, die neben Materialentwicklung, Druckprozess und thermischer Nachbehandlung, die katalytische Aktivierung sowie die Analyse der gewünschten Fähigkeiten durch Reaktionstests beinhaltet. In jedem Schritt müssen hierbei definierte Forderungen erfüllt werden, um den allumfassenden Erfolg der katalytischen Anwendung zu gewährleisten.

Zielsetzung der Arbeit

Bisherige Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Additiven Fertigung zeigen, dass ein schichtweiser Aufbau der Geometrie vollkommen neue Gestaltungsmöglichkeiten für die Formgebung bietet. Erste AM-Anwendungen für keramische Bauteile nutzen eine Vielzahl unterschiedlicher Geometrien als leistungsstarke Werkstücke. Im Bereich der Katalyse weist die Additive Fertigung von unterschiedlichen Trägermaterialien großes Entwicklungspotential auf, wobei der Fokus bisheriger Forschung hauptsächlich auf metallischen oder unporösen keramischen Trägern lag. Eine Nachbehandlung bei hohen Temperaturen mit anschließendem Coating der aktiven Spezies ist jedoch nicht für jede Reaktion wünschenswert. Zudem fehlen Vergleiche zu industriellen Anwendungen und detaillierte Analysen von porösen Katalysatorträgern. Auch finden sich nur wenige Beispiele der direkten Fertigung katalytisch aktiver Materialien oder Vorstufen, wodurch insbesondere die Entwicklung neuer Materialien essentiell ist. An diesen Punkten soll die vorliegende Arbeit anknüpfen und zudem grundlegende Untersuchungen zur Anwendbarkeit der additiven Fertigung auf verschiedene katalytische Systeme präsentieren. Unter dem Gesichtspunkt katalytischer und materialspezifischer Parameter werden die Anforderungen und Spezifikationen verschiedener Drucksysteme betrachtet. Dabei kann das Projekt in die zwei Teilbereiche Prozessentwicklung und Materialentwicklung gegliedert werden (Abbildung 3.4). Diese werden anhand der Gesamtprozesskette von der Herstellung der Ausgangsmaterialien, dem Formgebungsprozess über die thermische Nachbehandlung bis zum Testen des gedruckten katalytischen Materials untersucht.

Prozessentwicklung

Aufgrund der Vielfalt bestehender 3D-Drucktechnologien wird zunächst die Eignung ausgewählter Techniken für die Generierung von Katalysatorformkörpern evaluiert. Hierbei werden vier unterschiedliche Technologien verglichen, wobei der Fokus dieser Arbeit auf den beiden extrusionsbasierten Drucktechniken, namentlich FDC und DIW, liegt. Detaillierte Untersuchungen der Prozesse und mögliche Anpassungen bzw. Änderungen der Drucksysteme zur Erfüllung der gewünschten Zielparameter sollen hierbei beschrieben werden. Prozessadaptionen sind jedoch dabei eng an die Materialentwicklung geknüpft und bedingen einander.

Materialentwicklung

Neben der Untersuchung der Prozessparameter werden drei verschiedene katalytische Ausgangsmaterialien untersucht. Boehmit-basierte Katalysatorträger als dienen erste Referenzmaterialien $\mathbf{Z}\mathbf{H}$ bestehenden wissenschaftlichen Arbeiten und industriellen Fertigungstechniken. Hierfür werden die Anforderungen an die Materialeigenschaften in Abhängigkeit von den Anforderungen der untersuchten Drucktechniken definiert und entsprechende Kompositionen entwickelt. Vor dem Hintergrund der Anwendung als Trägermaterialien in der heterogenen Katalyse werden vor allem die Seitendruckfestigkeit, Formstabilität sowie die mikroskopische als auch makroskopische Porosität der Formkörper betrachtet. Durch die Herstellung von druckbaren Kompositionen eines Katalysatorpräkursors und eines kalzinierten, industriellen Katalysators werden zudem die materialspezifischen Ansprüche an den Direktdruck von katalytischen Materialien bestimmt. In diesem Zusammenhang wird anhand des Präkursorsystems eine *Proof of Principle*-Studie durchgeführt, die die intrinsische katalytische Aktivität in Katalysatorleistungstests unter dem Einfluss des Verarbeitungsprozesses und des verwendeten Bindersystems untersucht.



Abbildung 3.4. Schematische Abbildung der Zielsetzung dieser Arbeit.

Die Untersuchung der Additiven Fertigung im Rahmen dieser Arbeit erfolgt durch die Verarbeitung von Boehmit-basierten Katalysatorträgern, eines NiAl-basierten Präkursormaterials und eines CuMnAl-basierten kalzinierten Katalysators. Somit können die spezifischen Aspekte der Additiven Fertigung von heterogenen Katalysatoren in allen Teilbereichen (Träger, Präkursor und Katalysator) untersucht werden. Die vorliegende Arbeit beleuchtet dabei folgende Fragestellungen:

- Welche Anforderungen haben unterschiedliche Drucktechniken zur Herstellung von Katalysatorträgern?
- Welchen Einfluss nimmt die thermische Nachbehandlung auf die Eigenschaften eines Trägermaterials?
- Welche Herausforderungen weist der direkte 3D-Druck von Katalysatoren oder Vorstufen im Vergleich zu Katalysatorträgern auf und inwieweit werden katalytische Parameter beeinflusst?
- Wie wird die intrinsische Aktivität eines gedruckten Katalysators durch den Prozess und die Nutzung von Bindern verändert?
- Wie einfach lässt sich die Additive Fertigung von heterogenen Katalysatoren realisieren und welche Unterschiede zu industriellen Verfahren bietet diese Fertigungstechnologie?

Ergebnisse und Diskussion

Vergleich additiver Verfahren zur Formgebung Boehmit-basierter Katalysatorträger

Der 3D-Druck von Katalysatorträgern, welche anschließend mit einer aktiven Spezies gecoatet werden, dominiert die aktuelle Forschung. Hierbei werden hauptsächlich hochgesinterte Materialien wie α -Al₂O₃^[138] oder Edelstahl^[9] verwendet, um einen möglichst stabilen, unporösen Träger zu erhalten. In diesem Kapitel sollen jedoch die Möglichkeiten untersucht werden, auch mikroporöse Trägermaterialien zu verarbeiten, welche anschließend imprägniert werden können, um eine feine, disperse Verteilung der aktiven Zentren zu gewährleisten. Hierbei werden Boehmit, Al(OH)₃ und γ -Al₂O₃ als relevante Materialien studiert. Aufgrund der rapiden Entwicklung unterschiedlicher 3D-Drucktechniken sollen mehrere Prozessarten untersucht und verglichen werden, um die Eignung verschiedener Systeme zu evaluieren. In dieser Arbeit werden extrusionsbasierte Techniken wie FDC und DIW detailliert untersucht und abschließend mit den beiden Methoden SLA[®] und 3DP verglichen. Hierbei wird die komplexe Prozesskette von der Herstellung geeigneter Druckmaterialien über den Druckprozess bis hin zur thermischen Nachbehandlung analysiert. Zur Vergleichbarkeit der Techniken untereinander und mit etablierten industriellen Verfahren werden Zylinder als einfache, aber dennoch anspruchsvolle geometrische Form ausgewählt. Dieses Kapitel basiert grundlegend auf der Veröffentlichung von Ludwig *et al.* im Jahr 2018.^[152]

4.1. Einflussfaktoren auf Prozessparameter und -spezifikationen

Obwohl die beiden Techniken FDC und DIW auf dem Extrusionsprinzip basieren, bestimmen unterschiedliche Faktoren die Materialherstellung und den Druckprozess. Neben der Temperatur sind grundlegende Unterschiede in der Verarbeitung zu beobachten, welche im Rahmen dieser Arbeit genauer erläutert werden sollen. Prinzipiell gliedern sich beide Techniken jedoch in die Untersuchungsschritte Materialherstellung (hochgefülltes Filament oder Paste), 3D-Druckprozess und thermische Nachbehandlung zur Binderentfernung und Kalzinierung des Materials (Abbildung 4.1). Die Optimierung dieser Prozesskette und die Untersuchung der geeigneten Parameter bzw. der Materialeigenschaften steht hierbei mehr im Fokus als die Analyse der katalytischen Aktivierung, da eine grundlegende Aufklärung über die Drucktechniken und deren Eignung für die spezifischen Werkstoffanforderungen erhalten werden soll. Insbesondere die thermische Nachbehandlung des unter Verwendung von Bindern gefertigten Grünkörpers, also das Entbindern und die Kalzinierung der Formkörper, und die damit einhergehende Veränderung der geometrischen Form durch Schrumpfung und Sinterprozesse wird untersucht.



Abbildung 4.1. Prozesskette der additiven Fertigung von funktionellen Materialien, schematische Abbildung der thermischen Nachbehandlung durch Grünkörper mit Bindermolekülen (a), Entbindern (b) und Sinterschrumpfung (c).

4.1.1. Anforderungen an die Filament-Compoundierung und den Druckprozess Fused Deposition of Ceramics

Durch Compoundieren können Grundpolymer, Additive und keramischer Füllstoff homogenisiert und ein Filament als Ausgangsmaterial für den FDC-Druck hergestellt werden. Für spezifische Anwendungen werden dem Polymer meist entsprechende Zusatzstoffe wie z.B. Glasfasern zur Faserverstärkung oder Additive zur Verbesserung der Fließeigenschaften eingebracht.^[153] Hohe Temperaturen zum Aufschmelzen der Keramikpartikel können mit dem *Fused Deposition* Verfahren nicht realisiert werden. Daher wird für die Verwendung des Materials im FDC-Druck das keramische Pulver als Basismaterial angesehen, das mit entsprechendem thermoplastischem Binder unter Temperatureinfluss fließfähig gemacht wird. Die resultiert in eine Veränderung der Anforderungen an den Compoundierprozess im Vergleich zur industriellen polymeren Extrusion.

Als kritische Schritte für die erfolgreiche Verarbeitung von Keramiken im AM-Prozess werden die Auswahl eines geeigneten Bindermaterials und das Einarbeiten des Füllstoffs betrachtet. Schon Agarwala *et al.* wiesen darauf hin, dass die Eigenschaften des Filaments die komplexen Anforderungen für den FDC-Druck erfüllen müssen.^[110] Hierbei gilt es, vor allem eine ausreichende Steifigkeit und Festigkeit, aber auch eine hohe Biegesteifigkeit und Elastizitätsmodul der Filamente zu erreichen, um eine kontinuierliche Förderung des Materials durch den Druckkopf zu gewährleisten. Zudem ist eine gute Haftung des Materials auf dem Druckbett und weiterhin die Haftung zwischen den Schichten essentiell. Somit wurden Mehrkomponentenbinder entwickelt, um die Eigenschaften des Filaments durch verschiedene Funktionalitäten zu beeinflussen.

Ein thermoplastisches Grundpolymer agiert als Binder zwischen den Keramikpartikeln und gibt dem Filament die nötige Festigkeit. Hierbei sind eine niedrige Viskosität und hohe Flexibilität wünschenswert. Ein Plastifizierungsmittel kann die Eigenschaften des Filaments abhängig vom Anwendungszweck verbessern. Schmierstoffe, Schmelzhilfen oder Benetzungsmittel können somit das Prozessieren positiv beeinflussen. Zudem können Klebemittel die Adhäsion des Materials, Elastomere die Flexibilität des Filaments und eine gleichmäßige Förderrate optimieren. Ein möglichst hoher Füllstoffanteil sollte jedoch auch erreicht werden, um die Schrumpfung des Materials und die dadurch möglichen Defekte nach der Binderentfernung möglichst gering zu halten. In bisherigen Arbeiten finden sich daher Füllstoffanteile ab 45 Vol.-%,^[91] in den meisten Fällen jedoch über 50 Vol.-%.[92-94, 109-110, 115] Um eine optimale Anwendbarkeit einer gedruckten Geometrie zu gewährleisten, ist jedoch die Binderauswahl vor dem Hintergrund dieser Arbeit darauf ausgelegt, das Katalysatorträgermaterial, in diesem Falle Al₂O₃, möglichst nicht in seiner katalytischen Wirkung einzuschränken. Bei der Auswahl geeigneter Additive ist eine thermische Beständigkeit während der Prozessierung, eine rückstandsfreie Entfernung des Materials und vor allem die Vermeidung von Katalysatorgiften, wie Natrium- oder Calciumionen und schwefel- oder metallhaltige Verbindungen, zu beachten.^[16] Boehmit (AlO(OH)) findet oftmals industriell als Präkursormaterial für hochporöse Al₂O₃-Katalysatorträger^[154-156] oder als anorganischer Binder zur Formgebung von Katalysatorgeometrien^[69-70, 157] Anwendung. In dieser Arbeit wird die Verarbeitung der Boehmite Disperal® 60 (D60) und Pural® SB (PSB) als anorganisches Basismaterial mit einem Polypropylenmaterial (PP = Braskem, Eltex oder Ineos) als Grundbinder sowie unter Zugabe von weiteren organischen Additiven in definierten Verhältnissen untersucht (Tabelle 4.1).

Mischung	Grundpolymer (PP = Braskem, Eltex, Ineos)	Füllstoffe (AlO(OH))	Additive
PP/PSB	PP	Pural [®] SB	
PP/PSB/D60	PP	Pural [®] SB, Disperal [®] 60	
PP/PSB/D60/VP/SA	PP	Pural [®] SB, Disperal [®] 60	Vestoplast [®] , Stearinsäure

Tabelle 4.1. Untersuchte Mischungen im FDC Prozess mit drei verschiedenen Grundpolymeren (Braskem, Eltex, Ineos).

Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (REM) der beiden Boehmit-Materialien zeigt deutlich, dass beide Pulver relativ sphärische Partikel aufweisen (Abbildung 4.2). Während D60 aus Agglomeraten kleinerer Partikel im nm-Bereich besteht, welche unter Scherkraft aufbrechen können, weist PSB neben kleinen runden Partikeln auch weitaus größere Agglomerate auf.



Abbildung 4.2. Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der beiden Boehmite Disperal® 60 (links) und Pural® SB (rechts).

Laut Datenblatt besitzen die beiden Boehmite eine hohe spezifische Oberfläche von 95 m²·g⁻¹ (D60) und 250 m²·g⁻¹ (PSB), wodurch sie gute Eigenschaften als Ausgangsmaterial für Katalysatorträger aufweisen. Drei Polypropylentypen werden als Grundpolymer getestet: Braskem, Eltex und Ineos. Diese weisen unterschiedliche Schmelze-Massefließraten (MFR) von 3, 10 und 25 g·(10 min)⁻¹ auf. Zur Erhöhung der Flexibilität wird teilweise ein Polymerblend des PP mit einem amorphen PP/PE-Copolymer (Polypropylen/Polyethylen-Copolymer, Vestoplast[®], VP) hergestellt. Stearinsäure (SA) wird als Plastifizierungsmittel eingesetzt. Diese weist durch ihren amphiphilen Charakter eine wichtige Eigenschaft zur Verwendung als Netzmittel, also als Mittel zur Reduktion der Oberflächenspannung an Phasengrenzen, auf. Durch Adsorption des hydrophilen Kopfes an die Hydroxygruppen der Boehmitpartikel werden die Partikel mit einer Doppelschicht benetzt und somit wird die Einarbeitung der anorganischen Partikel im unpolaren Polypropylen begünstigt (Schema 4.1).^[158-159]



Schema 4.1. Adsorption des Stearinsäure-Additivs an der Oberfläche der Boehmitpartikel.^[158]

Durch erste Vorversuche konnte beobachtet werden, dass ein direktes Einsetzen des Mischmaterials mit hohem keramischem Anteil in die Compoundieranlage zu einer erschwerten Prozessierung führt. Ein schrittweises Erhöhen des Keramikanteils erleichtert dagegen die Extrusion durch Vorbenetzung der Schnecke und Innenwände des Extruders vor dem Einsatz hoher Keramikanteile. Die compoundierten Filamente werden anschließend hinsichtlich ihrer Eignung für den FDC-Druckprozess bewertet. Hierbei ist vor allem ein gleichmäßiger Durchmesser (2.75 – 3.00 mm) ausschlaggebend, um einen homogenen Materialfluss und eine kontinuierliche Förderung des Filaments zu gewährleisten. Im Herstellungsprozess wird dies gegebenenfalls durch eine Strangaufweitung nach dem Austritt aus der Düse bei höheren Polymeranteilen erschwert (Abbildung 4.3). Die Moleküle in der Schmelze werden deformiert und in einen Zwangszustand gebracht. Beim Austritt aus der Düse können sich die Molekülorientierungen abhängig von den viskoelastischen Eigenschaften zurückstellen.^[160] Somit tritt die Aufweitung abhängig von den Mischungsverhältnissen auf und kann durch Variation des Düsendurchmessers oder der Abzugsgeschwindigkeit korrigiert werden. Da jedoch ein hoher keramischer Anteil im FDC-Filament erwünscht ist, ist eine Strangaufweitung meist vernachlässigbar.



Abbildung 4.3. Strangaufweitung bei Compoundieren mit 30 Gew.-% Boehmit (links) im Vergleich zu einem Füllstoffanteil von 50 Gew.-% (rechts).

Eine homogene Verteilung des keramischen Materials in der Polymermatrix ist dagegen essentiell, da hierdurch der Compoundierprozess erleichtert wird und ein defektfreier Al₂O₃-Körper nach der Binderentfernung ermöglicht werden kann. Während der Optimierung des Compoundierprozesses ließen sich folgende Zusammenhänge feststellen: Je niedriger die Schneckendrehzahl ist, umso glatter und homogener ist der Strang, da die Verweilzeit zunimmt. Je höher die Verweilzeit ist, umso länger ist das Material somit der Scherung und Temperatur ausgesetzt. Zudem konnte beobachtet werden, dass fördernde Knetelemente die Homogenität des Strangs vermindern. Neutrale Knetelemente, welche keine Förderwirkung besitzen und bei welchen sich der Bereich mit Schmelze füllen kann, weisen eine entsprechend höhere Scherwirkung und bessere Homogenisierung auf. Weiterhin konnte eine Erhöhung des Füllgrades mit zunehmender Compoundierdauer beobachtet werden, was aufzeigt, dass das anorganische Material schrittweise in das polymere Material eingearbeitet wird. Eine weitere Zunahme des eingesetzten Füllgrades ist solange möglich, bis eine maximale Aufnahmemenge des Füllstoffes im Polymer eintritt. Begründet wird dies durch den deutlichen Viskositätsanstieg des Kompositmaterials bei sehr hohen Füllgraden und der dadurch erschwerten Homogenisierung durch Materialanhäufungen von ungebundenem Keramikpulver. Dabei kann es im Extremfall durch die abrasiven Eigenschaften des Keramikpulvers auch zum Eintrag von metallischen Verunreinigungen des Extrusionsinnenraums kommen. Die MFR-Werte der Komposite zeigen eine deutliche Abhängigkeit von dem MFR-Wert der reinen polymeren Grundmaterialien (Abbildung 4.4):

Ineos (rein: 25 g·(10 min)⁻¹) > Eltex (rein: 10 g·(10 min)⁻¹) > Braskem (rein: 3 g·(10 min)⁻¹).



Abbildung 4.4. Schmelze-Massefließrate (MFR) der verschiedenen Komposite mit annähernd gleichem Feststoffgehalt (max. Abweichung 5 %).

Im Vergleich zu den Polymeren (2.16 kg) wurden die Komposite mit dem maximalen Messgewicht von 21.60 kg gemessen, um messbare Werte der Braskem/PSB-Mischungen zu erhalten. Dies verdeutlicht die schwierigere Verarbeitbarkeit der Braskem-Komposite. Im Allgemeinen treten bei der Verarbeitung von reinen PP/PSB-Kompositionen häufiger Extrusionsprobleme auf, weshalb ein maximaler Füllstoffgehalt von 60 Gew.-% eingesetzt wird. Teilweise kann es ansonsten zum Abbruch der Compoundiervorgänge durch die hohe Belastung des Extruders nach dem ersten Verarbeitungsdurchgang kommen. Weiterhin kann der positive Einfluss des D60 und auch der VP/SA-Zugabe auf die Fließfähigkeit und den Gesamtprozess durch die MFR Messungen bestätigt werden. Der Einfluss von D60 als dispergierbarer Boehmit zeigt sich durch einen verbesserten Prozessiervorgang und höhere Homogenität der Filamentstränge. Durch die zusätzliche Einarbeitung von VP-Copolymer und Stearinsäure kann der Füllgrad auf 65 Gew.-% erhöht werden. Lediglich bei der Verarbeitung mit dem PP Ineos kommt es teilweise zu Schwierigkeiten. Um die realen Feststoffanteile in den Kompositmaterialien zu betrachten, werden thermogravimetrische Messungen (TGA) aufgenommen und der reale Feststoffgehalt bei ca. 380 °C, also vor der Phasenumwandlung des AlO(OH) und nach der Binderentfernung, detektiert. Bei geringeren keramischen Anteilen (57 Gew.-%) kann deutlich die zeitabhängige Erhöhung des Füllgrads beobachtet werden (Abbildung 4.5). Die Streuung der realen Füllgrade wird geringer, je mehr keramisches Material eingearbeitet werden kann. Dennoch lässt sich eine relativ gute Übereinstimmung der eingesetzten zur realen Feststoffmenge feststellen. Vergleicht man die drei PP-Materialien im durchschnittlichen Verhältnis des realen zum eingesetzten Füllgrades unter gleichen Verarbeitungsbedingungen, wird deutlich, dass die Prozessierung der Braskem Komposite deutlich stärkere Abweichungen aufweist im Vergleich zu Ineos oder Eltex Kompositen.



Abbildung 4.5. Vergleich des realen Feststoffanteils mit dem eingesetzten Anteil für verschiedene Füllgrade und Mischungen mit PP Braskem (links), Auftragung des Anteilverhältnisses für die drei PP-Materialien und Additive (rechts).

Weiterhin kann eine homogene Verteilung des Füllmaterials in der Polymermatrix über Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen bestätigt werden (Abbildung 4.6). Die relativ großen PSB-Partikel liegen über den gesamten Querschnitt gleichmäßig in der polymeren Matrix verteilt. Durch die mechanische Scherung des Materials werden die Agglomerate der D60-Partikel dagegen aufgebrochen und liegen als feine Teilchen in den umliegenden Hohlräumen der größeren Partikel Für Druckprozess von Komposit-Filamenten werden die beiden vor. den ersten Compoundiermischungen verworfen, da erst ab dem dritten Compoundiervorgang die Abweichung der Materialzusammensetzung relativ gering ist, was durch thermogravimetrische Analyse bestätigt werden kann (s. Anhang, Abbildung A1).



Abbildung 4.6. REM-Aufnahmen des Querschnitts des Eltex/PSB/D60/VP/SA Kompositfilaments.

Anschließend werden geeignete Druckparameter für den FDC-Druck der keramischen Komposite definiert und die Prozessierbarkeit evaluiert. Beim FDC-Druck von hochgefüllten Kompositfilamenten ist vor allem die Materialförderung vor Beginn des Drucks zu testen, da diese stark abhängig von den Filamenteigenschaften ist. Bei Druckköpfen mit starkem oder schwer einstellbarem Anpressdruck kann es zu Abrieb oder Brechen des Filaments kommen und demnach zu einer unzureichenden Materialförderung. Der in dieser Arbeit verwendete Extruder besitzt die Möglichkeit, Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften durch einen formschlüssigen Vorschub mit zwei gegenüberliegenden Zahnwellen zu fördern. Durch die Verzahnung beider Antriebsräder werden sehr hohe Vorschubkräfte ermöglicht. Ist hierdurch eine kontinuierliche Materialförderung gewährleistet, kann durch verschiedene Druckparameter die Qualität des Druckes gesteuert werden. Die wichtigsten Einflussfaktoren sind hierbei:

- o Temperatur (Extruder, Druckbett),
- o Flussrate (Filamentdurchmesser, extrusion multiplier),
- o Kühlung des Materials (Lüfter),
- o Geschwindigkeit,
- Materialrückzug (retract).

Durch Einstellung einer geeigneten Extrudertemperatur kann die Viskosität der aufgeschmolzenen Masse und somit der Materialfluss gesteuert werden. Ist die Temperatur beim Druck des Kompositmaterials jedoch zu hoch, wird die Oberfläche der gedruckten Zylindergeometrie rau und ungleichmäßig (Abbildung 4.7a). Die Temperatur des Druckbetts hingegen gewährleistet eine ausreichende Haftung zwischen Druckbett und Bauteil. Ist die Druckbetttemperatur zu hoch eingestellt, kann dies aufgrund der kleinen Bauteilgeometrie auch Auswirkungen auf die Bauteiltemperatur haben und ähnliche Defekte am Zylindermantel hervorrufen wie eine überhöhte Extrudertemperatur. Zudem ist der Abstand zwischen Druckbett und Bauteil zu kalibrieren, um eine Verbreitung der Geometrie an der Unterseite zu vermeiden. Die Flussrate kann in der Slic3r Software neben der Temperatur auch durch die Parameter des Filamentdurchmessers und des extrusion multipliers (EM) gesteuert werden. Die Angabe eines kleinen Durchmessers oder Erhöhung des EM-Wertes bewirken einen stärkeren Vorschub des Materials und somit eine höhere Flussrate. Dies kann die Bauteilqualität stark beeinflussen. Bei zu niedriger Flussrate werden die inneren Schichten und die Mantelfläche des Zylinders inhomogen und lückenhaft (Abbildung 4.7b). Wird zu viel Material gefördert, wird das überschüssige Material unregelmäßig an die Außenseite geschoben, wodurch hier die Mantelfläche gleichermaßen uneben erscheint (Abbildung 4.7c). Wird das Extrudat durch Verwendung eines Lüfters jedoch gekühlt, wodurch die Polymerschmelze schneller erstarrt, können diese Defekte vermieden werden. Weiterhin ist jedoch auf eine ausreichende Bindung der Schichten untereinander zu achten, um ein Ablösen der Schichten zu vermeiden (Abbildung 4.7d). Die Geschwindigkeit ist abhängig vom Materialfluss so zu justieren, dass das Material gleichmäßig abgelegt werden kann. Zu niedrige Geschwindigkeiten können bei Polymerschmelzen oftmals auch zu einem Materialüberschuss beitragen. Der Materialrückzug, welcher über den sog. *retract*-Parameter eingestellt werden kann, verhindert die Produktion von kleinen Fäden während der Bewegung des Druckkopfs ohne Extrusion. Dies tritt beispielsweise bei Schichtwechsel oder Druck von mehreren Bauteilen auf. Durch die Entlastung des Materials über eine bestimmte Rückzugsdistanz in definierter Geschwindigkeit und anschließendem Vorschub bei erneuter Extrusion kann eine regulierte Materialförderung erfolgen.



Abbildung 4.7. Lichtmikroskopische Aufnahmen der beobachteten Fehlstellen von 3D-gedruckten Eltex-Zylindern (Vergrößerung 1.00x).

Nach einigen Drucktests konnte festgestellt werden, dass Schwierigkeiten des FDC-Drucks hauptsächlich bei leicht gebogenen Filamentsträngen durch Blockierung des Hotend-Kanals, bei Materialien mit zu hoher Viskosität (PP/PSB-Komposite) oder bei inhomogen verteilten Keramikanteilen auftraten, da Viskositätsschwankungen durch polymerreiche und polymerarme Filamentstellen den Materialfluss beeinträchtigen können. Werden die diskutierten Parameter auch Kompositmaterialien erfolgreich gedruckt optimal eingestellt, können werden (Abbildung 4.7e). Die empfohlenen Druckparameter finden sich im experimentellen Teil in Tabelle 11.1. Vergleicht man die unterschiedlichen Polymermischungen hinsichtlich ihrer Druckbarkeit (Abbildung 4.8) wird deutlich, dass die schon durch MFR-Messungen detektierte geringe Fließfähigkeit der PP/PSB Komposite eine Förderung durch die feine 3D-Druckerdüse verhindert. Der im Extruder aufgebaute Druck ist zu gering, um einen homogenen Materialfluss zu gewährleisten. Im Vergleich hierzu können alle Komposite mit D60 Anteilen erfolgreich gedruckt werden. Die VP/SA-Zugabe hat bei den Polymeren Braskem und Eltex ebenfalls einen positiven Einfluss auf die Druckbarkeit. Lediglich bei der Mischung mit PP Ineos, bei der schon bei der Compoundierung teilweise eine hohe Abrasion zu beobachten war, konnten Zylinder nicht erfolgreich hergestellt werden. Es wird vermutet, dass die Kompatibilität des VP- oder SA-Additivs bei höheren Schmelzraten eingeschränkt ist.



Abbildung 4.8. Lichtmikroskopische Aufnahmen der FDC-gedruckten Zylinder aller getesteten Kompositionen (Vergrößerung 1.00x).

Bei Betrachtung eines FDC-gedruckten Zylinders über Rasterelektronenmikroskopie kann eine homogene Verteilung des Füllstoffes in der Polymermatrix bestätigt werden (Abbildung 4.9). Die teilweise glatte Außenseite zeigt die Einwirkung der Düse, durch die das Kompositmaterial gefördert wird. Dennoch durchbrechen die Boehmitpartikel die Polymermatrix an diversen Stellen, wodurch der extrudierte Filamentstrang unregelmäßig erscheint. Im Inneren des Komposits können auch hier größere Partikel um 5 – 25 μ m (PSB) und Teilchen in nm-Größe (D60) beobachtet werden, wobei beide Partikel in die Matrix aus Polypropylen eingebettet sind. Das Polymer ist als glatte fadenförmige Substanz deutlich sichtbar von den keramischen Partikeln zu unterscheiden. Nach umfassenden Untersuchungen der Compoundierungsund Druckqualität hinsichtlich Filamentqualität, Feststoffanteil, MFR, Extrusionszeit und Druckbarkeit wird das Komposit Eltex/PSB/D60/VP/SA als Mischung mit guten Verarbeitungsvoraussetzungen definiert und eine detaillierte Studie über die thermische Nachbearbeitung dieses Materials durchgeführt (Kapitel 4.2).



Abbildung 4.9. Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen eines PP-Komposits.

4.1.2. Anforderungen an die Herstellung hochgefüllter Pasten und den Druckprozess Direct Ink Writing

Auch für die Direct Ink Writing Technik ist zunächst eine homogene Einarbeitung des Feststoffs zu gewährleisten. Im Ruhezustand ist eine stabile Suspension zu erreichen, wobei sich Fest- und Flüssigphase über längere Standzeit nicht separieren sollten. Prinzipiell ähneln die Anforderungen denen des FDC-Drucks, so dass sowohl die Fließfähigkeit, die Schichtstabilität, die Haftung am Druckbett als auch die Klebrigkeit zwischen den Schichten essentiell sind. Da der Prozess jedoch nicht temperaturgesteuert ist, wird kein polymeres Basismaterial benötigt. Die Materialförderung wird hauptsächlich über den Extrusionsdruck und die Rheologie des Materials gesteuert. Ein stark scherverdünnendes Verhalten ist wünschenswert, um eine gute Fließfähigkeit der hochgefüllten Paste während der Extrusion und eine hohe Schichtstabilität nach Entlastung des Materials bei Austritt aus der Düse zu ermöglichen. Bei der industriellen Verarbeitung von Boehmit als Präkursormaterial für hochporöse Al₂O₃-Katalysatorträger^[154-156] oder als anorganischer Binder zur Formgebung von Katalysatoren^[69-70, 157] wird AlO(OH) durch Säurebehandlung peptisiert, wodurch eine Bindewirkung erzielt werden kann. Die Peptisierung oder Peptisation ist ein chemisches Phänomen, bei dem durch Zugabe von Säure die Hydroxidgruppen des Boehmit protoniert und somit endständig geladen werden. Mit steigendem Säuregehalt kommt es zur elektrostatischen Abstoßung zwischen den Partikeln, zur Zerschlagung der Teilchen und hierdurch zur Bildung bzw. Dispersion einzelner Primärpartikel. Diese maximale Redispergierung ist von der Kristallinität und der verfügbaren Oberfläche abhängig. Anschließend erhöht sich die Partikelgröße bei weiterer Säurezugabe wieder durch den Einfluss der Anionen der Säure. Die diffuse Grenzschicht komprimiert sich und die Teilchenabstände verringern sich wieder, wodurch es zu verringerten Abstoßungskräften und somit durch die Brownsche Bewegung zum Aufeinandertreffen und der Koagulation der Primärpartikel kommt.^[157, 161] Der Dispersionsvorgang der Primärpartikel kann zusätzlich durch mechanischen Energieeintrag, beispielsweise durch einen Mischer, unterstützt werden. Es können Boehmite in einer Vielzahl an Morphologien hergestellt werden, wodurch sich entsprechend das Peptisierungs- und somit auch das Rheologieverhalten ändern kann.^[162]

Neben Pural[®] SB wird hier ebenfalls Disperal[®] 60 als gut dispergierbarer Boehmit verwendet, wobei schon durch geringe Säurezugabe in niedrigen Feststoffanteilen stabile kolloidale Suspensionen hergestellt werden können. Zur Bewertung der Konsistenz und Druckeigenschaften einer keramischen Paste werden rheologische Messungen herangezogen. Anhand von Fließkurven (*Continuous Shear Rate*, CSR) kann die Scherviskosität η in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ untersucht und das Material als newtonsch, scherverdünnend oder scherverdickend klassifiziert werden (Abbildung 4.10). Weiterhin dienen Oszillationsmessungen (*Amplitude Sweep*, AS) zur Analyse der sogenannten Schubmodule *G* eines viskoelastischen Körpers mit steigender Schubspannung τ . Der komplexe Schubmodul besteht hierbei aus dem Speichermodul *G*' – der gespeicherten Deformationsenergie, welche das elastische Verhalten der Probe

repräsentiert – und dem Verlustmodul G'' – der verlorenen Deformationsenergie, welche den viskosen Anteil beschreibt. Der annähernd konstante Wert des Speichermoduls G'_{eq} bei niedriger Schubspannung im linear-viskoelastischen Bereich (LVE) charakterisiert die Strukturstärke und somit die Steifigkeit des Materials.^[163] Dieser Wert ist eine wichtige Kenngröße zur Beschreibung der Schichtstabilität des Materials, welche bei der erfolgreichen Verarbeitung im DIW-Druck eine bedeutende Rolle spielt.^[164]



Abbildung 4.10. Schematische Abbildung der Fließkurven von newtonschem, scherverdünnendem und scherverdickendem Verhalten (links) und der Oszillationsmessung (rechts) mit den charakteristischen Parametern G'_{eq} (konstanter Speichermodul), τ_y (Nachgebgrenze), τ_f (Fließgrenze); in beiden Fällen erfolgt eine doppelt-logarithmische Auftragung der erhaltenen Daten.^[163]

Bei niedrigen Schubspannungen liegt der Speichermodul über dem Verlustmodul (G' > G''), wodurch ein reversibel-elastisches Deformationsverhalten mit sog. "Gel-Charakter" beschrieben wird. Bei Erhöhung der Schubspannung erfolgt der Übergang vom LVE-Bereich zur Nachgiebigkeitszone. Diese beginnt ab der Nachgebgrenze τ_y (*yield stress*), an dem das Material langsam in ein teilweise irreversibles Deformationsverhalten übergeht und ein unvollständiges Rückstellvermögen aufzeigt. Bei weiterer Scherung des Materials wird der Punkt erreicht, an dem sich *G'* und *G''* kreuzen, der sog. Fließgrenze τ_f (*flow stress*), nach dem ein fluid-ähnlicher Zustand vorherrscht, das Material also zu fließen beginnt.^[163] Durch die rheologischen Untersuchungen keramischer Pasten kann der Einfluss des pH-Wertes und des Füllgrades auf das scherverdünnende Verhalten, die Schichtstabilität und Fließfähigkeit der Materialien verdeutlicht werden (Abbildung 4.11).



Abbildung 4.11. AS Messungen von D60/PSB (70:30) Mischungen mit AcOH von pH 2-4 (links), AS-Messungen von D60/PSB (70:30) und reinem D60 mit konstantem pH-Wert von 3 und unterschiedlichen Feststoffanteilen von 60 – 70 Gew.-% (rechts).

Die Peptisierung eines D60/PSB Boehmitgemischs mit 65 Gew.-% Feststoffgehalt ist abhängig vom pH-Wert der verwendeten Essigsäure (AcOH). Eine Säurebehandlung bei pH 2 – 3 resultiert in einer niedrigeren Materialsteifigkeit (G'eq), verglichen mit pH 4. Eine Peptisierung mit pH 3 führt zudem zu einer Erniedrigung der Fließgrenze $\tau_{\rm f}$, wodurch die Extrusion durch feine Düsen begünstigt wird. Bei stärkerer Säurezugabe von pH 2 verschiebt sich die Fließgrenze jedoch enorm zu höheren Werten (6700 Pa), was eine erfolgreiche Extrusion des Materials verhindert. Aus diesem Grund wird pH 3 als Standardwert für weitere Studien verwendet. Die Messung unterschiedlicher Feststoffgehalte zeigt, dass ein steigender Füllgrad sowohl eine Erhöhung der Steifigkeit als auch der Fließgrenze bewirkt. So ist beispielsweise eine Mischung mit 70 Gew.-% D60/PSB einem Feststoff sehr ähnlich und daher auf Grund hochviskoser Kräfte nicht mehr zu vermessen. Es kann zudem ein deutlicher Unterschied zwischen reinen D60 Pasten und D60/PSB-Mischungen des gleichen Feststoffanteils detektiert werden. Pasten mit 60-65 Gew.-% D60 weisen deutlich geringere G'_{eq} Werte und Fließgrenzen auf als Mischungen mit zwei verschiedenen Boehmittypen. Trotz guter Extrusionseigenschaften sind reine D60-Mischungen nicht für den DIW-Druck geeignet, da keine ausreichende Schichtstabilität erreicht werden kann und die Geometrie verformt wird. Zudem ist eine geringere mechanische Stabilität der Bauteile zu beobachten, da untere Schichten beim Entfernen von der Druckplattform abbrechen können. Eine Erhöhung auf 70 Gew.-% D60 hat einen positiven Einfluss, wobei trotz einem relativ hohen G'eq Wert von 7.104 Pa nach der Verarbeitung im DIW-Drucker teilweise eine Schichtinstabilität beobachtet werden kann. Dieser Trend gilt ebenfalls für eine 60 Gew.-%ige D60/PSB-Mischung, da erst bei 65 Gew.-% D60/PSB eine ausreichende Schichtstabilität mit einem G'_{eq} von $2 \cdot 10^5$ Pa und eine annehmbar niedrige Fließgrenze von 800 Pa gegeben ist, wodurch eine erfolgreiche Verarbeitung des Materials durchführbar wird. Betrachtet man dagegen reine PSB-Kompositionen, weist schon ein Füllgrad von 33 Gew.-% PSB bei pH 2 dieselbe Fließgrenze auf wie 45 Gew.-% PSB oder 65 Gew.-% D60 bei pH 3 (Abbildung 4.12).



Abbildung 4.12. Oszillationsmessungen von reinen D60 oder PSB Pasten und deren Mischungen.

Die PSB-Pasten haben somit eine deutlich höhere Strukturstärke (G'_{eq}). Im Vergleich zu reinen D60-Mischungen kann PSB jedoch nur bei geringen Füllgraden in stark saurem Milieu erfolgreich verarbeitet werden. Dabei verändert sich durch die Peptisierung mit AcOH pH 2 die Lichtbrechung des Materials, wodurch die Masse silikonartig erscheint (Abbildung 4.13). Hierbei schrumpft das Material nach dem Trocknen aufgrund des geringen Feststoffanteils stark von einer CAD-Vorgabe von 5.0 x 5.0 mm bis zu einer Geometrie von 3.0 x 3.5 mm. Durch die geringe Grünfestigkeit und Sprödigkeit des Materials können Teile des hergestellten Bauteils absplittern, wodurch das reine PSB Material nicht für die Anwendung als alleiniges Ausgangsmaterial für den DIW-Druck geeignet erscheint. Diese Erkenntnisse decken sich auch mit den rheologischen Eigenschaften der D60/PSB-Mischungen bei 65 Gew.-% Feststoff und unterschiedlichen Boehmitverhältnissen. Bei niedrigem PSB-Anteil (70:30) erniedrigt sich die Fließgrenze, wobei G'_{eq} im Bereich der reinen PSB-Pasten mit niedrigem Füllgrad liegt. Bei Erhöhung des PSB Anteils (50:50) wird eine hohe Fließgrenze von 5000 Pa und ein G'_{eq} Wert von 4·10⁶ Pa erhalten, wodurch das Material nicht mehr erfolgreich verarbeitet werden kann. Somit bleibt D60/PSB (70:30) mit einem Füllgrad von 65 Gew.-% die bisher vielversprechendste Komposition.



Abbildung 4.13. Lichtmikroskopische Aufnahme eines DIW-gedruckten Zylinders mit 33 Gew.-% PSB Paste unter Verwendung von AcOH pH 2 nach der Trocknung; Vergrößerung von 1.00x (links), Vergrößerung von 2.5x (rechts).

Wie aus den bisherigen rheologischen Studien hervorgeht, hat der Zusatz eines weiteren Boehmitpulvers zum Disperal[®] 60 einen deutlichen Einfluss auf die Schichtstabilität und Fließgrenze der zu druckenden Mischung. Während Pural[®] SB auf beide Parameter einen erhöhenden Effekt zeigt, ist zu untersuchen, ob sich andere Al-basierte Materialien ebenso verhalten. Die folgende Studie analysiert den Einfluss von den Boehmittypen Pural[®] SB, Pural[®] NF (PNF) und Puralox[®] SCF 55 (PSCF), den γ-Al₂O₃ Pulvern Puralox[®] TM 100/150 UF (PTM), Puralox[®] SCFa (PSCFa) und dem Bayerit Al(OH)₃ Pural[®] BT (PBT) auf das Rheologieverhalten von D60. REM-Aufnahmen zeigen die Partikelformen der verschiedenen Al-basierten Pulver (Abbildung 4.14), die gemessenen Partikelgrößen stellen dagegen die exakten Partikelverteilungen nach Dispergierung in Wasser dar (Abbildung 4.15).



Abbildung 4.14. REM-Aufnahmen der untersuchten AlO(OH), γ-Al₂O₃ und Al(OH)₃ Pulver.



Abbildung 4.15. Partikelgrößenverteilung der untersuchten Boehmite PSB, D60, PSCF und PNF, der γ-Al₂O₃ PSCFa und PTM, sowie des Bayerits Al(OH)₃ PBT.

Hieraus können zur Charakterisierung der d_{90} Wert der Pulver sowie der Medianwert (d_{50}) bestimmt werden (s. Experimenteller Teil, Tabelle 9.2). D60 und PSCFa weisen größtenteils sphärische Partikel auf, wobei PSCFa ebenso wie PSB und PSCF Agglomerate ausbildet. Im Vergleich hierzu weisen PBT, PNF und PTM Materialien nicht nur runde, sondern auch kantige Partikelformen auf. Während die REM-Aufnahmen PTM und PNF als kleinste Partikel darstellen, zeigt sich die Dispergierwirkung des D60 in Wasser, wodurch eine bimodale Verteilung mit einem d_{90} -Wert von 4 µm erhalten wird. PTM weist dagegen eine unimodale Verteilung mit $d_{90} = 6$ µm auf. Die breite Partikelgrößenverteilung des PNF unterscheidet sich deutlich von den Verteilungen der anderen Pulver und beinhaltet somit diverse Partikelgrößen. Dem mittleren Partikelgrößenbereich kann das PBT Pulver mit einem d₉₀-Wert von 23 µm zugeordnet werden. Das PSCF Pulver weist leicht größere Partikel auf, besitzt jedoch ebenfalls eine kleine Schulter im niedrigen Partikelgrößenbereich. Die größten Teilchen finden sich im PSCFa und PSB Pulver ($d_{90} = 108 \ \mu m$ bzw. $d_{90} = 103 \mu m$). Vor dem Hintergrund dieser Partikeldiversität werden rheologische Messungen durchgeführt. Ein konstanter Füllgrad von 65 Gew.-% und ein Verhältnis D60/x (x = Boehmit, Al₂O₃, Al(OH)₃) von 70:30 gewährleisten eine direkte Vergleichbarkeit. Alle Mischungen werden mit AcOH pH 3 peptisiert.

Es können deutliche materialabhängige Veränderungen des Rheologieverhaltens der Mischungen mit D60 beobachtet werden. Die Komposition mit Bayerit (PBT) verflüssigt sich stark, so dass das Material schon bei 1 Pa zu fließen beginnt und kein Steifigkeitswert detektiert werden kann (Abbildung 4.16). Dies lässt sich auf die teilweise bestehende Löslichkeit von Al(OH)₃ in Säuren zurückführen (Schema 4.2).^[165]

$$AI(OH)_3 + H^+ \longrightarrow AI(OH)_2^+ + H_2O$$
$$AI(OH)_3 + 2 H^+ \longrightarrow AI(OH)^{2+} + 2 H_2O$$
$$AI(OH)_3 + 3 H^+ \longrightarrow AI^{3+} + 3 H_2O$$

Schema 4.2. Reaktion von Bayerit mit Säuren zu den entsprechenden Aluminiumsalzen.^[165]

Auch die Mischung mit dem Boehmitpulver PNF zeigt eine leicht niedrigere Fließgrenze und Steifigkeit im Vergleich zur reinen D60-Paste. Eine ähnliche Wirkung wie der PSB-Zusatz haben der Boehmit PSCF und das γ -Alumina PTM. Durch die deutliche Erhöhung der Fließgrenze auf 3300 Pa ist die D60/PSCFa-Komposition als einziges Material nicht extrudierbar. Betrachtet man die Fließkurven, ist diese Mischung mit $\eta_0 = 1 \cdot 10^5$ Pa·s jedoch nicht deutlich höherer viskos als die D60 Mischungen mit PTM ($\eta_0 = 2 \cdot 10^5$ Pa·s), PSB ($\eta_0 = 9 \cdot 10^4$ Pa·s) und PSCF ($\eta_0 = 6 \cdot 10^4$ Pa·s), welche denselben scherverdünnenden Verlauf zeigen (Abbildung 4.17).



Abbildung 4.16. AS-Messungen von unterschiedlichen D60/x-Mischungen (x = Boehmit (links), γ -Al₂O₃, Al(OH)₃ (rechts)) mit einem Füllgrad von 65 Gew.-%, peptisiert mit AcOH pH 3.



Abbildung 4.17. CSR-Kurven von unterschiedlichen D60/x-Mischungen (x = Boehmit, γ -Al₂O₃, Al(OH)₃) mit einem Füllgrad von 65 Gew.-%, peptisiert mit AcOH pH 3.

Es wird vermutet, dass die höheren Partikelgrößen zu einem Zusetzen der Düse führen können, wenn diese durch das mechanische Mischen nicht aufgebrochen werden, wodurch die Extrusion nicht erfolgreich durchgeführt werden kann. Hierzu ist jedoch ein Vergleich anderer nicht extrudierbarer Materialien sinnvoll, um eine Limitierung durch den vom Druckkopf aufgebrachten Extrusionsdruck auszuschließen. PBT und PNF sind die Pulver mit den breitesten Partikelverteilungen im mittleren Größenbereich und weisen beide nach Verarbeitung mit D60 eine niedrigere Viskosität auf. Die reine D60-Paste ($\eta_0 = 7 \cdot 10^2$ Pa·s) liegt dabei nur leicht über der Viskosität der Mischungen D60/PNF ($\eta_0 = 2 \cdot 10^3$ Pa·s) und D60/PBT ($\eta_0 = 5 \cdot 10^2$ Pa·s), wobei alle drei Kompositionen keine Schichtstabilität aufweisen. Daraus resultiert, dass die gemessene Viskosität und Scherverdünnung nicht mit der Extrusionsfähigkeit, aber mit Tendenzen in der Schichtstabilität eines Materials korreliert. Trägt man die Fließgrenzen und konstanten Speichermodulwerte der unterschiedlichen Materialien gegeneinander auf (Abbildung 4.18), kann festgestellt werden, dass entweder eine Erhöhung oder eine Erniedrigung beider Werte auftritt, diese also gleichartig korrelieren. Bei Zugabe

eines weiteren keramischen Pulvers muss dementsprechend ein Kompromiss zwischen ausreichendem Feststoffgehalt, Fließgrenze und Schichtstabilität erfolgen. Kompositionen mit sehr niedrigen rheologischen Kenngrößen sollten somit bei höheren Füllgraden auf die Eignung als DIW-Material getestet werden.



Abbildung 4.18. Vergleichende Darstellung der Fließgrenze τ_f (schwarz) und des konstanten Speichermoduls G'_{eq} (blau) für die unterschiedlichen D60/x-Mischungen mit einem Verhältnis von 70:30 und konstantem Feststoffgehalt von 65 Gew.-%.

Unter Betrachtung bisheriger Ergebnisse können in diesem Kompositionsverhältnis nur D60/PSB $(G'_{eq} = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}, \tau_f = 800 \text{ Pa})$ und D60/PTM $(G'_{eq} = 4 \cdot 10^5 \text{ Pa}, \tau_f = 1200 \text{ Pa})$ als druckbares Material bewertet werden. Aufgrund besserer Extrusionseigenschaften werden mit der D60/PSB Paste weitere Studien zum DIW-Druckprozess und der thermischen Nachbehandlung durchgeführt. Betrachtet man den die DIW-Anforderungen, können spezifische Einflussparameter auf Druckerfolg und -qualität festgehalten werden. Die Schichtstabilität und Extrusionsfähigkeit werden ausschließlich über die Pastenkomposition reguliert. Auch die Geschwindigkeit der Trocknung wird durch die Retentionsfähigkeit des Wassers in den Bindern und anderen Komponenten bestimmt. Darüber hinaus bestehen zudem Software-gesteuerte Druckparameter, die die Qualität des Prozesses deutlich beeinflussen können (Abbildung 4.19). Besonders essentielle Parameter sind hierbei:

- Flussrate (*extrusion multiplier*),
- o Geschwindigkeit des Druckvorgangs,
- Lücken zwischen Extrusionssträngen (extrusion width).



Abbildung 4.19. Entwicklung eines DIW-Zylinders über Kompositions- und Druckparameteranpassungen; Komposition ohne Schichtstabilität (links), Komposition mit Schichtstabilität (rechts), Verbesserung der Geometrie über Justierung der Druckparameter.

Im Gegensatz zum FDC-Prozess wird der Materialfluss nicht über die Temperatur gesteuert, sondern hauptsächlich durch Definition des Düsendurchmessers und des extrusion multiplier-Parameters (EM) in der Slic3r Software. Wird der Düsendurchmesser konstant bei 0.41 mm gehalten, kann der Materialfluss allein durch kleine Änderungen des EM-Wertes in Schritten von 0.05 erhöht oder erniedrigt werden. Im Vergleich zum FDC-Verfahren ist bei dieser Technik der Filamentdurchmesser als Druckparameter nicht relevant, da dieser den geringsten Wert einnehmen muss und dementsprechend konstant bleibt. Die Fahrgeschwindigkeit des Druckkopfes reguliert die Qualität des abgelegten Strangs und ist je nach Klebrigkeit als auch Fluidität des Materials anzupassen. Eine Reduzierung der Geschwindigkeit führt im Vergleich zur FDC-Technik zu einer deutlich höheren Druckqualität. Lüftung und retract sind dagegen im FDC-Druck relevant, können mit den DIW-Materialkompositionen aber nur schwer umgesetzt werden, da eine Austrocknung des Materials oder eine inhomogene Förderung beobachtet werden können. REM-Aufnahmen zeigen die charakteristischen Extrusionsstrukturen an der Außenseite der DIW-gedruckten Körper (Abbildung 4.20). So ist bei beiden extrusionsbasierten Drucktechniken die Schichtstruktur auf der Mantelfläche des Zylinders zu erkennen. Somit wird schon allein durch die einfache Verarbeitung via DIW eine komplexere Geometrie gebildet, insbesondere im Vergleich zur industriellen Tablettierung oder Extrusion, welche Körper mit sehr glatten Mantelflächen erzeugen. Abhängig von der Auswahl der Druckparameter können zudem die abgelegten Extrusionsstränge von 0.40 mm geringfügige Abstände voneinander und folglich Lücken aufweisen. Ist die Dichte der Füllung nicht ausreichend, können Hohlstrukturen entstehen.



Abbildung 4.20. Charakteristika eines DIW-gedruckten Zylinders mit einer definierten Fülldichte von 15 %; REM-Aufnahmen seitlich und von oben (links), REM-Aufnahmen des Querschnitts und Längsschnitts des Zylinders (rechts).

Neben dem Füllmuster und der Fülldichte, welche den Geometrieinnenraum definieren, kann man über eine definierte Extrusionsbreite (extrusion width) ebenfalls die Materialmenge von spezifischen Extrusionssträngen beeinflussen. Diese kann für jede Position (perimeter, Füllmuster, obere/untere Schicht) separat definiert werden, wodurch unerwünschte Lücken vermieden werden können. Die Reproduzierbarkeit der gedruckten Körper ist stark abhängig von der Homogenität der Paste, welche die kontinuierliche Fluidität definiert. Aufgrund dessen kann es bei höheren Keramikanteilen durch partielle Verdampfung des Wassers oder unzureichender Vermischung des Materials zur Blockade der feinen 0.41 mm-Düse kommen. Auch die Umgebungstemperatur oder Luftfeuchte können einen Einfluss auf die Druckqualität haben. Zudem kann es bei geringen Füllgradschwankungen oder falscher Montage der Spritze sogar im Verlauf der Druckvorgänge zu einem Verdrillen des Spritzenkolbens kommen, wodurch die Förderung erschwert werden kann. Dennoch ist es möglich, über optimierte Druckeinstellungen diverse Bauteile mit regelmäßiger Struktur zu erhalten (Abbildung 4.21). Sichtbar sind auch hier die Schichtstrukturen und eine Naht an spezifischer Position, welche durch den Fahrweg beim Wechsel der Schichten aufgebaut wird. Die obere und untere Schicht der Zylinder konnte durch Anpassung der Extrusionsbreite ohne Lücken gedruckt werden. Ziel der Arbeit war neben der Materialentwicklung die Entwicklung des 3D-Druckprozesses. Aus diesem Grund wurde neben dem spritzenbasierten DIW System zudem ein Dosierventil mit robuster Edelstahl-Schnecke in einen FFF-Drucker eingebaut. Nach erfolgreicher elektronischer und mechanischer Anbindung wurde die Extrusions- und Druckfähigkeit erfolgreich getestet und identische Druckparameter zum spritzenbasierten System bestätigt.



Abbildung 4.21. Lichtmikroskopische (Vergrößerung 1.00x) und fotographische Aufnahme von DIW-gedruckten Boehmit-Zylindern mit optimierten Druckeinstellungen.

4.2. Einfluss der thermischen Nachbehandlung auf die geometrischen und materialspezifischen Eigenschaften

Nach erfolgreicher Filamentherstellung und FDC-Druck der Eltex/PSB/D60/VP/SA-Komposite und DIW-Druck der Boehmitmischung mit 65 Gew.-% D60/PSB (70:30) über AcOH (pH = 3) wird eine thermische Binderentfernung bzw. Kalzinierung der Materialien durchgeführt, um funktionelle Bauteile zu erhalten. Abhängig von der Temperaturbehandlung werden die Katalysatorträger hinsichtlich ihrer geometrischen und materialspezifischen Eigenschaften untersucht und verglichen. Neben der Formstabilität, der Binderentfernung und Phasenübergänge werden auch der Gewichtsverlust und die Schrumpfung der gedruckten Geometrie sowie die Porosität und mechanische Stabilität der Zylinder bewertet.

Die Zersetzungstemperaturen der Binder der FDC- und DIW-Materialien können über thermogravimetrische Analyse untersucht werden. Durch den hohen Binderanteil im FDC-gedruckten Zylinder von ca. 35 Gew.-% ist eine rückstandsfreie Entfernung besonders bei dieser Druckmethode essentiell, um anschließend einen reinen keramischen, funktionellen Körper zu erhalten. Die TGA-Kurven der Polymerreinstoffe zeigen, dass das Polypropylen Eltex und das PE/PP-Copolymer Vestoplast[®] primär eine einstufige Zersetzung zwischen 250-280 °C bzw. 270 °C durchlaufen (Abbildung 4.22). Bei höheren Temperaturen um 460 °C werden nur noch geringfügige Mengen von ca. 2-4 % des Materials zersetzt, so dass das VP rückstandsfrei und PP Eltex mit einem Rückstand von nur 1 % entfernt werden können. Hierbei ist zu beachten, dass bei der Zersetzung von Polyolefinen zunächst eine zufällige Kettenspaltung zu Fragmenten, meist kleineren Kohlenwasserstoffen, auftritt und zusätzlich auch ein Kettenübertrag stattfinden kann.^[166] Bei Verzweigungen wird die thermische Stabilität durch intramolekularen H-Transfer beeinflusst, wodurch lineares PE stabiler ist als Polypropylen, dessen tertiäres Kohlenstoffatom bevorzugt angegriffen wird. Sauerstoff kann bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt das Polymer penetrieren und folglich zu einer schnelleren Zersetzung, vor allem der primär gebildeten Fragmente, führen. Meist werden hierbei Ketone im Verlauf der Oxidation gebildet. Die Zersetzung eines Materials kann zudem stark von der Heizrate abhängig sein, da nicht nur die Temperatur, sondern auch die Art der vorausgegangenen Reaktionen die Zersetzungsgeschwindigkeit verändert. Aus diesem Grund wird die thermische Nachbehandlung von 3D-gedruckten Bauteilen bei einer deutlich niedrigeren Heizrate von 1.0 K·min⁻¹ durchgeführt.



Abbildung 4.22. Thermogravimetrische Analyse der FDC- (links) und DIW-Mischungen (rechts) mit entsprechenden Bindern und Füllstoffen.

Das Additiv Stearinsäure weist durch die längere Kohlenwasserstoffkette einen ähnlichen Zersetzungsverlauf zu den polymeren PP- und VP-Materialien auf, wobei die Zersetzung schon bei niedrigeren Temperaturen um 200 °C anfängt (Abbildung 4.22). Obwohl dies im Bereich der Verarbeitungstemperatur liegt, konnte wie in Kapitel 6.1.1 beschrieben ein positiver Einfluss zumindest auf die Compoundierung zur Herstellung des Filaments beobachtet werden. Wichtig in dieser Analyse ist jedoch vor allem der Rückstand des Bindermaterials. Dieser liegt laut TGA bei 2 %, wobei beachtet werden muss, dass die SA nur in Anteilen von 5 % der Gesamtmischung zugefügt wurde und somit Rückstände vernachlässigt werden können. Das auf der Oberfläche der Boehmite adsorbierte Wasser wird dagegen schon vollständig während der thermischen Compoundierung entfernt. PSB weist dabei einen höheren Anteil von adsorbiertem Wasser auf als D60, wodurch die Kurve fast fließend in den Phasenübergang zum Aluminiumoxid zwischen 350-480 °C übergeht. Der Phasenübergang des D60 kann klar differenziert werden und findet zwischen 460 – 520 °C statt. Die Rückstände der reinen Füllstoffe nach dem Phasenübergang betragen 78 % (PSB) und 85 % (D60). Das Eltex-Kompositmaterial zeigt einen mehrstufigen TGA-Kurvenverlauf, wobei zunächst ein starker Abfall zwischen 270 - 290 °C detektiert werden kann und sich die Zersetzung anschließend verlangsamt. Bis 380 °C verdampft ein Anteil von 35 %, die Abnahme bei höheren Temperaturen kann hauptsächlich dem Phasenübergang des Boehmits zugeordnet werden. Infolgedessen verbleibt ein Füllstoffanteil nach 600 °C von 51 %. Im Vergleich dazu weist das pastöse DIW-Material einen einfacheren Kurvenverlauf auf. Zu Beginn wird die Essigsäure und das adsorbierte Wasser verdampft, was dem eingesetzten Anteil von 35 % entspricht und hauptsächlich während dem Trocknen des Körpers bei Raumtemperatur auf dem Druckbett erfolgt. Daraufhin kann der Phasenübergang des anorganischen Anteils bei 460 - 530 °C detektiert werden, wodurch ein Rückstand von 54 % bei 600 °C verbleibt. Die Elementaranalyse auf NHC-Spurenelemente zeigt, dass die FDC-gedruckten und kalzinierten Bauteile einen geringfügig höheren Kohlenstoff- und Wasserstoffanteil im Vergleich zu den über DIW-hergestellten und
kalzinierten Materialien aufweisen (Tabelle 4.2). Die Wasserstoffanteile können zudem in beiden Mischungen auf eine unvollständige Umwandlung des Boehmits in Al₂O₃ zurückgeführt werden. Allerdings liegen alle detektierten Anteile unter 1 %, wodurch die Rückstände auf dem Al₂O₃ Material zu vernachlässigen sind und die Eignung als Trägermaterial nicht eingeschränkt ist.

Tabelle 4.2. Elementaranalyse des gedruckten und bei 650 °C kalzinierten FDC-Eltex-Komposits und DIW-D60/PSB Paste.

Material nach Kalzinierung bei 650 °C	N [%]	C [%]	H [%]
FDC: Eltex/PSB/D60/VP/SA	-	0.15	0.99
DIW: 65 Gew% D60/PSB (AcOH pH 3)	-	0.08	0.69

Nach Analyse der thermischen Zersetzung der Mischungen werden die gedruckten Zylinder auf Formstabilität bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen zwischen 650 – 1400 °C untersucht. Trotz des starken Materialverlustes von bis zu 50 % (bis 600 °C) weisen die Kompositionen beider Drucktechniken eine gute Formstabilität auf. Kleine Defekte, wie hervorstehende Nasen oder einzelne Linien, bleiben erhalten (Abbildung 4.23). Da jedoch eine einstufige Temperaturbehandlung bis 650 °C bei den FDC-gedruckten Zylindern zu relativ instabilen Körpern führt, wird hier ein dreistufiger Binderentfernungsprozess bei halber Heizrate durchgeführt.



Abbildung 4.23. Kalzinierte FDC- und DIW-gedruckte Zylinder nach der Temperaturbehandlung von 650, 1000 und 1400 °C (Vergrößerung 1.00x).

Deutliche Geometrieveränderungen kann man jedoch hinsichtlich des Bauteilvolumens feststellen. Hierbei muss jedoch unterschieden werden, dass nach dem FDC-Druck eines 5.0 x 5.0 mm CAD-Zylindermodells eine relativ ähnliche Bauteilgröße von 4.6 x 4.7 mm erreicht werden kann. Diese geringfügigen Abweichungen sind durch variable Temperatur- und Materialflusseinstellungen sowie durch das Abkühlen des polymeren Materials zu erwarten. Im Vergleich hierzu erfolgt durch Trocknung der keramischen Paste bei Raumtemperatur auf dem Druckbett des DIW-Druckers eine deutlich stärkere Schrumpfung auf 3.7 x 3.6 mm-Zylinder. Nach thermischer Nachbehandlung bei 650 °C kann eine Zylindergröße von durchschnittlich 4.3 x 3.9 mm (FDC) und 3.6 x 3.4 mm (DIW) erfasst werden. Man kann somit feststellen, dass die DIW-Zylinder im Vergleich zu den FDC-Zylindern nur marginal nach der thermischen Behandlung schrumpfen, da sie den größten Gewichtsverlust direkt nach dem 3D-Druck während der Trocknung des Materials erfahren. Die Geometrieveränderungen sind jedoch stark abhängig von der Temperaturbehandlung, da ebenso Phasenübergänge und Sinterprozesse ablaufen können. Daher soll im Folgenden die prozentuale Schrumpfung in Höhe ($S_{\rm H}$) und Zylinderdurchmesser ($S_{\rm D}$) und der Gewichtsverlust (M_{Δ}) in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur untersucht werden (Abbildung 4.24).



Abbildung 4.24. Schrumpfung gedruckter Körper in Höhe $(S_{\rm H})$ und Durchmesser $(S_{\rm D})$, Gewichtsverlust $(M_{\Delta}, \text{ blau})$ in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur; FDC-gedruckte Zylinder (links), DIW-gedruckte Zylinder (rechts).

Der Gewichtsverlust während dem Kalzinieren ist relativ unabhängig von der Temperatur und beträgt ca. 50 % (FDC) bzw. 20 % (DIW), wobei der M_{Δ} -Wert der FDC-Zylinder hauptsächlich auf den Verlust des polymeren Binders und die Phasenumwandlung zurückgeführt werden kann. Der M_{Δ} -Wert der DIW-Zylinder hingegen basiert hauptsächlich auf dem Wasserverlust der Phasenumwandlung und zu einem geringen Anteil auf dem noch adsorbierten Wasser im Inneren des Körpers. Die Schrumpfung des Bauteils weist dagegen einen temperaturabhängigen Verlauf auf. Hier sind die Werte des FDC-gedruckten Zylinders ebenso deutlich höher im Vergleich zum DIW-gedruckten Zylinder. Jedoch ist bei beiden Materialien nur ein geringfügiger Anstieg bis 1000 °C zu beobachten. Die Erhöhung der Temperatur auf 1200 °C geht anschließend mit einer deutlich stärkeren Schrumpfung einher. Bis 1400 °C kommt es zu einer weiteren Schrumpfung der Bauteildimensionen. Während die thermische Behandlung DIW-gedruckter Körper in einer relativ isotropen Schrumpfung von Höhe und Durchmesser resultiert, weisen $S_{\rm H}$ und $S_{\rm D}$ des FDC-gedruckten Zylinders zwar denselben Trend auf, jedoch gilt $S_{\rm D} > S_{\rm H}$ über den gesamten Temperaturverlauf. Der Durchmesser der Zylinder wird also deutlich geringer, wohingegen die Schichthöhe stabiler bleibt. Um die starke Schrumpfung zwischen 1000 – 1200 °C zu verstehen, werden die Phasenübergänge der gedruckten und kalzinierten Bauteile nach jedem thermischen Behandlungsschritt *via* Pulverröntgendiffraktometrie (XRD) detektiert, die gebildeten Phasen mit der Datenbank verglichen und die Anteile über *Rietveld* berechnet (Abbildung 4.25).



Abbildung 4.25. XRD Diffraktogramme der DIW-gedruckten Proben vor (RT) und nach Kalzinierung bei 650 – 1400 °C mit den markierten spezifischen Reflexen von γ-Al₂O₃ (~) und α-Al₂O₃ (*).

Das Diffraktogramm der getrockneten DIW-gedruckten Probe weist die Reflexe der Boehmitphase (ICDD 98-010-0391) auf. Nach Kalzinierung dieses Materials bei 650 und 800 °C können die charakteristischen Reflexe der aus Boehmit gebildeten γ -Al₂O₃ Phase (ICDD 98-009-9836) detektiert werden. Das orthorhombische Kristallsystem wandelt sich hierbei in die metastabile Defekt-Spinellstruktur um.^[167] Ab $T_k = 1000$ °C bilden sich schon zu geringen Anteilen θ - und δ -Al₂O₃ aus der γ -Phase. Beide Vorgänge gehen mit einer Erhöhung der Materialdichte einher. Zwischen 1000 und 1200 °C findet die Umwandlung zu α -Al₂O₃, zur sogenannten Korundphase (ICDD 98-016-0605), statt, was den Literaturdaten entspricht.^[14, 58] Bei dieser rekonstruktiven Umwandlung verdichtet sich das Material nochmals, wodurch die geformte Geometrie die beobachtete Schrumpfung vollzieht. Ab $T_k = 1400$ °C können nur noch die Reflexe der reinen Korundphase beobachtet werden. Um diese Phasenumwandlungen auch optisch nachzuvollziehen, werden REM-Aufnahmen von kalzinierten Zylinderbruchstücken aufgenommen (Abbildung 4.26). Bei genauer Betrachtung der REM-Ergebnisse der DIW-Materialien können kaum strukturelle Unterschiede zwischen der getrockneten Probe bei Raumtemperatur und den zwischen 650 – 1000 °C getemperten Proben beobachtet werden. Hierbei konnten keine starken Änderungen

der Dimensionen detektiert werden. Vergleicht man die über XRD-Messungen erhaltenen Phasen, wird deutlich, dass der Übergang von Boehmit in die γ -, δ - und θ -Al₂O₃ Phasen kaum einen strukturellen Einfluss auf den 3D-gedruckten Körper nimmt. Die Umwandlung zur Korundphase durch thermische Behandlung bei 1200 °C kann jedoch nur durch eine geringfügige Agglomeration der Partikel bestätigt werden. Nach weiterer Temperaturbehandlung bei $T_k = 1400$ °C zeigt die REM-Aufnahme allerdings ein deutliches Korngrößenwachstum durch Ausbildung von Sinterhälsen. Dieser Trend kann ebenso bei FDC-gedruckten Körpern beobachtet werden. Hier sind die Partikeldurchmesser jedoch durch Verwendung eines D60/PSB Verhältnisses von 25:75 deutlich größer, wodurch auch die ausgebildete Sintermatrix größer erscheint. Auch durch eine niedrigere Heizrate und längere Haltezeit der Kalzinierungstemperatur von 1000 °C können keine deutlichen Unterschiede beobachtet werden.



Abbildung 4.26. REM-Aufnahmen DIW- (links) und FDC-gedruckter Zylinder (rechts) nach Kalzinierung bei 650 – 1400 °C.

Da nur Bruchstücke im Rasterelektronenmikroskop analysiert werden konnten – ein Schleifen des relativ weichen Materials zur Präparation einer detaillierten Gefügeanalyse erwies sich als schwierig – kann jedoch noch keine konkrete Aussage über die Porosität der Materialien und die Porengröße gemacht werden. Aus diesem Grund wird die Porosität über N₂ Physisorption und zudem die mechanische Festigkeit über Seitendruckmessungen festgestellt (Abbildung 4.27). Die spezifische Oberfläche nach *Braunauer-Emmett-Teller a*_{BET} und die Seitendruckfestigkeit F_S sind wichtige Charakterisierungsparameter eines Katalysatorträgers und werden je nach Anforderung der katalytischen Reaktion angepasst.



Abbildung 4.27. Spezifische Oberfläche (aBET, schwarz) und Seitendruckfestigkeit (Fs, blau) in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur; FDC-gedruckte (links) und DIW-gedruckte (rechts) AlO(OH)-Zylinder; in Anlehnung an Ludwig et al.^[152]

Die spezifische Oberfläche des gedruckten Materials wird zunächst über die Art der verwendeten keramischen Materialien definiert. Da die Oberfläche des PSB-Boehmits deutlich über dem des D60 liegt und die FDC-Mischung einen höheren Anteil an PSB besitzt, ist auch die Oberfläche des bei 650 °C kalzinierten Kompositmaterials höher als die des DIW-gedruckten Zylinders mit geringerem PSB Anteil. Mit steigender Temperatur folgt aBET einem fallenden Trend, was durch die durch XRD-Messungen gezeigten Phasenübergänge und Materialverdichtungen begründet wird. Ein signifikanter Verlust der Oberfläche von 83 auf 10 m²·g⁻¹ (FDC) bzw. 53 auf 14 m²·g⁻¹ (DIW) kann zwischen 1000 °C und 1200 °C beobachtet werden, was auf die Bildung der α-Al₂O₃-Phase zurückzuführen ist. Vergleicht man den Verlauf der Seitendruckfestigkeit, ist ein inverser Trend zu erkennen. Bei erhöhten a_{BET} Werten ($\leq 1000 \text{ °C}$) ist die Seitendruckfestigkeit der FDC-gedruckten Zylinder vernachlässigbar klein und steigt nur geringfügig bis zu einem maximalen Wert von 28 ± 5 N bei 1400 °C. DIW-gedruckte Körper weisen grundlegend eine höhere mechanische Stabilität auch bei niedrigen Temperaturen ($T_k = 650 - 1000$ °C) von durchschnittlich 16 ± 4 N auf. Bei 650 °C werden Werte nahe des industriellen Richtwerts von 20 N (vgl. Kapitel 2.2) mit 18 ± 5 N erhalten, wobei gleichzeitig die spezifische Oberfläche noch moderat hohe Werte annimmt. Bei Temperaturen über 1200 °C steigt $F_{\rm S}$ deutlich an bis zu einem Wert von 129 ± 23 N bei 1400 °C. Ähnliche Erhöhungen der radialen Seitendruckfestigkeit können auch bei FDC-gedruckten Bauteilen gemessen werden, wobei diese dennoch bei den kalzinierten Proben bei $T_k \leq 1000$ °C im Bereich von unter 10 N liegen.^[152]

Weiterhin konnte beobachtet werden, dass die Messung der Seitendruckfestigkeit in axialer Richtung, also senkrecht zu den generierten Schichten, bei DIW-gedruckten Bauteilen etwa dem 2-4fachen Wert der radialen F_s entspricht. Dies gilt ebenfalls für die Werte der FDC-gedruckten Zylinder, wobei außer bei $T_k = 1400$ °C kein Wert über 20 N erhalten wird. Dabei ist zu beachten, dass bei axialer Messung eine gerade und auch entsprechend etwas größere Seitenfläche angefahren wird, wodurch die Messung der Seitendruckfestigkeit vermutlich mit einer geringeren Fehlerwahrscheinlichkeit behaftet ist. Im Vergleich hierzu können die radialen Werte folglich durch etwaige Abweichungen der Geometrie stärker beeinflusst werden.

Die Studie zeigt, dass die optimale Kalzinierungstemperatur nicht durch einen Parameter definiert werden kann, sondern als Kompromiss zwischen ausreichender mechanischer Festigkeit und annehmbarer spezifischen Oberfläche bestimmt werden muss. Auf der einen Seite erfolgt interpartikuläres Sintern, wodurch die mechanische Stabilität steigt, gleichzeitig limitieren Phasenumwandlungen und intrapartikuläres Sintern die Anwendung als hochporöse Trägermaterialien. Je nach Anwendungsgebiet kann einer der beiden Parameter priorisiert oder ein Mittelwert gewählt werden. Die Messergebnisse zeigen deutlich, dass sich die Oberfläche verringert, bevor eine hohe mechanische Festigkeit erhalten werden kann. Eine schrittweise Binderentfernung oder längere Kalzinierungszeiten der FDC-gedruckten Bauteile können dabei keine Optimierung der mechanischen Festigkeit bewirken. Weiterhin zeigt die Untersuchung der thermischen Nachbehandlung den Einfluss auf geometrische und materialrelevante Parameter und deutliche Unterschiede zwischen Materialien der FDC- und der DIW-Drucktechnik. Während beide gedruckten Katalysatorträger eine Schrumpfung der Geometrie aufweisen, ist dies im Gegenteil zur DIW-Technik beim FDC-gedruckten Körper auf einen hohen organischen, polymeren Anteil zurückzuführen. Hierbei ist die Sicherstellung der rückstandsfreien Binderentfernung ein weiterer essentieller Faktor, was in dieser Arbeit erfolgreich durchgeführt werden konnte. Da die Bindermoleküle durch Verdampfen entfernt werden, ist die Zylindergeometrie anschließend jedoch so porös, dass keine ausreichende mechanische Stabilität bei niedrigen Kalzinierungstemperaturen erreicht werden kann. Erst bei Temperaturen über 1000 °C kann eine leichte Verbesserung der mechanischen Stabilität beobachtet werden. Somit weisen die FDC-gedruckten Bauteile jedoch nicht die Materialeigenschaften auf, welche für die Verwendung als Katalysatorträger geeignet sind. Im Vergleich hierzu verdampfen bei DIW-gedruckten Körpern Essigsäuremoleküle ohne Temperatureinfluss und teilweise schon während des Druckvorgangs, wodurch das Risiko, Defekte oder eine zu hohe Porosität zu verursachen, geringer ist. So können sich die Partikel annähern und die Geometrie liegt schon nach dem Trocknen etwas kompakter vor. Entsprechend zeigen sich schon bei Temperaturen unter 1000 °C annehmbare Werte der Seitendruckfestigkeit. Da aBET bei höheren Temperaturen deutlich sinkt und F_s gegenläufig stark erhöht wird, ist in diesem Zustand nur eine Anwendung durch Coating der aktiven Spezies denkbar. Ist eine Porosität des Katalysators jedoch erwünscht, muss bei niedrigen Temperaturen kalziniert werden und die Stabilität für die spezifischen Reaktionsanforderungen getestet werden.^[152]

Eine Erhöhung der mechanischen Festigkeit über Sol-Infiltration oder Optimierung der Druckparameter zur Steigerung der maximalen Dichte des Druckobjekts zeigte keine verbesserten Werte. Eine Verwendung von anorganischen Additiven, welche auf die Anforderungen der zu katalysierenden Reaktion eingehen und gleichzeitig die Stabilität erhöhen, scheint dagegen vielversprechender. Es wird jedoch ebenso in Erwägung gezogen, dass ein direkter Vergleich mit industriellen Formgebungsmethoden über spezifische Werte wie die Seitendruckfestigkeit nur eingeschränkt möglich ist, da die Struktur der Geometrie sich schon allein aufgrund der welligen Mantelflächen der Zylinder unterscheidet. Das Messgerät misst die Kraft, die für ein geringfügiges Brechen der Geometrie notwendig ist, wodurch sich auch die Werte unterschiedlicher Geometrien deutlich unterscheiden können. Um dies zu zeigen, wurde eine Würfelgeometrie (CAD-Modell 6.0 x 6.0 x 6.0 mm) über DIW hergestellt und bei 650 °C kalziniert, wodurch eine Schrumpfung auf 4.5 x 4.9 x 5.0 mm detektiert werden konnte. Dieser Körper wies eine $F_s = 50$ N auf, wobei die gedruckten Schichten identisch zur radialen Messung der Zylinder ausgerichtet wurden. Dies zeigt, dass nur eine geringfügige Geometrieänderung und eine leichte Erhöhung der Seitenflächen zu einer Verdopplung der Festigkeitswerte führen können. Betrachtet man die durchschnittliche Zylinderdimension des FDC-Formkörpers bei 4.3 x 3.9 mm mit der des DIW-Formkörpers bei 3.6 x 3.4 mm, kann jedoch gezeigt werden, dass im direkten Vergleich der beiden Methoden die über Direct Ink Writing hergestellten Körper trotz geringerem Volumen eine deutlich höhere mechanische Stabilität aufweisen. Da ähnliche Materialien (D60/PSB-Mischungen in unterschiedlichen Verhältnissen) für beide Techniken verwendet wurden, können die geringeren Festigkeiten demnach nur auf eine geringere Dichte oder Defektstellen im Inneren des FDC-Körpers zurückgeführt werden.

4.3. Geometriemodifikationen zur Erhöhung der makroskopischen Oberfläche

Aufgrund der höheren Bauteilstabilität wird die Modifikation der Zylinderform zu ersten komplexeren Geometrien mit der schon für die thermische Nachbehandlung untersuchten D60/PSB Boehmit-Paste über *Direct Ink Writing* durchgeführt. Die Erhöhung der makroskopischen Oberfläche durch die Herstellung von Monolithen, bietet die Möglichkeit, beispielsweise den Wärme- und Stofftransport zu verbessern.^[36, 39, 43] Auch bisherige Arbeiten über gedruckte katalytisch relevante Materialien zeigten meist Katalysatorträger mit modifizierten Monolith-Geometrien, welche deutlich höhere Umsätze erzielen konnten.^[9, 140] Durch den Aufbau der Geometrie über ein definiertes Füllmuster und umliegenden *perimeter* sowie der Bestimmung der Fülldichte können schon über eine Variation der *Slic3r* Parameter und somit ohne Änderung des CAD-Modells verschiedene Geometriemodifikationen getestet werden. Es werden drei verschiedene Füllmuster untersucht (Abbildung 4.28):

- o *rectilinear*, um 90° versetzte Gitterstruktur
- o *honeycomb*, hexagonale Wabenstuktur
- *3D honeycomb*, komplexe Wabenstruktur durch Erweitern und Verschmälern der Lochstruktur in z-Richtung



Abbildung 4.28. DIW-Druck von Monolith-artigen Körpern (links), Auswahl verschiedener Füllmuster (rechts); von oben nach unten: *rectilinear*, *honeycomb* und *3D honeycomb*.

Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Auflösung der filigranen Strukturen teilweise erst bei größeren Formen ermöglicht werden kann. Da eine Schrumpfung des Materials auf 3.7 x 3.6 mm zu beobachten war, wird die Größe des 5.0 x 5.0 mm CAD-Zylinders zur Veranschaulichung verdoppelt. Als *Rapid Prototyping* Methode zur einfachen Herstellung und visuellen Vorstellung der Parameteränderungen wurde ein FFF-Drucker mit Polymerfilament verwendet und nachträglich ausgewählte Strukturen gedruckt. Um jedoch die Geometrieänderungen erfolgreich im DIW-Druck umzusetzen, müssen die Parameter untersucht werden, welche Einfluss auf die Formgebung der modifizierten Bauteile nehmen. Es gilt demnach zu definieren, welche Druckparameter also nicht nur abhängig vom Material, sondern auch abhängig von der erwünschten Geometrie sind. Führt man ein Scale-up der Geometrie über den Vergrößerungsparameter aus und verarbeitet das Material bei gleichbleibenden Druckeigenschaften, kann beobachtet werden, dass Lücken zwischen perimeter und Füllmuster entstehen. Dies resultiert in eine äußerst brüchige Mantelfläche und führt zu Defekten (Abbildung 4.29). Daher ist vor allem der Materialfluss, welcher über den extrusion multiplier Parameter eingestellt wird, essentiell bei einer Geometrievergrößerung. Eine kontinuierliche Extrusion über eine längere Distanz benötigt demnach mehr Extrusionsdruck. Dabei ist eine Erhöhung des EM-Parameters um mehr als 1/3 zu empfehlen. Nach der Trocknung der skalierten Zylinder kann ebenso wie bei der Herstellung von 5.0 x 5.0 mm Zylindern eine gleichmäßige Schrumpfung der Geometrie in Höhe und Durchmesser beobachtet werden (Tabelle 4.3). Allerdings kann beobachtet werden, dass die Schrumpfung nach der Trocknung im Vergleich geringer ist, und eine etwas höhere, prozentuale Schrumpfung von ca. 21 % bei 6.0 x 6.0 und 8.0 x 8.0 mm Zylindern und von 15 % bei 10.0 x 10.0 mm Bauteilen nach der Kalzinierung bei $T_k = 650$ °C detektiert wird. Der durchschnittliche Gewichtsverlust entspricht dagegen mit 16 % den auch bei kleineren Zylindern gemessenen Werten.



Abbildung 4.29. Lichtmikroskopische Aufnahmen DIW-gedruckter Zylinder; Scale-up mit gleichbleibenden Druckparametern (EM = 0.28) auf a) 6.0 x 6.0, b) 8.0 x 8.0 und c) 10.0 x 10.0 mm Zylinder (Vergrößerung 0.63x).

CAD-Modell [mm]	Dimension nach Druck [mm]	Dimension nach 650 °C [mm]	Schrumpfung <i>S</i> _H [%]	Schrumpfung S _D [%]	Gewichts- verlust <i>M</i> ∆ [%]
6.0 x 6.0	5.7 x 5.6	4.6 x 4.3	20	22	16
8.0 x 8.0	7.7 x 7.6	6.3 x 6.1	19	20	16
10.0 x 10.0	9.4 x 9.3	8.1 x 7.9	15	15	16

 Tabelle 4.3.
 Veränderung der geometrischen Dimensionen und des Gewichts von skalierten Zylindern durch Trocknung und Kalzinierung bei 650 °C.

Je nach Anspruch der Geometrie kann zudem die Geschwindigkeit reduziert werden, um die Qualität des Bauteils zu verbessern. Bei der Verarbeitung der Boehmit-basierten Paste ist ein *retract*, also Rückzug des Materials, aufgrund der stark scherverdünnenden Materialeigenschaften kaum möglich, wodurch eine kontinuierliche Extrusion durchgeführt wird. Mögliche Geometrievariationen können durch das Füllmuster mit spezifischer Fülldichte unter Verwendung oder Vermeidung der *perimeter*, also der äußeren dichten Linien, ausgewählt werden. Das *rectilinear* Muster besteht aus einem um 90° gedrehten, gestapelten geradlinigen Muster, das an die sog. *woodpile* Struktur erinnert (Abbildung 4.30). Unterschied ist jedoch, dass die Enden eines Strangs durch eine Kurve verbunden sind, wodurch eine kontinuierliche Förderung ermöglicht wird.



Abbildung 4.30. Lichtmikroskopische Aufnahmen DIW-gedruckter Monolithe mit *rectilinear* Füllmuster, mit (links) oder ohne (rechts) der Verwendung zweier *perimeter* in Fülldichten von 30 – 50 % und einer Schichthöhe von 0.20 mm (Düsendurchmesser 0.41 mm); Aufnahme von oben und seitlich (Vergrößerung 0.63x).

Die dichte Zylindermantelfläche, welche unter Verwendung der *perimeter* relativ homogen gedruckt werden kann, wird bei dem 3D-Druck der reinen Füllstruktur aufgebrochen. Die strukturiere Seitenwand der Monolithe weist hierbei teilweise auch kleinere seitliche Hohlstrukturen auf, welche jedoch nur unregelmäßig auftreten. Abhängig von der Fülldichte kann ein weitmaschiges oder engmaschiges Gerüst gedruckt werden. Neben dem *rectilinear* Muster können ebenso komplexere Formen wie *honeycomb* oder *3D honeycomb* durch Modifikation des Füllmuster-Druckparameters hergestellt werden (Abbildung 4.31). Bei letzterem Füllmuster werden schon bei 30 % Fülldichte relativ dicht gepackte Geometrien gebildet. So muss abhängig vom Muster auch die entsprechende Fülldichte gewählt werden, um ein Durchströmen von Gasen oder Fluiden noch zu ermöglichen. Zudem kann beobachtet werden, dass die strukturierten Mantelflächen ebenfalls abhängig vom Füllmuster und dessen Dichte sind. Somit kann eine große Bandbreite von komplexeren Strukturen durch ein einziges CAD-Modell unter Veränderung der Druckparameter hergestellt werden.



Abbildung 4.31. Lichtmikroskopische Aufnahmen DIW-gedruckter Monolithe mit *honeycomb* (oben) und 3D honeycomb (unten) Füllmuster in Fülldichten von 20 – 50 % und einer Schichthöhe von 0.20 mm (Düsendurchmesser 0.41 mm); Aufnahme von oben und seitlich (Vergrößerung 0.63x).

Stellt man eine größere Schichthöhe (Verdopplung von 0.20 auf 0.40 mm) als Druckparameter ein, sollten größere Abstände zwischen den Schichten entstehen und hierdurch die Oberfläche durch seitliche Hohlräume zugänglicher werden (Abbildung 4.32). Dies kann bei Fülldichten von 30 - 40 % beobachtet werden, ab 50 % wird jedoch eine äußerst dichte Struktur gebildet, wodurch so viel Material abgelegt wird, dass die seitlichen Kanäle blockiert werden.



Abbildung 4.32. Lichtmikroskopische Aufnahmen DIW-gedruckter Monolithe mit *rectilinear* Füllmuster in Fülldichten von 30 – 50 % und einer Schichthöhe von 0.40 mm mit einem Düsendurchmesser von 0.41 mm (links) und 0.58 mm (rechts); Aufnahme von oben und seitlich mit und ohne Beleuchtung durch den Formkörper (Vergrößerung 0.63x).

Um diese Struktur zu verbessern, kann ein Austausch der Düse zur Erhöhung des Düsendurchmessers von 0.41 mm auf 0.58 mm dienen. Mit Hilfe der verdoppelten Schichthöhe können die seitlichen Hohlstrukturen regelmäßiger gebildet und die Hohlräume vergrößert werden. Der abgelegte Strang besitzt hierbei einen größeren Durchmesser, wodurch sich auch die Größe der Kanalhohlräume im Vergleich zur Verarbeitung mit 0.41 mm Düse ändern. Es konnte folglich bewiesen werden, dass eine weitere Vergrößerung der makroskopischen Oberfläche des Formkörpers und eine Durchströmung des Körpers von allen Raumrichtungen durch eine Erhöhung des Düsendurchmessers und der Schichthöhe ermöglicht werden kann.

Durch die höhere Makroporosität der Monolithstukturen, welche durch die variablen Kanäle erhalten wird, kann eine schnelle und gleichmäßige Trocknung auch im Inneren des Bauteils erreicht werden. Durchschnittlich werden aus dem 10.0 x 10.0 mm CAD-Modell Bauteilgrößen von 9.4 x 9.6 mm erhalten, wobei insbesondere der Durchmesser abhängig von der gewählten Geometrie uneben ist und somit mehrere Messwerte zur Bewertung herangezogen werden. Dies entspricht auch etwa den Werten der dichten Zylindergeometrie. Die Monolithstrukturen werden anschließend bei 650 °C und 1100 °C kalziniert, um die Stabilität dieser filigranen Strukturen zu untersuchen. Auch hier wird nach 650 °C ein Gewichtsverlust von ca. 16 % erhalten. Dabei kann eine enorme Formstabilität beobachtet werden, da alle abgelegten Filamentstränge unabhängig vom verwendeten Düsendurchmesser erhalten bleiben und nur eine geringere Schrumpfung des Bauteils auf Werte von durchschnittlich 9.1 x 9.0 mm detektiert werden kann. Diese Werte sind deutlich größer im Vergleich zu den Werten der dichten, kalzinierten 10.0 x 10.0 mm Zylinder (8.1 x 7.9 mm). Folglich kann daraus geschlossen werden, dass durch die offene Geometrie die Verdampfung von adsorbiertem Wasser und die Phasenumwandlung des Boehmits zu y-Al2O3 erleichtert ist und die Geometrie nicht kollabiert, sondern durch eine nur geringfügige Schrumpfung der einzelnen Filamentstränge erhalten bleibt. Bei einer höheren Kalzinierungstemperatur von 1100 °C kann durchschnittlich eine etwas stärkere Schrumpfung auf 8.0 x 8.3 mm mit einem Gewichtsverlust von 18 % detektiert werden. Somit liegen diese Werte für Höhe und Durchmesser im Bereich der erhaltenen Werten der bei 650 °C kalzinierten, dichten Zylinder, was die erhöhte Formstabilität der Monolith-basierten Bauteile nochmals bestätigt. Die Seitendruckfestigkeit der verschiedenen Monolithgeometrien variiert abhängig von der Makroporosität und Regelmäßigkeit der gebildeten Strukturen. Es kann deutlich eine Zunahme der mechanischen Festigkeit durch die Erhöhung der Kalzinierungstemperatur von 650 °C ($S_F \approx 3$ N; Durchschnitt von zwei Bauteilen) auf 1100 °C ($S_F \approx 63$ N; Durchschnitt von fünf Bauteilen) erfasst werden. Im Vergleich hierzu weisen die kompakten 10 x 10 mm Zylindern, welche bei 650 °C kalziniert wurden, einen SF-Wert von etwa 52 N auf. Die hohe mechanische Stabilität der filigranen Strukturen nach höherer Kalzinierung kann ebenfalls auf die Phasenumwandlung des γ -Al₂O₃ zurückgeführt werden. Die relativ kompakten *rectilinear* und *honeycomb* Geometrien bei einer Fülldichte von 50 % erreichen dabei Maximalwerte von 104 bzw. 96 N nach 1100 °C. Offenere Geometrien weisen dagegen eine Seitendruckfestigkeit von 27 – 55 N auf. Durch die klar definierte

Bruchfläche der analysierten Formkörper können die Querschnitte und somit die unterschiedlichen inneren Strukturen der Monolithe dargestellt werden (Abbildung 4.33).



Abbildung 4.33. Lichtmikroskopische Aufnahmen des Querschnitts DIW-gedruckter Monolithe mit verschiedenen Füllmustern und Fülldichten von 20 – 50 % nach einer Kalzinierung bei 1100 °C (Düsendurchmesser 0.41 mm, Vergrößerung 0.63x und 2.00x).

Aus den lichtmikroskopischen Aufnahmen wird die Verdichtung der Geometrie durch den Füllgrad nochmals verdeutlicht. Während im *rectilinear* Muster mit 30 % Dichte eine makroporöse innere Struktur erhalten wird, kompaktiert sich diese deutlich bei einer Zunahme. Dennoch sind bei 50 % Fülldichte immer noch die einzelnen gedruckten Stränge sichtbar. Im Gegensatz hierzu weisen die zwei weiteren Geometrien mit der ebenfalls niedrigen Fülldichte von 30 % (*honeycomb*) bzw. 20 % (*3D honeycomb*) keine offene Makroporosität auf. Trotzdem sind deutliche Hohlräume vorhanden, insbesondere die charakteristischen Wabenstrukturen in *z*-Richtung bei dem *3D honeycomb* Formkörper. Durch die Vereinigung der abgelegten Schichten bilden diese beiden Geometrien jedoch dichtere Gebilde im Vergleich zum offenen *rectilinear* Füllmuster. Die kompakte *honeycomb*-Struktur mit 50 % Fülldichte weist wiederum deutliche Ähnlichkeit zu einem dicht gedruckten Zylinder auf.

4.4. Vergleich der Drucktechniken über die Gesamtheit der Prozesskette



Abbildung 4.34. Schematische Übersicht der Prozesskette der Formgebung von Katalysatorträgern über Additive Fertigung.

Die Eignung der beiden extrusionsbasierten Techniken für die Generierung von Katalysatorformkörpern wurde durch konkrete Studien zur Herstellung der Ausgangsmaterialien, dem 3D-Druckprozess und der thermischen Nachbehandlung unter Betrachtung wichtiger geometrischer und katalytisch relevanter Parameter evaluiert. Ein Vergleich der beiden Techniken FDC und DIW ist im Folgenden nicht nur für jeden einzelnen Schritt, sondern über die gesamte Prozesskette, von der Auswahl der funktionellen Pulver über die Formgebung im 3D-Drucker bis zur Binderentfernung und Kalzinierung unter Betrachtung der erhaltenen analytischen Kenngrößen, gegeben (Abbildung 4.34). Zunächst soll hierfür die Prozessentwicklung der beiden untersuchten AM-Technologien FDC und DIW in den Fokus der Diskussion gestellt werden (Abbildung 4.35).



Abbildung 4.35. Schematische Übersicht über die Prozessentwicklung hinsichtlich Formgebung und Design der beiden untersuchten AM-Technologien FDC und DIW.

Die Herstellung von Kompositfilamenten für den FDC-Druck ist ein komplexer Prozess, der die Prozessierung im Vergleich zur DIW-Technik deutlich verlangsamt. Hierbei ist nicht nur ein korrekter Durchmesser entsprechend der Herstellung von Polymerfilamenten ausschlaggebend, sondern vor allem die Einbringung eines möglichst hohen Feststoffanteils. Dieses komplexe Mischsystem zweier konträrer Materialsysteme mit unterschiedlichen Eigenschaften limitiert die schnelle Anwendbarkeit des FDC-Verfahrens. Obwohl auch die DIW-Technik eine Evaluierung der optimalen Komposition erfordert, ist der Herstellungsprozess des Ausgangsmaterials relativ einfach und wird hauptsächlich durch die Mischzeit und eventuell der Reihenfolge der Materialzugabe variiert, was eine schnelle Umsetzung ermöglicht. Zudem kann durch Rheologiemessung die Eignung einer Paste hinsichtlich Fließfähigkeit und Schichtstabilität bewertet werden. Während des Druckprozesses besitzen die beiden Extrusionstechniken dagegen ähnliche Anforderungen. Eine gute Materialförderung und ein homogener Materialfluss sind hierbei essentielle Parameter. Während beim FDC besonders die Temperatur und die Materialhaftung eine übergeordnete Rolle spielen, ist beim DIW die über Fluss und Geschwindigkeit gesteuerte Materialablage kritisch. Ein Rückzug des Materials über den retract Parameter ist beim DIW im Vergleich zum FDC-Verfahren nur schwer einzustellen. Zur Optimierung des DIW-Prozesses wurde ein schneckenbasiertes Dosierventil angebunden und dient als robuste Variante mit größerer Vorratskartusche. Besonders ein Verbiegen des Spritzenkolbens und die dadurch initiierte fehlerhafte Materialförderung wird über dieses System vermieden. Dennoch muss eine gute Förderung des hochviskosen Materials mit Druckluft von der Vorratskartusche in das Dosierventil gewährleistet sein. Über dieses System ist es jedoch auch möglich, eine größere Anzahl von Objekten oder größere Geometrien zu fertigen.

Weiterhin wurde untersucht, welche Anforderungen bei spezifischen Geometriemodifikationen an den Prozess der Additiven Fertigung gestellt werden. In beiden extrusionsbasierten AM-Verfahren kann dies nur durch kleine Parameteranpassungen realisiert werden. Durch Austausch des CAD-Modells oder durch Justieren der prozessspezifischen slicing Parameter können komplexere Geometrien hergestellt werden. Im Direct Ink Writing konnten modifizierte Monolithformen aus einem einfachen zylindrischen CAD-Modell durch Änderung der Parameter Füllmuster und Fülldichte hergestellt werden. Dabei mussten einzig der EM-Parameter zur Anpassung des Materialflusses und die spezifischen Musterparameter variiert werden. Es konnten eine dichte Mantelfläche unter Verwendung einer definierten perimeter Anzahl und auch eine offene Struktur durch Druck des reinen Füllmusters erhalten werden. Größere Schichtdicken ermöglichen zudem die Herstellung von seitlichen Hohlräumen. Ein größerer Kanülendurchmesser kann diese zusätzlich unterstützen. Kritisch zu betrachten ist jedoch hier die kontinuierliche Extrusion, wodurch durch den Fahrwegalgorithmus der Slic3r Software teilweise Material an unerwünschten Positionen abgelegt wird. Zukünftige Studien sollten sich daher sowohl auf die scherverdünnenden Materialeigenschaften als auch die Steuerung des Fahrwegs fokussieren, um entweder eine diskontinuierliche Extrusion oder eine direkte Steuerung des Druckweges zu ermöglichen. Neben der Prozessentwicklung wird ebenfalls die Materialentwicklung vor dem Hintergrund katalytisch relevanter Parameter betrachtet (Abbildung 4.36).



Abbildung 4.36. Schematische Übersicht über die Materialentwicklung mit dem Fokus der thermischen Nachbehandlung AM-gefertigter Katalysatorträger unter den analysierten Gesichtspunkten Porosität, Formstabilität und Härte.

In Kapitel 6 wurden hierfür zunächst Boehmit-basierte Katalysatorträger zur Formgebung über AM untersucht. Neben grundlegenden Studien zur Entwicklung geeigneter Materialkompositionen mit Hilfe von rheologischen Untersuchungen wurde der Fokus auf den Einfluss der thermischen Nachbehandlung auf die geometrische Stabilität, Porosität und mechanische Stabilität der gedruckten Formkörper gelegt. Während für das FDC-Verfahren die Materialkomposition zunächst für die Filamentherstellung unter dem Gesichtspunkt optimaler Fördereigenschaften im Druckkopf angepasst wird, kann im DIW-Druck direkt die Untersuchung geeigneter Kompositionen für den 3D-Druck durchgeführt werden. Durch rheologische Messungen können die Schichtstabilität und Extrusionsfähigkeit der hochgefüllten Pasten eingeschätzt werden. Jedoch ist hierfür eine strategische Materialentwicklung sinnvoll, weshalb im nachfolgenden Kapitel eine Methode zur Verarbeitung neuer Materialien in der DIW-Technik vorgestellt wird. Die Analyse der hergestellten Ausgangsmaterialien für den FDC-Druck zeigt dagegen, dass bei der Compoundierung von Keramik/Polymer Kompositen die Einarbeitung des Füllstoffs schrittweise erfolgen muss, wodurch der reale Füllgrad von verschiedenen Materialdurchläufen teilweise Abweichungen aufweisen kann. Deshalb sollte die Zusammensetzung über TGA detektiert werden. Additive können die Verarbeitungseigenschaften im Extruder verbessern, jedoch kann ein maximaler Feststoffgehalt durch Sättigung der Polymermatrix und limitierter Materialförderung beobachtet werden. DIW-Pasten weisen ebenfalls eine Begrenzung des keramischen Anteils auf, da die Fließgrenze mit zunehmendem Füllgrad steigt. Bei den hergestellten Boehmitpasten war jedoch kein Polymerbinder, sondern allein der Zusatz von verdünnter Essigsäure ausreichend, um eine stabile, druckbare Masse zu generieren. Dadurch lassen sich auch die Beobachtungen der Materialeigenschaften nach der thermischen Nachbehandlung erklären. Die FDC-gedruckten Geometrien schrumpfen stärker durch thermisches Entfernen der Polymere und haben eine deutlich geringere mechanische Stabilität im Vergleich zu den DIW-gedruckten Formkörpern. Die Schrumpfung erfolgt hier dagegen durch Verdampfen der Säure im Trocknungsprozess direkt nach dem Druck. Dabei ist keine Polymerspaltung zu volatilen Fragmenten nötig, wodurch entstehende Defekte im Körper reduziert werden und eine höhere mechanische Stabilität durch kompakte Geometrien erreicht werden kann.

Dennoch kann beobachtet werden, dass die Seitendruckfestigkeit erst bei Temperaturen über 1000 °C durch die Bildung der stabilen α-Al₂O₃ Phase stark ansteigt. So muss die Kalzinierungstemperatur je nach Reaktionsanforderung gewählt werden. Ist die mechanische Stabilität aufgrund hoher Drücke und mechanischer Belastung während der Reaktion essentiell, kann ein stabiler Körper mit einer relativ geringen spezifischen Oberfläche erhalten werden, wodurch ein *Coating* der aktiven Spezies erfolgen kann. Wird dagegen eine hohe *a*_{BET} benötigt, ist ein Optimum der Kalzinierungstemperatur bei einer annehmbaren mechanischen Festigkeit zu finden. Unter dem Aspekt weiterführender Studien zum Direktdruck von katalytisch-relevanten Materialien ist die Kalzinierungstemperatur allerdings kritischer Faktor, da ein die temperaturabhängige Phasenumwandlung von Präkursoren oder Katalysatoren die Eigenschaften des Katalysatorformkörpers definiert. Entsprechend können bei höheren Temperaturen beispielsweise Phasen gebildet werden, die eine geringere Reduzierbarkeit aufweisen, somit die Anzahl an aktiven Zentren verringern und daher einen deutlichen Einfluss auf die katalytische Aktivität nehmen. Aus diesem Grund ist die Temperatur grundsätzlich den Reaktionsanforderungen anzupassen und die mechanische Festigkeit über ausgewählte Additive anzupassen. Nach detaillierten Untersuchungen zur FDC- und DIW-Prozesskette von keramischen Materialien soll ein Vergleich mit weiteren AM-Verfahren durchgeführt werden (Abbildung 4.37).



Abbildung 4.37. Schematische Übersicht über die zu vergleichenden AM-Technologien FDC und DIW (extrusionsbasiert) mit 3DP (pulverbasiert) und SLA (flüssigkeitsbasiert).

Bestehende laserbasierte SLM-Technologien erreichen durch Bestrahlung des Pulvers hohe Gefügedichten, wodurch die Anwendung dieser AM-Technologie somit auf die Fertigung von mechanisch stabilen Katalysatorträgern mit geringer spezifischer Oberfläche oder metallischen Formkörpern begrenzt ist. Wird ein thermisch anspruchsvolles Material verarbeitet kann es zu unerwünschten Sinterprozessen führen und die spezifische Oberfläche des Materials wird zerstört. 3DP- und SLA[®]-Verfahren verarbeiten das funktionelle Material dagegen schonend durch Binderauftrag bzw. Einbetten in eine Polymermatrix durch Bestrahlung UV-sensitiver Monomere, weshalb sie an dieser Stelle mit den extrusionsbasierten Techniken verglichen werden sollen (Abbildung 4.38). Grundlegende Versuche der Formgebung von Boehmit mit diesen beiden Verfahren wurden zu Vergleichszwecken von Frau von Seckendorff im Rahmen der Veröffentlichung von Ludwig *et al.* durchgeführt.^[152]



Abbildung 4.38. Vergleich der vier AM-Techniken SLA[®], FDC, DIW und 3DP hinsichtlich der mechanischen Stabilität abhängig von der Kalzinierungstemperatur; in Anlehnung an Ludwig *et al.*^[152]

SLA[®] benötigt ähnlich zum FDC-Verfahren einen relativ hohen Anteil an organischem Binder. Das flüssige, möglichst niedrigviskose Ausgangsmaterial bildet mit dem funktionellen Material eine stabile Suspension, die teilweise durch regelmäßiges Verrühren aufrechterhalten werden muss. Prozessbedingt muss zur Vernetzung der keramischen Partikel eine ausreichende Menge an organischen Komponenten vorliegen, wodurch mechanische Stabilitäten im Bereich der der FDC-Formkörper erhalten werden. Enthalten die Suspensionen oder Filamente einen Feststoffanteil von unter 50 Gew.-% wird meist kein formstabiles Bauteil erhalten. Durch die Entfernung hoher polymerer Anteile liegt ein weitgehend loser Partikelverbund im Grünling vor, dessen Stabilität ebenfalls durch Defektbildung während der thermischen Binderentfernung beeinträchtigt werden kann. Auch hier gilt, dass hohe Stabilitäten erst ab hohen Temperaturbehandlungen zu erhalten sind.^[152] Die Verwendung der SLA®-Technik für filigrane Hochleistungskeramiken ist somit ein optimales prozessspezifisches Anwendungsgebiet.^[127] Durch Auftrag eines flüssigen, organischen Binders auf eine lockere, fließfähige Pulverschicht werden annehmbare Grünfestigkeiten über das 3DP-Verfahren erhalten. Hier wird ebenso erwartet, dass durch Bildung der Korundphase höhere Seitendruckfestigkeiten bei thermischer Nachbehandlung > 1000 °C auftreten. Zudem können Prozessmodifikationen eine deutliche Erhöhung der mechanischen Stabilität ermöglichen. Beispielsweise kann ein Kompaktieren des Materials nach Auftragen einer Pulverschicht zu einer dichteren Partikelmatrix führen. Weiterhin können die Hohlräume zwischen den Partikeln des Pulverbetts unter Verwendung eines anorganischen Binders, z. B. eines Boehmit-Sols, gefüllt werden. Unter diesen Aspekten ist die Pulver-Binder-Technik geeignet zur Fertigung von Katalysatorträgern oder dem Direktdruck katalytischer Materialien. Nach Vergleich der AM-Verfahren kann konkretisiert werden, dass Methoden mit hohen organischen Binderanteilen nicht für die Herstellung von porösen Katalysatorträgern oder Katalysatoren mit geringen Kalzinierungstemperaturen geeignet sind. Über 3DP wird dagegen nur ein flüssiger organischer oder anorganischer Binder aufgetragen, wodurch die Stabilitäten nach Kalzinierung als ähnlich denen des DIW-Verfahrens angenommen werden können. Die Formgebung des *Direct Ink Writing* bietet hierbei über Zugabe und Verdampfen einer Flüssigkeit eine optimale Methode zur raschen Herstellung von druckbaren Pasten mit variablen Materialien.^[152]

5. Methodenentwicklung und Parameterbestimmung zur Verarbeitung neuer Materialien im DIW-Druck

Wissenschaftliches Arbeiten sowie die Entwicklung oder Optimierung von Produkten basiert auf der Durchführung von Experimenten. Abhängig von den Anforderungen an das Ausgangsmaterial sollte der Versuchsumfang zur Materialentwicklung möglichst geringgehalten werden, ohne die Aussagekraft zu vermindern. Hinzu kommt, dass für das DIW-Drucksystem deutlich schnellere Entwicklungen umgesetzt werden können im Vergleich zur FDC-Technik, bei der eine zeitaufwändige Compoundierung eines Filaments mit gleichmäßigem Durchmesser vorgeschaltet ist. Die Herstellung hochviskoser Pasten über einen simplen Mischvorgang von Flüssigkeit und Bindern ist dagegen effektiv. Gerade hier sollten jedoch die Kosten und Dauer der Untersuchungen limitiert werden. Da die Mischungskomponenten in unterschiedlichen Verhältnissen eingesetzt werden können, kann hierdurch die Experimentanzahl nach dem "trial-and-error" Prinzip oder der "one factor at a time" Methode in kurzer Zeit große Dimensionen erreichen. Aus diesem Grund wird die Entwicklung einer spezifischen Methode für den Einsatz neuer Materialien und Kompositionen für die Direct Ink Writing Technik dargestellt. Dabei wird zunächst diskutiert, ob ein Design of Experiments (DoE) als statistische Methode ein nützliches Werkzeug für die Evaluierung neuer Mischungen ist. Die Anfertigung eines statistischen Versuchsplans würde so die Möglichkeit bieten, den Versuchsumfang zu reduzieren und abhängige Einflussgrößen zu definieren. Zunächst sind hierfür sogenannte Systemzielgrößen zu bestimmen. Als quantitative Messgröße können die Rheologieparameter G'_{eq} und τ_f hinzugezogen werden. Des Weiteren sind die Extrudierbarkeit, Haftung am Druckbett, und Bewertung der Geometrie qualitative Zielgrößen. Als sogenannte Störgrößen des Systems können Mischzeit, Versuchsdauer und Raumtemperatur bzw. -feuchtigkeit definiert werden. Diese Größen sind im verwendeten System nicht direkt zu kontrollieren, können aber einen Einfluss auf die Druckqualität haben, wodurch sie möglichst konstant gehalten werden sollten. Um die Planung für ein Mischungssystem aus den Komponenten Feststoff und Flüssigkeit unter Verwendung zweier Additive zu entwickeln, müssen die Faktoren des Systems ausgewählt werden. Faktor A sei daher das Verhältnis Füllstoff/Flüssigkeit, Faktor B ein Polymeradditiv und Faktor C ein weiteres Additiv (z.B. Gleithilfsmittel). Die Art der Komponenten bleibt somit gleich, die Menge kann jedoch variiert werden. Nach Auswahl der Faktoren müssen daher die Faktorenstufen festgelegt werden. Es können beispielswiese response surface methodology (RSM) oder screening Versuchspläne genutzt werden, um eine quantitative Abhängigkeit der Zielgrößen zu ermitteln. Aufgrund der niedrigen Anzahl an Faktoren erscheint ein zentral zusammengesetzter Versuchsplan (RSM), der sich aus einem Zentrumspunkt, einem Würfel und einem Stern zusammensetzt, als relevant. Bei drei Faktoren wird dieser Versuchsraum gut abgedeckt. Die Eckpunkte des Sterns liegen hier dann auf den Seitenflächen des Würfels, wodurch sich ein flächenzentrierter zusammengesetzter Versuchsplan ergibt.^[168-169] Hier würde sich eine

Versuchsanzahl von 19 ergeben. Für die Adaption des Versuchsplans auf die vorliegenden Problemstellungen müsste dabei dieselbe Mischmethode zur Herstellung der Pasten verwendet werden. Des Weiteren sollten die Materialien zur Vereinfachung mit einem spezifischen Parameterbündel der *Slic3r*-Einstellungen getestet werden. Kritische Punkte der Anwendung der statistischen Versuchsplanung liegen jedoch vor allem bei der Definition der Faktorenstufen. Da die DIW-Pasten ein relativ kleines Anwendungsfenster besitzen, welches stark abhängig vom Material ist, ist die einwandfreie Bestimmung der Faktorengrenzen *A*, *B* und *C* nur durch geeignete Vorversuche zu ermitteln. Folglich steigt die Versuchsanzahl wiederum stark an und die Eignung des DoE für dieses komplexe System muss hinterfragt werden. Im Laufe der Untersuchungen wurde beobachtet, dass durch die Vorversuche meist nur wenige überhaupt extrudierbare Mischungen erhalten werden, wodurch das Verarbeitungsfenster so klein ist (teilweise im Bereich von 5 Gew.-%), dass dies eine eindeutige Definition der Faktorenstufen erschwert bzw. limitiert. Deshalb wird die Entwicklung einer weniger mathematischen, aber dennoch strukturierten Methode basierend auf den bisherigen Erfahrungswerten des *Direct Ink Writing* zur Verarbeitung unbekannter Materialien und Kompositionen vorgestellt (Abbildung 5.1).



Abbildung 5.1. Methode der schrittweisen Pastenherstellung unter Angabe der kritischen Parameter.

Schritt 1: Vortest – Evaluierung des Materialverhaltens in Wasser

Bei einem Flüssigkeitsanteil von über 55 Gew.-% kann man eine deutliche Schrumpfung des Objekts und oftmals auch Trocknungsdefekte beobachten. Zudem ist bei einigen Kompositionen keine ausreichende Schichtstabilität vorhanden, wodurch die Geometrie verformt wird und die mechanische Stabilität des kalzinierten Materials sinkt. Daher ist mindestens ein Feststoffanteil von 45 Gew.-% oder höher anzustreben. Als Benchmark des Vortests gilt somit eine 50/50 Mischung des reinen Feststoffes in Wasser. Dieser kann in einem sehr kleinen Ansatz (2 g) durchgeführt werden, um die Materialkosten gering zu halten. Anschließend wird eine grundlegende Bewertung des hinsichtlich Mischverhalten, Konsistenz (trocken, Materials cremig. flüssig) und Sedimentationsverhalten (in H2O) durchgeführt. Durch manuelle Extrusion durch Kanülen des DIW-Druckers kann dann das grundlegende rheologische Verhalten in der Spritze analysiert und dadurch zwischen scherverdünnendem und scherverdickendem Material unterschieden werden. Auf dieser Ergebnisse erfolgt dann eine Anpassung der Mischung durch eine Basis Erhöhung/Erniedrigung des Feststoffanteils oder den Zusatz von Additiven. Bei sehr flüssigen oder sehr trockenen Mischungen erfolgt die Erhöhung/Erniedrigung des Feststoffgehalts zunächst in 5 Gew.-% Schritten. Weist die 50 Gew.-% Mischung schon gute Konsistenz auf, wird die weitere Optimierung durch Zusatz von Additiven untersucht. Oftmals kann es hierbei sinnvoll sein, einen Test mit hohen Additivanteilen durchzuführen, um die Wirkung des Additivs auf die Eigenschaften der Komposition deutlich evaluieren zu können. Der Richtwert für die Gesamtmenge an Additiven in der druckbaren Komposition liegt jedoch bei < 10 Gew.-%, um mögliche Trocknungsdefekte oder Defekte bei der Binderentfernung zu vermeiden. Die Fließeigenschaften werden wiederum über manuelle Extrusion überprüft und die Sedimentation beobachtet.

Schritt 2: Drucktest im spritzenbasierten DIW-Drucker – Druckbarkeit

Nach erster Optimierung der Mischung durch die Vortests kann das Rheologieverhalten spezifischer Kompositionen über CSR- und AS-Messungen überprüft werden. Ist G'_{eq} und τ_{f} im druckbaren Bereich, wird der spritzenbasierte 3D-Druck im größeren Ansatz (5 – 10 g) getestet. Dabei werden die optimierten Grundeinstellungen der Boehmit-basierten Paste für den Druck eines 5.0 x 5.0 mm Zylinder verwendet. Der Materialfluss kann so direkt im Vergleich zur Boehmitpaste bewertet werden. Hierbei gilt es die Extrusionseigenschaften, die Haftung am Druckbett, die Schichtstabilität und die Qualität der Geometrie zu bewerten. Nun können die folgenden Druckparameter entsprechend der beobachteten Materialeigenschaften optimiert werden:

- o kontinuierliche Extrusion, Materialmenge (extrusion multiplier, Geschwindigkeit)
- Verbesserung der Haftung (z-offset)
- Vermeidung von Lücken zwischen den extrudierten Strängen (extrusion width)
- o ggf. Verbesserung der Schichtstabilität (Lüfter)

Die Schichtstabilität ist grundsätzlich jedoch meist von der Materialkomposition abhängig. Die Verwendung des Lüfters ist nur bedingt zu empfehlen, da dies immer auch mit einer Trocknung des Materials im direkten Bereich des Auslasses der feinen Düse einhergeht und somit Extrusionsprobleme hervorrufen kann. Bei geringer Schichtstabilität können Additive, wie beispielsweise organische Verdicker, oder eine weitere Feststofferhöhung in 1 - 2 Gew.-% Schritten zur Verbesserung der Eigenschaften eingesetzt werden. Nach Trocknung bei Raumtemperatur wird das Trocknungsverhalten und die Grünfestigkeit des gedruckten Objektes analysiert. Mögliche Trocknungsrisse können durch Reduktion des Binderanteils, Feuchtigkeitsretention der Trocknungsatmosphäre durch luftdichtes Bedecken der Geometrie oder Vorbehandlung des Druckbetts mit Mineralöl zur Optimierung der Trocknung an der dicht auf dem Druckbett anliegenden Bauteilunterseite vermieden werden. Die rückstandsfreie Entfernung verwendeter Additive muss über TGA und Elementaranalyse überprüft werden. Anschließend wird die Stabilität durch thermische Nachbehandlung bei geeigneter Kalzinierungstemperatur überprüft. Die Heizrate ist hierbei bei niedrigen Werten zwischen 0.5 – 5.0 K·min⁻¹, optimalerweise bei 1.0 K·min⁻¹, einzustellen, um Defekte während der Binderentfernung zu vermeiden. Gegebenenfalls muss die Komposition angepasst werden, wenn instabile oder rissige Formkörper erhalten werden. Dies kann beispielsweise durch Zugabe anorganischer Additive zur Erhöhung der mechanischen Stabilität erfolgen. Zugleich ist es sinnvoll, erste intrinsische Katalysatorleistungstests durchzuführen, um den Erhalt der katalytischen Aktivität unter Verarbeitungsbedingungen und der Verwendung organischer oder anorganischer Additive zu bewerten.

Schritt 3: Drucktest im schneckenbasierten Drucker

Nach Untersuchung der Prozesskette kann die evaluierte, optimierte Mischung über das schneckenbasierte Drucksystem verarbeitet werden. Der Vorteil des zweiten Drucksystems ist eine größere Ansatzgröße (25-30 g) durch eine große Vorratskartusche, wodurch besonders die Reproduzierbarkeit der Druckkomposition untersucht werden kann. Durch Produktion mehrerer Formkörper können zudem detaillierte Studien zur Kalzinierungstemperatur oder katalytischen Aktivität durchgeführt werden. Geometriemodifikationen können getestet und die optimalen Druckparameter bestätigt werden. Durch Druck einer Boehmit-basierten Paste konnte beobachtet werden, dass zunächst dieselben Druckparameter wie im spritzenbasierten Drucker für dieses System eingesetzt werden können. Allerdings kann eine Förderung des Materials kontinuierlicher erfolgen, da ein Verbiegen des Spritzenkolbens und somit eine unzureichende Materialförderung durch die Verwendung einer Schnecke aus Edelstahl vermieden werden kann. Nachteil des Systems ist jedoch der Vorschub des Materials in der Kartusche über Druckluft, wodurch es möglicherweise zu Trocknungserscheinungen und folglich zu einer erschwerten Förderung kommen kann. Hierbei konnte jedoch beobachtet werden, dass schon eine geringe Erhöhung des Flüssiganteils beispielsweise der PSB/D60-Paste um 1-2% zur Behebung des Förderproblems führt (s. Experimenteller Teil, Kapitel 12.2.2, Tabelle 12.3).

Zusätzlich kann die Herstellung von polymeren Prototypen über FFF als Anschauungsmaterial und Bewertung geeigneter Variationen der Druckparameter nützlich sein. Durch Messungen komplexerer Formkörper können zuletzt geometrische Einflussfaktoren auf Parameter wie Druckverlust, Aktivität oder Wärmetransport untersucht werden. Ebenfalls können Simulationen helfen, um eine optimale Geometrieform zu evaluieren. Allerdings ist es unabdingbar im Anschluss die direkte Umsetzung im DIW-Drucker zu testen und mögliche Prozess- oder Parameteroptimierungen zu definieren.

Verarbeitung von hydrieraktiven Katalysatoren oder Präkursoren über DIW

Ausgehend von den bisherigen Erkenntnissen im Bereich von Boehmit-basiertem 3D-Druck und der Methodenentwicklung für neue Materialien wird der direkte Druck von katalytischem Material über die *Direct Ink Writing* Technik untersucht. Im Fokus stehen hierbei Hydrierkatalysatoren zur Anwendung in der Methanisierung von CO₂ *via* Ni-basierte Systeme oder die Hydrierung von organischen Molekülen *via* Cu-basierte Materialien. Ein co-gefällter NiAl-Präkursor und ein kommerzielles CuMnAl-Mischoxid als präkalziniertes Material werden als Ausgangsstoffe für den DIW-Prozess getestet und die Verarbeitung mit den Ergebnissen der Boehmit-basierten Katalysatorträger verglichen.

6.1. Material- und verarbeitungsspezifische Parameter des DIW-Drucks von heterogenen Katalysatoren

6.1.1. NiAl-basierter Katalysator zur Methanisierung

Der co-gefällte Präkursor $[Ni_6Al_2(OH)_{16}]^{2+}[CO_3\cdot 4H_2O]^{2-}$ gehört zur Stoffklasse der Hydrotalkite und wird mineralogisch als Takovit (T) bezeichnet. Er besitzt ein molares Ni/Al-Verhältnis von 3:1 (NiAl31). Die schichtförmige Doppelhydroxidstruktur (layered double hydroxide, LDH) wird über kantenverknüpfte Oktaeder M(OH)₆ des zweiwertigen Nickelmetalls gebildet, wobei teilweise zweiwertige durch dreiwertige Kationen (Al³⁺) ersetzt werden. Der hierdurch ausgebildete Ladungsüberschuss wird durch entsprechende Anionen (CO32-) in der Zwischenschicht ausgeglichen. Wasser kann zudem über Wasserstoffbrückenbindungen eingelagert werden und somit das Schichtsystem stabilisieren.^[170-172] REM-Aufnahmen zeigen das gemörserte Takovitpulver als Agglomerate von sphärischen Mikrostrukturen (Abbildung 6.1). Diese weisen eine filigrane Sandrosen-ähnliche Struktur mit Wandstärken im nm-Bereich auf. Nach dem Mörsern und Sieben des Materials weist der Präkursor Partikelgrößen mit den Werten $d_{50} = 8.7 \,\mu\text{m}$ und $d_{90} = 48.8 \,\mu\text{m}$ auf und besitzt eine spezifische Oberfläche von etwa 87 m²·g⁻¹ (Durchschnitt dreier gefällter Materialien). Bei höheren Partikelgrößen konnte beobachtet werden, dass die Extrusion des Materials durch die Kanülen (Durchmesser = 0.41 mm) nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte. Die Massenanteile wurden über optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) überprüft, wobei nur geringfügige Abweichungen detektiert werden (s. Experimenteller Teil, Tabelle 9.3).



Abbildung 6.1. REM-Aufnahmen der Takovitstruktur.

Gemäß der methodischen Vorgehensweise zur Entwicklung neuer Materialien im DIW-Druck wurde in einem ersten Schritt das Sedimentationsverhalten einer 50% igen Mischung in Wasser (pH 6 - 7) untersucht. Die Komposition weist zunächst einen pulvrigen Charakter auf, die erst durch starke Scherkräfte pastös wird. Im Vergleich zu Boehmit-basierten Mischungen führt ein Füllgrad von 50 Gew.-% schon zu einer unextrudierbaren Masse. Bei geringen Füllgraden kann zudem eine Separation des Feststoffs in der wässrigen Lösung mit fortschreitender Zeit beobachtet werden. Weiterhin wurde die Zugabe von saurer Lösung (AcOH pH 3, pH 4) untersucht, um durch Protonierung ein geringfügiges Auflösen des Feststoffs zu erreichen und somit die Viskosität des Materials zu verringern.^[173] Hierbei zeigte sich jedoch ebenfalls, dass unabhängig von dem pH-Wert der Flüssigkeit bei einem Füllgrad von 40 Gew.-% eine Separation von Flüssigkeit und Feststoff auftritt. Durch die Phasenseparation verbleibt ein scherverdickender Rückstand, dessen Extrusion durch die feine Düse nicht möglich ist. Aus diesem Grund ist es essentiell, geeignete Additive zur Stabilisierung des Systems zu finden, die schon bei geringeren Massenanteilen einen positiven Einfluss auf das Extrusionsverhalten aufweisen. Durch Delaminierung des Schichtsystems können stabile Dispersionen erhalten werden. So konnte in der Literatur beispielsweise über anionische Benetzungsmittel und Dispergiermittel eine vollständige Delaminierung erreicht werden.^[174] Allerdings ist hierbei eine Veränderung der Morphologie und Reaktivität des Systems nicht auszuschließen, wodurch Auswirkungen auf die katalytische Aktivität zu erwarten sind. Daher ist die Verwendung von Polymeren, welche sich als plastifizierende Matrix um LDH-Partikel anordnen, für die Stabilisierung des Feststoffes zu bevorzugen. Dennoch wird zunächst durch entsprechende Vorversuche der Einfluss durch geringe Zugabe der Additive (5 Gew.-%) zu einer wässrigen Takovit-Suspension (50 Gew.-%) analysiert. Die Auswahl der Materialien ist hierbei den Anforderungen der katalytischen Reaktion anzupassen. Insofern sollten Katalysatorgifte, welche bei Nickelkatalysatoren beispielsweise aus schwefelhaltigen Verbindungen, Chloriden oder Alkali-Ionen bestehen, nur in Spuren eingesetzt oder vollständig vermieden werden.^[175-176] Eine Schwefelvergiftung des Katalysators unter Bildung von Nickelsulfid kann auch schon bei niedrigen Gehalten von 0.3 ppm H₂S beobachtet werden. Weiterhin ist die Ablagerung von Kohlenstoff zu vermeiden. Für die Verarbeitung von Takovitsuspensionen wurden zum einen anionische Elektrolyte (Polycarboxylatether (PCE), Polyacrylsäure (PAA)), zum anderen wasserlösliche Polymere

(Hydroxypropylmethylcellulose, flüssiges Polyethylenglycol (PEG)) als Additive in geringen Zusatzmengen (5 Gew.-% der Gesamtmasse) getestet (Tabelle 6.1).

5 Gew% Additiv	Konsistenz	Extrusionsfähigkeit	Schichtstabilität
-	pulvrig → pastös	nein (Separation)	-
2%ige HPMC-Lösung	pastös	ja (leichtgängig)	gering
2%ige PCE-Lösung	pastös	ja	gering
PAA	flüssig viskos	nein (Separation)	-
PEG 200	pastös	ja (leichtgängig)	gering

 Tabelle 6.1.
 Beobachtungen über Konsistenz, Extrusionsfähigkeit und Schichtstabilität der Vortests mit verschiedenen Additiven (5 Gew.-% auf eine 50%ige Takovitsuspension).

Mit Ausnahme der PAA haben die Additive kaum Einfluss auf die Konsistenz des Materials. Allerdings ist die pastöse Form der Komposition im Vergleich zum reinen Feststoff/Wasser-Gemisch schon durch geringe Scherkräfte zu erreichen, wodurch die Additive eine bessere Durchmischung begünstigen. HPMC und PEG haben eine positive Wirkung auf die Extrusionsfähigkeit, so dass diese Mischungen leicht manuell durch Düsen mit 0.41 mm Durchmesser extrudiert werden können. Das pastöse Material zeigt somit ein scherverdünnendes Verhalten. Hierbei liegt das Cellulosederivat als gequollenes Gel vor, welches durch das so ausgebildete dreidimensionale Netzwerk die anorganischen Partikel im Wasser stabilisiert. Auch der Zusatz von PCE ermöglicht eine Extrusion des Materials, wobei eine schwächere Wirkung der 2%igen Lösung im Vergleich zu den beiden anderen Polymeren beobachtet wird. Die negativen Ladungen der Hauptkette könnten im Schichtsystem des Takovits interkalieren und folglich eine Delaminierung bewirken. Dieser Effekt scheint jedoch erst bei höheren Additiv-konzentrationen einzutreten. Die Polyacrylsäure weist dagegen einen konträren Einfluss auf. Im Ruhezustand liegt das Material fluide vor, wohingegen unter Scherkraft die Viskosität des Materials steigt. Es wird also eine scherverdickende Rheologie erreicht, wodurch eine Extrusion nicht durchführbar und das Material für die Anwendung im 3D-Druck nicht geeignet ist. Die Schichtstabilität der Kompositionen ist gering, wodurch die Massenanteile von Feststoff oder Additiv angepasst werden müssen. Da die Verwendung einer wässrigen HPMC-Lösung gute Extrusionseigenschaften aufzeigte, wird dieses Additiv als Musterbeispiel untersucht.

In der zweiten Entwicklungsstufe wird daher der Einfluss von Füllgrad bzw. Additivanteil und mögliche Kompositionen für den DIW-Druck durch rheologische Untersuchungen studiert. Hierbei ist neben der Verwendung von HPMC auch die Verwendung des dispergierbaren, anorganischen Boehmits (D60) zu überprüfen. Das organische Additiv OPTIFLO-H 600 VF (OF) als assoziativer Polyurethan-Verdicker bewirkt zusätzlich eine Optimierung der Eigenschaften, wodurch die

Stabilisierung der Schichten verbessern werden kann. Daher wird zudem dieses Material als möglicher Zusatz des NiAl-Präkursors rheologisch untersucht und der Einfluss von OF und HPMC auf die rheologischen Kenngrößen studiert. Die rheologischen Messungen zeigen, dass eine Verwendung von HPMC mit unterschiedlichen Massenanteilen und dem OF-Additiv kaum Einfluss auf den LVE-Bereich hat. *G*'_{eq}, also die Strukturstärke der Mischungen, ist fast identisch (Abbildung 6.2). Die Fließgrenze steigt dagegen mit zunehmendem HPMC Gehalt, da eine größere Kraft aufgewendet werden muss, um die strukturelle Stärke des Polymers zu überwinden. Die Fließkurven der gemessenen Materialien weisen dagegen keine Unterschiede auf (s. Anhang, Abbildung A2). Die Viskosität des Materials und das scherverdünnende Verhalten sind demnach nicht vom Anteil des HPMC-Additivs abhängig.



Abbildung 6.2. Oszillationsmessungen von Takovitpasten mit 2%iger, 0.25%iger und 0.125%iger HPMC-Lösung und OF-Additiv (links), Vergleich der Verwendung 2%iger und 0.25%iger HPMC-Lösung mit und ohne OF-Additiv (rechts), Füllgrad = 55 Gew.-%.

Vergleicht man die Oszillationsmessungen der Paste mit der 2%igen HPMC-Lösung unter Verwendung von OF mit der Paste ohne OF, kann ein deutlich höherer G'_{eq} -Wert detektiert werden (Abbildung 6.2). Diese Beobachtung spricht für eine erfolgreiche Einarbeitung des assoziativen Verdickers und eine verbesserte Schichtstabilität dieser Mischung. Weiterhin wird jedoch auch hier die Fließgrenze τ_{f} deutlich erhöht, wodurch ein höherer Extrusionsdruck benötigt wird. Diese Beobachtungen decken sich mit den Messungen der Pasten der 0.25%igen HPMC-Lösung mit und ohne OF-Additiv. Auffällig ist jedoch, dass im LVE-Bereich der Mischungen ohne OF unterschiedliche G'_{eq} -Werte beobachtet werden. Somit wird durch die Zugabe von OF die Strukturstärke auf ein definiertes Level angehoben. Ein Füllgrad von 55 Gew.-% kann nur unter Zugabe des anorganischen Additivs D60 erreicht werden, da das reine T/HPMC Material bei höherem Feststoffgehalt zu trocken und brüchig für die rheologischen Messungen und ebenso für die Extrusion durch die feinen Druckerdüsen ist. Hierdurch wird die Wirkung des Boehmit-Additivs deutlich, was sich auch anhand der rheologischen Messungen wiederspiegelt.

Durch die Zugabe von Boehmit verbessert sich die Mischbarkeit und Fluidität des pastösen Materials. Sowohl bei 50 Gew.-% als auch bei 45 Gew.-% Feststoff ist der Trend zu erkennen, dass der G'eq Wert bei Pasten mit D60 unter 1·10⁵ Pa sinkt und sich die Strukturstärke somit drastisch verringert (Abbildung 6.3). In beiden Fällen kann zudem eine etwas geringere Schubspannung an der Fließgrenze beobachtet werden. Durch die Oszillationsmessungen wird außerdem deutlich, dass die Feststoffmenge (45 – 55 Gew.-%) einen starken Einfluss auf G'_{eq} und τ_{f} hat. Durch Erhöhung des Feststoffanteils werden die Partikel weniger mit organischem Binder benetzt, wodurch die elektrostatischen Wechselwirkungen und die Fließgrenze entsprechend zunehmen. Dies erklärt die Limitierung des Füllgrades auf 50 Gew.-% bei Verzicht auf das anorganische Additiv. Die Fließkurven zeigen dagegen keine spezifischen Werte abhängig von der Boehmit Zugabe und nur eine leichte Abnahme der Viskosität mit niedrigeren Füllgraden. Nach den rheologischen Takovit-Mischungen können zwei vielversprechende, Bewertungen der extrudierbare Kompositionen bestimmt werden (Tabelle 6.2). Eine T/HPMC-Mischung mit einem Füllgrad von 50 Gew.-% unter zusätzlicher Zugabe von 5 Gew.-% OF zur Verbesserung der Schichtstabilität (Mischung NiAl-HO) und eine T/D60/HPMC-Komposition mit einem Füllgrad von 55 Gew.-% ebenfalls unter zusätzlicher Zugabe von 5 Gew.-% OF (Mischung NiAl-DHO) und einem T/D60 Verhältnis von 4:1 können erfolgreich extrudiert werden.



Abbildung 6.3. Oszillationsmessungen (links) und Fließkurven (rechts) von Takovitpasten mit und ohne Binderzusatz von D60 mit einem Feststoffanteil von 45 – 55 Gew.-%.

Mischung	Takovit [Gew%]	D60 [Gew%]	HPMC _{aq} [Gew%]	OF Zusatz [Gew%]	G' _{eq} [Pa]	τ _f [Pa]
NiAl-HO	50	-	50	5	6·10 ⁵	1600
NiAl-DHO	44	11	45	5	2.10^{6}	3100

Tabelle 6.2. Optimierte NiAl-Mischungen für den DIW-Druck.

Die rheologischen Parameter G'_{eq} und τ_{f} beider Mischungen weisen eine ähnliche Größenordnung auf. Das NiAl-DHO mit 5 % höherem Feststoffanteil unter Zugabe von D60 weist jedoch im Vergleich eine leicht höhere Steifigkeit und Fließgrenze auf. Die für Boehmitpasten entwickelten Druckparameter zur Herstellung von 5.0 x 5.0 mm Zylindern über Direct Ink Writing können fast identisch für die Verarbeitung der beiden NiAl-Materialien verwendet werden. Allerdings sind vor allem die für die Fließeigenschaften verantwortlichen Parameter anzupassen. So wird der extrusion multiplier von 0.28 auf ca. 0.40 – 0.48 erhöht, um einen höheren Extrusionsdruck zu generieren und die pastösen Materialien kontinuierlich zu extrudieren. Diese Modifikation deckt sich mit den höheren $\tau_{\rm f}$ und G'_{eq} Werten im Vergleich zu den Werten der Al-basierten Pasten. Vor allem durch die Verwendung des OF-Additivs kann eine geringere Klebrigkeit des Materials beobachtet werden. Dennoch wird eine gute Haftung am Druckbett erreicht und es erfolgt keine Separation der einzelnen Schichten nach dem Trocknen. Allerdings wurde die Druckgeschwindigkeit teilweise etwas reduziert, um eine korrekte Ablage des extrudierten Strangs an der spezifischen Stelle zu gewährleisten. Weiterhin konnte beobachtet werden, dass die Partikelgröße einen großen Einfluss auf die Extrusionsfähigkeit hat. Demnach konnte beobachtet werden, dass Partikel kleiner 50 µm kontinuierlich gefördert werden, wohingegen Partikelgrößen < 125 µm keine stetige Extrusion ermöglichen. Dies ist möglicherweise auf durch Koagulation verstopfte Düsen zurückzuführen. Die Trocknung der 3D-gedruckten Zylinder an Raumtemperatur ist abhängig von der Retention des Wassers im Cellulose-Bindersystem. Durch das hohe Kompaktieren des Materials erfolgt der Trocknungsprozess im Inneren des Körpers langsamer, wodurch es zu Defekten an der Unterseite des Formkörpers kommen kann (Abbildung 6.4).



Abbildung 6.4. Lichtmikroskopische Aufnahmen DIW-gedruckter Takovit/D60 Zylinder (Mischung NiAl-DHO, 55 Gew.-% Feststoff) mit unterschiedlichen HPMC-Konzentrationen; a) 2%ige, b) 0.25%ige, c) 0.125%ige HPMC-Lösung; Aufnahme seitlich, von oben und unten (Vergrößerung 1.00x).

Durch die luftdichte Haftung an der Bauplattform erfolgt eine ungleichmäßige Verdampfung des Wassers. Dabei kommt es meist zu sternförmigen Rissen, welche jedoch mit niedrigerem HPMC-Anteil verringert werden können. Da im Vergleich zur 2% igen Lösung mit 0.25% iger und 0.125% iger HPMC-Lösung die Fließgrenze geringer wird, können auch mit diesem Binder Zylinder besser extrudiert und gedruckt werden, welche dann deutlich geringere Trocknungsdefekte aufweisen. Weitere Möglichkeiten zur Verbesserung des Trocknungsprozesses sind das Bedecken der gedruckten Geometrie mit einer Kappe oder die Nutzung einer öligen Druckplattform. So kann zum einen der Trocknungsprozess verlangsamt werden oder der direkte Kontakt an das Druckbett unter Erhalt der Haftung der 1. Schicht verringert werden, weshalb die Moleküle aus dem Inneren des Körpers besser entweichen können. Im Vergleich zu den Boehmit-basierten Zylindern kann für die gedruckten Takovit Formkörper keine starke Schrumpfung der Geometrie nach der Trocknung beobachtet werden. Dies könnte an dem deutlich höheren Materialfluss durch einen EM-Wert von ca. 0.40 liegen, wodurch Geometriendimensionen des NiAl-DHO um 5.0 x 5.0 mm mit geringfügigen Abweichungen gemessen werden.

6.1.2. CuMnAI-basierter hydrieraktiver Katalysator

Neben Katalysatorträgern und Präkursoren ist die direkte Verarbeitung von kalzinierten Katalysatoren ebenfalls von großem Interesse. Insbesondere im Vergleich zu den Vorläufermaterialien besitzen kalzinierte Materialien kaum adsorbiertes Wasser zumal während der thermischen Behandlung keine Kalzinierung stattfindet, wodurch nur ein geringer Gewichtsverlust auftreten sollte. Entsprechend werden auch die materialspezifischen Parameter zur Verarbeitung eines kommerziellen CuMnAl-basierten, hydrieraktiven Katalysators (Cu-K) über DIW untersucht. Das kugelgemahlene, sprühgetrocknete Pulver weist hauptsächlich Partikel mit sphärischer Geometrie auf (Abbildung 6.5). Die kugelförmigen Teilchen bestehen jedoch teilweise aus definierten Agglomeraten der gemahlenen Partikel. Größere, nicht sphärische Agglomerate können jedoch nicht beobachtet werden. Nach dem Sieben wurden ebenfalls Partikelgrößen < 50 μ m mit $d_{90} = 14.1 \ \mu$ m erhalten und erst dann im DIW-Drucker verarbeitet, um ein Zusetzen der feinen Düse zu vermeiden.



Abbildung 6.5. Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen des kalzinierten, gesiebten CuMnAl-Katalysators ($d_{90} = 14.1 \mu m$).

Mit einer spezifischen Oberfläche von 60 m²·g⁻¹ und einem kumulativen Porenvolumen V_P von 0.29 mL g⁻¹ weist dieser industrielle Katalysator die geringste Porosität der bisher verarbeiteten Materialien auf. Abhängig von den entsprechenden Reaktionsbedingungen ist eine hohe mechanische und chemische Stabilität des Katalysators bei höheren Temperaturen erwünscht. Die Verarbeitung dieses oxidischen Pulvers unter Wasserzugabe führt zu einer schnelleren Sedimentation im Vergleich zum NiAl-Präkursor. Auch hier ist somit der Einsatz von stabilisierenden Bindermolekülen notwendig. Neben der Verwendung des schon untersuchten Cellulose-Derivates werden die Wirkung von Ammoniumalginat (Alg) und Methoxy(polyethylenglycol)methacrylat (MPEG MA) als weitere Binder getestet. Durch die Zugabe von 0.125 – 2% iger HPMC-Lösung konnte eine Stabilisierung des Systems erreicht werden, wodurch ein Absetzen der Katalysatorpartikel verhindert werden konnte. Weiterhin wurde Disperal[®] 60 als zusätzliches anorganisches Dispergiermittel bei Verwendung des Alg-Binders verwendet. Die alleinige Verwendung des dispergierbaren Boehmits mit Wasser oder verdünnter Essigsäure als fluides Medium konnte jedoch keine regelmäßigen Schichtstrukturen im DIW-Druck ausbilden. Folglich wurde die Verwendung des Materials nur in Verbindung mit dem organischen Binder umgesetzt. Zudem wurde der Einfluss der Gelierung von Ammoniumalginat als Stabilisator über zwei verschiedene Methoden studiert. Durch rheologische Studien sollen wiederum die Einflüsse der unterschiedlichen Binder und Feststoffanteile auf die Schichtstabilität und Fließgrenze der hochviskosen Pasten dargestellt werden.

Ausgehend von einer Mischung mit 50 Gew.-% Cu-K wurde der Feststoffanteil schrittweise erhöht, um die Eigenschaften hinsichtlich Schichtstabilität und Extrusion anzupassen. Eine Erhöhung des prozentualen HPMC-Binderanteils bewirkt auch bei diesem Katalysatormaterial eine Zunahme der Parameter G'_{eq} und τ_f (Abbildung 6.6). Die 2% ige HPMC-Lösung weist hierbei einen deutlich stärker ausgeprägten Effekt auf als die Verwendung der 0.25 und 0.125% igen Binderlösung, welche einen ähnlichen Kurvenverlauf der Oszillationsmessungen zeigen. Mit höherem Feststoffgehalt (57.5 Gew.-%) der Mischungen sind jedoch wiederum weniger ausgeprägte Unterschiede erkennbar, da sich hierbei vermutlich die Benetzung der Partikel mit dem organischen Binder zunehmend verringert. So können die keramischen Partikel nur noch teilweise durch Bindermoleküle getrennt werden, wodurch sich folglich auch die rheologischen Werte der unterschiedlichen Kompositionen angleichen. Die Erhöhung der beiden Parameter wird somit durch den Füllgrad stärker beeinflusst, als durch die Binderanpassung. Alle Fließkurvenmessungen zeigen einen scherverdünnenden Verlauf auf mit ähnlichen Viskositätseigenschaften.



Abbildung 6.6. Oszillationsmessungen (links) und Fließkurven (rechts) von Cu-K-Pasten mit Füllgraden von 50.0 – 57.5 Gew.-% unter Verwendung von 0.125 – 2%iger HPMC-Lösung als Binder.

Mit diesem Katalysatorsystem sollen weitere Möglichkeiten untersucht werden, um die Schichtstabilität der Kompositionen zu verbessern. Ammoniumalginat kann unter Einfluss von zweiwertigen Kationen eine sogenannte "egg-box"-Struktur ausbilden, in der durch die zickzack-Struktur der Guluronsäureeinheiten zweiwertige Kationen, in unserer Studie Cu2+-Ionen um keine störenden Fremdionen einzubringen, eingelagert werden.^[177] Durch die Anlagerung eines zweiten Guluronsäuremoleküls bilden sich dreidimensionale Strukturen und es kommt zur Gelierung des Materials. Es wird beobachtet, dass die Gelierung in kurzer Zeit und schon bei niedrigen Ionenkonzentrationen auftritt. Daher werden zwei Gelierungsmethoden einer 0.5% igen Alginatlösung mit 0.1M Cu(NO₃)₂ Lösung in Anwesenheit des Katalysators untersucht. D60 wird in diesem Zusammenhang ebenfalls als anorganisches Additiv genutzt. Da eine Homogenisierung des schon gelierten Materials erschwert ist, wird in Methode 1 das Alginat mit dem Feststoff (Cu-K oder Cu-K + D60) vermengt und anschließend die Salzlösung zugegeben. In Methode 2 wird dagegen ein mit Cu(NO₃)₂ vorimprägniertes und getrocknetes D60 Pulver verwendet, um eine homogene Verteilung der Kupferionen zu gewährleisten. Oszillationsmessungen zeigen, dass in Gelierungsmethode 1 durch den Zusatz von D60 eine niedrigere Fließgrenze unter Beibehaltung der hohen Steifigkeit (G'_{eq}) erreicht werden kann (Abbildung 6.7). So ist eine Verringerung des τ_{f} -Wertes von 1500 Pa auf 700 Pa zu beobachten. Dies kann auf eine bessere Benetzung der kleinen Boehmitpartikel mit dem gebildeten Gel zurückgeführt werden. Die über Methode 2 hergestellte Paste mit dem vorimprägnierten D60 zeigt eine weitere Reduzierung der Fließgrenze τ_{f} auf 500 Pa und ebenso eine leichte Verringerung der Strukturstärke G'_{eq} . Möglicherweise können hierbei die hygroskopischen Eigenschaften des imprägnierten Pulvers Einfluss nehmen, wodurch trotz trockener Lagerung eine exakte Justierung des Wassergehaltes nicht gewährleistet werden kann. Weiterhin könnte die Gelierung der Alginatlösung durch die adsorbierten Cu-Ionen langsamer auftreten oder verhindert werden, da die Poren des AlO(OH) für die Polymerlösung weniger zugänglich sind als die Ionen der freien Cu(NO₃)₂ Lösung. Die Fließkurven der drei untersuchten Mischungen zeigen dagegen kaum Abweichungen. So wird die Viskosität und Scherverdünnung des Materials durch die unterschiedlichen Gelierungsmethoden oder den D60-Zusatz nicht beeinflusst, die Fließgrenze der AS-Messungen zeigt dagegen deutliche Unterschiede auf.



Abbildung 6.7. Oszillationsmessungen (links) und Fließkurven (rechts) von Cu-K Pasten unter Verwendung von 0.5% iger Alginatlösung als Binder; Gelierung über 0.1M Cu(NO₃)₂ oder vorimprägnierten D60 (Feststoffgehalt = 57.5 Gew.-%).

Neben HPMC und Alginat wurde auch eine 2%ige MPEG MA-Lösung als Binder untersucht, welche als Makromonomer für die Herstellung von Kammpolymeren Verwendung findet. Rheologische Messungen der Cu-K-MPEG MA-Mischungen konnten jedoch nicht durchgeführt werden, da das Material auf Grund der hohen Gleitfähigkeit durch die Rotation oder Oszillation der Messplatte aus dem Messspalt gedrückt wird. Demzufolge sind die erhaltenen Werte für G'_{eq} und τ_{f} nicht für einen direkten Vergleich zu empfehlen. Dennoch konnte ebenfalls ein scherverdünnendes Verhalten beobachtet werden. Durch die Verwendung des Polyethylenglycolderivats konnte zudem ein positiver Effekt auf die Partikelstabilisierung und das Druckverhalten beobachtet werden. Zum einen weist es eine Tensidwirkung auf, wodurch die Teilchen besser benetzt werden können, zum anderen kann das MPEG MA durch osmotische Effekte die Partikel von der Agglomeration schützen. Da die Untersuchungen von MPEG MA in niedrigen Konzentrationen positive Effekte auf die Partikel- und Schichtstabilisierung zeigten, wurde ein Kammpolymer aus Methacrylsäure und MPEG MA synthetisiert. Durch die Verwendung eines schwefelhaltigen Initiators ist die Verwendung dieses Polycarboxylatethers jedoch auf geringe Mengen limitiert, um die katalytische Aktivität nicht zu reduzieren. Auch hier konnte durch rheologische Messungen bestätigt werden, dass die Fließgrenze und das Gleichgewichtsspeichermodul mit steigendem Füllgrad zunehmen. Mischungen mit 60 Gew.-% Feststoff konnten unter Verwendung des Fließmittels erfolgreich extrudiert werden, da keine Verdickungseffekte wie bei der Verwendung von HPMC auftreten. Die Wirkung des Fließmittels, die sich über die negativen Ladungen der Hauptkette an den Katalysatorteilchen ausrichten und durch sterische Effekte der Seitenketten eine Abstoßung der Partikel hervorrufen, ist schon bei geringeren Konzentrationen zu beobachten. Um die Wirkung der untersuchten Binder auf die rheologischen Eigenschaften untereinander zu vergleichen, werden Oszillationsmessungen und Fließkurven der Mischungen mit 2%iger Binderlösung bei einem Feststoffanteil von 57.5 Gew.-% aufgetragen (Abbildung 6.8). Zusätzlich wird dieser Komposition eine gelierte Alginatmischung mit 0.5% igem Ammoniumalginat und 0.1 molarer Cu(NO₃)₂ Lösung gegenübergestellt. Vergleicht man die rheologischen Daten der Kompositionen mit verschiedenen Binderlösungen, ist folgender Trend hinsichtlich G'_{eq} und der Fließgrenze τ_{f} zu beobachten:

HPMC \approx Alginat (geliert) >> PCE > Alginat.

Die HPMC-Mischung zeigt im Vergleich zu den beiden anderen Bindern eine deutlich erhöhte Strukturstabilität, aber auch Fließgrenze. Die gelierte Alginatmischung weist dagegen ähnliche rheologische Werte auf wie die HPMC-Mischung, wodurch der positive Effekt der Gelstabilität aufgezeigt wird. Durch die Messung von Fließkurven der verschiedenen Materialien kann ein ähnlicher scherverdünnender Trend detektiert werden, wobei die Viskosität der Alginatmischung etwas höher ist als die der PCE-Mischung. Vor dem Hintergrund dieser analytischen Bewertungen werden Drucktests mit ausgewählten Kompositionen durchgeführt (Tabelle 6.3).



Abbildung 6.8. Vergleich der Oszillationsmessungen (links) und Fließkurven (rechts) von Cu-K-Pasten mit verschiedenen organischen Bindern (57.5 Gew.-%. Feststoff, 2%ige Binderlösung); zusätzlich Messungen der gelierten Alginatmischung (57.5 Gew.-%. Feststoff, 0.5%ige Binderlösung, 0.1M Cu(NO₃)₂ Lösung).

Tabelle 6.3. Optimierte Cu-K-Mischungen mit verschiedenen organischen Bindern für den DIW-Druck.

Mischung	Binder- lösung [%]	Binder _{aq} [Gew%]	Cu-K [Gew%]	Besonderheit	G' _{eq} [Pa]	τ _f [Pa]
Cu-K-HPMC1	0.250	45.0	55.0		$4 \cdot 10^{5}$	300
Cu-K-HPMC2	0.125	42.5	57.5		5·10 ⁵	400
Cu-K-Alg1*	0.500	42.5	57.5	+ 6.4 % 0.1M Cu(NO ₃) ₂	3.106	1500
Cu-K-Alg2**	0.500	42.4	43.0	14.6 % D60 imprägniert	1.10^{6}	500
Cu-K-MPEG	2.000	42.5	57.5		-	-

* zusätzlich 6.4 % 0.1 molare Cu(NO3)2 Lösung

** D60 imprägniert mit 0.1 molarer Cu(NO3)2 Lösung, getrocknet

HPMC weist vielversprechende Eigenschaften auf, wobei zwei Kompositionen, eine Mischung mit 55.0 Gew.-% Füllgrad und 0.25%iger Binderlösung (Cu-K-HPMC1) und eine mit 57.5 Gew.-% Füllgrad und 0.125%iger Binderlösung (Cu-K-HPMC2), ähnliche *G*^{*}_{eq} Werte und Fließgrenzen aufweisen. Durch den höheren Feststoffgehalt der Cu-K-HPMC2 werden für beide Kenngrößen leicht höhere Werte erhalten, welche jedoch in einem ähnlichen Bereich der Paste mit niedrigerem Füllgrad und höherem Binderanteil liegen. Die Fließkurven zeigen wiederum deutlich den Einfluss des Feststoffgehalts, weshalb die Viskosität des Cu-K-HPMC2 etwas über der des anderen Materials liegt (s. Anhang, Abbildung A3). Bei höheren Scherraten weisen sie jedoch ähnliche Werte auf. Durch die Gelierung von Ammoniumalginat können hohe Gleichgewichtsspeichermodulwerte erreicht werden. Somit werden beide Gelierungsmethoden, die Zugabe durch Kupfernitratlösung (Cu-K-Alg1) und die Zugabe über vorimprägniertes Boehmitpulver (Cu-K-Alg2), im Druckprozess untersucht. Da der Einfluss des PCE Materials auf die katalytische Aktivität nicht geklärt ist, wird zunächst die Verwendung des Makromonomers MPEG MA getestet (Cu-K-MPEG).
Für den DIW-Druck der verschiedenen Mischungen werden jeweils zu den Boehmit-basierten Pasten identische Druckparameter gewählt. Auffällig ist hierbei, dass der extrusion multiplier Parameter, welcher die Flussrate definiert, mit einem Wert von 0.35 zwischen dem Wert der Boehmitpasten (0.28) und dem der Takovitpasten (0.40) liegt. Dies wird jedoch aufgrund der gemessenen rheologischen Daten nicht erwartet, da die Cu-K-Mischungen die niedrigsten Fließgrenzen aufweisen. Allerdings ist es möglich, eine Verarbeitung auch bei niedrigeren EM-Werten durchzuführen. Der Wert von 0.35 wurde gewählt, da hierbei eine konstante Materialförderung über mehrere Durchläufe beobachtet werden konnte. Dadurch zeigt sich, dass für den EM-Parameter zwar ein Richtwert mit Hilfe der rheologischen Kenngröße erhalten werden kann, jedoch in der Praxis Optimierungen für die Sicherstellung einer kontinuierlichen Produktion hilfreich sein können. Weiterhin konnten mit allen entwickelten Cu-K-Kompositionen Zylindergeometrien erfolgreich über Direct Ink Writing hergestellt werden. Die gedruckten Geometrien der optimierten Kompositionen weisen eine regelmäßige Mantelfläche und dichte Deckflächen (oberste Schicht) auf (Abbildung 6.9). Nur die Cu-K-Alg1-Mischung weist eine unregelmäßige Außenfläche auf, was auf eine unzureichende Homogenisierung des Gels zurückgeführt werden kann. Hierdurch können Viskositätsänderungen der extrudierten Masse auftreten, welche zu einem vermehrten oder verringerten Materialauftrag führen.



Abbildung 6.9. Lichtmikroskopische Aufnahmen des gedruckten a) Cu-K-HPMC1 b) Cu-K-HPMC2 c) Cu-K-Alg1 d) Cu-K-Alg2 e) Cu-K-MPEG Zylinders und f) des mit 55%igem MPEG MA gedruckten Zylinders; Aufnahme seitlich und von oben (Vergrößerung 1.00x).

Die Verwendung einer 55% igen MPEG MA-Lösung zeigt, dass eine Reduzierung der Polymerlösung zu einem verbesserten Druckergebnis führt. Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass ohne Optimierung der Komposition ein inhomogener Schichtauftrag auftritt und vermutlich höhere Extrusionsdrücke benötigt werden. Ein wesentlicher Unterschied der HPMC-Mischungen zu den Alginat- oder MPEG MA-Mischungen ist der sichtbare Schichtaufbau. Während bei den anderen Kompositionen die Schichten ineinanderfließen, können bei beiden HPMC-Mischungen die gedruckten Schichten deutlich voneinander unterschieden werden. Dennoch wird ein regelmäßiger Zylinder erhalten. Dies bestätigt die hohe Strukturstärke der Kompositionen, welche besonders für komplexere Geometrien notwendig ist.

6.2. Binder-abhängige thermische Nachbehandlung

Die DIW-gedruckten, katalytischen Formkörper weisen im Vergleich zum Katalysatorträgermaterial einen höheren organischen Binderanteil auf. Daher ist eine Untersuchung der thermischen Nachbehandlung hinsichtlich der verwendeten Bindermaterialien, der Formstabilität und mechanischen Stabilität Voraussetzung zur weiteren Verwendung der katalytischen Materialien. Das sowohl bei NiAl- als auch Cu-basierten Katalysatoren verwendete Bindersystem der Cellulose sowie die Verarbeitung des Cu-Katalysators über Alginat und MPEG MA werden mit Hilfe von thermoanalytischen Messungen untersucht und die rückstandsfreie Binderentfernung über Elementaranalysen bestätigt. Die TGA-Kurven der MPEG MA-Lösung und des reinen HPMC Pulvers zeigen, dass MPEG MA sich schon bei geringen Temperaturen zwischen 210 – 260 °C rapide zersetzt, wohingegen das Cellulosederivat mehrstufige Zersetzungspunkte bei 210, 310 und 450 °C aufweist (Abbildung 6.10). Über 80 % des Materials verdampft dabei jedoch zwischen 310 – 350 °C.



Abbildung 6.10. Vergleich der thermogravimetrischen Kurven der organischen Binder (links) sowie der organischen und anorganischen Binder mit dem Ausgangsmaterial Cu-K als auch den Mischungen Cu-K-HPMC2 und Cu-K-Alg2 (rechts; blaue Achse zur Vergrößerung der Zersetzungsstufen der Cu-K-Kompositionen).

Im Vergleich dazu weist das Ammoniumalginat eine flache, dreistufige Kurve auf, wo sich der Hauptbestandteil zwischen 190 – 460 °C zersetzt. Während sich die MPEG MA- und HPMC-Binder bei 400°C bzw. 470 °C (Rückstand bei 450 °C: 4 %) rückstandsfrei zersetzen, bildet das Alginat einen Restgehalt von 10 % bei 500 °C (Rückstand bei 550 °C: 2 %). Das kalzinierte Katalysatorpulver weist nur geringfügige Mengen (~ 3 %) an adsorbiertem Wasser auf. Die Mischungen (z. B. Cu-K-HPMC2, Cu-K-Alg2) zeigen einen Zersetzungsverlauf entsprechend der verwendeten Binder, wobei zu beachten ist, dass die Phasenumwandlung des D60 Boehmits erst bei 550 °C vollständig abgeschlossen ist. Der Einfluss einer rapiden Binderentfernung auf die Formstabilität und die mechanische Festigkeit des Bauteils kann am Beispiel des MPEG MA gezeigt

werden (Abbildung 6.11). Durch den hohen gasförmigen Anteil während der Zersetzung bei höheren MPEG MA Konzentrationen (25 – 55%ige Lösung) wird die gedruckte Geometrie zerstört.



Abbildung 6.11. Lichtmikroskopische Aufnahmen der mit a) 55%igem, b) 25%igem MPEG MA gedruckten Zylinder und c) des optimierten Cu-K-MPEG Zylinders mit 2%igem Binderanteil nach Kalzinierung bei 400 °C; Aufnahme seitlich und von oben (Vergrößerung 1.00x).

Eine Reduktion der Binderlösung auf 2 % verbessert sowohl die Nachbehandlungseigenschaften als auch die Prozessierung im Drucker. Trotz der entsprechend geringen eingesetzten Bindermengen in den Kompositionen werden formstabile Zylinder erhalten, wobei mögliche NHC-Rückstände in den gedruckten und kalzinierten Materialien *via* Elementaranalyse überprüft werden. Die Ergebnisse zeigen, dass keine Kohlenstoffrückstände unter Verwendung der organischen Binder nach der thermischen Nachbehandlung des gedruckten Zylinders detektiert werden können (Tabelle 6.4).

Mischung N [%] C [%] H [%] < 0.10 Cu-K (Reinstoff) 0.12 0.44 Cu-K-HPMC2: nach 450 °C < 0.100.13 0.31 Cu-K-MPEG: nach 400 °C < 0.10 0.10 0.27 Cu-K-Alg1: nach 550 °C < 0.100.13 0.28

 Tabelle 6.4.
 Elementaranalysen des kalzinierten Katalysators und der kalzinierten, mit Hilfe der Binder HPMC, MPEG MA und Alginat gedruckten Zylinder.

Im Vergleich zu den Nickel-basierten Systemen kommt es auch hier zu einer starken Schrumpfung der 5.0 x 5.0 mm Zylinder auf 3.6 x 3.6 mm durch die Trocknung der gedruckten Cu-K-HPMC2 Formkörper bei Raumtemperatur. Durch den geringen Anteil an organischem Binder ist nach der Kalzinierung nur eine geringe Abnahme der geometrischen Dimension auf 3.5 x 3.5 mm zu beobachten. Da der Katalysator als kalziniertes Ausgangsmaterial vorlag und somit, mit Ausnahme unter Verwendung des Boehmit-basierten Binders, keine Phasenumwandlung auftritt, entspricht dies den Erwartungen. Da die Herstellung komplexerer, beispielsweise Monolith-artiger Strukturen und die damit verbundene erforderliche Strukturstärke der Kompositionen essentiell sind, wurden monolithische Geometrien des Cu-basierten Katalysators über DIW hergestellt und anschließend kalziniert (Abbildung 6.12). So kann beobachtet werden, dass die offene Geometrie mit 40 %

rectilinear Füllmuster der Cu-K-HPMC1-Mischung sehr formstabile Strukturen ausbildet und ebenso nach Kalzinierung die einzelnen Filamentstränge als auch die Struktur des gesamten Formkörpers erhalten bleibt, was die vielversprechenden Eigenschaften dieser Komposition belegt.



Abbildung 6.12. Cu-K-HPMC1 Monolith mit 40 % *rectilinear* Füllmuster vor und nach Kalzinierung bei 450 °C; Aufnahme von oben und seitlich (Vergrößerung 1.00x).

Auch die thermische Nachbehandlung des Ni-basierten Präkursors wurde untersucht. Das kalzinierte Produkt von Takovit besteht aus einem NiO/Al₂O₃ Mischoxid (NiAl(O)_x), welcher anschließend unter Wasserstoff aktiviert werden kann. Die Temperatur der Kalzinierung ist hierbei essentiell, da sich bei hohen Temperaturen Nickelspinell (NiAl₂O₄) in der Volumenphase gebildet wird, welcher sehr stabil ist und somit die Reduktion des Katalysators eingeschränkt wird. Eine vollständige Umwandlung in die Spinellform kann bei ca. 900 °C beobachtet werden. Zudem wird durch Sinterprozesse die Oberfläche des Materials verringert, wodurch die katalytische Aktivität abnimmt.^[59-60, 178] Aus diesem Grund ist die Analyse der thermische Nachbehandlung der gedruckten NiAl-Strukturen umso wichtiger, da im Vergleich zum kalzinierten Cu-Katalysator Phasenumwandlungen eine bedeutende Rolle spielen. Aufgrund der Umwandlung in die Spinellphase wird deshalb eine Kalzinierungstemperatur von $T_k = 450$ °C gewählt, wobei die Heizrate der gedruckten Objekte von 5.0 K·min⁻¹ auf 1.0 K·min⁻¹ reduziert wird, um interne Spannungen durch Verdampfen der Polymerzersetzungsprodukte bzw. einer raschen Wasserabspaltung zu vermeiden und die mechanische Stabilität des Körpers zu optimieren. So war es möglich, formstabile Bauteile zu erhalten. Dabei wurde eine geringe Schrumpfung der gedruckten 5.0 x 5.0 mm NiAl-DHO-Zylinder auf ca. 4.5 x 4.4 mm gemessen. Auch die NiAl-HO-Bauteile liegen in einem ähnlichen Größenbereich. Durch den geringeren Feststoffanteil wurde hierbei im Vergleich zu den Boehmitmischungen ein größerer M_{Δ} -Wert von 33 % gemessen, was auf den niedrigeren Füllgrad zurückgeführt werden kann. Die kalzinierten Produkte werden im Folgenden als NiAl(O)_x-HO, NiAl(O)_x-DHO bezeichnet. Die thermogravimetrischen Kurven der organischen Binder, welche in Vortests für die Verarbeitung des Takovit Präkursors verwendet wurden, zeigen, dass PEG- und PCE-Materialien bei 450 °C vollständig entfernt werden können (Abbildung 6.13). Die Polyacrylsäure weist dagegen einen Rückstand von 33 % bei Zersetzung unter Luftatmosphäre auf, wodurch dieses Material nicht nur durch die physikalischen Eigenschaften, sondern auch durch die Ausbrenneigenschaften ungeeignet ist. Wie schon bei der Analyse der Cu-K-Mischungen beobachtet, zersetzt sich das Cellulose-Derivat rückstandsfrei bei 480 °C; 4 % Rückstand wird bei einer Temperatur von 450 °C erhalten.



Abbildung 6.13. Thermogravimetrische Kurven der organischen und anorganischen Binder und der NiAl-DHO-Mischung.

Die NiAl-DHO-Mischung folgt einem ähnlichen Kurvenverlauf des reinen Takovits. Dieser zeigt eine Abnahme von 15 % bis 200 °C durch interkaliertes Wasser. Anschließend erfolgt die Phasenumwandlung des Hydrotalkits zwischen 286 - 332 °C. Bei 450 °C wird das Mischoxid als Rückstand von 66 % gemessen. Im Vergleich hierzu weist das NiAl-DHO zusätzlich eine Stufe bei zwischen 450 – 500 °C auf, was der Phasenumwandlung des Boehmits zugeordnet werden kann. So die Phasenumwandlung des anorganischen Boehmitbinders bei der gewählten kann Kalzinierungstemperatur noch nicht vollständig sein. Durch die geringen eingesetzten Mengen in der druckbaren Komposition sollte der Rückstand der HPMC dagegen vernachlässigbar sein. Um dies zu überprüfen, werden Elementaranalysen des kalzinierten Takovits, der NiAl(O)x-HO und der NiAl(O)x-DHO Materialien analysiert. Hierbei zeigt sich, dass die Umwandlung des Takovits in die Bunsenitphase (NiO) vollständig bei 450 °C erfolgt ist, da nur geringe Kohlenstoff- und Wasserstoffrückstände von 0.5 bzw. 1 % detektiert werden (Tabelle 6.5). Ebenso zeigen die Elementaranalysen der NiAl(O)_x-HO und NiAl(O)_x-DHO Zylinder ähnliche Werte im Rahmen der Abweichungen, was die erfolgreiche Entfernung des Cellulosederivats bestätigt. Da keine deutlich erhöhten Wasserstoffwerte festgestellt werden konnten, wird ebenfalls angenommen, dass sich der anorganische Binder AlO(OH) durch die lange isotherme Temperaturbehandlung von 6h bei 450 °C vollständig in Aluminiumoxid umwandelt. Weiterhin bestätigen lichtmikroskopische Aufnahmen, dass auch bei diesem Material die Schichtstabilität nach der Kalzinierung erhalten bleibt (Abbildung 6.14).

Material nach Kalzinierung bei 450 °C	N [%]	C [%]	H [%]
NiAl(O) _x	0.10	0.49	0.98
NiAl(O) _x -HO	-	1.26	1.13
NiAl(O) _x -DHO	< 0.10	0.68	1.29

 Tabelle 6.5.
 Elementaranalyse des kalzinierten Takovit-Präkursors NiAl(O) und der kalzinierten, mit Hilfe von HPMC, OF (und D60) gedruckten Zylinder NiAl(O)_x-HO und NiAl(O)_x-DHO.



Abbildung 6.14. Lichtmikroskopische Aufnahmen des gedruckten a) NiAl(O)_x-HO und b) NiAl(O)_x-DHO nach der Kalzinierung bei 450 °C; Aufnahme seitlich, von oben und unten (Vergrößerung 1.00x).

Besonders die Umwandlung des Präkursors zum Mischoxid unter Wasserabspaltung könnte die Stabilität der Formkörper beeinträchtigen. TGA-Kurven zeigen hierfür einen Gewichtsverlust zwischen 31 – 34 Gew.-% bis 450 °C, was in einem ähnlichen Bereich der Abnahme des gedruckten Katalysatorträgers liegt. So werden ebenso mit diesem Material mechanisch stabile Formkörper erhalten, welche nur vereinzelt brüchige Stellen an den Außenkanten der Zylinder besitzen. Die Schichtstruktur und die filigrane Struktur des extrudierten Strangs bleiben deutlich erhalten. Nachdem beide katalytischen Materialien erfolgreich verarbeitet wurden und sich HPMC als organischer Binder zur Stabilisierung der Partikel bzw. Schichten und zur Optimierung der rheologischen Eigenschaften als effizient erwiesen hat, wurde gezeigt, dass die thermische Nachbehandlung rückstandsfrei und formstabil durchgeführt werden kann. Neben der Sicherstellung eines rückstandsfreien Bindersystems muss der Einfluss der thermischen Nachbehandlung auf das katalytische Material bewertet werden. Vor dem Hintergrund möglicher Phasenübergänge und somit auch möglicher Einschränkungen in der Aktivierung von Katalysatoren muss eine geeignete Endtemperatur, bei der jedoch ebenso das Bindersystem vollständig entfernt werden kann, definiert werden. Das Zusammenspiel dieser beiden Faktoren ist essentiell für eine erfolgreiche Verarbeitung heterogener Katalysatoren. Anorganische Binder können die mechanische Stabilität des Systems entsprechend optimieren und hierdurch die Herstellung innovativer Formkörper über Additive Fertigung ermöglichen.

6.3. Untersuchung der strukturellen und katalytischen Eigenschaften 3D-gedruckter Katalysatoren am Beispiel der Methanisierung

Während bei einem kalziniertem Ausgangsmaterial anzunehmen ist, dass die relativ träge, oxidische Katalysatorstruktur durch die Verarbeitung nur geringfügig beeinflusst wird, ist es bei Verwendung eines Präkursormaterials essentiell, den Einfluss der Binder, der Prozessierung und der thermischen Nachbehandlung auf die chemische Struktur und die katalytische Aktivität detaillierter zu untersuchen. Daher wird im Folgenden der Einfluss der DIW-Formgebung und anschließenden Kalzinierung des NiAl-Präkursorsystems am Beispiel der Methanisierungsreaktion studiert.

6.3.1. Einfluss des Verarbeitungsprozesses auf die chemische Struktur

Um den Einfluss des Verarbeitungsprozesses, insbesondere unter der Verwendung organischer und anorganischer Binder sowie der thermischen Nachbehandlung auf die chemische Struktur des Katalysators zu untersuchen, werden Röntgendiffraktogramme analysiert und verglichen. Der Präkursor kristallisiert in einem trigonalen Kristallsystem und zeigt im Diffraktogramm die charakteristischen Reflexe von Takovit (JCPDS 15-0087) (Abbildung 6.15).^[59]



Abbildung 6.15. Diffraktogramme des Präkursors Takovit, der kalzinierten und reduzierten Spezies (links, von unten nach oben), in situ-XRD der reduzierten Spezies (rechts).

Nach der Kalzinierung des Materials zersetzt sich das Hydrotalkit zu einem NiO/Al₂O₃ Mischoxid.^[59] Da das gebildete amorphe Alumina nicht detektiert werden kann, sind nur die Reflexe des NiO (JCPDS 78-0429) zu erfassen. Da keine Reflexe des Ausgangsmaterials oder der Spinellstruktur beobachtet werden können, kann eine vollständige Umwandlung des Schichthydroxids bestätigt werden. Diese Beobachtungen decken sich mit den Daten von Koschany *et al.*, welche eine Entstehung der Spinellphase erst bei höheren Temperaturen *via* XRD detektierten.^[59] Eine niedrig kristalline NiAl₂O₄ Phase, welche über XRD nicht analysiert werden kann, könnte aber auch bei niedrigen Kalzinierungstemperaturen auftreten. Der zeitliche Verlauf der Reduktion des kristallinen Bunsenit NiO zum metallischen Nickel (JCPDS 04-0850) kann durch *in situ*-Messungen bei 500 °C analysiert werden. Hierbei wird deutlich, dass über längere Haltezeit die Intensität der Reflexe der Bunsenitphase reduziert wird und die Intensität der Reflexe des Nickels steigt. Über die Haltedauer verschwindet der Reflex bei $2\theta = 37^{\circ}$ vollständig, während der Reflex bei $2\theta = 64^{\circ}$ auch nach 9 h noch sichtbar ist. Die Intensität reduziert sich jedoch über die Messzeit, wodurch bestätigt werden kann, dass das Verhältnis Ni/NiO mit zunehmender isothermer Zeit erhöht wird. Vergleicht man die Diffraktogramme des 3D-gedruckten Materials NiAl-HO vor der Kalzinierung mit dem des ungedruckten Präkursors, können identische Reflexe beobachtet werden (Abbildung 6.16).



Abbildung 6.16. Diffraktogramme der Präkursoren Takovit und Boehmit und die entsprechenden DIW-gedruckten Mischungen NiAl-HO und NiAl-DHO (links) sowie deren kalzinierte Spezies (rechts).

Das Diffraktogramm der verarbeiteten NiAl-DHO-Komposition weist neben den Reflexen des Takovits auch die charakteristischen Boehmitreflexe des anorganischen Additivs auf. Diese liegen somit neben dem Hydrotalkit vor, dessen Kristallgitter durch das AlO(OH) nicht aufgeweitet werden sollte. Zur Überprüfung möglicher Interkalationen werden die Gitterabstände und Elementarzellenparameter der Präkursoren und 3D-gedruckten Materialien berechnet und verglichen (Tabelle 6.6). Die ersten beiden Reflexe bei $2\theta = 11.6^{\circ}$ (*hkl* Ebene 003) und $2\theta = 23.3^{\circ}$ (*hkl* Ebene 006) können hierbei zur Berechnung des gemittelten Gitterabstands \overline{d} verwendet werden, welcher der Höhe einer Brucitschicht und einer Zwischenraumschicht entspricht.^[179] Drei der Schichten bilden den Elementarzellenparameter *c*, welcher in der Literatur einen Wert von 22.59 Å beträgt.^[180-182]

Material	2θ (003) [°]	2θ (006) [°]	d [Å]	c [Å]
Bish <i>et al</i> . ^[180]	11.75	23.50	7.53	22.59
Präkursor NiAl31 (1)	11.48	23.08	7.71	23.12
Präkursor NiAl31 (2)	11.58	23.17	7.66	22.98
Präkursor NiAl31 (3)	11.25	22.85	7.82	23.47
NiAl-HO aus Präkursor (3)	11.33	22.77	7.81	23.43
NiAl-DHO aus Präkursor (3)	11.32	22.79	7.81	23.43

 Tabelle 6.6.
 Mittlerer Gitterabstand \overline{a} und Elementarzellenparameter c von Takovit, NiAl-HO und NiAl-DHO berechnet aus den Beugungswinkeln und Vergleich mit den Literaturdaten.

Die erhaltenen c-Parameter p der co-gefällten Takovitpulver dreier Chargen (Präkursor NiAl31 (1) - (3)) von ca. 22.98 - 23.47 Å sind leicht erhöht, was durch das leicht höhere molare Verhältnis, d.h. dem erhöhten Anteil an Nickel, erklärt werden kann. Durch den größeren Ionenradius des Nickels wird die Oktaederzelle gestreckt und die Brucitschichten vergrößert (Ni²⁺: 0.83 Å, Al³⁺: 0.68 Å^[182]). Die Ladungsdichte verändert sich ebenfalls, wodurch auch elektrostatische Wechselwirkungen eine Aufweitung des Gitters verstärken können. Die mittleren Gitterabstände und Elementarzellenparameter des NiAl-HO und NiAl-DHO weichen dagegen kaum vom Ausgangsmaterial, dem ungedruckten Präkursor NiAl31 (3), ab. Somit kann bestätigt werden, dass keine Interkalation der organischen Additive HPMC und OF oder Aufweitung des Kristallgitters durch den anorganischen Boehmitbinder auftritt. Die Hauptreflexe der kalzinierten NiAl(O)x-HOund NiAl(O)x-DHO-Materialien können zunächst der NiO-Phase zugeordnet werden (Abbildung 6.16). Die Reflexe des AlO(OH) können im kalzinierten NiAl(O)_x-DHO nicht mehr detektiert werden, jedoch werden die charakteristischen Reflexe des γ -Al₂O₃ beobachtet, wodurch angenommen werden kann, dass die Phasenumwandlung des anorganischen Binders bei 450 °C vollständig erfolgt ist. Dies bestätigen auch die erhaltenen Werte der Elementaranalysen. Das kalzinierte Material besteht demnach neben der Bunsenitphase und dem amorphen Al₂O₃ aus kristallinem γ -Alumina. Die Sandrosenstruktur des NiAl-Präkursors ist ebenfalls im gedruckten Formkörper über REM-Aufnahmen zu beobachten (Abbildung 6.17). Aufgrund der geringen Mengen der verwendeten polymeren Binder ist die organische Matrix nur schwach ausgeprägt. Die poröse Struktur liegt somit nur teilweise bedeckt vor, dennoch können die sphärischen Partikel zu einem makroskopischen Körper zusammengehalten werden. Im Vergleich hierzu liegt im NiAl-DHO Zylinder der Präkursor neben fein verteilten D60 Partikeln vor, wodurch die filigrane Struktur des Takovits bedeckt wird (Abbildung 6.18). An einigen Stellen sind jedoch dünne Wandstrukturen deutlich zu erkennen, worauf geschlossen werden kann, dass die Präkursorstruktur nicht verändert wird. Zudem zeigt die gedruckte Schichtstruktur regelmäßige Filamentstränge, wobei es durch Abrasion oder umliegende Partikel jedoch zu leichten Unebenheiten an der Oberfläche kommen kann.



Abbildung 6.17. REM-Aufnahmen einer 50/50 Mischung aus Takovit und 2%iger HPMC-Lösung; Zusatz von 20 Gew.-% OF.



Abbildung 6.18. REM-Aufnahmen von NiAl-DHO; Außenfläche mit gedruckten Schichten und innere Struktur des Bauteils.

Durch die Analyse der Röntgendiffraktogramme und REM-Aufnahmen konnte bewiesen werden, dass die Verarbeitung des Takovit-Präkursors im DIW-Verfahren unter Verwendung der organischen Additive HPMC und OF keine strukturellen Änderungen bewirkt. Bei Zugabe des anorganischen AlO(OH)-Additivs erfolgt ebenfalls keine Interkalation in das Kristallgitter des Takovit, jedoch liegt die kristalline Boehmitphase bzw. γ-Aluminiumoxidphase nach Kalzinierung neben dem Nickelbasierten Material vor, was gegebenenfalls die Aktivität des Katalysators beeinflussen könnte. Dennoch werden durch diese Ergebnisse die Voraussetzungen für eine katalytische Verwendung des über *Direct Ink Writing* verarbeiteten Materials erfüllt.

6.3.2. Einfluss des Verarbeitungsprozesses auf die Porenstruktur

Nachdem die chemische Struktur nicht durch Binderzusätze oder thermische Nachbehandlung beeinflusst wird, ist der Einfluss auf die Porenstruktur des Katalysators über N₂ Physisorptions- und H₂ Chemisorptionsmessungen zu untersuchen. Diese beeinflusst die katalytische Aktivität, da die Adsorption der Reaktanten an die Katalysatoroberfläche abhängig von der Anzahl der aktiven Zentren und deren Zugänglichkeit ist. Diese wird maßgeblich von der Makroporosität des Körpers und Mikroporosität des Katalysatormaterials beeinflusst. Vergleicht man die erhaltenen Werte auf den Isothermen der N₂ Physisorption zweier gefällter NiAl31 Präkursoren und deren kalzinierte Spezies wird deutlich, dass schon kleine Abweichungen in der Zusammensetzung zu Unterschieden in der spezifischen Oberfläche a_{BET} führen können (Abbildung 6.19). Die durchschnittliche spezifische BET-Oberfläche dreier NiAl31 Pulver liegt bei 87 m²·g⁻¹, was allerdings gut mit vergleichbaren Literaturwerten übereinstimmt.^[179] Dabei ist zu beachten, dass a_{BET} mit steigendem Al-Gehalt zunimmt, was durch den Vergleich des a_{BET} Werts des Präkursors mit einem molaren Ni/Al-Verhältnis von 1:3 (NiAl13) bestätigt werden kann.^[59] Durch Verarbeitung des Takovits mit organischen Bindern (HPMC, OF) wird die Oberfläche des Präkursors geringfügig reduziert (NiAl-HO), da die organischen Moleküle die Poren teilweise bedecken können und so die Zugänglichkeit verhindern. Da nur eine geringe Bindermenge von ca. 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse verwendet wurde, sind die Differenzen jedoch nur marginal. Deutlichere Unterschiede werden bei der Verwendung von organischem und anorganischem Binder (Boehmit), also der NiAl-DHO-Mischung, beobachtet.



Abbildung 6.19. Spezifische Oberfläche *a*_{BET} der Präkursoren und kalzinierten Materialien von NiAl31, NiAl13 sowie NiAl-HO und NiAl-DHO (aus Präkursor NiAl31 (2)).

Nach der Kalzinierung des ungedruckten Präkursors erhöht sich der durchschnittliche aBET-Wert von 87 m²·g⁻¹ auf 172 m²·g⁻¹, da die Wasser- und Carbonatmoleküle aus den Zwischenschichten entweichen und der Stickstoff an die Oberfläche besser binden kann. Allerdings können hier alterungsbedingte Unterschiede der gemessenen a_{BET} Werte des Mischoxids beobachtet werden, was ein Indiz für eine metastabile Spezies sein könnte. Dies kann neben den leicht unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen zusätzlich die Abweichungen der BET-Werte der beiden gefällten Präkursoren NiAl31 (1) und NiAl31 (2) erklären. Nach der Binderentfernung durch thermische Behandlung und der Kalzinierung erhöhen sich die Oberflächen der beiden über DIW verarbeiteten Materialien wieder. Durch die geringen Bindermengen kommt es nur zu einer temporären Bedeckung der Porenstruktur, wobei nach Zersetzung der organischen Materialien keine Materialumstrukturierung stattfindet, was über XRD-Messungen gezeigt werden konnte. Die kalzinierte NiAl-DHO-Mischung weist durch die Zugabe des anorganischen Boehmitbinders etwas geringere Oberflächen im Vergleich zum kalzinierten NiAl-HO auf. Dies kann darauf zurückgeführt

werden, dass a_{BET} des D60 Pulvers von 95 m²·g⁻¹ auf 58 m²·g⁻¹ nach einer Kalzinierung bei $T_k = 650$ °C sinkt, somit auch nach 450 °C schon verringert wird und die Oberfläche der Mischung erniedrigt.

Die Isothermen des plättchenförmigen Ausgangsmaterials zeigen eine Hysterese des Typs H3, welche keine obere Begrenzung im hohen p/p_0 Bereich aufweist (s. Anhang, Abbildung A4).^[14, 183] Aus diesem Grund kann eine aussagekräftige Bestimmung des kumulativen Porenvolumens VP nicht erhalten werden. Dennoch ist bei den untersuchten Materialien der Trend zu beobachten, dass das bestimmte Porenvolumen der mit Binder gedruckten Materialien im Vergleich zum ungedruckten Ausgangsstoff leicht erniedrigt ist $(V_P(\text{NiAl31}) = 0.36 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}, V_P(\text{NiAl-HO}) = 0.29 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1},$ $V_{\rm P}({\rm NiAl-DHO}) = 0.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$, also eine geringere Porosität vorliegt. Prinzipiell weist dies darauf hin, dass die Katalysatorporen - vermutlich insbesondere kleineren Durchmessers - durch den organischen Binder bedeckt werden. Nach thermischer Binderentfernung und Kalzinierung der Bauteile können wiederum ähnliche oder nur geringfügig niedrigere V_P-Werte im Vergleich zu dem des Ausgangsmaterials detektiert werden. Dies bestätigt die rückstandsfreie Entfernung der organischen Bindermoleküle. Da während der Reaktion jedoch die reduzierte Spezies aktiv ist, gilt es ebenso die Porosität der Materialien nach der Reduktion zu metallischem Nickel zu untersuchen. Hierfür werden neben N_2 Physisorptionsmessungen zur Bestimmung von a_{BET} des reduzierten Materials, auch H₂ Chemisorptionsmessungen zur Bestimmung der aktiven Nickeloberfläche a_{Ni} analysiert (Abbildung 6.20).



Abbildung 6.20. Messungen der spezifischen Oberfläche *a*_{BET} der Präkursoren, kalzinierten und reduzierten Spezies über N₂ Physisorption und der aktiven Nickel Oberfläche *a*_{Ni} über H₂ Chemisorption.

Die Umwandlung der NiO-Phase in metallisches Ni bewirkt eine weitere Erhöhung der Materialoberfläche. So können für das Ausgangsmaterial und das verarbeitete NiAl-HO Werte um $a_{\text{BET}} = 180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ der reduzierten Spezies gemessen werden. Diese hochporöse Struktur ist in der Lage, die Diffusion der Reaktanten wie Wasserstoff und CO₂ zu begünstigen und eine disperse Verteilung des Nickels zu erreichen. Die dissoziative oder assoziative Adsorption der Reaktanten kann so an den aktiven Nickelzentren erfolgen. Die zugängliche auf Al₂O₃-geträgerte Nickeloberfläche a_{Ni} beträgt hierbei 48 m² · g⁻¹ (Ausgangsmaterial) bzw. 42 m² · g⁻¹ (NiAl-HO), was im Rahmen der Messungenauigkeit der Chemisorption als gleich bewertet werden kann. Das mit Boehmit verarbeitete Material NiAl-DHO weist wiederum einen leicht geringeren a_{BET} Wert von 156 m² · g⁻¹ und einen a_{Ni} Wert von 33 m² · g⁻¹ auf, da durch den Verdünnungseffekt ein geringerer Nickelanteil pro Gramm erhalten wird.

6.3.3. Intrinsische Katalysatorleistungstests für die CO₂-Methanisierung

Zuletzt soll nun die katalytische Aktivität des Methanisierungskatalysators durch intrinsische Katalysatorleistungstests überprüft werden. Abbildung 6.21 zeigt die Verläufe der gemessenen CO2-Umsätze X_{CO2} über der Temperatur im Pulverfestbett der unbehandelten, kalzinierten und reduzierten Ausgangsmaterialien mit einem Ni/Al-Verhältnis von 3:1 und 1:3 sowie der DIW-gedruckten, kalzinierten und reduzierten NiAl(O)x-HO und NiAl(O)x-DHO Spezies. Diese wurden vor der katalytischen Messung pulverisiert und gesiebt, so dass ein direkter Vergleich der intrinsischen Aktivität möglich ist. Die Kalzinierung wurde jedoch im makroskopischen, gedruckten Körper bei niedrigeren Heizraten durchgeführt. Der nicht exakt ermittelbare Druck im Reaktor kann über die aufgetragene Gleichgewichtskurve zu etwa p = 0.8 bar für die Messung des Ausgangsmaterials angenommen werden. Die detektierten Umsatz-Temperatur-Graphen für die Methanisierung von CO₂ zeigen einen typischen S-förmigen Verlauf, welcher schon aus anderen Quellen bekannt ist.^{[59,} ^{184-185]} Bei niedrigen Temperaturen wird wenig CO₂ umgesetzt, wobei dann ab etwa 250 °C die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt und die Umsatzkurve steil ansteigt. Dies ist hauptsächlich auf die Exothermie der Reaktion zurückzuführen, wodurch sich das Katalysatorbett erwärmt und höhere Reaktionsgeschwindigkeiten auftreten. Nach weiterer Temperaturerhöhung wird das thermodynamische Gleichgewicht erreicht. Die Annäherung erfolgt hier asymptotisch, da durch die entstehenden Produkte die Reaktionsgeschwindigkeit inhibiert wird.^[185] Der unbehandelte Ni/Al₂O₃ Katalysator (aus NiAl31) zeigt hierbei einen Umsatz von 50 % bei 300 °C und erreicht den Gleichgewichtszustand ab 394 °C. Geringfügige Unterschiede im Kurvenverlauf oder der Steigung können auf Varianzen der Dichte des händisch gepackten Reaktors und somit verursachten Druckänderungen zurückgeführt werden. Durch stärkere Verdichtung wird eine geringere Bettporosität erhalten und der Druckverlust über das Bett steigt. Die Messung des NiAl(O)_x-HO nähert sich der Gleichgewichtskurve bei p = 0.9 bar (s. Experimenteller Teil, Abbildung 14.1) an, wodurch leichte Abweichungen im Kurvenverlauf möglich sind. Dennoch sind die Unterschiede

vernachlässigbar gering, wodurch bewiesen werden kann, dass die Zugabe von organischem HPMC und OF Binder keinen Einfluss auf die katalytische Aktivität hat.



Abbildung 6.21. Gemessener (T, X)-Verlauf für NiAl $(O)_x$ mit Ni/Al Verhältnis von 3:1 und 1:3 sowie für NiAl $(O)_x$ -HO und NiAl $(O)_x$ -DHO mit identischer Katalysatormenge und mit angepasster Nickelbeladung (Ni-Menge); Gleichgewichtskurve eingezeichnet für p = 0.8 bar.

Die Reaktion mit NiAl(O)_x-DHO Katalysator findet ebenfalls bei ca. 0.9 bar statt, hierbei sind jedoch deutliche Unterschiede im Umsatz-Temperatur-Verlauf zu erkennen. 50 % Umsatz werden erst bei 313 °C erreicht und der maximale Umsatz liegt leicht unter dem des NiAl31 Materials von 80 %. Zudem ist eine geringfügige Verschiebung der Lage der Reaktion zum thermodynamischen Gleichgewicht zu T = 411 °C zu beobachten. Dies kann durch die geringere Nickelbeladung erklärt werden, welche durch die Zugabe des anorganischen Binders verringert wird. Bestätigt werden kann dies durch die Messung des synthetisierten Katalysators mit einem geringeren Ni/Al-Verhältnis von 1:3 (NiAl13), welcher einen ähnlichen Kurvenverlauf zu NiAl(O)x-DHO aufweist. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Literatur, in denen eine starke Abhängigkeit der Reaktion vom Nickelgehalt festgestellt werden konnte. Allerdings korreliert die Stabilität des Formkörpers mit dem Ni/Al Verhältnis jedoch in der Weise, dass diese mit steigendem Ni-Gehalt abnimmt.^[185] Zur Überprüfung werden daher die Massenanteile w von Nickel und Aluminium des unverarbeiteten, kalzinierten Ausgangsmaterials NiAl(O)x als auch des kalzinierten, 3D-gedruckten NiAl(O)x-DHO Materials via ICP-OES gemessen (Tabelle 6.7). Die gemessenen Werte zeigen deutlich den Verdünnungseffekt der AlO(OH) Zugabe. So wird im kalzinierten NiAl(O)x-DHO ein molares Ni/Al-Verhältnis nahe 1:1 erhalten. Die Nickelbeladung sinkt dementsprechend von 63 % (NiAl(O)x) auf 44 % $(NiAl(O)_x-DHO).$

Material	molares Ni/Al-Verhältnis	w(Ni) [%]	w(Al) [%]
NiAl(O) _x	3.17	63.2	9.2
NiAl(O) _x -DHO	1.15	43.9	17.6

Tabelle 6.7. Molares Ni/Al-Verhältnis und Massenanteile *w* für Nickel und Aluminium von NiAl(O)_x und NiAl(O)_x-DHO über ICP-Messungen.

Hierdurch können auch die erhaltenen a_{Ni}-Werte erklärt werden. Der reine kalzinierte Takovit besitzt eine spezifische Nickeloberfläche von 48 m²·g⁻¹ bei einer Nickelbeladung von 63 %, was einer Oberfläche von 0.76 m²·g⁻¹ pro 1 % Beladung entspricht. Dies korreliert direkt mit dem a_{Ni} -Wert von 33 m²·g⁻¹ bei 44 % Ni-Beladung im gedruckten NiAl(O)_x-DHO Material. Diese Erkenntnisse decken sich mit den Ergebnissen von Koschany, der durch Untersuchung der CO₂-Methanisierung mit unterschiedlichen Ni/Al2O3 Katalysatoren zeigen konnte, dass die Katalysatoraktivität direkt proportional zu a_{Ni} ist.^[185] Um den Einfluss der Beladung der aktiven Spezies zu verdeutlichen, wird die Katalysatormenge erhöht, um die entsprechende Nickelmenge des Ausgangsmaterials NiAl31 zu erreichen und ebenfalls der Umsatz gemessen (Abbildung 6.21). Diese Kurve zeigt wiederum den gleichen Kurvenverlauf wie die Materialien ohne Boehmitzugabe (NiAl(O)_x, NiAl(O)_x-DHO), wodurch die Theorie bestätigt werden kann. Aus der Studie zum Einsatz über AM-geformter Katalysatoren für die Methanisierung von CO₂ lässt sich somit abschließend sagen, dass die Verarbeitung im 3D-Drucker als auch die Verwendung von organischen Bindern keine Änderung der intrinsischen Aktivität des Katalysators aufzeigt. Bei Zugabe von anorganischen Bindern muss jedoch die Beladung der aktiven Spezies angepasst-das bedeutet mehr Katalysatormaterial eingesetzt werden - um gleiche Aktivitäten zu erreichen. Diese Studie kann nun als Grundlage zur Messung des Einflusses unterschiedlicher 3D-gefertigten Geometrien dienen, da ein Erhalt der katalytischen Aktivität sichergestellt werden konnte.

7. Möglichkeiten und Herausforderungen der Additiven Fertigung von katalytischen Formkörpern

Vor dem Hintergrund der bisherigen Forschungsergebnisse werden in diesem Kapitel die Möglichkeiten und Herausforderungen der Additiven Festigung für die Anwendung in der heterogenen Katalyse verglichen und als Fertigungstechnologie im Umfeld industrieller Methoden positioniert. Hierbei sollen verarbeitungsspezifische Aspekte gegenübergestellt werden, um zu erläutern, welche materialspezifischen Anforderungen zur Herstellung der gedruckten Materialien benötigt werden. Des Weiteren werden Nachbearbeitungsprozesse und deren Einflüsse auf katalytisch relevante Parameter nochmals vergleichend diskutiert und mögliche kritische Gesichtspunkte definiert. Unter Betrachtung der erhaltenen Ergebnisse dieser Arbeit sollen zudem die Unterschiede zu etablierten Fertigungsverfahren aufgezeigt werden.

7.1. Vergleich der Additiven Fertigung von Katalysatoren und Katalysatorträgern über Direct Ink Writing

Es konnten sowohl Boehmit-basierte Katalysatorträger als auch ein Ni-basierter Präkursor und ein Cu-basierter, kalzinierter Katalysator über DIW erfolgreich verarbeitet werden. Hauptunterschied der drei Ausgangsmaterialien ist die Verwendung der Bindermaterialien. Während bei Boehmit-Kompositionen die Peptisierung mit Essigsäure schon zu den gewünschten Verarbeitungseigenschaften führt, muss bei der Formgebung des Präkursors und insbesondere der des kalzinierten Materials die Stabilisierung der Partikel durch Zugabe von Additiven gewährleistet werden. Bei beiden katalytischen Materialien hat sich hierbei HPMC als organischer Binder bewährt, wobei eine verbesserte Schichtstabilität über den Verdicker OF oder geliertes Alginat erhalten werden kann. Um die Druckbarkeit der Systeme zu vergleichen, werden die rheologischen Parameter G'_{eq} und τ_{f} von den untersuchten Mischungen aller drei Materialklassen verglichen (Tabelle 7.1). Für eine optimale Verarbeitung im DIW-Verfahren ist eine gute Schichtstabilität, also ein hoher G'eq-Wert, wichtig. Kompositionen mit geringer Schichtstabilität weisen hierbei Werte bis zu $G'_{eq} = 4 \cdot 10^4 \text{ Pa}$, Mischungen mit ausreichend schichtstabilen Eigenschaften für den DIW-Druck dagegen Werte zwischen $G'_{eq} = 2 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^6$ Pa auf. Dies deckt sich mit einigen Literaturwerten, in denen für Al₂O₃-basierte druckbare DIW-Kompositionen ebenfalls Werte um $G'_{eq} = 10^4 - 10^6$ Pa gemessen werden konnten. Hinsichtlich des Extrusionsdrucks werden variable Werte zwischen $\tau_{\rm f} = 300 - 3100$ Pa für Mischungen mit guten Druckeigenschaften beobachtet, was einen relativ breiten Extrusionsbereich darstellt. Literaturwerte liegen ebenso in diesem Bereich, wobei meist Werte von $\tau_{\rm f} < 1000$ Pa detektiert werden.^[121-122, 186-187] Dennoch konnte bei der Entwicklung druckbarer Mischungen festgestellt werden, dass durch geringe Kompositionsänderungen oftmals die Grenzen der Extrusionsfähigkeit schnell überschritten werden. Es zeigt sich, dass die Cu-K-Mischungen tendenziell niedrigere Fließgrenzen haben als die Boehmit-Mischungen. Dabei wird jedoch auch ein geringerer Feststoffgehalt von 55.0 – 57.5 Gew.-% Cu-K verwendet, wohingegen die Al-basierten Pasten einen Füllgrad von 65.0 Gew.-% aufweisen. Für die beiden Takovit Kompositionen mit den niedrigsten Feststoffgehalten von 50.0 – 55.0 Gew.-% werden jedoch die höchsten Fließgrenzen detektiert. Entsprechend kann man keinen einheitlichen maximalen Füllgrad definieren, sondern muss diesen materialabhängig bestimmen. Einflussfaktoren können hier die entsprechende Partikelform und -größe, die Hydrophilie bzw. das Zeta-Potential oder die Wirkung der eingesetzten Additive sein.

Verarbeitung	Komposition	Füllgrad	G'eq	$ au_{ m f}$
		[Gew%]	[Pa]	[Pa]
druckbar:	D60/PSB (70:30)	65.0	2.105	800
schichtstabil & extrudierbar	D60/PTM	65.0	4·10 ⁵	1200
	NiAl-HO	50.0	6·10 ⁵	1600
	NiAl-DHO	55.0	2.10^{6}	3100
	Cu-K-HPMC1	55.0	4·10 ⁵	300
	Cu-K-HPMC2	57.5	5·10 ⁵	400
	Cu-K-Alg1	57.5	3.10^{6}	1500
	Cu-K-Alg2	57.6	1.10^{6}	500
nicht schichtstabil	D60/PBT	65.0	9·10 ¹	1
	D60/PNF	65.0	1·10 ³	100
	D60	65.0	$4 \cdot 10^{3}$	200
	Takovit/D60	45.0	7.10^{4}	1900
	(2%ige HPMC, OF)			
	Takovit/D60	50.0	9·10 ⁴	1000
	(2%ige HPMC, OF)			
nicht extrudierbar	D60/PSCFa	65.0	1.10^{6}	3300
	D60/PSB (50:50)	65.0	$4 \cdot 10^{6}$	5000

Tabelle 7.1. Übersicht der rheologischen Eigenschaften G'_{eq} und τ_{f} der untersuchten Materialien mit unterschiedlichen Verarbeitungseigenschaften: druckbar, nicht schichtstabil und nicht extrudierbar.

Auffällig ist, dass fast alle nicht extrudierbaren Mischungen auch über das Platte-Platte-Rheometer nicht erfolgreich vermessen werden können, da zu hohe Kräfte auf das Gerät wirken. So liegen die Fließgrenzen vermutlich außerhalb des messbaren Bereichs oder dieser Bereich wird durch die schnelle Verdampfung der geringen Flüssigkeitsmenge überschritten. Die D60/PSCFa- und D60/PSB(50:50)-Mischungen konnten als einziges Beispiel vermessen, aber nicht extrudiert werden. Hierbei liegt der τ_{f} -Wert des D60/PSCFa mit 3300 Pa knapp über dem Wert der NiAl-DHO Paste. Die Ursache hierfür kann jedoch ebenso die relativ hohe Partikelgröße des PSCFa sein, welche eine erfolgreiche Extrusion verhindern könnte. Die Fließgrenze der anderen Mischung ist dagegen mit τ_{f} = 5000 Pa nochmal deutlich höher und kann daher konkret von den übrigen Messwerten abgegrenzt werden. Vor dem Hintergrund dieser Untersuchungen wäre somit ein Additiv, welches die Schichtstabilität erhöht, die Fließgrenze aber erniedrigt oder eine Kombination zweier Materialien wünschenswert.

Durch den Vergleich der Druckparameter der drei verschiedenen Ausgangsmaterialien wird deutlich, dass diese sich hauptsächlich durch den EM-Parameter, der die Flussrate modifiziert, als auch der Geschwindigkeit, welche die Qualität des Druckobjekts steuert, unterscheiden. Demnach kann folgender Trend der Extrusionsmenge für die unterschiedlichen Materialklassen über den *extrusion multiplier* definiert werden:

EM(Al) = 0.28 > EM(Cu-K) = 0.35 > EM(T) = 0.40.

Dies korreliert jedoch nicht direkt mit dem Trend der Fließgrenzen, wodurch der Parameter individuell getestet und eingestellt werden muss. Allerdings weisen Takovit-basierte Materialien deutlich höhere Fließgrenzen auf, wodurch eine Steigerung des EM-Druckparameters von über 40 % im Vergleich zu dem der Al-basierten D60/PSB Mischung erklärt werden kann. Studien zur Geometriemodifizierung zeigten außerdem, dass die Herstellung größerer Bauteile mit einer Erhöhung der Flussrate einhergeht. Durch die Verwendung von Wasserretentionsmitteln wie Cellulose konnte eine langsamere Trocknung und somit auch geringere Wahrscheinlichkeit der Düsenverstopfung festgestellt werden. Weiterhin weisen Materialien mit HPMC-Binder eine ähnliche Grünfestigkeit des gedruckten Objekts wie das peptisierte D60/PSB-Material auf, wohingegen bei Verwendung von Alginatbindern und reinen Boehmitmaterialien teilweise untere Schichten oder Kanten abbrechen können. Anschließend konnte die thermische Binderentfernung bei allen drei Materialien erfolgreich durchgeführt werden. Alle Geometrien zeigten dabei eine hohe Formstabilität nach der Kalzinierung. Da die Elementaranalysen aller kalzinierten Materialien keine oder vernachlässigbare Kohlenstoffrückstände aufwiesen, kann eine Beeinträchtigung der katalytischen Aktivität durch organische Binder ausgeschlossen werden. Zudem konnte durch konkrete Untersuchungen von intrinsischen Katalysatorleistungstest am Beispiel der Methanisierung die Kompatibilität des Druckprozesses und der Verwendung organischer Binder festgestellt werden. Die Zugabe von anorganischen Additiven bewirkte eine etwas geringere katalytische Aktivität, da die Menge an aktiver Spezies im Pulver reduziert wurde. Nach Erhöhung des Nickelgehalts konnten wiederum gleiche Aktivitäten erhalten werden. Somit sollte die Zugabe von anorganischen Bindern immer reaktionsspezifisch betrachtet und analysiert werden.

7.2. Vergleich der Additiven Fertigung von heterogenen Katalysatoren mit industriellen Formgebungsverfahren

In diesem Kapitel wird die Additive Fertigung von heterogenen Katalysatoren vor dem Hintergrund der industriellen Fertigungsverfahren betrachtet und die Anwendbarkeit dieser innovativen Methode diskutiert. Die Innen- und Außenstrukturen der über extrusionsbasierte AM-Methoden gefertigten Boehmitzylinder (D60/PSB) unterscheiden sich deutlich von tablettierten oder industriell extrudierten PSB-Materialien. Beide industriellen Verfahren arbeiten über eine starken Kompression der keramischen Pulver bzw. Extrusionsmasse, was deutlich an der relativ flachen, gepressten Außenseite zu erkennen ist (Abbildung 7.1).



Abbildung 7.1. Vergleich von REM-Aufnahmen der Innen- und Außenstruktur DIW und FDC-gedruckter Boehmitzylinder mit über industrieller Extrusion und Tablettierung hergestellten PSB-Materialien.

Weiterhin besteht die innere Struktur der Formkörper aus einer kompakten Matrix, wodurch deutlich wird, dass die Materialien unter hohem Druck verarbeitet wurden. Im Vergleich hierzu weisen sowohl FDC- als auch DIW-Verfahren eine feine, lockere Partikelstruktur auf. Dies liegt nicht nur an der Verwendung des dispergierbaren D60, da nach Verarbeitung dieses Materials über Tablettierung oder Extrusion eine ähnliche, kompaktierte Struktur wie die dargestellten, entsprechenden PSB-Körper beobachtet werden kann. Vor allem die äußere Oberfläche der über AM-gefertigten Materialien zeigt die geringeren Anpressdrücke dieser Techniken. Aufgrund der Extrusion durch feine Düsen und dem langsamen Vorschub wird eine lockere Materialschichtung erhalten. Zudem wird meist ein leicht fluideres Material beim DIW-Verfahren im Vergleich zu den Mischungen der industriellen Extrusion eingesetzt, da hierbei deutlich kleinere Düsendurchmesser passiert werden müssen und somit nur geringer viskose Mischungen verarbeitet werden können. Entsprechend sind ebenfalls Unterschiede in der mechanischen Festigkeit der Bauteile zu erkennen. Detaillierte Studien zeigten, dass die FDC-Technik eine ausreichende Stabilität erst bei sehr hohen Kalzinierungstemperaturen unter Einbußen der spezifischen Oberfläche erreichen kann. Die über

Direct Ink Writing hergestellten Zylinder weisen dagegen eine höhere Seitendruckfestigkeit auch bei niedrigeren Kalzinierungstemperaturen auf. Aufgrund der Schichtstruktur der Zylindermantelfläche ist jedoch ein direkter Vergleich der Festigkeitswerte mit industriell hergestellten Zylindern nur eingeschränkt möglich. Allerdings können bei 650 °C kalzinierte DIW-Bauteile einen Fall aus 1 m Höhe, welcher das Befüllen eines Reaktors simuliert, meist unbeschadet überstehen, was die gute mechanische Stabilität bestätigt. Dabei ist jedoch vor allem die Gleichmäßigkeit der gedruckten Strukturen ein kritischer Faktor, da eine geringe Bindung eines abgelegten Druckstrangs zum nächsten Strang zu ersten Defektstellen führen kann. Eine unzureichende Haftung der Stränge aneinander oder Lücken im Schichtaufbau resultieren dementsprechend in einer geringeren mechanischen Festigkeit. Im Vergleich zu den industriellen Produktionstechniken ist der Prozess der Additiven Fertigung durch den schichtweisen Aufbau der Geometrie noch deutlich langsamer. Entsprechend wird diese innovative Technik die etablierten Technologien in naher Zukunft nicht ersetzen, sondern als weiteres Verfahren mit dem großen Potential der raschen Formvariation und der Herstellung komplexerer Formkörper bestehen. Die einfach zu realisierende Geometrievariation der DIW-Methode, welche in dieser Arbeit allein durch Parametermodifikation untersucht wurde, zeigt deutlich die Vorteile der additiven Fertigung gegenüber industriellen Verfahren. Ohne Austausch von kostenintensiven Werkzeugen werden diverse Bauteilmodifikationen über Änderung des CAD-Modells oder über Parameteränderungen des Füllmusters oder -dichte durchgeführt. Entsprechend können durch die Formvariation über AM größere Oberflächen und interne Kanäle im makroskopischen Bauteil erhalten werden, wodurch die Effektivität der Katalysatorformkörper aufgrund der besseren Zugänglichkeit innenliegender aktiver Zentren steigt. Dies kann ebenso auf die Wärme- und Stofftransporteigenschaften Einfluss nehmen und folglich beispielsweise Reaktionen mit hoher Diffusionslimitierung produktiver gestalten. Zur detaillierten Untersuchung solcher Formeinflüsse kann ebenso die Additive Fertigung durch Nutzung eines FFF- oder SLA-Druckers als *Rapid Prototyping* Methode zu Umsetzung komplexer Strukturen genutzt werden, wodurch Modellstrukturen analysiert und bewertet werden können. Nicht zu unterschätzen ist jedoch, dass die Herstellung eines funktionellen, keramischen Bauteils auch über DIW anspruchsvoll sein kann, da neben der Materialkompatibilität ebenso die erwünschten Bauteileigenschaften erhalten werden müssen, welche von diversen Parametern abhängig sein können. Grundsätzlich wurde jedoch beobachtet, dass eine Materialvariation im DIW schnell erfolgen kann und die Druckparameter Materialfluss und Geschwindigkeit den größten Einfluss auf die Qualität des Formkörpers aufweisen. Industrielle Verfahren wurden dagegen für eine rasche Produktion entwickelt, welche im Entwicklungsstadium und bei der Lösungsentwicklung für spezifische Problemstellungen jedoch der Variabilität der AM-Methode deutlich unterliegen.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Die geometrische Variation von Katalysatorformkörpern beeinflusst wichtige Prozessparameter von industriellen heterogen katalysierten Reaktionen. Durch Verringerung des Druckverlustes oder Verbesserung des Stofftransports von Reaktanten und Produkten kann die Effizienz von großtechnischen Reaktionen enorm verbessert werden. Nach dem aktuellen Stand der Technik kann die Additive Fertigung dabei neue Freiheitsgrade in der Formgebung ermöglichen und somit geometrische Limitierungen der vorherrschenden, industriellen Fertigungstechnologien überwinden. Dabei untersuchten bisherige Arbeiten vor allem die Formgebung von metallischen oder keramischen, unporösen Trägern, welche mit der Aktivkomponente gecoatet werden können. Nur wenige Untersuchungen wurden bisher hinsichtlich dem Direktdruck von katalytisch aktiven Materialien durchgeführt, wodurch die Entwicklung neuer druckbarer Kompositionen zur Verwendung etablierter Katalysatormaterialien immer mehr an Bedeutung gewinnt.

An diesem Punkt knüpft die vorliegende Arbeit an und fokussiert neben der Prozessierung von Al-basierten Katalysatorträgermaterialien auch die Materialentwicklung für den direkten 3D-Druck einer Katalysatorvorstufe für die Methanisierung von CO2 und eines kalzinierten, kommerziellen Hydrierkatalysators. Im ersten Kapitel wurden zunächst grundlegende Studien zur Verarbeitung von AlO(OH)-basierten Katalysatorträgermaterialien über die beiden extrusionsbasierten 3D-Druck Techniken Fused Deposition of Ceramics und Direct Ink Writing durchgeführt. Die detaillierte Untersuchung der beiden Technologien und deren Anforderungen an die Herstellung von Katalysatorträgern zeigt, dass die Wahl der Drucktechnik keinesfalls trivial ist. Schon die Herstellung des Ausgangsmaterials im FDC-Verfahren über die Komposit-Compoundierung ist stärker fehlerbehaftet als die Pastenherstellung der DIW-Technik. Über FDC können nur schwer die gewünschten hohen Feststoffgehalte realisiert werden, da eine Limitierung der Viskosität der aufgeschmolzenen Polymerkompositmischung nur geringfügig über die Zugabe von Additiven überwunden werden kann. Im Direct Ink Writing ist dagegen eine einfache Herstellung einer hochgefüllten Paste möglich, wobei schon durch Rheologiemessungen Richtwerte für die Schichtstabilität und Extrudierbarkeit des Materials erhalten werden können. Da beide Technologien extrusionsbasiert ablaufen, können jedoch ähnliche relevante Druckparameter definiert werden. Die Additive Fertigung über DIW wird jedoch hauptsächlich über die Geschwindigkeit und der Materialmenge, beeinflusst über den EM-Parameter, gesteuert, wohingegen beim FDC-Druck auch die Temperatur und Kühlung des extrudierten Materials Einfluss nehmen. Während für die Verarbeitung über FDC ein polymerer FFF-Drucker verwendet werden konnte, wurden für die DIW-Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit zwei verschiedene Drucker angefertigt. Ein spritzenbasiertes System dient zur Verarbeitung von geringen Materialmengen, der über ein Dosierventil modifizierte FFF-Rostock-Drucker kann dagegen bei größeren Maßstäben (Produktion) genutzt werden. Mit dieser Infrastruktur und auf Basis erster Materialuntersuchungen wurde zudem eine methodische Vorgehensweise für den Einsatz neuer Materialsysteme im DIW-Druck entwickelt.

Neben der Prozessentwicklung stand insbesondere die thermische Nachbehandlung und der Einfluss auf die geometrische Form, die spezifische Oberfläche und die Seitendruckfestigkeit der gedruckten Körper im Fokus der Arbeit. Betrachtet man die thermische Nachbehandlung der AM-Bauteile, ist zu beobachten, dass Techniken polymeren Ursprungs, wie z.B. FDC und SLA®, welche einen hohen Anteil an organischem Binder benötigen, hohe Defizite in der mechanischen Stabilität der Formkörper bei niedrigen Kalzinierungstemperaturen aufweisen. Während die Bauteile des DIW schon durch die Trocknung der pastösen Materialien auf dem Druckbett schrumpfen und sich somit kompaktieren, muss bei FDC-gedruckten Formkörpern ein hoher Anteil an Polymer thermisch zersetzt werden, wodurch ein lockeres Gefüge entsteht. Hierbei können zudem entsprechende Defekte auftreten, wodurch bei niedrigen Temperaturen allein durch die chemische Phasenumwandlung des Boehmits zum Aluminiumoxid keine ausreichende Stabilität ausgebildet werden kann. Entsprechend werden erst bei einem Temperaturübergang von $T_k = 1000 - 1200$ °C, in der sich die α -Al₂O₃ Phase bildet, Bauteile mit mäßiger mechanischer Festigkeit erhalten. Aufgrund dieser Ergebnisse wird die Verwendung der FDC-Technik auf hochgesinterte, unporöse Katalysatorträger beschränkt. Über DIW-gefertigten Formkörper weisen dagegen auch schon bei niedrigen Kalzinierungstemperaturen Seitendruckfestigkeiten um 18 N auf. Hier zeigt sich ebenso ein Anstieg der Fs bei Temperaturen über 1000 °C, wobei die spezifische Oberfläche durch Agglomeration der Partikel ebenfalls einen inversen Verlauf annimmt und entsprechend sinkt. So muss ein Kompromiss zwischen Porosität und mechanischer Festigkeit des Bauteils, abhängig von den spezifischen Reaktionsanforderungen, gefunden werden.

Im Vergleich zur Herstellung von Katalysatorträgern weist der direkte 3D-Druck von Katalysatoren oder Präkursoren über die *Direct Ink Writing* Technik zusätzliche Anforderungen auf. Die Stabilisierung der Katalysatorpartikel muss hier durch Verwendung von organische Bindern erfolgen. Da diese in möglichst geringen Mengen (präferierend < 10 Gew.-%) eingesetzt werden sollten, um eine Schrumpfung oder Defektbildung zu vermeiden, ist eine ausreichende Wirkungsweise der Binder schon bei Zugabe in dieser Größenordnung essentiell. Im Vergleich zu anderen keramischen Anwendungsgebieten ist die Auswahl der Materialien zudem durch mögliche Katalysatorgifte, wie beispielsweise schwefelhaltige Verbindungen oder Alkaliionen, limitiert. Sowohl bei Verarbeitung des Takovit Präkursors (molares Ni/Al-Verhältnis von 3:1) für die CO₂ Methanisierung als auch beim industriellen, kalzinierten Cu-basierten Hydrierkatalysator hat sich hierbei Hydroxypropylmethylcellulose bewährt. Zudem konnte durch die Verwendung von Verdickern oder gelierten Alginatmolekülen zur Fertigung von Cu-K Bauteilen die Schichtstabilität der Pasten optimiert werden. Des Weiteren zeigten PEG-Derivate gute Bindereigenschaften, wobei vor allem hier der negative Einfluss hoher Gewichtsanteile auf die Formstabilität nach der thermischen Nachbehandlung gezeigt werden konnte. Im Vergleich zu der Verarbeitung von

Boehmit können zudem Trocknungsdefekte durch interne Spannung unter Verwendung von organischen Bindern beobachtet werden. Untersuchungen zeigten, dass eine Reduktion des Bindergehalts oder eine Verlangsamung des Trocknungsprozesses diese Defekte verhindern können. Die rheologische Studie aller Ausgangsmaterialien zeigte, dass der maximal mögliche Füllgrad stark materialabhängig ist und nicht von den Extrusionsparametern bestimmt wird. Eine Schichtstabilität wird bei Werten um $G'_{eq} = 2 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^6$ Pa erwartet und eine gute Extrudierbarkeit im spritzenbasierten System bis zu einer Fließgrenze von $\tau_f = 3000$ Pa ermöglicht, was im Bereich bisheriger Literaturwerte liegt. Die Verwendung eines dispergierbaren Boehmits als anorganischer Binder führte aufgrund niedrigerer Fließgrenzen zu einer verbesserte Prozessierung.

Durch eine detaillierte Studie des Methanisierungskatalysators über XRD-, REM- und Adsorptionsmessungen konnte beobachtet werden, dass eine Verarbeitung im 3D-Drucker über den Zusatz von organischen HPMC- und OF-Bindern keinen Einfluss auf die chemische Struktur des Präkursors oder die Porositätseigenschaften nimmt. Durch die rückstandsfreie Entfernung des Binders kann die gleiche intrinsische Aktivität wie die des ungedruckten Ausgangsmaterials erhalten werden. Die Verwendung von anorganischen Bindern sollte dagegen reaktionsspezifisch betrachtet werden, da sich durch den Zusatz von weniger porösem Material die spezifische Oberfläche a_{BET} und durch den niedrigeren Anteil an aktiver Spezies die spezifische Nickeloberfläche a_{Ni} deutlich verringern (Verdünnungseffekt). Entsprechend werden auch niedrigere CO₂-Umsätze für die *Sabatier*-Reaktion beobachtet, da diese stark abhängig vom Nickelgehalt ist. Durch eine Erhöhung des Materialanteils kann jedoch wieder derselbe (*T*, *X*)-Verlauf beobachtet werden, wodurch ein zusätzlicher Einfluss – beispielsweise durch Deaktivierungsprozesse – des anorganischen Binders ausgeschlossen werden kann.

Unter Betrachtung der erhaltenen Ergebnisse kann gesagt werden, dass die Additive Fertigung von heterogenen Katalysatoren über *Direct Ink Writing* gut realisiert werden kann. Dabei wurde die Verarbeitung von verschiedenen katalytischen Materialien, wie Katalysatorträger, Präkursor und kalzinierter Katalysator, erfolgreich durchgeführt und verglichen. Es konnten nur geringe Unterschiede in der Verarbeitung beobachtet werden, wodurch diese Drucktechnik insbesondere durch ihre Materialflexibilität und rasche Umsetzung über eine einfache Herstellung des Ausgangsmaterials überzeugt. Im Vergleich zu anderen Anwendungsbereichen ist jedoch die Auswahl der Additive und die Auswahl der Temperatur der thermischen Nachbehandlung limitiert und reaktionsspezifisch zu definieren. Im Gegensatz zu industriellen Verfahren ist die AM-Technologie zwar in der Produktion von Formkörpern entsprechend langsamer, sodass diese keine Konkurrenz zu den bestehenden Produktionsanlagen darstellt, die innovative Methode bietet jedoch den Vorteil einer deutlich schnelleren und variablen Umsetzung bei geometrischen Änderungen. Zudem zeigt sich enormes Potential zur Herstellung komplexer Formen, welche durch die prozessbedingten Limitierungen über bestehende Verfahren nicht hergestellt werden können. Diese Arbeit besteht grundsätzlich aus Studien zum Verständnis der Einflüsse der Drucksysteme und

Verarbeitungsschritte, wobei in diesem Zusammenhang schon durch eine einfache Änderung der Druckparameter eine Modifizierung der Bauteilgeometrie erreicht werden konnte. So wurden erfolgreich verschiedene monolithische Formkörper mit unterschiedlichen Lochmuster und –größen durch Variation des Füllmusters und der Fülldichte hergestellt. Durch weitere Anpassungen, beispielsweise der Düsengröße oder der Schichthöhe konnten auch seitliche Hohlstrukturen beobachtet werden.

Diese komplexeren Geometrien gilt es in weiteren Untersuchungen materialabhängig zu optimieren, um eine reproduzierbare komplexe Geometrie fertigen zu können. Hierbei ist insbesondere die kontrollierte Materialablage unter Justierung des Fahrwegs oder durch diskontinuierliche Extrusion zu analysieren. Zukünftige Forschung auf diesem Gebiet sollte sich zudem speziell auf die Verwendung möglicher anorganischer Additive zur Optimierung der mechanischen Festigkeit fokussieren, welche abhängig von den Anforderungen der gewünschten zu katalysierenden Reaktion ausgewählt und untersucht werden müssen. Nachdem die Studien zur intrinsischen Aktivität bestätigt haben, dass die Verarbeitung von Präkursoren über DIW unter dem Einsatz organischer und anorganischer Binder bei gleichbleibendem Gehalt an Aktivkomponente gleiche CO₂-Umsätze liefert, sind insbesondere full-particle Messungen gedruckter Formkörper, also Messungen von verschiedenen makroskopischen Geometrien im Testreaktor, interessant. Die detaillierte Untersuchung möglicher geometrischer Einflüsse, insbesondere von seitlichen Hohlstrukturen, auf die katalytischen Parameter sind essentiell, um die Vorteile der additiv gefertigten im Vergleich zu standardisierten Katalysatorformkörpern aufzuzeigen und diese neue Formgebungsmöglichkeit zu etablieren. Bisherige Studien der AM-Fertigungstechnologie für heterogene Katalysatoren basieren auf Grundlagenforschung. Dennoch ist es ein Gebiet mit hohem Innovationspotential, in dem durch den rapiden Fortschritt der Entwicklung von Druckermaschinen neue Möglichkeiten entstehen. Dabei gilt es die Anwendung der bestehenden Katalysatorlandschaft im 3D-Druck weiter zu etablieren und neue Kompositionen zu entwickeln. Für die industrielle Anwendung der Additiven Fertigung sind in der heutigen Zeit vor allem Spezialanfertigungen und Kleinserien relevant. Ein Scale-up der DIW-Methode kann hierfür durch entsprechende Reihenschaltung parallellaufender Druckköpfe erfolgen. Zukünftige Forschung sollte sich zudem mit der Prozesssicherheit von AM-Maschinen beschäftigt, um diese hinsichtlich Bedienung und Reproduzierbarkeit industrierelevanter zu gestalten.

Experimenteller Teil

9. Katalysatorträger und Katalysatoren

9.1. Boehmit- und Al₂O₃-basierte Katalysatorträger

Als Katalysatorträger werden Boehmite und Aluminiumoxide der Firma *Sasol Germany GmbH* (*Inorganics*) ohne weitere Aufreinigung verarbeitet (Tabelle 9.1). Unterschiedliche Eigenschaften der verwendeten Boehmite können auf unterschiedliche Partikelgrößen und spezifische Oberflächen zurückgeführt werden (Tabelle 9.2).

Tabelle 9.1. Übersicht über verwendete Boehmit-, Aluminiumoxid- und Bayerit-basierte Katalysatorträgermaterialien.

Handelsname	Chemische Bezeichnung	Abkürzung
Disperal [®] 60	AlO(OH) – Boehmit	D60
Pural [®] SB	AlO(OH)	PSB
Pural [®] NF	AlO(OH)	PNF
Puralox [®] SCF 55	AlO(OH)	PSCF
Puralox [®] SCFa 230	$\gamma\text{-}Al_2O_3-Aluminium oxid$	PSCFa
Puralox® TM 100/150 UF	γ-Al ₂ O ₃	PTM
Pural BT	Al(OH) ₃ – Bayerit	PBT

 Tabelle 9.2.
 Schüttdichte, spezifische Oberfläche basierend auf den Informationen der Datenblätter und die Partikelgrößen der verwendeten AlO(OH)-, Al(OH)₃- und Al₂O₃-basierten Materialien gemessen über den Laser Sizer LS 13320.

Material	Schüttdichte [g·L ⁻¹]	Oberfläche <i>a</i> _{BET} * [m ² ·g ⁻¹]	Partikelgröße d50 [µm]	Partikelgröße d% [µm]
D60	400 – 600 (locker)	95	2	4
PSB	650 – 850 (locker) 800 – 1000 (gepackt)	250	53	103
PNF	350 – 500 (locker) 600 – 800 (gepackt)	170	8	26
PSCFa	500 – 800 (locker) 800 – 1000 (gepackt)	90 - 210	52	108
PSCF	-	-	17	34
PTM	-	-	3	6
PBT	500 – 700 (locker) 600 – 800 (gepackt)	360**	10	23

*nach der Aktivierung bei 550 °C für 3 h, **nach der Aktivierung bei 350 °C für 3 h



9.2. Synthese von NiAl-Katalysatorvorstufen

Abbildung 9.1. Aufbau der Synthese: Glasreaktor a, Schlauchpumpe b, Thermostat c, Titriergerät d, Rühreinheit e, Eduktmetallsalzlösung f.

Eine gängige Methode zur Herstellung von heterogenen Katalysatoren bietet die Synthese mittels Co-Fällung (Co-Präzipitation). Die Synthese der NiAl-Präkursoren erfolgt mit Anpassungen der Syntheseroute von Abelló et al.^[52] Dabei werden die Ausgangsmetallsalze in Lösung gebracht und bei einem definierten pH-Wert und Temperatur ausgefällt. Nickel-(II)-nitrathexahydrat (Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O, VWR Chemicals, Reinheit 99.1 %) und Aluminium-(III)-nitratnonahydrat (Al(NO₃)₃ · 9 H₂O, *Merck*, Reinheit 98.5 %) werden in einem molaren Verhältnis von 3:1 oder 1:3 in einem 1 L Rundkolben mit bidestilliertem Wasser in Lösung gebracht. Die Fällung findet in einem 2 L Glasreaktor (E. Keller Co A.G. Basel) statt, welcher mittels Mantelkühlung mit Hilfe eines Lauda C6 Thermostats auf 30 °C temperiert wird. Zur verbesserten Durchmischung werden zwei Strombrecher angebracht. Die Rühreinheit Heidolph RZR 2101 wird auf 150 min⁻¹ eingestellt. Als Fällungsreagenz wird eine 0.5 M NaOH / 0.5 M Na₂CO₃ Lösung (NaOH Plättchen, VWR Chemicals, Reinheit > 97.0 %; Na₂CO₃, VWR Chemicals, Reinheit > 98.0 %) angesetzt, welche mit Hilfe des Titriergerätes TA20 plus von Schott Instruments automatisiert dazu dosiert wird. Etwa 360 mL der Metallsalzlösung werden mit einer Schlauchpumpe (Medorex TL, 3 mL·min⁻¹) dem Reaktor kontinuierlich zugeführt, in welchem 1 L bidestilliertes Wasser vorgelegt ist. Der pH-Wert wird auf 9 ± 0.1 eingestellt und konstant gehalten. Das Fällungsprodukt $[Ni_6Al_2(OH)_{16}]^{2+} [CO_3 \cdot 4 H_2O]^{2-}$ wird 18 h bei gleicher Drehzahl und Temperatur gealtert. Nach Filtration der Suspension wird diese dreimal mit bidestilliertem Wasser gewaschen, bis ein pH-Wert von 7 erreicht wird. Der erhaltene Filterkuchen wird anschließend getrocknet (80 °C, 18 h) und vor Verarbeitung im DIW-Druck auf eine Partikelfraktion von < 50 µm gemörsert und gesiebt. Somit können Partikelgrößen mit $d_{50} = 8.7 \,\mu\text{m}$ und $d_{90} = 48.8 \,\mu\text{m}$ erhalten werden. Die Kalzinierung des Präkursors findet unter synthetischer Luft mit einer Heizrate von 5.0 K·min⁻¹, einer Endtemperatur von 450 °C und einer Haltedauer von 6 h statt. Sowohl von den getrockneten Präkursoren als auch ausgewählten

kalzinierten Materialien werden das molare Verhältnis und die Massenanteile für Nickel und Aluminium über ICP-OES bestimmt (Tabelle 9.3).

Material	molares Ni/Al-Verhältnis	w(Ni) [%]	w(Al) [%]
NiAl31 (1)	3.17	44.3	6.6
NiAl31 (2)	3.03	48.3	7.3
NiAl13	0.36	16.2	20.9
NiAl(O) _x	3.17	63.2	9.2
NiAl(O) _x -DHO	1.15	43.9	17.6

Tabelle 9.3. Molares Ni/Al-Verhältnis und Massenanteile *w* für Nickel und Aluminium der Präkursoren NiAl31 und NiAl13 sowie der kalzinierten Materialien NiAl(O)_x und NiAl(O)_x-DHO; bestimmt über ICP-OES Messungen.

9.3. CuMnAl-basierter Hydrierkatalysator

Der industrielle CuMnAl-basierte kalzinierte Katalysator Cu-K wird in Pulverform von der Firma *Clariant Produkte (Deutschland) GmbH* erhalten und ohne Aufreinigung verwendet. Das Material wird jedoch über eine *Netzsch LabStar-Mill* unter Verwendung von Wasser (Wasser/Katalysator = 90/10) und Glaskugeln mit einem Gesamtvolumen von 495 mL für 70 min bei 1050 Umdrehungen pro Minute zerkleinert. Anschließend wird die Suspension nochmals sprühgetrocknet und das erhaltene Pulver in eine Fraktion von < 50 µm gesiebt. Der d_{90} Wert des so erhaltenen Pulvers beträgt 14.1 µm.

10. Organische Binder

Die Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Kompositfilamenten (FDC) werden in Pulverform verarbeitet. Hierzu werden die Polymere gegebenenfalls mit Hilfe einer *Retsch* Ultra-Zentrifugalmühle *ZM 200* über ein Ringsieb von 1 μ m zu feinem Pulver gemahlen. Eine Übersicht der im FDC-Druck verwendeten Materialien ist in Tabelle 10.1 gegeben.

Die in Tabelle 10.2 aufgelisteten organischen Binder und Additive zur Pastenherstellung für den DIW-Druck werden ohne Aufreinigung eingesetzt. Organische Feststoffe werden durch Zugabe von bidestilliertem Wasser vor der Verwendung gelöst oder gequollen. So erfolgt Herstellung der Hydroxypropylmethylcellulose-Gele in bidestilliertem Wasser bei RT unter Rühren über Nacht mit unterschiedlichen Konzentrationen von 2 Gew.-%, 0.25 Gew.-% und 0.125 Gew.-% HPMC. Die industrielle 55%ige MPEG MA-Lösung wurde durch entsprechende Anteile einer Wasser/Ethanol Mischung (4:1) auf 2 Gew.-% verdünnt.

Tabelle 10.1.	Übersicht über	verwendete organise	he Binder zur	Herstellung v	von Kompositn	naterialien für	den FDC 3D-Druck.
---------------	----------------	---------------------	---------------	---------------	---------------	-----------------	-------------------

Handelsname	Firma	Substanz	Abkürzung
PP H504 XP	Braskem S.A.	РР	Braskem
Eltex [®] P HV001PF	Ineos Olefins & Polymers	РР	Eltex
РР 100-СВ-25	Ineos Olefins & Polymers	РР	Ineos
Vestoplast [®] 708	Evonik Industries AG	PE/PP Copolymer	VP
Stearinsäure	Sigma-Aldrich	Stearinsäure	SA

Tabelle 10.2. Übersicht über verwendete organische Binder zur Herstellung von hochgefüllten Pasten für den DIW 3D-Druck.

Handelsname	Firma	Substanz	Abkürzung
Methocel [®] 311	Dow Chemical	Hydroxypropylmethylcellulose	HPMC
MPEG MA 2000/55	Clariant Produkte (Deutschland) GmbH	Methoxy(polyethylenglycol)methacrylat	MPEG MA
Optiflo-H 600 VF	BYK Additives & Instruments	Polyurethanlösung	OF
PEG 200	Sigma-Aldrich	Polyethylenglycol ($M_n = 200 \text{ mol} \cdot g^{-1}$)	PEG
-	synthetisiert	Polycarboxylatether	PCE
Kupfer-(II)-nitrat Hexahydrat	Sigma-Aldrich	$Cu(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	Cu(NO ₃) ₂

Herstellung von Ammoniumalginat aus Alginsäure:

15.00 g Alginsäure (aus Braunalgen, *Sigma-Aldrich*) werden in 250 mL bidestilliertem Wasser suspendiert und für 4 h gerührt. Anschließend wird die Suspension filtriert, die Alginsäure dreimal mit 50 mL bidestilliertem Wasser gewaschen, um Verunreinigungen zu entfernen und dann bei 80 °C über Nacht getrocknet. 10.00 g der gewaschenen Alginsäure wird wiederum in 250 mL bidestilliertem Wasser suspendiert und unter Rühren 1 M NH₄OH Lösung (28.0 – 30.0 %, *Sigma-Aldrich*) zugetropft bis ein pH-Wert von 8 erreicht wird. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt und die konzentrierte Lösung für 48 h gefriergetrocknet, wodurch das Produkt als hellgelbes Pulver (10.52 g) erhalten wird. Entsprechende Ammoniumalginatlösungen (2 Gew.-%, 0.5 Gew.-%) werden durch Lösen des Materials bei Raumtemperatur in bidestilliertem Wasser hergestellt.

11. Experimentelle Schritte im *Fused Deposition of Ceramics* Verfahren

11.1. Compoundierung des Ausgangsmaterials

Für die Herstellung von Filamenten für den FDC-Druck wird der *Mini-Compounder KETSE 12/36* der Firma *Brabender* genutzt. Dies ist ein dichtkämmender, gleichläufiger Doppelschneckenextruder. Es liegt ein kontinuierlicher Betrieb vor, wobei durch Einsatz von Knetelementen eine gute Durchmischung erreicht werden kann. Durch Compoundierung von reinem Polymer wird einem Eintrag von Verunreinigungen in die Kompositmischung entgegengewirkt. Die pulverförmigen Materialien werden zunächst vorgemischt und über eine *MiniTwin* Dosiereinheit des Maschinentyps *MT-1* der Firma *Brabender* in den Schneckenbereich eingebracht. Hierbei wird ein Mischrad zur Durchmischung des Materials und ein Schneckenpaar mit der gewünschten Drehgeschwindigkeit zur Förderung des Materials eingesetzt. Für eine verbesserte Förderung der keramischen Mischungen wird die Drehzahl sowohl beim Dosieren als auch für die Förderschnecken deutlich reduziert auf 2.3 min⁻¹ (Dosiereinheit) und 50.0 min⁻¹ (Schneckendrehzahl). Der Extruder wird über vier Zylinderheizzonen und eine Düsenheizzone beheizt. Über den Massedruck und die Massetemperatur kann der Prozess überwacht werden. Der compoundierte Strang wird über eine Düse mit 3 mm Durchmesser ausgetragen, dann über ein Abzugsband mit definierter Geschwindigkeit gefördert und abgekühlt, um einen möglichst gleichmäßigen Durchmesser zu gewährleisten.

11.2. FDC-Druck

In einem *Multec Multirap* FFF-Drucker mit *Bondtech*-Extruder *QR 3.0 Universal* werden die Kompositfilamente gedruckt (Abbildung 11.1). Über einen Gleitschiebesitz wird das Filament eingesetzt und zwischen zwei angetriebenen Ritzeln (Typ *DualDrive*) für Filamente des Durchmessers von 2.85 - 3.00 mm gefördert. Hierbei dient ein Schrittmotor als Antrieb. Der Abstand zwischen den beiden Zahnrädern kann über eine Schraube angepasst werden, wobei eine innenliegende Feder Abweichungen im Filamentdurchmesser ausgleichen kann. Das Druckbett bewegt sich in *x*- und *y*-Richtung, wohingegen sich der Extruder in *z*-Richtung bewegt. Zur Verbesserung der Haftung zwischen Druckobjekt und Druckbett werden gegebenenfalls sog. Haftungsoptimierungsstoffe auf das Bett aufgetragen und zusätzlich ein sog. *brim* um das Objekt gedruckt, welcher aus mehreren eng am Objekt liegenden Umkreisen besteht, um die Kontaktfläche des Objekts auf dem Druckbett zu vergrößern. Ein externer Lüfter dient zur Regulierung der Kühlungsparameter.



Abbildung 11.1. FDC-Drucker und Druckkopf zur Formgebung von PP/Boehmit Kompositen.

Schichthöhe	0.20 mm
Höhe der ersten Schicht	0.25 mm
Perimeter	2
Fülldichte	100 %
Füllmuster	rectilinear
Geschwindigkeit	$15-30 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$
Brim	1.00 mm
Extrusion multiplier	0.90
Extrudertemperatur	200-220 °C
Betttemperatur	105 °C
Düsendurchmesser	0.40 mm

Tabelle 11.1. Übersicht über die einzelnen Parameter des FDC-Drucks mit PP/Boehmit Kompositen.

Die Ansteuerung des Druckers erfolgt über eine USB-Verbindung über die Software *Repetier-Host* mit den spezifischen Druckeinstellungen für Filament, Druck und Drucker über die *Slic3r* Software (Tabelle 11.1). Es werden alle PP-Komposite mit denselben Druckparametern unter Verwendung von einem 5.0 x 5.0 mm CAD-Modell verarbeitet, wobei die ersten beiden compoundierten Fraktionen aufgrund der niedrigen Füllgrade verworfen werden. Es wird eine Düse mit 0.41 mm Durchmesser zur Extrusion eingesetzt. Der Druckparameter des "Filamentdurchmessers" wird entsprechend dem durchschnittlich gemessenen, realen Filamentdurchmesser des Komposits angepasst, um den Materialfluss zu kontrollieren. Nach Abkühlung wird das durch den *brim* generierte überschüssige Material vom gedruckten Zylinder mechanisch entfernt und die thermische Nachbehandlung durchgeführt.

12. Experimentelle Schritte im *Direct Ink Writing* Verfahren

12.1. Herstellung des pastösen Ausgangsmaterials

Vorversuche im 2 g-Maßstab erfolgen über manuelles Vermischen der Materialien. Für größere Ansätze (5 - 30 g) zur Verarbeitung im spritzen- oder schneckenbasierten DIW-System werden die eingewogenen Komponenten zur Pastenherstellung mit Hilfe des *Ultra-Turrax Tube Drive* der Firma *IKA Labortechnik* gemischt und homogenisiert. Der Mischvorgang erfolgt zwischen 300 – 6000 Umdrehungen pro Minute und einer Herstellungszeit zwischen 3 – 5 Minuten. Ist die Mischleistung nicht ausreichend, muss über manuelles Mischen eine ausreichende Homogenisierung gewährleistet werden.

12.2. DIW-Druck

12.2.1. Spritzenbasiertes Drucksystem

Für die Umsetzung des DIW-Drucks dient ein selbstkonstruierter Drucker mit spritzenbasiertem Druckkopf zur Verarbeitung von pastösen, hochgefüllten Materialien (Abbildung 12.1). Die keramische Paste wird in eine 2 mL-Spritze (2-teilig, *NORM-JECT®*) mit Luer-Lock Anschluss gefüllt und diese in eine Halterung aus zwei Edelstahlringen eingesetzt. Über dieses System kann anschließend die Montage der Spritze über zwei Schrauben im Druckkopf erfolgen. Während dieses Prozesses wird das Material vor dem Austrocknen über einen Nadelverschluss geschützt. Durch Anbindung des Spritzenkolbens in den obenliegenden Bolzen wird eine Extrusion in beide Richtungen ermöglicht. Über einen Schrittmotor kann nun der Bolzen nach unten bewegt werden, wodurch das pastöse Material durch eine stumpfe Edelstahl-Kanüle (*vieweg GmbH*, Durchmesser: 0.41 mm, Länge: $\frac{1}{4}$) extrudiert werden kann. Im Gegensatz zum FFF-Drucker bewegt sich der Druckkopf hierbei in *x*- und *y*-Richtung und das Druckbett in *z*-Richtung. Zur optimalen Justierung des Abstands zwischen Kanüle und Druckbett wird ein mechanischer Taster im Startcode angefahren, welcher den Nullpunkt definiert. Die Ansteuerung des Druckers erfolgt über eine USB-Verbindung über die Software *Repetier-Host* mit den spezifischen Druckeinstellungen für Filament, Druck und Drucker (D60/PSB Parameter: Tabelle 12.1).



Abbildung 12.1. Selbstkonstruierter DIW-Drucker und Druckkopf zur Formgebung von pastösen, hochgefüllten Materialien.

 Tabelle 12.1. Druckparameter für den DIW-Druck der Boehmit-basierten D60/PSB Paste zur Herstellung von 5.0 x 5.0 mm

 Zylindern und der Studie der thermischen Nachbehandlung.

Schichthöhe	0.20 mm
Perimeter	2
Fülldichte	15 - 100 %
Füllmuster (oben/unten, Füllung)	concentric, rectilinear
Geschwindigkeit	$5-30 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$
Filamentdurchmesser	1
Extrusion width: Füllung	a) keine Änderung b) 0.39 (Optimierung)
Extrusion multiplier	0.28
Düsendurchmesser	0.41 mm

Die Druckeinstellungen werden gegebenenfalls optimiert, um eine unerwünschte makroskopische Porosität der gedruckten Objekte zu vermindern und somit Druckdefekte zu vermeiden. Hierbei kann insbesondere die Fülldichte erhöht oder die Geschwindigkeit reduziert werden, um die Qualität des Bauteils zu verbessern. Weiterhin zeigte sich, dass der *retract* kaum Einfluss auf die kontinuierliche Extrusion hat und eine diskontinuierliche Extrusion über eine weite Rückzugsdistanz nicht ermöglicht werden konnte, da dies zu einer vermehrten Düsenverstopfung führt. Die Änderung des *extrusion width* Parameters der Füllung kann zur Vermeidung von Lücken im extrudierten Füllmuster eingesetzt werden. Für den DIW-Druck der Nickel- und Kupfer-basierten Pasten wurde der *extrusion multiplier* auf 0.40 bzw. 0.35 erhöht, um einen kontinuierlichen Materialfluss zu gewährleisten.

Für den 3D-Druck von monolithischen Zylindern wurden die Füllmuster *rectilinear*, *honeycomb* und *3D honeycomb* mit und ohne Verwendung der *perimeter* untersucht und die Druckeinstellungen aus Tabelle 12.2 eingesetzt.

Schichthöhe	0.20 – 0.40 mm
Perimeter	0 – 2
Dichte Schichten	oben: 0, unten: 0
Fülldichte	100 %
Füllmuster	rectilinear, honeycomb, 3D honeycomb
Überlappung von Füllung und perimeter	0 %
Geschwindigkeit	$3-5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$
Filamentdurchmesser	1
Extrusion width: Füllung	0.40
Extrusion multiplier	materialabhängig
Düsendurchmesser	0.41, 0.58 mm

 Tabelle 12.2.
 DIW-Druckeinstellungen f
 ür monolithische Bauteile.

12.2.2. Schneckenbasiertes Drucksystem

Im Rahmen der Arbeit wurde zudem der FFF-Drucker Delta Tower V2 in ein schneckenbasiertes DIW-Drucksystem umgebaut. Dabei dient das Dosierventil viproHEAD5 der Firma ViscoTec als Extrusionsdruckkopf (Abbildung 12.2). Dieser wird über eine modifizierte Ringhalterung in der Mitte des sog. Rostock 3D-Druckers, welcher aus drei separat bewegbaren Armen besteht, eingebaut und über Schrauben fixiert. Die Modifikation erforderte zudem eine entsprechende Anpassung der elektronischen Anbindung und der Firmware des Druckers. Ein Kartuschensystem fördert das pastöse Material mittels Druckluft durch ein 45°-Fitting in das Dosierventil. In diesem System dient die Edelstahlschnecke des Dosierventils mit integriertem Schrittmotor als Extrusionssteuerung, wodurch das Material weiter bis zum Auslass gefördert wird. Die Kanülen werden ebenso wie beim spritzenbasierten System über einen Luer-Lock Anschluss montiert. Über die Bewegung der drei Arme (x, y, z) werden die spezifischen Druckpositionen angefahren. In diesem System erfolgt die Ansteuerung des Druckers ebenfalls über eine USB-Verbindung über die Software Repetier-Host mit den spezifischen Druckeinstellungen für Filament, Druck und Drucker der Slic3r Software. Die Druckeinstellungen können identisch zum spritzenbasierten DIW-Drucker gewählt werden. Die Einstellung der Druckluft erfolgt abhängig von der Flüssigkeitsmenge der Boehmit-basierten Paste (Tabelle 12.3). Die Verarbeitung der katalytischen Paste Cu-K-HPMC1 erfolgt mit einem Förderdruck von 3 bar.



- Abbildung 12.2. Halterung zur Montage des Dosierventils, Einbau des Ventils im FFF-Drucker und Materialförderung über Druckluft sowie 3D-Druck von katalytischem Material.
- Tabelle 12.3. Förderdruck im schneckenbasierten DIW-System abhängig vom Flüssigkeitsgehalt der D60/PSB Paste;

 pH(AcOH) = 3.

Flüssigkeitsgehalt AcOH (pH = 3) [Gew%]	Förderdruck [bar]
35.0	5-6
36.3	3-4
37.5	1.5
13. Thermische Nachbehandlung

Die thermische Nachbehandlung erfolgt mit den Muffelöfen *WiseTherm*® *FP/FHP* der Firma *witeg Labortechnik* und *Modell L* der Firma *Nabertherm*. Dabei wird die Binderentfernung von FDC- und DIW-gedruckten Boehmit-basierten Zylindern bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt und die Keramik im selben Prozess kalziniert. Es werden einstufige Temperaturprogramme mit einer Heizrate von 1.0 K·min⁻¹ und einer Haltezeit von einer Stunde bei Kalzinierungstemperaturen von 800, 1000, 1200 und 1400 °C durchgeführt. Da die Stabilität der bei 650 °C kalzinierten FDC-Zylinder unzureichend für die Durchführung von Physisorptionsmessungen ist, wird hierfür ein dreistufiges Temperaturprogramm mit einer Heizrate von 0.5 K·min⁻¹ und einer Haltezeit von 8 h für jede Stufe (300, 600 und 650 °C) durchlaufen. Für die Studie zur thermischen Nachbehandlung werden durchschnittliche Werte von etwa 8 – 10 Bauteilen berechnet.

Monolith-ähnliche Geometrien aus D60/PSB werden mit einer Heizrate von 1.0 K·min⁻¹ bei 650 und 1100 °C mit einer Haltezeit von zwei Stunden kalziniert. Ni-basierte Katalysatorvorstufen werden bis 450 °C und einer isothermen Temperatur von 6 h kalziniert. Pulverförmige Ausgangsmaterialien werden dabei mit einer Heizrate von 5.0 K·min⁻¹ behandelt, wohingegen bei 3D-gedruckten Bauteile eine Heizrate von 1.0 K·min⁻¹ verwendet wird, um eine Defektbildung durch rasche Binderentfernung zu vermeiden und eine vollständige Binderentfernung im Inneren des 3D Körpers zu gewährleisten. DIW-gedruckte Cu-basierte Katalysatoren werden abhängig vom organischen Binder bei 400 °C (MPEG MA), 450 °C (HPMC) und 550 °C (Alg) in einem einstufigen Temperaturprogramm mit einer Heizrate von 1.0 K·min⁻¹ und einer Haltezeit von einer Stunde thermisch behandelt.

14. Katalysatorleistungstests für die Methanisierung von CO₂

Die *Sabatier*-Reaktion, die Hydrierung von CO₂ mit Wasserstoff zu Methan und Wasser, ist mit einer Reaktionsenthalpie von $\Delta H = -165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ eine stark exotherme Reaktion mit Volumenkontraktion.^[47]

$$CO_2 + 4 H_2 \implies CH_4 + 2 H_2O \quad \Delta H = -165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Schema 14.1. Sabatier-Reaktion von CO2 zu Methan und Wasser.^[47]

Nach dem Prinzip von Le Chatelier verschieben niedrige Temperaturen und hohe Drücke die Reaktion entsprechend auf die Seite der Produkte. Zur Beurteilung der intrinsischen Aktivität der synthetisierten Methanisierungskatalysatoren werden diese in einem Festbett im Rohrreaktor getestet. Die 3D-gedruckten Zylinder werden dazu vor der Verwendung pulverisiert und ebenso wie das Ausgangspulver auf eine Partikelgröße von 150-200 µm gesiebt. Der Reaktor hat einen Innendurchmesser von 4 mm und wird mit einem Katalysator-Siliciumcarbid Gemisch (25 mg/225 mg) befüllt. Der NiAl(O)x-DHO Katalysator wird zusätzlich bei gleichbleibender Betthöhe mit einem erhöhten Katalysatoranteil von 36 mg und 214 mg SiC vermessen. Das Siliciumcarbid ($d_P = 100 - 200 \,\mu\text{m}$) wirkt als Inertkomponente, um Wärmetransportlimitierungen und sog. hot spots (Temperaturspitzen) der exothermen Reaktion zu vermeiden bzw. den Reaktor möglichst isotherm zu gestalten. Der Reaktor wird durch einen Ofen beheizt und die Betttemperatur mit einem Thermoelement gemessen. Der Katalysator wird unter H₂-Fluss (16.5 mL·min⁻¹) bis 450 °C reduziert. Der Feedgasstrom bestehend aus Argon (31.0 mL·min⁻¹) und einem 4:1 CO₂/H₂-Gemisch (31.0 mL·min⁻¹) wird dabei kontinuierlich über das Bett geleitet. Das aus dem Reaktor austretende Gasgemisch wird anschließend zu einem IR-Spektrometer (PerkinElmer Spectrum Two) geleitet, welches die Zusammensetzung alle 5 min bestimmt (Hauptkomponenten CH₄, CO₂, CO). Der Rohrreaktor wird unter Umgebungsdruck betrieben, welcher durch den Abzug des Gasstroms in der Lüftung bestimmt wird. Der Druck p < 1 bar kann jedoch aufgrund des Anlagenaufbaus nicht genauer spezifiziert werden. Für alle Temperaturen wird der Austrittswert bei 175 °C als Volumenanteil von CO₂ im Feedgas $x_{CO_2,ein}$ gesetzt, da hier angenommen werden kann, dass keine Reaktion eintritt. Die Methanisierungsreaktion wird anschließend von 175 °C bis 500 °C in 25 °C Schritten durchgeführt und die Temperatur jeweils konstant gehalten. Aus dem Mittelwert der erhaltenen IR-Daten einer Temperaturstufe werden die Volumenanteile der zugehörigen Temperatur ermittelt. Für die Bestimmung des Umsatzes an CO₂ (X_{C_2}) wird der Volumenanteil von CO₂ $x_{CO_2,aus}$

am Reaktoraustritt bestimmt. Hierdurch kann der Umsatz als Verhältnis zwischen verbrauchtem und eingespeistem Reaktanten über Gleichung (2) berechnet werden:

$$X_{CO_2} = \frac{x_{CO_2,ein} \cdot \dot{V}_{ein} - x_{CO_2,aus} \cdot \dot{V}_{aus}}{x_{CO_2,ein} \cdot \dot{V}_{ein}} = \frac{1 - \frac{x_{CO_2,aus}}{x_{CO_2,ein}}}{1 - 0.02 \cdot x_{CO_2,aus}}$$
(2)

Dabei ist eine Volumenkorrektur \dot{V}_k zu berücksichtigen, da die ein- und austretenden Volumenströme nicht identisch sind. So kann über $\dot{V}_k = \dot{V}_{ein} \cdot x_{CO_2,ein} \cdot X_{CO_2} \cdot \sum_i v_i$ mit Hilfe des Stöchiometriekoeffizienten $v_i = -2$ die Formel für die Umsatzberechnung wie oben beschrieben umgewandelt werden. Mit Hilfe von Gleichung (2) kann nun der Umsatz der zugehörigen Temperatur ermittelt und ein (*T*, *X*)-Diagramm für das jeweilige Katalysatorsystem aufgestellt werden. Für die Temperaturauftragung wird daher die reale Ofentemperatur detektiert. Zur Beurteilung des Kurvenverlaufs wird die Gleichgewichtskurve der Methanisierung geplottet (Abbildung 14.1). Über die Berechnung der Gleichgewichtskonstante K_{eq} kann so der Gleichgewichtsumsatz abhängig von Druck und Temperatur dargestellt werden.^[188]



Abbildung 14.1. Theoretisch ermittelte Gleichgewichtsdaten der Methanisierung bei unterschiedlichen Drücken. [181, 185]

15. Instrumentelle Analytik

Rheologische Untersuchungen werden an einem MCR 302 (Modular Compact Rheometer) der Firma Anton Paar mit dem Einweg-Plattenaufsatz PP25 (Durchmesser 0.5 mm) durchgeführt. Die Spaltbreite beträgt 1 mm mit einer Anfahrgeschwindigkeit von 5 – 25 μ m·s⁻¹ und einer Rotation von 5 min⁻¹. Zwei verschiedene Modi werden zur Messung von keramischen Pasten herangezogen: die amplitude-sweep Methode mit einer Schubspannung von 1 - 12000 Pa abhängig vom Materialverhalten bei einer Frequenz von 1 Hz und die controlled shear rate Methode mit logarithmisch ansteigender Schergeschwindigkeit von $\dot{\gamma} = 0.02 - 200 \, 1 \cdot s^{-1}$. Alle Messungen werden bei einer Temperatur von 25 °C ausgeführt. Zur Verhinderung von übermäßigem Trocknen der Paste wird die Messung direkt nach der Auftragung des Materials gestartet und eine Lösungsmittelhaube genutzt. Zur Aufzeichnung der Daten steht die Software Rheoplus zur Verfügung. Zur Bestimmung der MFR-Werte wird das Schmelz-Index-Prüfgerät MI-3 der Firma Göttfert benutzt. Als Prüfgewichte dienen 2.16 g und 21.60 g. Zuerst wird das Gerät auf die gewünschte Temperatur von 230 °C aufgeheizt. Die Temperatur wird dann für 10 min gehalten. Für die Messung müssen mindestens 5.00 mg der compoundierten Stränge zerkleinert und in der Probenkammer dicht gepackt werden, um mögliche Lufteinschlüsse zu vermeiden. Dann wird das Material für 1 min bei einer Temperatur von 230 °C aufgeschmolzen. Danach wird Material bis auf eine Höhe von 55 mm vorlegt. Die Messstrecke beginnt bei einer Höhe von 50 mm und endet bei einer Höhe von 2 mm. Das in diesem Bereich ausgetragene Material wird abgewogen. Die MFR-Werte können dann über das gemessene Volumen bestimmt werden. Der Multi Test 50 der Firma Dr. Schleuniger® Pharmatron dient zur Detektion der Höhe und des Durchmessers der hergestellten Zylinder vor und nach dem Kalzinieren sowie zur Bestimmung der Seitendruckfestigkeit. Dabei wird der sensitive mode und eine Anfahrgeschwindigkeit von 1.6 mm·s⁻¹ verwendet. Die Lichtmikroskopie-Aufnahmen erfolgen an einem MZ8 der Firma Leica mit Hilfe der Software QCapture Pro 5.1. Diese erfolgen bei Vergrößerungen von 0.63x, 1.00x und 2.00x. Die Aufnahme von REM-Bildern wird mit dem field emission scanning electron microscope JSM 7500F der Firma Jeol durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgt durch Aufkleben auf einen Kohlenstofffilm, mit flüssigem Kohlenstoffklebstoff oder durch Einspannen in einen Probenhalter. Die Beschleunigungsspannung beträgt 1 kV. Pulverröntgendiffraktometrie-Messungen werden an einem Empyrean Series 2 X-Ray Diffraction System der Firma Malvern Panalytical unter Verwendung einer Kupferanode durchgeführt. Die Diffraktion wird über einen Bereich der 2θ -Winkel von $5-70^{\circ}$ mit einer Schrittweite von 0.0130° bei einer Betriebsspannung von 45 kV und eines Röhrenstroms von 40 mA gemessen. Das in-situ Experiment wird unter Verwendung des vorkalzinierten Takovitpräkursors unter Wasserstofffluss (5 % H₂ in N₂) bei 500 °C für 8 h durchgeführt. Nach Erreichen der Endtemperatur wird jede Stunde eine Messung für 20 min aufgenommen. Die Auswertung der Daten erfolgt mit Hilfe der Software High Score Plus, ggf. auf Basis der Rietveld-Methode. Die thermogravimetrische Analyse wird an einer O5000 der Firma TA Instruments gemessen. Es wird ein Temperaturprogramm mit einer Heizrate von 10 K·min⁻¹ unter synthetischer Luft durchlaufen. Der gemessene Massenverlust in Abhängigkeit von der Temperatur kann mit der zugehörigen Software TA Universal Analysis ausgewertet werden. Die N2 Physisorption zur Bestimmung der Gesamtoberfläche wird mit einem Quantachrome NOVAtouch LX-4 und einem Quantachrome NOVA 4000e durchgeführt. Vor den Messungen wird das Material für 3 h bei einer Temperatur von 120 °C entgast. Zur Messung gedruckter Al₂O₃-Geometrien werden fünf Zylinder gleichzeitig vermessen. Die Adsorptions- und Desorptionsisotherme wird in einem p/p_0 -Bereich von 7.0·10⁻³ – 1.0 aufgenommen. Die spezifische Oberfläche wird mit der multi-point BET-Methode unter der Verwendung der Datenpunkte in einem Bereich von $p/p_0 = 5.0 \cdot 10^{-2} - 3.0 \cdot 10^{-1}$ berechnet. Das kumulative Porenvolumen wurde über die N₂-Aufnahme bei $p/p_0=0.995$ berechnet. H₂ Chemisorption wird an einem Autosorb 1 der Firma Quantachrome nach Aktivierung durchgeführt. Die Aktivierung wird mit einer Heizrate von 3 K·min⁻¹ bis 450 °C mit einer Haltezeit von vier Stunden in 5 % H₂ in N₂ durchgeführt. Anschließend wird zwei Stunden evakuiert und es erfolgt die isotherme Messung bei 35 °C durch schrittweise Analyse von 20 Punkten im Bereich von 40 mmHg bis 800 mmHg. Die Elementzusammensetzung des Präkursors und des kalzinierten Nickel-Katalysators wird mittels ICP-OES auf einem Agilent 700 bestimmt. Ungefähr 50 mg Katalysatorpulver werden in 1 M H₃PO₄ (VWR, p.a.) suspendiert. Die Suspension wird 4 h im Ultraschall bei 60 °C gelöst und auf ein Gesamtvolumen von 50 mL gebracht. Anschließend wird die Mischung im Verhältnis von 1 zu 10 mit bidestilliertem Wasser verdünnt und über einen Spritzenfilter (0.45 µm, Pall[®]) filtriert. Kalibrierstandards für 1, 10 und 50 mg·L⁻¹ Metallkonzentrationen werden mit einem 1000 mg·L⁻¹ ICP Multi-Element Standard (Standard IV, Merck) hergestellt. ICP-Daten werden als Durchschnitt von fünf Messungen erhoben und die spezifischen Wellenlängen von 230.299 nm (Ni) und 396.152 nm (Al) zur Datenverarbeitung detektiert. Weiterhin wird der Gehalt an Natrium (568.263 nm) im Katalysator überprüft, um eine mögliche Verunreinigung auszuschließen. Elementaranalysen werden vom Mikroanalytischem Labor der Technischen Universität München in Garching durchgeführt. CHN-Analyse wird durch oxidative Verbrennung bei hohen Temperaturen (ca. 1000 °C) und einem gaschromatischen Trennprinzip über den vario EL der Firma elementar Analysensysteme erhalten. Die Partikelgrößenverteilungen werden mit Hilfe eines Beckman Coulter LS 13320-Geräts in Wasser bestimmt. Die Messkonzentration beträgt 6 %, wobei durch die Polarization Intensity Differential Scattering Technologie (PIDS) auch Partikel im Submikronbereich erfasst werden können.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Kleiner, F. Haseidl, O. Hinrichsen, *Chemical Engineering & Technology* **2017**, *40*, 2123-2133.
- [2] D. Schlereth, O. Hinrichsen, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *53*, 11550-11556.
- [3] M. R. Machat, C. Jandl, B. Rieger, *Organometallics* 2017, *36*, 1408-1418.
- [4] D. Melzer, P. Xu, D. Hartmann, Y. Zhu, N. D. Browning, M. Sanchez-Sanchez, J. A. Lercher, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 8873-8877.
- [5] K. P. de Jong, *Synthesis of solid catalysts*, John Wiley & Sons, **2009**.
- [6] J. Hagen, *Industrial catalysis: a practical approach*, John Wiley & Sons, **2015**.
- [7] P. Fastermann, *3D-Druck/Rapid Prototyping: Eine Zukunftstechnologie-kompakt erklärt*, Springer-Verlag, **2012**.
- [8] A. S. Díaz-Marta, C. R. Tubío, C. Carbajales, C. Fernández, L. Escalante, E. Sotelo, F. Guitián, V. L. Barrio, A. Gil, A. Coelho, ACS Catalysis 2017, 8, 392-404.
- [9] S. Danaci, L. Protasova, J. Lefevere, L. Bedel, R. Guilet, P. Marty, *Catalysis Today* 2016, 273, 234-243.
- [10] J. N. Stuecker, J. E. Miller, R. E. Ferrizz, J. E. Mudd, J. Cesarano, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, *43*, 51-55.
- [11] C. R. Tubío, J. Azuaje, L. Escalante, A. Coelho, F. Guitián, E. Sotelo, A. Gil, *Journal of Catalysis* 2016, 334, 110-115.
- [12] M. Röper, *Chemie in unserer Zeit* **2006**, *40*, 126-135.
- [13] S. Mitchell, N.-L. Michels, J. Pérez-Ramírez, Chemical Society Reviews 2013, 42, 6094.
- [14] W. Reschetilowski, *Einführung in die Heterogene Katalyse*, Springer Spektrum, **2015**.
- [15] https://www.clariant.com/de/Business-Units/Catalysts/Chemical-Catalysts, geöffnet am 01.02.2019.
- [16] J. Hagen, *Technische Katalyse*, VCH Weinheim, 1996.
- [17] C. Perego, P. Villa, *Catalysis Today* **1997**, *34*, 281-305.
- [18] V. G. Baldovino-Medrano, M. T. Le, I. Van Driessche, E. Bruneel, C. Alcázar, M. T. Colomer, R. Moreno, A. Florencie, B. Farin, E. M. Gaigneaux, *Catalysis Today* 2015, 246, 81-91.

- [19] M. E. Taskin, A. G. Dixon, M. Nijemeisland, E. H. Stitt, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47*, 5966-5975.
- [20] A. P. Kagyrmanova, I. A. Zolotarskii, E. I. Smirnov, N. V. Vernikovskaya, *Chemical Engineering Journal* 2007, *134*, 228-234.
- [21] K. Atwood, J. H. Wright, United Catalysts, US Patent Nr. RE32044, 1985.
- [22] I. Nicolau, P. M. Colling, L. R. Johnson, US Patent Nr. 5705679A, 1998.
- [23] D. J. Reed, J. A. Gonzalez, L. Salinas, T. Morris, Dow Chemical Company, Patent Nr. WO1996040431A1, 1996.
- [24] H. Martan, W. D. Mross, G.-J. Engert, BASF, US Patent Nr. 5017542, 1991.
- [25] W. R. Gustafson, American Cyanamid Company, Patent Nr. 3990964, 1976.
- [26] D. J. Birdsall, M. Babovic, M. P. U. Carlsson, S. A. French, M. Nijemeisland, W. M. Sengelow, E. H. Stitt, Johnson Matthey, US Patent Nr. 8563460B2, 2013.
- [27] A. L. Foster, Philipps Petroleum Company, US Patent Nr. 2408164, **1946**.
- [28] K. R. Gibson, Chevron Research Company, US Patent Nr. 4394303, 1983.
- [29] A. Marsella, S. Vidotto, B. Cremaschi, Ineos Vinyls UK Ltd., US Patent Nr. 7141708B2, 2006.
- [30] A. Zamaniyan, Y. Mortazavi, A. A. Khodadadi, H. Manafi, *Applied Catalysis A: General* 2010, 385, 214-223.
- [31] Y.-Y. Huang, Mobil Oil Corporation, Patent Nr. EP0220933A1, **1987**.
- [32] E. A. Foumeny, A. Kulkarni, S. Roshani, A. Vatani, *Applied Thermal Engineering* **1996**, *16*, 195-202.
- [33] K.-H. Böhning, A. Majumdar, G. Luft, *Chemie Ingenieur Technik* 1983, 55, 48-50.
- [34] S. Afandizadeh, E. A. Foumeny, *Applied Thermal Engineering* 2001, 21, 669-682.
- [35] J. Pottbäcker, O. Hinrichsen, *Chemie Ingenieur Technik* 2017, 89, 454-458.
- [36] S. Govender, H. Friedrich, *Catalysts* **2017**, *7*, 62.
- [37] I. Gräf, G. Ladenburger, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Chemical Engineering Journal* 2016, 287, 425-435.
- [38] M. J. Macías, J. Ancheyta, *Catalysis Today* **2004**, *98*, 243-252.
- [39] W. M. Carty, P. W. Lednor, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1996**, *1*, 88-95.

- [40] J. S. S. Mohammadzadeh, A. Zamaniyan, *Chemical Engineering Research and Design* **2002**, *80*, 383-391.
- [41] S. T. Sie, R. Krishna, *Reviews in Chemical Engineering* **1998**, *14*, 159-202.
- [42] V. L. Hartmann, A. V. Obysov, A. V. Dulnev, S. V. Afanas'ev, Chemical Engineering Journal 2011, 176-177, 102-105.
- [43] W. P. Addiego, W. Liu, T. Boger, *Catalysis Today* **2001**, *69*, 25-31.
- [44] G. Groppi, E. Tronconi, *Chemical Engineering Science* **1997**, *52*, 3521-3526.
- [45] D. Schanke, E. Bergene, A. Holmen, Den Norske Stats Oljeselskap A.S., US Patent Nr. 211255B1, 2001.
- [46] F. Akhtar, L. Andersson, S. Ogunwumi, N. Hedin, L. Bergström, *Journal of the European Ceramic Society* 2014, 34, 1643-1666.
- [47] S. Ewald, F. Koschany, D. Schlereth, M. Wolf, O. Hinrichsen, *Chemie in unserer Zeit* 2015, 49, 270-278.
- [48] J. D. Burrington, *Industrial Catalysis: Chemistry and Mechanism*, Imperial College Press, **2016**.
- [49] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and practice of heterogeneous catalysis*, John Wiley & Sons, **1997**.
- [50] C. H. Bartholomew, R. J. Farrauto, *Fundamentals of industrial catalytic processes*, John Wiley & Sons, 2006.
- [51] M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, *Catalysis Today* 2003, 77, 299-314.
- [52] S. Abelló, C. Berrueco, D. Montané, Fuel 2013, 113, 598-609.
- [53] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Preparation of solid catalysts*, John Wiley & Sons, 1999.
- [54] C. K. Vance, C. H. Bartholomew, *Applied Catalysis* 1983, 7, 169-177.
- [55] G. Busca, E. Finocchio, G. Ramis, G. Ricchiardi, *Catalysis Today* 1996, 32, 133-143.
- [56] R. O. Idem, S. P. R. Katikaneni, N. N. Bakhshi, Fuel Processing Technology 1997, 51, 101-125.
- [57] M. Tamura, K.-i. Shimizu, A. Satsuma, Applied Catalysis A: General 2012, 433-434, 135-145.
- [58] I. Levin, D. Brandon, *Journal of the American Ceramic Society* 2005, *81*, 1995-2012.
- [59] F. Koschany, D. Schlereth, O. Hinrichsen, *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *181*, 504-516.

- [60] X. Bai, S. Wang, T. Sun, S. Wang, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 2014, 112, 437-451.
- [61] W. Kollenberg, *Technische Keramik: Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik*, Vulkan-Verlag GmbH, **2004**.
- [62] B. Ilschner, R. F. Singer, *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik*, Springer, 2002.
- [63] E. B. Corineius, L. A. Cosgrove, G. A. Miis, Air Products and Caericals, US Patent Nr. 3353910, **1967**.
- [64] J. L. Warthen, W. S. Briggs, F. G. Ciapetta, US Patent Nr. 3853789, 1974.
- [65] W. Hebgen, W. C. Rieker, R. Meissner, BASF, Patent Nr. WO1999048606A1, 1999.
- [66] M. Wakabayashi, T. Ono, O. Togari, M. Nakamura, Chiyoda Chemical Engineering & Construction Co., US Patent Nr. 4248852, 1981.
- [67] G. W. Schoenthal, L. H. Slaugh, Shell Oil Company, US Patent Nr. 4579728, 1986.
- [68] R. H. Ebel, J. Louis Leonard Lento, American Cyanamid Company, US Patent Nr. 4003851, 1977.
- [69] M. Paulus, F. Grossmann, O. Wegner, Clariant International Ltd., US Patent Nr. 20170252727A1, **2017**.
- [70] M. Paulus, F. Grossmann, K.-H. Stadler, Clariant International Ltd., US Patent Nr. 10035137, **2018**.
- [71] M. Boll, L. Heuer, Lanxess Deutschland GmbH, Patent Nr. EP2357037A1, 2011.
- [72] A. Gebhardt, *Generative Fertigungsverfahren; Additive Manufacturing und 3D Drucken für Prototyping-Tooling-Produktion*, 4. ed., Carl Hanser Verlag, München, **2013**.
- [73] F. Horsch, *3D-Druck für alle*, Carl Hanser Verlag, **2013**.
- [74] C. W. Hull, UVP Inc., US Patent Nr. 4575330, **1986**.
- [75] S. S. Crump, Stratasys Inc., US Patent Nr. 5121329, 1989.
- [76] S. Singh, S. Ramakrishna, R. Singh, *Journal of Manufacturing Processes* 2017, 25, 185-200.
- [77] C. Hinczewski, S. Corbel, T. Chartier, *Rapid Prototyping Journal* 1998, 4, 104-111.
- [78] T. Chartier, C. Chaput, F. Doreau, M. Loiseau, *Journal of materials science* **2002**, *37*, 3141-3147.
- [79] Y. Yang, Z. Chen, X. Song, B. Zhu, T. Hsiai, P.-I. Wu, R. Xiong, J. Shi, Y. Chen, Q. Zhou, K. K. Shung, *Nano Energy* 2016, 22, 414-421.
- [80] M. Schwentenwein, P. Schneider, J. Homa, *Advances in Science and Technology* **2014**, *88*, 60-64.

- [81] M. Schwentenwein, J. Homa, *International Journal of Applied Ceramic Technology* **2015**, *12*, 1-7.
- [82] A. Zocca, P. Colombo, C. M. Gomes, J. Günster, D. J. Green, *Journal of the American Ceramic Society* **2015**, *98*, 1983-2001.
- [83] S. C. Danforth, M. K. Agarwala, A. Bandyopadhyay, N. Langrana, V. R. Jamalabad, A. Safari, R. V. Weeren, Rutgers The State University, US Patent Nr. 5738817, 1998.
- [84] J. Cesarano III, P. Calvert, Sandia Corporation, US Patent No. 6027326, 2000.
- [85] J. A. Lewis, E. B. Duoss, M. Twardowski, US Patent No. 20080245266 2008.
- [86] J. A. Lewis, J. E. Smay, J. Stuecker, J. Cesarano, *Journal of the American Ceramic Society* 2006, 89, 3599-3609.
- [87] S. Couck, J. Lefevere, S. Mullens, L. Protasova, V. Meynen, G. Desmet, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, *Chemical Engineering Journal* 2017, 308, 719-726.
- [88] T. Huang, M. S. Mason, X. Zhao, G. E. Hilmas, M. C. Leu, *Rapid Prototyping Journal* 2009, 15, 88-95.
- [89] U. Scheithauer, E. Schwarzer, H.-J. Richter, T. Moritz, *International Journal of Applied Ceramic Technology* **2015**, *12*, 26-31.
- [90] E. M. Sachs, J. S. Haggerty, M. J. Cima, P. A. Williams, Massachusetts Institute of Technology, US Patent No. 5204055, 1989.
- [91] E. A. Griffin, S. McMillin, in *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium*, Austin, Texas, **1995**, pp. 25-30.
- [92] M. K. Agarwala, A. Bandyopadhyay, R. V. Weeren, N. Langrana, A. Safari, S. C. Danforth, V. R. Jamalabad, P. J. Whalen, R. Donaldson, J. Pollinger, in *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium*, Austin, Texas, **1996**, pp. 335-344.
- [93] M. Allahverdi, S. C. Danforth, M. Jafari, A. Safari, *Journal of the European Ceramic Society* **2001**, *21*, 1485-1490.
- [94] T. F. McNulty, F. Mohammadi, A. Bandyopadhyay, D. J. Shanefield, S. C. Danforth, A. Safari, *Rapid Prototyping Journal* **1998**, *4*, 144-150.
- [95] W. Zhang, R. Melcher, N. Travitzky, R. K. Bordia, P. Greil, Advanced Engineering Materials 2009, 1039-1043.
- [96] M. Schumacher, A. Grimm, R. Schüler, *Keramische Zeitschrift* 2010, 62, 106-113.
- [97] S. Michna, W. Wu, J. A. Lewis, *Biomaterials* **2005**, *26*, 5632-5639.
- [98] H. Seitz, W. Rieder, S. Irsen, B. Leukers, C. Tille, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* **2005**, *74B*, 782-788.
- [99] Q. Li, J. A. Lewis, Advanced Materials 2003, 15, 1639-1643.

- [100] S. M. Gaytan, M. A. Cadena, H. Karim, D. Delfin, Y. Lin, D. Espalin, E. MacDonald, R. B. Wicker, *Ceramics International* 2015, 41, 6610-6619.
- [101] E. Feilden, E. G.-T. Blanca, F. Giuliani, E. Saiz, L. Vandeperre, *Journal of the European Ceramic Society* **2016**, *36*, 2525-2533.
- [102] C. Polzin, D. Günther, H. Seitz, Journal of Ceramic Science and Technology 2015, 6, 141-146.
- [103] K. Cai, B. Román-Manso, J. E. Smay, J. Zhou, M. I. Osendi, M. Belmonte, P. Miranzo, H. J. Kleebe, *Journal of the American Ceramic Society* 2012, 95, 2660-2666.
- [104] B. Nan, X. Yin, L. Zhang, L. Cheng, *Journal of the American Ceramic Society* **2011**, *94*, 969-972.
- [105] C. R. Tubío, F. Guitián, A. Gil, Journal of the European Ceramic Society 2016, 36, 3409-3415.
- [106] W. J. Costakis, L. M. Rueschhoff, A. I. Diaz-Cano, J. P. Youngblood, R. W. Trice, *Journal of the European Ceramic Society* 2016, *36*, 3249-3256.
- [107] B. A. Tuttle, J. E. Smay, J. Cesarano, J. A. Voigt, T. W. Scofield, W. R. Olson, J. A. Lewis, *Journal of the American Ceramic Society* 2001, 84, 872-874.
- [108] J. E. Smay, J. Cesarano, B. A. Tuttle, J. A. Lewis, *Journal of Applied Physics* 2002, 92, 6119-6127.
- [109] A. Bandyopadhyay, R. K. Panda, V. F. Janas, M. K. Agarwala, S. C. Danforth, A. Safari, Journal of the American Ceramic Society 1997, 80, 1366-1372.
- [110] M. K. Agarwala, R. V. Weeren, A. Bandyopadhyay, A. Safari, S. C. Danforth, in Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin, Texas, 1996, pp. 451-458.
- [111] X. Yin, N. Travitzky, R. Melcher, P. Greil, *International Journal of Materials Research* 2006, 97, 492-498.
- [112] M. L. Griffith, J. W. Halloran, Journal of the American Ceramic Society 1996, 79, 2601-2608.
- [113] J. N. Stuecker, J. Cesarano, D. A. Hirschfeld, *Journal of Materials Processing Technology* 2003, 142, 318-325.
- [114] R. C. McCuiston, S. C. Danforth, D. E. Niesz, MRS Proceedings 2011, 698.
- [115] M. E. Pilleux, E. Niver, Y. Chen, Y. Lu, M. Allahverdi, E. K. Akdogan, A. Safari, *Ceramic Transactions* 2012, 126, 115-125.
- [116] V. Promakhov, I. Zhukov, S. Vorozhtsov, M. Shevchenco, B. Tretyakov, A. Zhukov, A. Vorozhtsov, Y. Dubkova, 2016, 1772, 030003.

- [117] J. Cesarano III, T. Baer, P. Calvert, in *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium*, Austin, Texas, **1997**, pp. 25-32.
- [118] H. B. Denham, J. Ceserano III, B. H. King, P. Calvert, in *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium*, Austin, Texas, **1998**, pp. 589-596.
- [119] P. Smith, B. Derby, N. Reis, A. Wallwork, C. Ainsley, Key Engineering Materials 2004, 264-268, 693-696.
- [120] X. Chi, H. Yang, S. Yang, J. R. Evans, in *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium*, Austin, Texas, 2006, pp. 304-315.
- [121] T. Schlordt, S. Schwanke, F. Keppner, T. Fey, N. Travitzky, P. Greil, *Journal of the European Ceramic Society* **2013**, *33*, 3243-3248.
- [122] Z. Fu, M. Freihart, L. Wahl, T. Fey, P. Greil, N. Travitzky, *Journal of the European Ceramic Society* 2017, 37, 3115-3124.
- [123] C. Hinczewski, S. Corbel, T. Chartier, *Journal of the European Ceramic Society* **1998**, *18*, 583-590.
- [124] M. J. Cima, E. Sachs, in *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium*, Austin, Texas, **1991**, pp. 187-194.
- [125] J. Yoo, M. Cima, S. Khanuja, in *1993 International Solid Freeform Fabrication Symposium*, 1993, pp. 40-50.
- [126] J. A. Gonzalez, J. Mireles, Y. Lin, R. B. Wicker, *Ceramics International* 2016, 42, 10559-10564.
- [127] U. Scheithauer, E. Schwarzer, T. Moritz, A. Michaelis, *Journal of Materials Engineering* and *Performance* **2017**, *27*, 14-20.
- [128] M. Zhou, W. Liu, H. Wu, X. Song, Y. Chen, L. Cheng, F. He, S. Chen, S. Wu, Ceramics International 2016, 42, 11598-11602.
- [129] J. Homa, M. Schwentenwein, in 38th International Conference on Advanced Ceramics and Composites Vol. 35, Daytona Beach, Florida, 2015, pp. 33-40.
- [130] R. Chumnanklang, T. Panyathanmaporn, K. Sitthiseripratip, J. Suwanprateeb, *Materials Science and Engineering: C* 2007, *27*, 914-921.
- [131] M. J. Cima, M. Oliveira, H. R. Wang, E. Sachs, R. Holman, in *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium*, Austin, Texas, 2001, pp. 216-223.
- [132] B. Utela, D. Storti, R. Anderson, M. Ganter, *Journal of Manufacturing Processes* 2008, 10, 96-104.
- [133] P. Michorczyk, E. Hędrzak, A. Węgrzyniak, *Journal of Materials Chemistry A* 2016, 4, 18753-18756.

- [134] O. Santoliquido, G. Bianchi, P. Dimopoulos Eggenschwiler, A. Ortona, International Journal of Applied Ceramic Technology 2017, 14, 1164-1173.
- [135] D. Coupland, Johnson Matthey, Patent Nr. EP2752244, 2014.
- [136] D. Coupland, Johnson Matthey, US Patent Nr. 9272264B2, 2016.
- [137] D. Coupland, S. Winfield, Johnson Matthey, Patent Nr. WO 2016166526A1, 2016.
- [138] R. M. Ferrizz, J. N. Stuecker, J. Cesarano, J. E. Miller, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2005, 44, 302-308.
- [139] J. Noyen, A. Wilde, M. Schroeven, S. Mullens, J. Luyten, *International Journal of Applied Ceramic Technology* 2012, 9, 902-910.
- [140] J. Lefevere, M. Gysen, S. Mullens, V. Meynen, J. Van Noyen, Catalysis Today 2013, 216, 18-23.
- [141] S. Mullens, L. Protasova, J. Lefevere, VITO NV, Patent Nr. WO 2017055565A1, 2017.
- [142] H. Thakkar, S. Eastman, A. Hajari, A. A. Rownaghi, J. C. Knox, F. Rezaei, ACS Applied Materials & Interfaces 2016, 8, 27753–27761.
- [143] H. Thakkar, S. Eastman, A. Al-Mamoori, A. Hajari, A. A. Rownaghi, F. Rezaei, ACS Applied Materials & Interfaces 2017, 9, 7489-7498.
- [144] H. Thakkar, S. Eastman, Q. Al-Naddaf, A. A. Rownaghi, F. Rezaei, ACS Applied Materials & Interfaces 2017, 9, 35908-35916.
- [145] H. Thakkar, S. Lawson, A. A. Rownaghi, F. Rezaei, *Chemical Engineering Journal* 2018, 348, 109-116.
- [146] S. Couck, J. Cousin-Saint-Remi, S. Van der Perre, G. V. Baron, C. Minas, P. Ruch, J. F. M. Denayer, *Microporous and Mesoporous Materials* 2018, 255, 185-191.
- [147] J. Azuaje, C. R. Tubío, L. Escalante, M. Gómez, F. Guitián, A. Coelho, O. Caamaño, A. Gil, E. Sotelo, *Applied Catalysis A: General* 2017, 530, 203-210.
- [148] J. S. Manzano, Z. B. Weinstein, A. D. Sadow, I. I. Slowing, ACS Catalysis 2017, 7, 7567-7577.
- [149] M. Konarova, W. Aslam, L. Ge, Q. Ma, F. Tang, V. Rudolph, J. N. Beltramini, *ChemCatChem* 2017, 9, 4132-4138.
- [150] X. Zhou, C.-j. Liu, *Catalysis Today* 2018, Artikel in der Presse.
- [151] X. Li, F. Rezaei, A. A. Rownaghi, *Reaction Chemistry & Engineering* **2018**, *3*, 733-746.
- [152] T. Ludwig, J. von Seckendorff, C. Troll, R. Fischer, M. Tonigold, B. Rieger, O. Hinrichsen, *Chemie Ingenieur Technik* 2018, 90, 703-707.

- [153] M. R. Sanjay, G. R. Arpitha, B. Yogesha, *Materials Today: Proceedings* 2015, 2, 2959-2967.
- [154] M. Ternan, R. H. Packwood, R. M. Buchanan, B. I. Parsons, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 1982, 60, 33-39.
- [155] Q. Liu, A. Wang, X. Wang, P. Gao, X. Wang, T. Zhang, *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, 111, 323-333.
- [156] R. L. Espinoza, K. Jothimurugesan, Y. Jin, J. J. Dale Ortego, K. A. Fjare, B. C. Ortego, ConocoPhillips Company, US Patent Nr. 7341976B2, 2008.
- [157] Y. Zheng, J. Song, X. Xu, M. He, Q. Wang, L. Yan, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2014, 53, 10029-10034.
- [158] B. Müller, *Additive kompakt*, Vincentz Network GmbH & Co KG, 2009.
- [159] M. Bolgar, J. Hubball, J. Groeger, S. Meronek, *Handbook for the chemical analysis of plastic and polymer additives*, CRC Press, **2007**.
- [160] R. Wolff, *Rheologica Acta* **1983**, *22*, 380-386.
- [161] J. Hille, U. Bollmann, W. Weinhold, H. Spindler, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **1990**, 580, 188-198.
- [162] J. M. Drouin, T. Chopin, P. Nortier, H. Van Damme, Journal of Colloid and Interface Science 1988, 125, 314-326.
- [163] T. G. Mezger, Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern, 4. ed., Vincentz Network, 2012.
- [164] E. Feilden, Dissertation Thesis, Imperial College London 2017.
- [165] K. H. Gayer, L. C. Thompson, O. T. Zajicek, *Canadian Journal of Chemistry* 1958, 36, 1268-1271.
- [166] C. L. Beyler, M. M. Hirschler, *SFPE handbook of fire protection engineering* **2002**, *2*, 111-131.
- [167] S. Kwon, G. L. Messing, Journal of the American Ceramic Society 2000, 83, 82-88.
- [168] R. H. Myers, D. C. Montgomery, C. M. Anderson-Cook, *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, Wiley, New York, **2002**.
- [169] E. Scheffler, Statistische Versuchsplanung und -auswertung : eine Einführung für Praktiker; 186 Tabellen, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie und Wiley-VCH Stuttgart und Weinheim, 2001.
- [170] X. Duan, D. G. Evans, *Layered double hydroxides, Vol. 119*, Springer Science & Business Media, Berlin Heidelberg, 2006.
- [171] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, Catalysis today 1991, 11, 173-301.

- [172] M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, Inorganic Chemistry 1990, 29, 5201-5207.
- [173] M. L. Parello, R. Rojas, C. E. Giacomelli, *Journal of colloid and interface science* **2010**, *351*, 134-139.
- [174] M. Adachi-Pagano, C. Forano, J.-P. Besse, *Chemical Communications* **2000**, *0*, 91-92.
- [175] L. Seglin, Methanation of Synthesis Gas, Vol. 146, American Chemical Society, 1975.
- [176] C. H. Bartholomew, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 34*, Elsevier, 1987, pp. 81-104.
- [177] Z. Schnepp, S. C. Wimbush, S. Mann, S. R. Hall, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 1410-1415.
- [178] L. E. Alzamora, J. R. H. Ross, E. C. Kruissink, L. L. van Reijen, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases 1981, 77, 665-681.
- [179] F. Touahra, M. Sehailia, W. Ketir, K. Bachari, R. Chebout, M. Trari, O. Cherifi, D. Halliche, *Applied Petrochemical Research* 2015, *6*, 1-13.
- [180] D. Bish, G. Brindley, American Mineralogist 1977, 62, 458-464.
- [181] S. J. Mills, P. S. Whitfield, A. R. Kampf, S. A. Wilson, G. M. Dipple, M. Raudsepp, F. Favreau, *Journal of GEOsciences* **2013**, *57*, 273-279.
- [182] J. Bauer, Dissertation Thesis, Universität Hannover 2003.
- [183] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, **2008**.
- [184] C. Schüler, Dissertation Thesis, Technische Universität München 2018.
- [185] F. Koschany, Dissertation Thesis, Technische Universität München 2016.
- [186] C. Minas, D. Carnelli, E. Tervoort, A. R. Studart, Advanced Materials 2016, 28, 9993-9999.
- [187] C. R. Tubío, A. Rama, M. Gómez, F. del Río, F. Guitián, A. Gil, Ceramics International 2018, 44, 5760-5767.
- [188] F. Rachow, Dissertation Thesis, Brandenburgische Technischen Universität Cottbus-Senftenberg **2017**.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1.	Der Weg eines Katalysators von der atomaren Ebene bis zum makroskopischen Formkörper und der Verwendung im technischen Reaktor, mit Änderungen angepasst von Mitchell <i>et al.</i> . ^[13] ; Produktionsanlage von Clariant AG ^[15]
Abbildung 1.2.	Übersicht über mögliche Formkörper für die heterogene Katalyse; zusammengestellt aus einer Auswahl patentierter und veröffentlichter Arbeiten. ^[21, 23-30]
Abbildung 1.3.	Überblick der durch die Katalysatorgeometrie beeinflussbaren katalytischen Parameter wie beispielsweise Wärme- und Stofftransport, Druckverlust und mechanische Festigkeit, mit Änderungen angepasst von Akhtar <i>et al.</i> . ^[46]
Abbildung 2.1.	Mögliche Katalysatordesaktivierungs-Prozesse: a) Vergiftung, b) Verkokung, c) Sinterung. ^[16]
Abbildung 3.1.	Schematische Abbildung des generellen Ablaufs der Additiven Fertigung 20
Abbildung 3.2.	Klassifizierung verschiedener Techniken der Additiven Fertigung hinsichtlich des Zustands des Ausgangsmaterials
Abbildung 3.3.	Darstellung der vier untersuchten 3D-Drucktechniken dieses Projekts zur Herstellung von Katalysatoren oder Katalysatorträgern
Abbildung 3.4.	Schematische Abbildung der Zielsetzung dieser Arbeit
Abbildung 4.1.	Prozesskette der additiven Fertigung von funktionellen Materialien, schematische Abbildung der thermischen Nachbehandlung durch Grünkörper mit Bindermolekülen (a), Entbindern (b) und Sinterschrumpfung (c)
Abbildung 4.2.	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der beiden Boehmite Disperal [®] 60 (links) und Pural [®] SB (rechts)
Abbildung 4.3.	Strangaufweitung bei Compoundieren mit 30 Gew% Boehmit (links) im Vergleich zu einem Füllstoffanteil von 50 Gew% (rechts)
Abbildung 4.4.	Schmelze-Massefließrate (MFR) der verschiedenen Komposite mit annähernd gleichem Feststoffgehalt (max. Abweichung 5 %)
Abbildung 4.5.	Vergleich des realen Feststoffanteils mit dem eingesetzten Anteil für verschiedene Füllgrade und Mischungen mit PP Braskem (links), Auftragung des Anteilverhältnisses für die drei PP-Materialien und Additive (rechts)
Abbildung 4.6.	REM-Aufnahmen des Querschnitts des Eltex/PSB/D60/VP/SA Kompositfilaments
Abbildung 4.7.	Lichtmikroskopische Aufnahmen der beobachteten Fehlstellen von 3D-gedruckten Eltex-Zylindern (Vergrößerung 1.00x)
Abbildung 4.8.	Lichtmikroskopische Aufnahmen der FDC-gedruckten Zylinder aller getesteten Kompositionen (Vergrößerung 1.00x)
Abbildung 4.9.	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen eines PP-Komposits

Abbildung 4.10.	Schematische Abbildung der Fließkurven von newtonschem, scherverdünnendem und scherverdickendem Verhalten (links) und der Oszillationsmessung (rechts) mit den charakteristischen Parametern G'_{eq} (konstanter Speichermodul), τ_y (Nachgebgrenze), τ_f (Fließgrenze); in beiden Fällen erfolgt eine doppelt-logarithmische Auftragung der erhaltenen Daten. ^[163]
Abbildung 4.11.	AS Messungen von D60/PSB (70:30) Mischungen mit AcOH von pH 2 – 4 (links), AS-Messungen von D60/PSB (70:30) und reinem D60 mit konstantem pH-Wert von 3 und unterschiedlichen Feststoffanteilen von $60 - 70$ Gew% (rechts) 51
Abbildung 4.12.	Oszillationsmessungen von reinen D60 oder PSB Pasten und deren Mischungen. 52
Abbildung 4.13.	Lichtmikroskopische Aufnahme eines DIW-gedruckten Zylinders mit 33 Gew% PSB Paste unter Verwendung von AcOH pH 2 nach der Trocknung; Vergrößerung von 1.00x (links), Vergrößerung von 2.5x (rechts)
Abbildung 4.14.	REM-Aufnahmen der untersuchten AlO(OH), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Al(OH)_3 Pulver 53
Abbildung 4.15.	Partikelgrößenverteilung der untersuchten Boehmite PSB, D60, PSCF und PNF, der γ -Al ₂ O ₃ PSCFa und PTM, sowie des Bayerits Al(OH) ₃ PBT53
Abbildung 4.16.	AS-Messungen von unterschiedlichen D60/x-Mischungen ($x =$ Boehmit (links), γ -Al ₂ O ₃ , Al(OH) ₃ (rechts)) mit einem Füllgrad von 65 Gew%, peptisiert mit AcOH pH 3
Abbildung 4.17.	CSR-Kurven von unterschiedlichen D60/ <i>x</i> -Mischungen ($x =$ Boehmit, γ -Al ₂ O ₃ , Al(OH) ₃) mit einem Füllgrad von 65 Gew%, peptisiert mit AcOH pH 3 55
Abbildung 4.18.	Vergleichende Darstellung der Fließgrenze $\tau_{\rm f}$ (schwarz) und des konstanten Speichermoduls $G'_{\rm eq}$ (blau) für die unterschiedlichen D60/x-Mischungen mit einem Verhältnis von 70:30 und konstantem Feststoffgehalt von 65 Gew% 56
Abbildung 4.19.	Entwicklung eines DIW-Zylinders über Kompositions- und Druckparameteranpassungen; Komposition ohne Schichtstabilität (links), Komposition mit Schichtstabilität (rechts), Verbesserung der Geometrie über Justierung der Druckparameter
Abbildung 4.20.	Charakteristika eines DIW-gedruckten Zylinders mit einer definierten Fülldichte von 15 %; REM-Aufnahmen seitlich und von oben (links), REM-Aufnahmen des Querschnitts und Längsschnitts des Zylinders (rechts)
Abbildung 4.21.	Lichtmikroskopische (Vergrößerung 1.00x) und fotographische Aufnahme von DIW-gedruckten Boehmit-Zylindern mit optimierten Druckeinstellungen 58
Abbildung 4.22.	Thermogravimetrische Analyse der FDC- (links) und DIW-Mischungen (rechts) mit entsprechenden Bindern und Füllstoffen
Abbildung 4.23.	Kalzinierte FDC- und DIW-gedruckte Zylinder nach der Temperaturbehandlung von 650, 1000 und 1400 °C (Vergrößerung 1.00x)
Abbildung 4.24.	Schrumpfung gedruckter Körper in Höhe ($S_{\rm H}$) und Durchmesser ($S_{\rm D}$), Gewichtsverlust (M_{Δ} , blau) in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur; FDC-gedruckte Zylinder (links), DIW-gedruckte Zylinder (rechts)
Abbildung 4.25.	XRD Diffraktogramme der DIW-gedruckten Proben vor (RT) und nach Kalzinierung bei 650 – 1400 °C mit den markierten spezifischen Reflexen von γ -Al ₂ O ₃ (~) und α -Al ₂ O ₃ (*)

Abbildung 4.26.	REM-Aufnahmen DIW- (links) und FDC-gedruckter Zylinder (rechts) nach Kalzinierung bei 650 – 1400 °C
Abbildung 4.27.	Spezifische Oberfläche (a_{BET} , schwarz) und Seitendruckfestigkeit (F_s , blau) in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur; FDC-gedruckte (links) und DIW-gedruckte (rechts) AlO(OH)-Zylinder; in Anlehnung an Ludwig <i>et al.</i> . ^[152]
Abbildung 4.28.	DIW-Druck von Monolith-artigen Körpern (links), Auswahl verschiedener Füllmuster (rechts); von oben nach unten: <i>rectilinear</i> , <i>honeycomb</i> und <i>3D honeycomb</i>
Abbildung 4.29.	Lichtmikroskopische Aufnahmen DIW-gedruckter Zylinder; Scale-up mit gleichbleibenden Druckparametern ($EM = 0.28$) auf a) 6.0 x 6.0, b) 8.0 x 8.0 und c) 10.0 x 10.0 mm Zylinder (Vergrößerung 0.63x)
Abbildung 4.30.	Lichtmikroskopische Aufnahmen DIW-gedruckter Monolithe mit <i>rectilinear</i> Füllmuster, mit (links) oder ohne (rechts) der Verwendung zweier <i>perimeter</i> in Fülldichten von $30-50$ % und einer Schichthöhe von 0.20 mm (Düsendurchmesser 0.41 mm); Aufnahme von oben und seitlich (Vergrößerung $0.63x$)
Abbildung 4.31.	Lichtmikroskopische Aufnahmen DIW-gedruckter Monolithe mit <i>honeycomb</i> (oben) und <i>3D honeycomb</i> (unten) Füllmuster in Fülldichten von $20 - 50$ % und einer Schichthöhe von 0.20 mm (Düsendurchmesser 0.41 mm); Aufnahme von oben und seitlich (Vergrößerung 0.63x)
Abbildung 4.32.	Lichtmikroskopische Aufnahmen DIW-gedruckter Monolithe mit <i>rectilinear</i> Füllmuster in Fülldichten von $30-50$ % und einer Schichthöhe von 0.40 mm mit einem Düsendurchmesser von 0.41 mm (links) und 0.58 mm (rechts); Aufnahme von oben und seitlich mit und ohne Beleuchtung durch den Formkörper (Vergrößerung 0.63x)
Abbildung 4.33.	Lichtmikroskopische Aufnahmen des Querschnitts DIW-gedruckter Monolithe mit verschiedenen Füllmustern und Fülldichten von $20 - 50$ % nach einer Kalzinierung bei 1100 °C (Düsendurchmesser 0.41 mm, Vergrößerung 0.63x und 2.00x) 73
Abbildung 4.34.	Schematische Übersicht der Prozesskette der Formgebung von Katalysatorträgern über Additive Fertigung
Abbildung 4.35.	Schematische Übersicht über die Prozessentwicklung hinsichtlich Formgebung und Design der beiden untersuchten AM-Technologien FDC und DIW
Abbildung 4.36.	Schematische Übersicht über die Materialentwicklung mit dem Fokus der thermischen Nachbehandlung AM-gefertigter Katalysatorträger unter den analysierten Gesichtspunkten Porosität, Formstabilität und Härte
Abbildung 4.37.	Schematische Übersicht über die zu vergleichenden AM-Technologien FDC und DIW (extrusionsbasiert) mit 3DP (pulverbasiert) und SLA (flüssigkeitsbasiert).77
Abbildung 4.38.	Vergleich der vier AM-Techniken SLA [®] , FDC, DIW und 3DP hinsichtlich der mechanischen Stabilität abhängig von der Kalzinierungstemperatur; in Anlehnung an Ludwig <i>et al.</i> ^[152]
Abbildung 5.1.	Methode der schrittweisen Pastenherstellung unter Angabe der kritischen Parameter
Abbildung 6.1.	REM-Aufnahmen der Takovitstruktur

Abbildung 6.2.	Oszillationsmessungen von Takovitpasten mit 2%iger, 0.25%iger und 0.125%iger HPMC-Lösung und OF-Additiv (links), Vergleich der Verwendung 2%iger und 0.25%iger HPMC-Lösung mit und ohne OF-Additiv (rechts), Füllgrad = 55 Gew%
Abbildung 6.3.	Oszillationsmessungen (links) und Fließkurven (rechts) von Takovitpasten mit und ohne Binderzusatz von D60 mit einem Feststoffanteil von 45 – 55 Gew% 89
Abbildung 6.4.	Lichtmikroskopische Aufnahmen DIW-gedruckter Takovit/D60 Zylinder (Mischung NiAl-DHO, 55 Gew% Feststoff) mit unterschiedlichen HPMC- Konzentrationen; a) 2%ige, b) 0.25%ige, c) 0.125%ige HPMC-Lösung; Aufnahme seitlich, von oben und unten (Vergrößerung 1.00x)
Abbildung 6.5.	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen des kalzinierten, gesiebten CuMnAl- Katalysators ($d_{90} = 14.1 \mu m$)
Abbildung 6.6.	Oszillationsmessungen (links) und Fließkurven (rechts) von Cu-K-Pasten mit Füllgraden von 50.0 – 57.5 Gew% unter Verwendung von 0.125 – 2%iger HPMC-Lösung als Binder
Abbildung 6.7.	Oszillationsmessungen (links) und Fließkurven (rechts) von Cu-K Pasten unter Verwendung von 0.5% iger Alginatlösung als Binder; Gelierung über $0.1M$ Cu(NO ₃) ₂ oder vorimprägnierten D60 (Feststoffgehalt = 57.5 Gew%)
Abbildung 6.8.	Vergleich der Oszillationsmessungen (links) und Fließkurven (rechts) von Cu-K- Pasten mit verschiedenen organischen Bindern (57.5 Gew%. Feststoff, 2%ige Binderlösung); zusätzlich Messungen der gelierten Alginatmischung (57.5 Gew%. Feststoff, 0.5%ige Binderlösung, 0.1M Cu(NO ₃) ₂ Lösung)96
Abbildung 6.9.	Lichtmikroskopische Aufnahmen des gedruckten a) Cu-K-HPMC1 b) Cu-K- HPMC2 c) Cu-K-Alg1 d) Cu-K-Alg2 e) Cu-K-MPEG Zylinders und f) des mit 55%igem MPEG MA gedruckten Zylinders; Aufnahme seitlich und von oben (Vergrößerung 1.00x)
Abbildung 6.10.	Vergleich der thermogravimetrische Kurven der organischen Binder (links) sowie der organischen und anorganischen Binder mit dem Ausgangsmaterial Cu-K als auch den Mischungen Cu-K-HPMC2 und Cu-K-Alg2 (rechts; blaue Achse zur Vergrößerung der Zersetzungsstufen der Cu-K-Kompositionen)
Abbildung 6.11.	Lichtmikroskopische Aufnahmen der mit a) 55% igem, b) 25% igem MPEG MA gedruckten Zylinder und c) des optimierten Cu-K-MPEG Zylinders mit 2% igem Binderanteil nach Kalzinierung bei 400 °C; Aufnahme seitlich und von oben (Vergrößerung 1.00x)
Abbildung 6.12.	Cu-K-HPMC1 Monolith mit 40 % <i>rectilinear</i> Füllmuster vor und nach Kalzinierung bei 450 °C; Aufnahme von oben und seitlich (Vergrößerung 1.00x).
Abbildung 6.13.	Thermogravimetrische Kurven der organischen und anorganischen Binder und der NiAl-DHO-Mischung
Abbildung 6.14.	Lichtmikroskopische Aufnahmen des gedruckten a) NiAl(O) _x -HO und b) NiAl(O) _x -DHO nach der Kalzinierung bei 450 °C; Aufnahme seitlich, von oben und unten (Vergrößerung 1.00x)

Abbildung 6.15.	Diffraktogramme des Präkursors Takovit, der kalzinierten und reduzierten Spezies (links, von unten nach oben), <i>in situ</i> -XRD der reduzierten Spezies (rechts) 104
Abbildung 6.16.	Diffraktogramme der Präkursoren Takovit und Boehmit und die entsprechenden DIW-gedruckten Mischungen NiAl-HO und NiAl-DHO (links) sowie deren kalzinierte Spezies (rechts)
Abbildung 6.17.	REM-Aufnahmen einer 50/50 Mischung aus Takovit und 2%iger HPMC-Lösung; Zusatz von 20 Gew% OF
Abbildung 6.18.	REM-Aufnahmen von NiAl-DHO; Außenfläche mit gedruckten Schichten und innere Struktur des Bauteils
Abbildung 6.19.	Spezifische Oberfläche a_{BET} der Präkursoren und kalzinierten Materialien von NiAl31, NiAl13 sowie NiAl-HO und NiAl-DHO (aus Präkursor NiAl31 (2)). 108
Abbildung 6.20.	Messungen der spezifischen Oberfläche a_{BET} der Präkursoren, kalzinierten und reduzierten Spezies über N ₂ Physisorption und der aktiven Nickel Oberfläche a_{Ni} über H ₂ Chemisorption. 109
Abbildung 6.21.	Gemessener (<i>T</i> , <i>X</i>)-Verlauf für NiAl(O) _x mit Ni/Al Verhältnis von 3:1 und 1:3 sowie für NiAl(O) _x -HO und NiAl(O) _x -DHO mit identischer Katalysatormenge und mit angepasster Nickelbeladung (Ni-Menge); Gleichgewichtskurve eingezeichnet für $p = 0.8$ bar
Abbildung 7.1.	Vergleich von REM-Aufnahmen der Innen- und Außenstruktur DIW und FDC- gedruckter Boehmitzylinder mit über industrieller Extrusion und Tablettierung hergestellten PSB-Materialien
Abbildung 9.1.	Aufbau der Synthese: Glasreaktor a, Schlauchpumpe b, Thermostat c, Titriergerät d, Rühreinheit e, Eduktmetallsalzlösung f
Abbildung 11.1.	FDC-Drucker und Druckkopf zur Formgebung von PP/Boehmit Kompositen. 128
Abbildung 12.1.	Selbstkonstruierter DIW-Drucker und Druckkopf zur Formgebung von pastösen, hochgefüllten Materialien
Abbildung 12.2.	Halterung zur Montage des Dosierventils, Einbau des Ventils im FFF-Drucker und Materialförderung über Druckluft sowie 3D-Druck von katalytischem Material. 132
Abbildung 14.1.	Theoretisch ermittelte Gleichgewichtsdaten der Methanisierung bei unterschiedlichen Drücken. ^[181, 185]

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1.	Übersicht über Werte der Druckfestigkeit von Al-basierten Materialien nach Kalzinierung von patentierten Katalysatorträgern
Tabelle 3.1.	Verwendetes Ausgangsmaterial und die relevante physikalische Größe der Technolgie sowie bekannte Vor- bzw. Nachteile der Drucktechniken SLA [®] , FDC, DIW und 3DP
Tabelle 3.2.	Übersicht über wissenschaftliche Arbeiten von additiv gefertigten Keramiken sowie deren Nachbehandlung
Tabelle 3.3.	Überblick über erhaltene Werte der theoretischen Dichte verschiedener über AM-gefertigter Al ₂ O ₃ -Bauteile
Tabelle 3.4.	Übersicht über DIW-gefertigte Katalysatorträger und deren Verwendung in chemischen Reaktionen
Tabelle 3.5.	Übersicht über gedruckte Materialien zur CO ₂ Adsorption
Tabelle 3.6.	Übersicht über direkt 3D-gedruckte katalytische Materialien und deren Anwendung
Tabelle 4.1.	Untersuchte Mischungen im FDC Prozess mit drei verschiedenen Grundpolymeren (Braskem, Eltex, Ineos)
Tabelle 4.2.	Elementaranalyse des gedruckten und bei 650 °C kalzinierten FDC-Eltex- Komposits und DIW-D60/PSB Paste
Tabelle 4.3.	Veränderung der geometrischen Dimensionen und des Gewichts von skalierten Zylindern durch Trocknung und Kalzinierung bei 650 °C
Tabelle 6.1.	Beobachtungen über Konsistenz, Extrusionsfähigkeit und Schichtstabilität der Vortests mit verschiedenen Additiven (5 Gew% auf eine 50%ige Takovitsuspension)
Tabelle 6.2.	Optimierte NiAl-Mischungen für den DIW-Druck
Tabelle 6.3.	Optimierte Cu-K-Mischungen mit verschiedenen organischen Bindern für den DIW-Druck
Tabelle 6.4.	Elementaranalysen des kalzinierten Katalysators und der kalzinierten, mit Hilfe der Binder HPMC, MPEG MA und Alginat gedruckten Zylinder
Tabelle 6.5.	Elementaranalyse des kalzinierten Takovit-Präkursors NiAl(O) und der kalzinierten, mit Hilfe von HPMC, OF (und D60) gedruckten Zylinder NiAl(O) _x -HO und NiAl(O) _x -DHO
Tabelle 6.6.	Mittlerer Gitterabstand <i>d</i> und Elementarzellenparameter <i>c</i> von Takovit, NiAl-HO und NiAl-DHO berechnet aus den Beugungswinkeln und Vergleich mit den Literaturdaten
Tabelle 6.7.	Molares Ni/Al-Verhältnis und Massenanteile <i>w</i> für Nickel und Aluminium von NiAl(O) _x und NiAl(O) _x -DHO über ICP-Messungen

Tabelle 7.1.	Übersicht der rheologischen Eigenschaften G'_{eq} und τ_{f} der untersuchten Materialien mit unterschiedlichen Verarbeitungseigenschaften: druckbar, nicht schichtstabil und nicht extrudierbar
Tabelle 9.1.	Übersicht über verwendete Boehmit-, Aluminiumoxid- und Bayerit-basierte Katalysatorträgermaterialien
Tabelle 9.2.	Schüttdichte, spezifische Oberfläche basierend auf den Informationen der Datenblätter und die Partikelgrößen der verwendeten AlO(OH)-, Al(OH) ₃ - und Al ₂ O ₃ -basierten Materialien gemessen über den <i>Laser Sizer LS 13320</i>
Tabelle 9.3.	Molares Ni/Al-Verhältnis und Massenanteile <i>w</i> für Nickel und Aluminium der Präkursoren NiAl31 und NiAl13 sowie der kalzinierten Materialien NiAl(O) _x und NiAl(O) _x -DHO; bestimmt über ICP-OES Messungen
Tabelle 10.1.	Übersicht über verwendete organische Binder zur Herstellung von Kompositmaterialien für den FDC 3D-Druck
Tabelle 10.2.	Übersicht über verwendete organische Binder zur Herstellung von hochgefüllten Pasten für den DIW 3D-Druck
Tabelle 11.1.	Übersicht über die einzelnen Parameter des FDC-Drucks mit PP/Boehmit Kompositen
Tabelle 12.1.	Druckparameter für den DIW-Druck der Boehmit-basierten D60/PSB Paste zur Herstellung von 5.0 x 5.0 mm Zylindern und der Studie der thermischen Nachbehandlung
Tabelle 12.2.	DIW-Druckeinstellungen für monolithische Bauteile
Tabelle 12.3.	Förderdruck im schneckenbasierten DIW-System abhängig vom Flüssigkeitsgehalt der D60/PSB Paste; pH(AcOH) = 3

Veröffentlichungen

Wissenschaftliche Publikationen:

T. Ludwig, J. von Seckendorff, C. Troll, R. Fischer, M. Tonigold, B. Rieger, O. Hinrichsen, *Chemie Ingenieur Technik* 2018, *90*, 703-707.

J. Kehrle, T. K. Purkait, S. Kaiser, K. N. Raftopoulos, M. Winnacker, <u>T. Ludwig</u>, M. Aghajamali, M. Hanzlik, K. Rodewald, T. Helbich, C. M. Papadakis, J. G. C. Veinot, B. Rieger, *Langmuir* **2018**, *34*, 4888-4896.

T. Helbich, A. Lyuleeva, <u>T. Ludwig</u>, L. M. Scherf, T. F. Fässler, P. Lugli, B. Rieger, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 6711-6718.

Wissenschaftliche Präsentationen:

<u>T. Ludwig</u>, C. Troll, R. Fischer, M. Tonigold, B. Rieger, *"Shaping of Catalysts: Additive Manufacturing for Heterogeneous Catalysis"*, 265th ACS Conference Meeting & Exposition (Präsentation), Boston (USA) **2018**.

<u>T. Ludwig</u>, C. Troll, R. Fischer, M. Tonigold, B. Rieger, *"3DCat - Additive Manufacturing of Shaped Bodies for the Use in Heterogeneous Catalysis*" Clariant AG (Präsentation), Louisville (USA) **2018**.

<u>T. Ludwig</u>, C. Troll, R. Fischer, M. Tonigold, B. Rieger, *"Additive Manufacturing for Heterogeneous Catalysis: New Challenges in Material and Process Development"*, 2nd International Conference on 3D Printing Technology and Innovations (Posterpräsentation), Conference Series, London (UK) **2018**.

<u>T. Ludwig</u>, J. Pottbäcker, C. Troll, R. Fischer, M. Tonigold, B. Rieger, O. Hinrichsen, *"3D Printing of Ceramic Shaped Bodies for the Use as Catalyst Carriers in Heterogeneous Catalysis"*, Jahrestreffen Reaktionstechnik (Posterpräsentation), DECHEMA, Würzburg **2017**.

Anhang



Abbildung A1. TGA Kurven des Eltex/PSB/D60/VP/SA Komposits nach den Compoundierdurchgängen 3, 5 und 6.



Abbildung A2. Fließkurven von Takovit Pasten mit Füllgraden von 50.0 – 57.5 Gew.-% unter Verwendung von 0.125 – 2% iger HPMC-Lösung.



Abbildung A3. Fließkurven von Cu-K-Pasten mit Füllgraden von 50.0 – 57.5 Gew.-% unter Verwendung von 0.125 – 2% iger HPMC-Lösung.



Abbildung A4. BET-Isotherme des Präkursors NiAl31 mit dem Hysteresetyp H3.