Schlussbericht

IMOKAT II – Entwicklung eines innovativen Methanoxidationskatalysators zur Senkung der Abgasemissionen von Großmotoren für maritime und stationäre Anwendungen im Gasbetrieb

INTERKAT Catalyst GmbH

Förderkennzeichen 03SX535C

Gefördert durch:

Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie unter dem Förderkennzeichen 03SX535C gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Inhaltsverzeichnis

I) Kurze Darstellung 3
1) Aufgabenstellung 3
2) Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde 3
3) Planung und Ablauf des Vorhabens 4
4) Wissenschaftlich technischer Stand an den angeknüpft wurde 4
5) Zusammenarbeit mit anderen Stellen 5
II) Eingehende Darstellung 6
1) Erzielte Ergebnisse 6
2) Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises 14
3) Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeit 14
4) Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse 14
5) Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens an anderen Stellen 15
6) Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen 15

I) Kurze Darstellung

1) Aufgabenstellung

Die im Jahr 2016 in Kraft getretene Emissionrichtlinie IMO Tier III begrenzt Abgasemissionen im maritimen Bereich. Um umweltschädlichen Stoffen wie Kohlenstoffdioxid, Stickoxide, Schwefeloxide und Feinstaubpartikel zu reduzieren, ist ein Wechsel von Dieselmotoren zu Gasmotoren oder Dual-Fuel-Motoren zielführend. Allein aufgrund des besseren Kohlenstoff zu Wasserstoff Verhältnisses im Flüssiggas, lassen sich die CO_2-Emissionen bei der Verwendung von Gasmotoren um etwa 20 % verringern.[1] Allerdings enthält das Abgas solcher Gasmotoren das Treibhausgas Methan. Die Reduktion von Treibhausgas-Emissionen ist dringend notwendig, um den Klimawandel und die damit einhergehenden Folgen abzumildern. Auch vom maritimen Sektor wird gefordert Treibhausgas-Emissionen in den kommenden Jahren signifikant zu reduzieren. Die Methanemissionen, die durch unvollständige Verbrennung des Kraftstoffs auftreten müssen somit vermindert werden.

Zur Oxidation von Methan sind heutzutage typischerweise edelmetallhaltige Katalysatoren bekannt. Diese Katalysatoren erreichen im frischen Zustand zwar hohe Methanumsätze, die Deaktivierung u.a. durch geringe Mengen an schwefelhaltigen Verbindungen ist jedoch ein bislang nicht gelöstes Problem. Außerdem sind die Katalysatoren aufgrund der hohen Edelmetallgehalte sehr teuer.

Im Projekt IMOKAT I wurde in einer Kooperation von MAN Energy Solutions, dem Fraunhofer UMSICHT und der Ruhr Universität Bochum ein edelmetallfreier Methan-Oxidationskatalysator entwickelt, der hohe Methanumsätze und eine hohe Schwefelbeständigkeit aufweist. Im Folgeprojekt IMOKAT II soll der Katalysator weiter optimiert werden. Die Herstellung des Katalysators soll industrialisiert werden. Außerdem soll die Integration an einem seriennahen Großmotor erfolgen.

Die Aufgaben bei Interkat waren:

1) Optimierung des Katalysators
2) Entwicklung eines Beschichtungsprozesses
3) Fertigung von Katalysatoren für Motorprüfstandsversuche bei MAN Energy Solutions

2) Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Interkat Catalyst GmbH beschäftigt sich mit katalytischen Beschichtungen für diverse Anwendungsbereiche mit dem Schwerpunkt Emissionsreduktion. Die Prozesstechnologie zur Applikation dieser Beschichtungen auf unterschiedlichsten Trägermaterialien und Geometrien stellt eine weitere Kernkompetenz dar. Unter anderem werden die gefertigten Katalysatoren in Bereichen der Abgasnachbehandlung für On-, Off-Road-Anwendungen inkl. Stationärmotoren sowie in verschiedensten industriellen Anwendungen eingesetzt. Ein weiteres wichtiges Geschäftsfeld der

Interkat sind Spezialkatalysatoren, die gemäß spezifischen Kundenanforderungen entwickelt und produziert werden.

3) Planung und Ablauf des Vorhabens

Interkat ist an vier Arbeitspaketen beteiligt. Da sich die Motortests bei MAN verzögerten und der Feldtest nicht wie geplant stattfinden konnte, wurden das Projekt kostenneutral verlängert und die Arbeitspakete verändert. Die Änderungen wurde dem Projektträger im August 2022 mitgeteilt. Die vier Arbeitspakete lassen sich wie folgt zusammenfassen:

AP 1: Weiterentwicklung Katalysator (u.a. Optimierung von Aktivität und Stabilität)

AP 2&3: Tests am Motorprüfstand (u.a. Design freeze, Herstellung Muster)

AP 4: Übertragung auf die Produktionsanlagen (u.a. Process freeze, Scale-up)

4) Wissenschaftlich technischer Stand an den angeknüpft wurde

Die katalytische Totaloxidation von Methan ist in der Vergangenheit Gegenstand einer Vielzahl von wissenschaftlichen Studien gewesen (siehe beispielsweise [2] und [3]). Dabei hat sich herausgestellt, dass Katalysatoren auf Basis von Edelmetallen eine hohe Aktivität schon bei niedrigen Temperaturen aufweisen. Hier sind insbesondere Palladium-Katalysatoren zu erwähnen. Diese haben den Nachteil, dass sie in Gegenwart von Schwefel (SO_2 oder H_2S) zu einer schnellen Desaktivierung neigen.[4] Dieser Effekt kann durch Kombination mit Platin, das weniger aktiv aber gegenüber Schwefel etwas beständiger ist, verbessert werden. Auch das oxidische Trägermaterial hat einen großen Einfluss auf die Aktivität und Stabilität des Katalysators.[5] CeO_2/ZrO_2-Materialien aber auch Al_2O_3 werden häufig verwendet.[6, 7]

Aufgrund der Vergiftungsproblematik wurde nach Möglichkeiten gesucht, die Katalysatoren nach Vergiftung wieder zu regenerieren. Liegt keine Sulfatbildung mit dem Trägermaterial vor (wie es beispielsweise bei Al_2O_3 der Fall ist) ist eine Regenerierung durch Temperaturerhöhung auf ca. 600 °C möglich.[8] Auch ein erhöhter Druck von 4 bar, wie bei Prä-Turbo-Bedingungen, ist dabei förderlich. Hu und Williams[9] haben gezeigt, dass sich der von ihnen untersuchte Pd/Al_2O_3-Katalysator nach Schwefel-Alterung im mageren Betrieb in einer reduzierenden Atmosphäre (fetter Betrieb) regenerieren lässt. Dabei werden Pd-Sulfat-Spezies wieder unter Desorption von SO_2 reduziert und somit für die Methanoxidation aktiviert.

Aktuell gibt es am Markt keine serienreifen Methanoxidationskatalysatoren, die eine flächendeckende Verbreitung dieser Technologie für Großmotoren und hier speziell Marinemotoren ermöglichen. Die

wesentliche Hürde ist hierbei die fehlende Dauerhaltbarkeit im Betrieb selbst bei Kraftstoffen mit einem minimalen Schwefelanteil. Hinzu kommen auf Grund der hohen Edelmetallbeladung sehr hohe Kosten (in der Größenordnung von ca. 30 % des Anschaffungspreises des Motors selbst). Als Beispiel für den Stand der Technik im Bereich Methanoxidation sei hier der Beitrag der MTU bei der CIMAC[10] genannt, in dem ein Katalysatorsystem für einen Gasmotor im Prototyp-Stadium präsentiert wurde. Hier zeigten sich allerdings die wesentlichen Nachteile eines edelmetallhaltigen Methanoxidationskatalysators: Die unzureichende Dauerhaltbarkeit unter Schwefeleinfluss, die eine massive Vergrößerung des verbauten Katalysatorvolumens um den Faktor drei nötig macht, sowie die sehr hohen Kosten. Als weitere Hürden für die Serienreife des Systems werden thermische Alterung des Katalysators und negative Auswirkungen auf transientes Verhalten und den Wirkungsgrad des Motors genannt. Diese Faktoren werden einen flächendeckenden Einsatz des Systems in dieser Form sehr wahrscheinlich verhindern.

Der Katalysatorhersteller Johnson Matthey stellte in seinem CIMAC Beitrag[11] ebenso einen edelmetallhaltigen Methanoxidationskatalysator vor. Dieser erfordert im Betrieb bereits nach wenigen Stunden aufgrund von Vergiftung mit Schwefelverbindungen eine Regeneration. Für die Regeneration muss zum einen der Motor von Mager- auf Fett-Betrieb wechseln und zudem Propan zugegeben werden, um den Schwefel in Form von H_2S auszutreiben. Die Regeneration stellt sich somit als sehr komplex dar und erfordert das Mitführen und Einbringen eines zusätzlichen Kraftstoffs in den Abgastrakt, was einerseits die CO_2-Emission des Systems wieder ansteigen lässt und andererseits für die Integration in den Antriebsstrang eines Großmotors im maritimen Sektor ein wesentliches Hindernis darstellen dürfte. Hinzu kommt, dass durch den Wechsel in den Fett-Betrieb die Bauteiltemperaturen deutlich über die bei mittelschnell oder langsam laufenden Motoren üblichen Temperaturen ansteigen.

Aufgrund der hohen Kosten eines Edelmetallkatalysators wurde viel auf dem Gebiet der edelmetallfreien Katalysatoren geforscht. Hier sind beispielsweise Mischoxide und Perovskite[2] zu nennen. Diese weisen jedoch meist eine geringere Aktivität auf, weshalb insbesondere bei Temperaturen, die in der Abgasnachbehandlung relevant sind, nur unzureichende Methanumsätze erzielt werden.

5) Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Bei der Umsetzung des Projekts waren neben der Interkat Catalyst GmbH auch MAN Energy Solutions sowie die TU München beteiligt.

II) Eingehende Darstellung

1) Erzielte Ergebnisse

Beim im Imokat I Projekt entwickelten Katalysator handelt es sich um einen Eisenzeolith. Als Ausgangspunkt für die Entwicklung wurde daher ein Eisenzeolith von Interkat gewählt, dieser wurde ursprünglich für die selektive katalytische Reduktion (SCR) entwickelt. Für die Oxidation von Methan ist der Katalysator laut Daten von MAN deutlich weniger aktiv als der in Imokat I verwendete Eisenzeolith, zudem ist die Schwefeltoleranz des Imokat I besser (siehe Abb. 1). Die chemische Zusammensetzung von Imokat I und dem Interkat Katalysator ist ähnlich, sie unterscheiden sich jedoch im Cer- und Zircongehalt. Auf Wunsch von MAN wurde daher in der Entwicklung vom Imokat II auf Cer und Zircon im Washcoat verzichtet. Außerdem zeigen Ammoniak-TPD-Messungen, dass der Interkat Katalysator deutlich weniger saure Zentren aufweist als Imokat I.

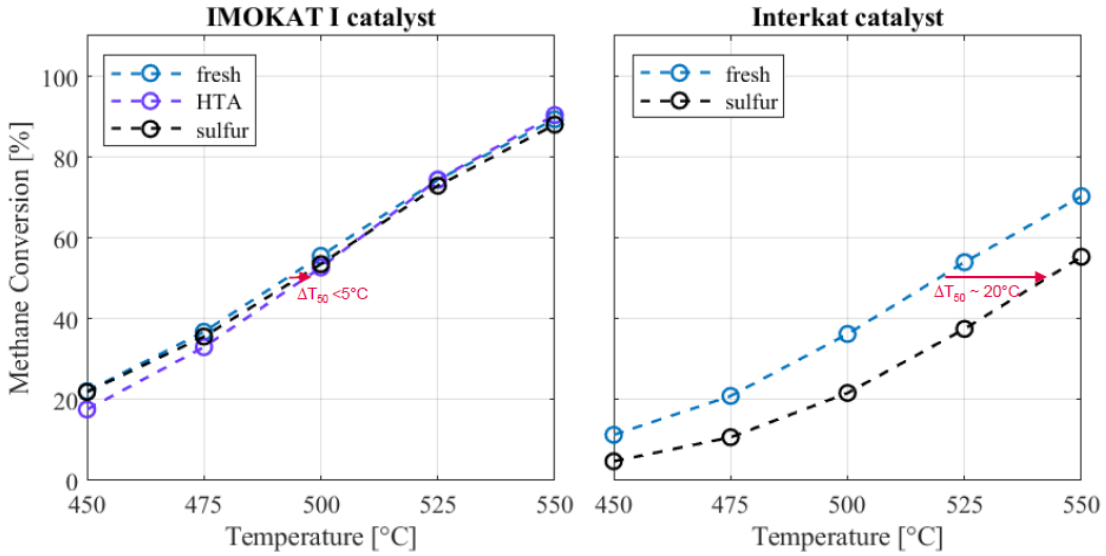


Abb. 1: Methanumsatz des Imokat I Katalysators und des ursprünglichen Interkat-Katalysators mit und ohne SO_2. (Quelle: MAN)

Das erste Ziel in der Katalysatorentwicklung war es eine gleiche oder bessere Aktivität als Imokat I zu erreichen. Anhand der gerade beschriebenen Ergebnisse und Ideen wurden bei Interkat verschiedene Materialien beschafft bzw. vorhandene Materialien auf die Eignung in der Methanoxidation untersucht. Es wurden zunächst zylindrische 1 Zoll x 3 Zoll Kerne mit vorläufigen Washcoats im Labor beschichtet und am Synthesegasteststand vermessen. Die Interkat-Messbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Bei Interkat ist es nicht möglich unter Druck zu messen. In der vorgesehenen Anwendung vor Turbolader, herrschen jedoch hohe Drücke. Bei erhöhtem Druck ist die Adsorption der Reaktanden auf der Katalysatoroberfläche begünstigt, das hilft die Methanoxidation zu beschleunigen. Die Messungen bei Interkat können somit nur ein erstes Indiz sein, die entscheidenden Messungen

sollten jedoch unter Druck durchgeführt werden, um ähnlichere Verhältnisse wie in der Anwendung zu haben. Daher wurden die besten Proben an MAN geschickt. Hierzu wurden die Washcoats nochmal überarbeitet. Unter anderem wurden pH-Wert, Feststoffgehalt und die Partikelgrößenverteilung angepasst, um die gewünschte Rheologie des Washcoats einzustellen. Außerdem wurden verschiedene Bindertypen und -Mengen untersucht, um die Haftung zu optimieren. Dann wurden die Washcoats auf zylindrische 4,6 Zoll x 3 Zoll 400 cpsi Keramiken beschichtet. Die Keramiken wurden anschließend an MAN geschickt und dort so ausgebohrt, dass die für die Messung benötigten 1 Zoll Durchmesser-Kerne erhalten wurden. Die MAN-Testbedingungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Neben der Aktivität im Frischzustand ist besonders wichtig, dass der Katalysator bei hohen Abgastemperaturen möglichst wenig Abfall der Aktivität zeigt. Alle Proben wurden daher bei 650°C für 100 h gealtert, die exakten Bedingungen sind ebenfalls in Tabelle 2 zu finden. Nach der Alterung wurden die Proben erneut vermessen.

Tabelle 1: [redacted]

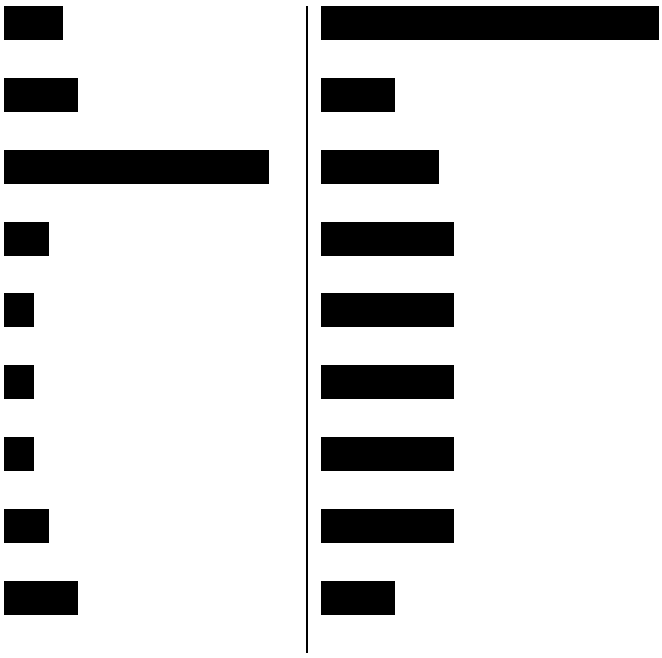
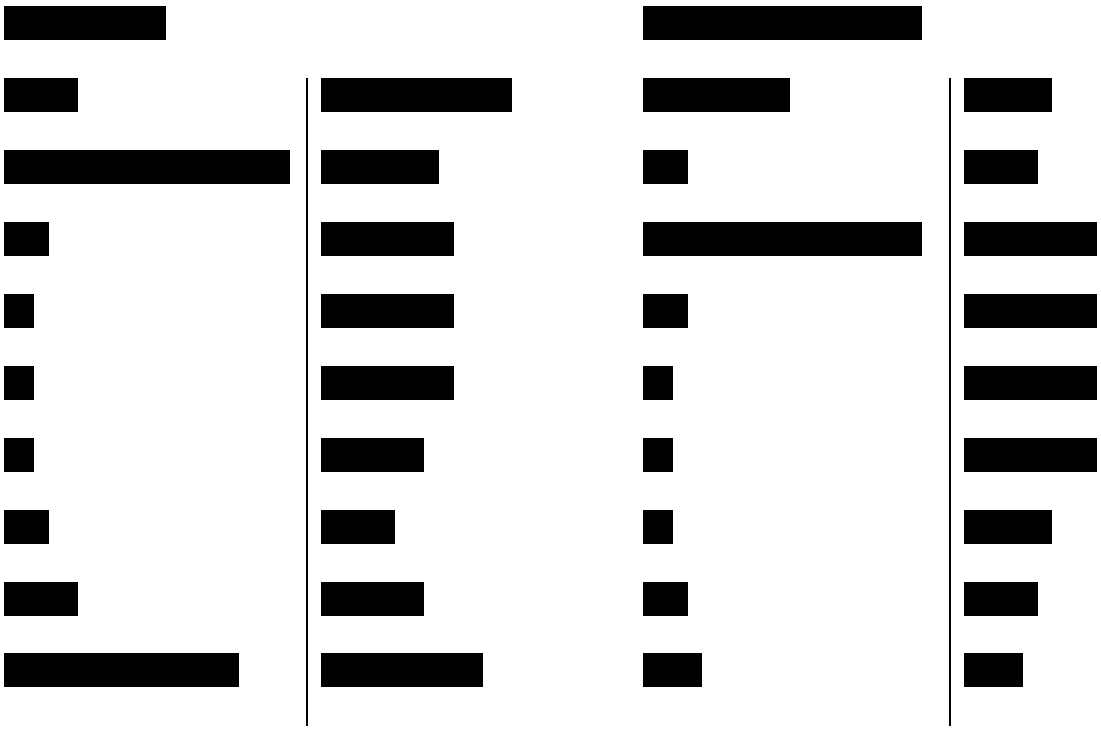


Tabelle 2: [redacted]



Die Abbildung 2, 3 und 4 zeigen die Ergebnisse der frischen und gealterten Katalysatoren. Alle drei entwickelten Katalysatoren zeigen eine deutlich bessere Aktivität als der ursprüngliche Interkat Katalysator (aus Abb. 1). Die Aktivität der Probe Oxi-0132 (siehe Abb. 2) ist über den gesamten Temperaturbereich etwas geringer als die des Imokat I. Die Proben Oxi-0131 und Oxi-0134 (siehe Abb. 3 & Abb. 4) zeigen eine bessere Frischaktivität als Imokat I. Beide Proben sind nach Alterung bei 650°C jedoch weniger aktiv, der Imokat I Katalysator hingegen verliert kaum Aktivität. Beim Katalysator Oxi-0134 ist die Aktivität nach Alterung deshalb geringer als die des Imokat I. Der Katalysator Oxi-0131 hingegen ist sowohl frisch wie auch nach Alterung über den gesamten Temperaturbereich besser als der Imokat I Katalysator. Besonders bei Temperaturen von 525°C oder weniger ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen. In einem weiteren Versuch wurde die Alterung statt 100 h für 125 h lang durchgeführt. Die Methanaktivität unterscheidet sich im Vergleich mit 100 h nicht. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Alterung ein Plateau erreicht hat. Die Washcoatformulierung Oxi-0131 ist die aktivste und wurde daher ausgewählt.

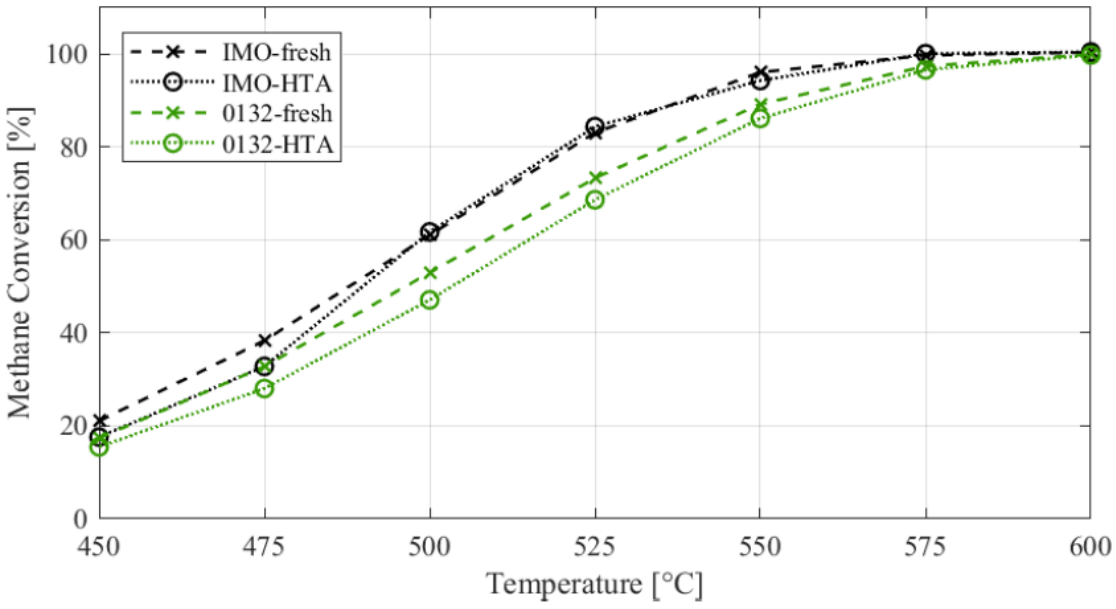


Abb. 2: Methanumsatz des Imokat I Katalysators und von Probe Oxi-0132 frisch und nach Alterung. (Quelle: MAN)

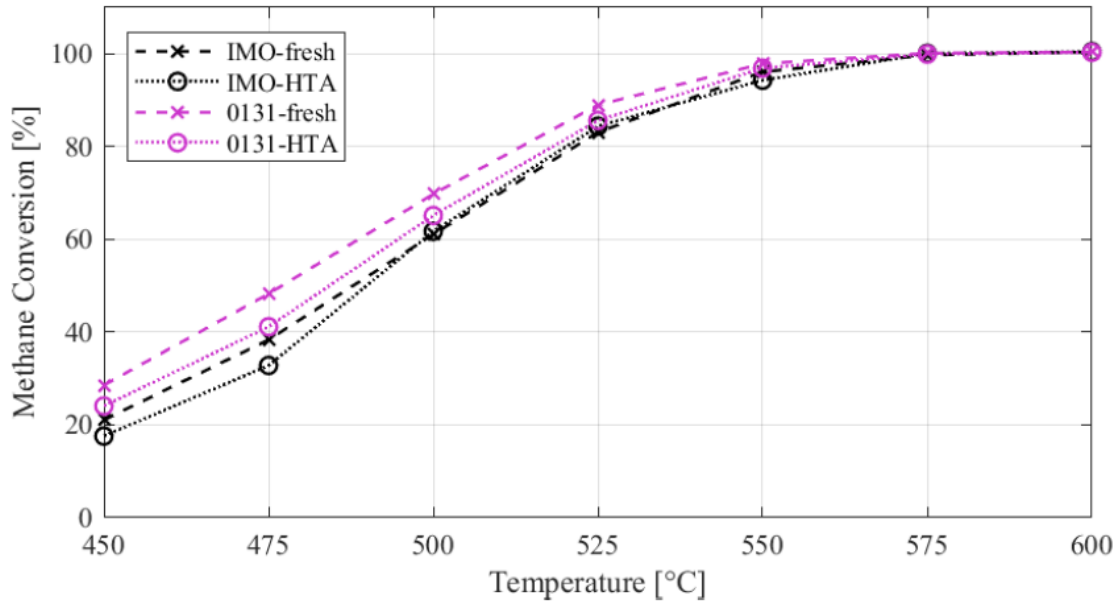


Abb. 3: Methanumsatz des Imokat I Katalysators und von Probe Oxi-0131 frisch und nach Alterung. (Quelle: MAN)

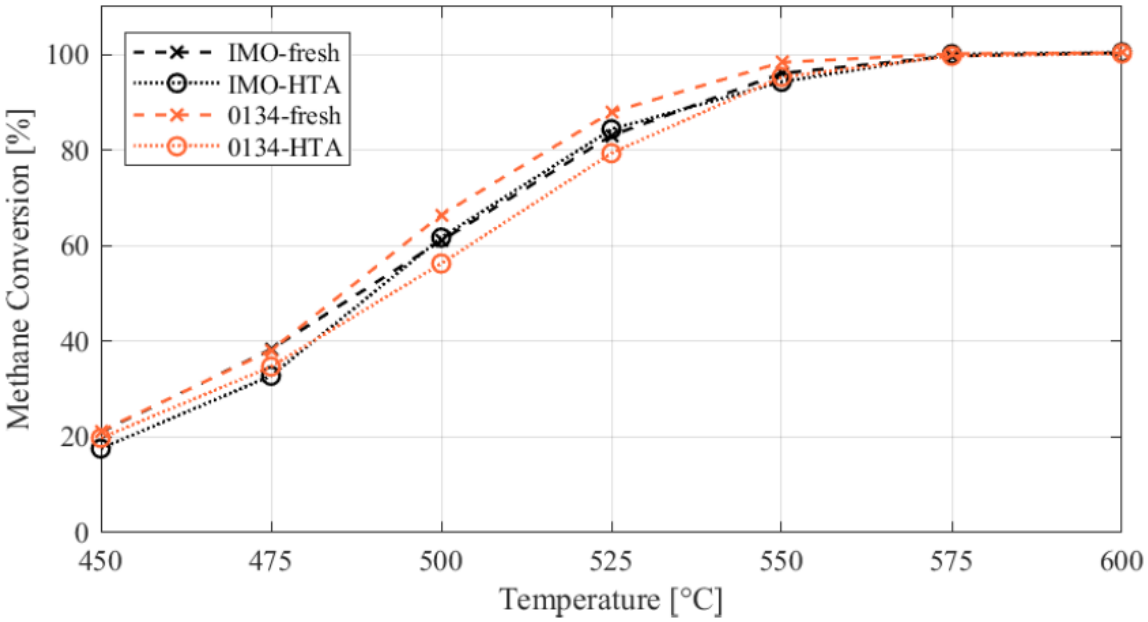


Abb. 4: Methanumsatz des Imokat I Katalysators und von Probe Oxi-0134 frisch und nach Alterung. (Quelle: MAN)

Im nächsten Schritt wurde die Washcoatbeladung (Schichtdicke der Beschichtung) variiert. Hierfür wurden drei Proben präpariert und bei Interkat und MAN vermessen. Die Ergebnisse von Interkat sind in Abb. 5 dargestellt. Die Ergebnisse von MAN bestätigen die Interkat-Ergebnisse. Oxi-0131 hat die höchste Washcoatbeladung, Oxi-0145 hat 2/3 der Maximalbeladung und Oxi-0144 hat die Hälfte der Maximalbeladung. Die Aktivitätsmessungen zeigen, dass die Hälfte der Beladung nicht ausreicht, um die höchste Methanoxidation zu erreichen. 2/3 der Beladung hingegen sind ausreichend, es wird fast exakt der gleiche Umsatz wie mit der höchsten Beladung erreicht (Messabweichungen). Die Washcoatbeladung des Katalysators sollte somit immer oberhalb von Oxi-145 liegen, diese Beladung wird als Mindestbeladung festgelegt. Wird mehr Washcoat beschichtet, so ist das gefertigte Teil in Ordnung, wird weniger beschichtet ist das Teil nicht in Ordnung.

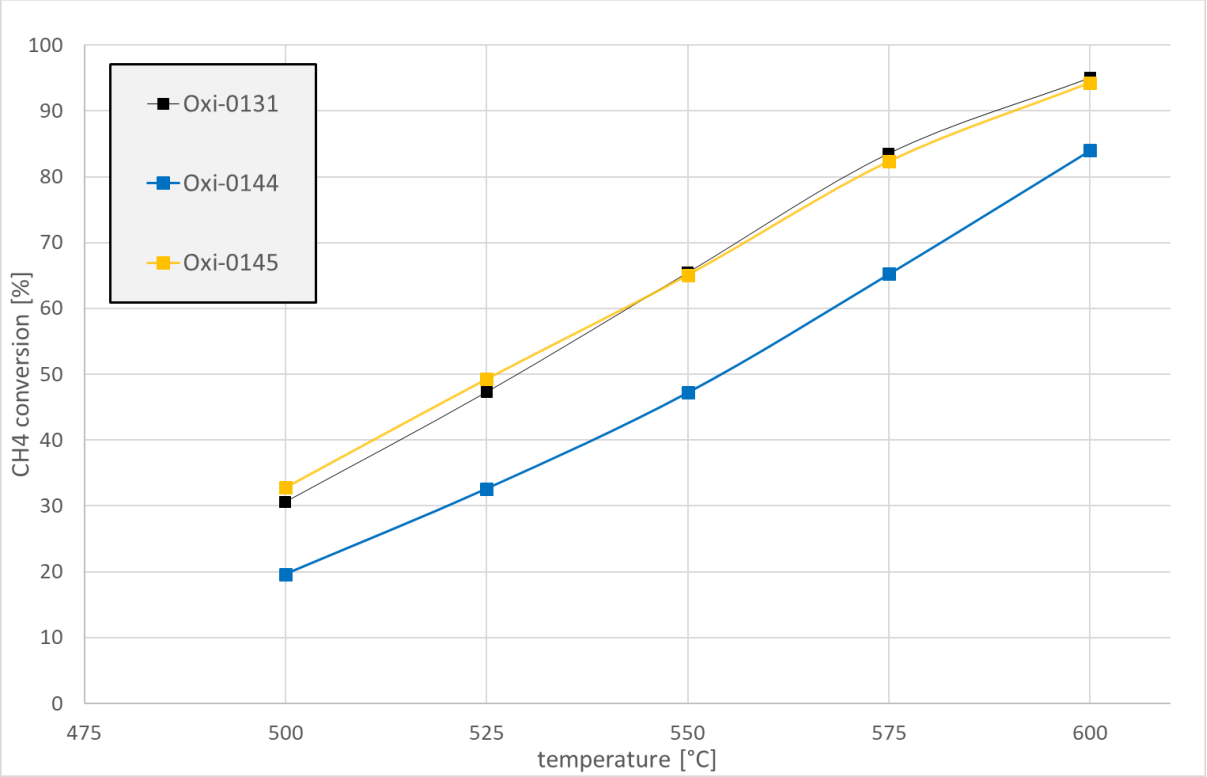


Abb. 5: Methanumsatz von drei Katalysatoren mit unterschiedlichen Washcoatbeladungen.

Bislang wurde nur der Methanumsatz diskutiert. Neben Methan sollen jedoch auch CO und Formaldehyd so gut wie möglich umgesetzt werden. Hierfür wurden Katalysatoren mit einer geringen Beladung an Platin getestet. Die zwei zunächst gefertigten Muster sind in Tabelle 3 beschrieben. Beide Katalysatoren haben 4 g/ft^3 Platin. Das Platin ist auf TiO_2 bzw. Al_2O_3 fixiert. Pt@TiO_2 wurde in den Washcoat gemischt. Pt@Al_2O_3 wurde als Zone am Ende des Katalysators beschichtet. Die beiden Muster wurden bei MAN vermessen. Es zeigt sich, dass beide Katalysatoren frisch wie gewünscht CO umsetzen. Nach hydrothermaler Alterung bei 650°C ist der Katalysator mit Pt@TiO_2 deutlich weniger aktiv. Außerdem ist die Methanaktivität niedriger als ohne Pt@TiO_2 (bereits beim frischen Katalysator). Der Katalysator Oxi-0136 mit Pt@Al_2O_3 zeigt eine unveränderte Methanaktivität und setzt sowohl frisch wie auch nach hydrothermaler Alterung CO vollständig um. Daher wurde Oxi-0136 ausgewählt, im späteren Verlauf des Projekts wurde die Zonenlänge und Edelmetallbeladung noch angepasst.

Tabelle 3: Erste Muster mit Platin.

	$Pt@TiO_2$ im Washcoat	$Pt@Al_2O_3$ als Zone
Bezeichnung	Oxi-0135	Oxi-0136
Träger	TiO_2	Al_2O_3
Menge Pt im Kat	4 g/ft^3	4 g/ft^3

Oxi-0136 wurde bei MAN auch auf seine Schwefeltoleranz getestet. Es zeigt sich, dass der Katalysator 185 h mit 50 ppm SO_2 übersteht ohne dabei Methanaktivität zu verlieren. Außerdem sind die Methanumsätze bei 525°C und 550°C nicht abhängig von der SO_2-Menge im Abgas (im Bereich 0 ppm bis 50 ppm).

Als Substrat wurde 13x8“ Keramik mit 400 cpsi ausgewählt. Die Washcoathaftung wurde in einem Hot-shake-Test untersucht, dafür wurden zwei 13x8“ Substrate beschichtet (ohne Platinzone). Die Beschichtung wurde bei bis zu 650 °C für 30 bis 40 h mit bis zu 28 g Beschleunigung getestet. Es traten keine Probleme mit der Washcoathaftung auf. Abb. 6 zeigt eine Aufnahme am Rasterelektronenmikroskop: Der Washcoat ist intakt. Auch die Methanaktivität ist unverändert.

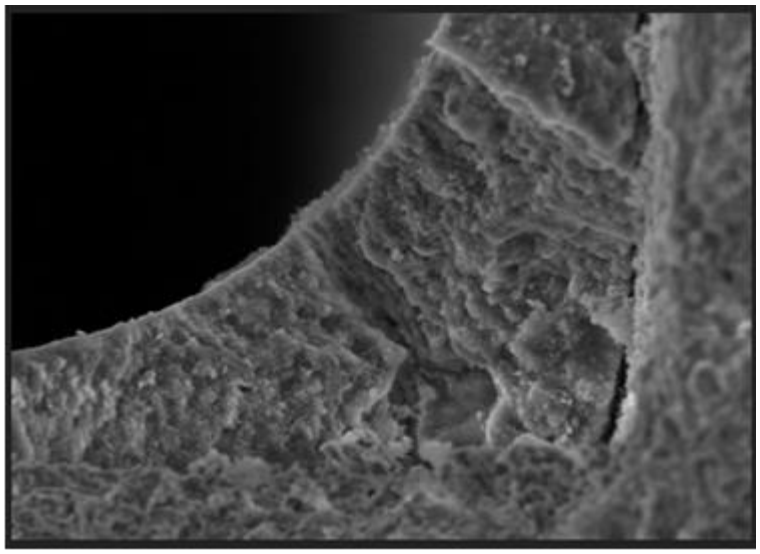


Abb. 6: Rasterlektronenmikroskopaufnahme von Katalysator nach Hot-shake-Test. (Quelle: MAN)

Für die Motorprüfstandsversuche wurden 10 Substrate mit Platinzone sowie 10 Substrate ohne Platinzone für MAN gefertigt. Das sind insgesamt rund 350 l Katalysatorvolumen. Hierfür musste eine größere Menge Washcoat hergestellt werden. Um sicherzustellen, dass die Aktivität des Washcoats gleich ist wie die eines im Labor hergestellten Washcoats, wurden beide Washcoats auf 1x3“ Kerne

beschichtet und am Synthesegasteststand vermessen. Abb. 7 zeigt die Methan-Aktivität der beiden Proben. Es ist kein Unterschied zu erkennen, außerdem ist die Washcoathaftung weiterhin gut. Das Scale-up war erfolgreich.

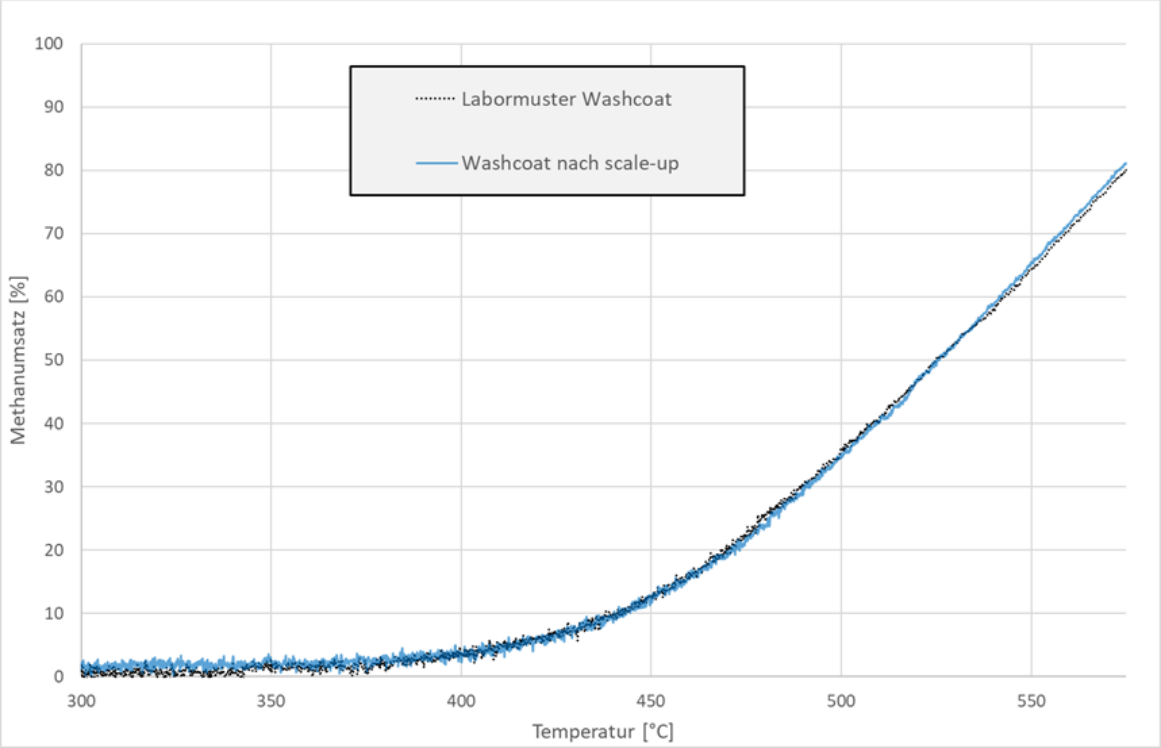


Abb. 7: Vergleich des Methanumsatzes eine Laborwashcoats 2 kg mit einem Produktionswashcoat 200 kg.

Es wurden 22 Katalysatoren gefertigt, zwei Stück wurden als Rückstellmuster bei Interkat gelagert. 20 Katalysatoren wurden an MAN geliefert. Abbildung 8 zeigt ein Foto von zehn der gefertigten Katalysatoren vor der Auslieferung. Bei der Fertigung der Katalysatoren konnten viele Erkenntnisse gewonnen werden. Der Beschichtungsprozess und die Washcoatherstellung wurden weiter optimiert. Die Prozesse wurden an die Musterproduktion übertragen.

Abb. 8: Zehn beschichtete Imokat II Katalysatoren für den Motorprüfstand.

In AP4 war ursprünglich die Fertigung von Katalysatoren für den Feldtest geplant. Im Unterschied zur Planung wurde der Feldtest jedoch nicht durchgeführt. Daher wurden keine Katalysatoren für den Feldtest gefertigt.

2) Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Siehe Anlage

3) Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeit

Die geleisteten Arbeiten waren notwendig und angemessen. Die zur Erreichung der Ziele notwendigen Arbeiten wurden effizient durchgeführt. Die Details sind der ausführlichen Darstellung der Ergebnisse zu entnehmen.

4) Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse

In diesem Projekt wurde u.a. der Katalysator optimiert und es wurde ein Beschichtungsprozess entwickelt. Interkat verfügt somit über das Wissen für die Fertigung vom edelmetallfreien Methanoxidationskatalysator. Diese können sowohl MAN Energy Solutions wie auch andere Kunden

angeboten werden. Die Nachfrage im Markt bestimmt letztendlich, wie hoch der Beitrag in Sachen Umweltschutz und Reduktion von Treibhausgasen sein wird.

5) Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens an anderen Stellen

Es ist kein technisch realisiertes Vorhaben bekannt.

6) Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Statustagung Maritime Technologien 2024, FAD Konferenz 2024

Quellen

[1] Resolution MEPC.281(70). 2014. Guidelines on the method of calculation of the attained EEDI for new ships; (Umrechnungsfaktor (CF) von 2,750 t-CO2/t-fuel für LNG bei einem durchschnittlichen Heizwert von 48000 kJ/kg verglichen mit einem CF von 3,206 t-CO2/t-fuel für Dieselkraftstoff bei einem durchschnittlichen Heizwert von 42700 kJ/kg)

[2] Choudhary, T.; Banerjee, S. & Choudhary, V., Catalysts for combustion of methane and lower alkanes, Applied Catalysis A: General, **2002**, 234, 1-23

[3] Gélin, P. & Primet, M., Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review, Applied Catalysis B: Environmental, Elsevier BV, **2002**, 39, 1-37

[4] Albers, P.; Pietsch, J. & Parker, S. F., Poisoning and deactivation of palladium catalysts, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **2001**, 173, 275-286

[5] Escandón, L. S.; Ordóñez, S.; Vega, A. & Diez, F. V., Sulphur poisoning of palladium catalysts used for methane combustion: Effect of the support, Journal of Hazardous Materials, **2008**, 153, 742-750

[6] Yamamoto, H.; Satokawa, S.; Yahagi, M.; Yamaseki, K.; Hoshi, F.; Uchida, H. & Yokota, H., Catalytic removal of methane and NOx in lean-burn natural-gas engine exhaust, 21st World Gas Conference, **2000**

[7] Worth, D. J.; Stettler, M. E. J.; Dickinson, P.; Hegarty, K. & Boies, A. M., Characterization and Evaluation of Methane Oxidation Catalysts for Dual-Fuel Diesel and Natural Gas Engines, Emission Control Science and Technology, **2016**, 2, 204-214

[8] Gremminger, A.; Lott, P.; Merts, M.; Casapu, M.; Grunwaldt, J.-D. & Deutschmann, O., Sulfur poisoning and regeneration of bimetallic Pd-Pt methane oxidation catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, Elsevier BV, **2017**, 218, 833-843

[9] Hu, L. R. & Williams, S., Sulfur Poisoning and Regeneration of Pd Catalyst under Simulated Emission Conditions of Natural Gas Engine, DCL International, Inc., **2007**

[10] Haas, C., Pre-Turbine Catalytic Methane Oxidation for Lean-Burn Natural Gas Engines, CIMAC Conference, **2019**, Paper No. 240

[11] McCarney, J., Recent Insights into How Catalytic Aftertreatment Can Be Used to Resolve Methane Slip from Lean Burn Natural Gas Engines, CIMAC Conference, **2019**, Paper No. 398

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant bzw. keine ISBN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel IMOKAT II – Entwicklung eines innovativen Methanoxidationskatalysators zur Senkung der Abgasemissionen von Großmotoren für maritime und stationäre Anwendungen im Gasbetrieb	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Mack, Daniel Spengler, Jörg (FAD Konferenz und Statustagung Maritime Technologien wurde von Mitarbeitern der MAN Energy Solutions vorgestellt)	5. Abschlussdatum des Vorhabens Mai 2024 6. Veröffentlichungsdatum November, Dezember 2024 7. Form der Publikation elektronisch, Tagungsband, Vortrag
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) INTERKAT Catalyst GmbH Eduard-Rhein-Straße 25 53639 Königswinter	9. Ber. Nr. Durchführende Institution - 10. Förderkennzeichen 03SX535C 11. Seitenzahl 15
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) 53107 Bonn	13. Literaturangaben 11 14. Tabellen 3 15. Abbildungen 8
16. Zusätzliche Angaben -	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) TIB Hannover, November 2024 FAD Konferenz, Dresden, 06.11.2024 Statustagung Maritime Technologien, Berlin, 05.12.2024	

18. Kurzfassung

Die Reduktion von Treibhausgas-Emissionen ist dringend notwendig, um den Klimawandel und die damit einhergehenden Folgen abzumildern. Auch vom maritimen Sektor wird gefordert Treibhausgas-Emissionen in den kommenden Jahren signifikant zu reduzieren. Ein Wechsel von Dieselmotoren zu Gasmotoren oder Dual-Fuel-Motoren ist zielführend, da sich allein aufgrund des besseren Kohlenstoff zu Wasserstoff Verhältnisses im Flüssiggas die CO2-Emissionen bei der Verwendung von Gasmotoren um etwa 20 % verringern lassen. Allerdings enthält das Abgas solcher Gasmotoren das Treibhausgas Methan. Die Methanemissionen, die durch unvollständige Verbrennung des Kraftstoffs auftreten müssen vermindert werden.

Zur Oxidation von Methan sind heutzutage typischerweise edelmetallhaltige Katalysatoren bekannt. Diese Katalysatoren erreichen im frischen Zustand zwar hohe Methanumsätze, die Deaktivierung u.a. durch geringe Mengen an schwefelhaltigen Verbindungen ist jedoch ein bislang nicht gelöstes Problem. Außerdem sind die Katalysatoren aufgrund der hohen Edelmetallgehalte sehr teuer.

Im Projekt IMOKAT II soll der in IMOKAT I entwickelte edelmetallfreie Methankatalysator weiter optimiert werden. Die Herstellung des Katalysators soll industrialisiert werden. Außerdem soll die Integration an einem seriennahen Großmotor erfolgen. Bei der Umsetzung des Projekts waren neben der Interkat Catalyst GmbH auch MAN Energy Solutions sowie die TU München beteiligt.

Die Aufgaben bei Interkat waren:

1) Optimierung des Katalysators
2) Entwicklung eines Beschichtungsprozesses
3) Fertigung von Katalysatoren für Motorprüfstandsversuche bei MAN Energy Solutions

Die Optimierung des Katalysators beinhaltete ein Screening verschiedener Materialien, sowie die Optimierung der Washcoatzusammensetzung. Es wurden zunächst mit vorläufigen Washcoats zylindrische 1 Zoll x 3 Zoll Kerne im Labor beschichtet und am Synthesegasteststand vermessen. Anhand der gemessenen Methanaktivitäten wurden die vielversprechendsten Washcoats für die Beschichtung größerer Keramiksubstrate (zylindrisch, 4,6 Zoll x 3 Zoll, 400 cpsi) ausgewählt. Bevor diese Substrate beschichtet werden konnten, wurde der Washcoats weiter verbessert. Darüber hinaus wurden verschiedene Bindertypen und -mengen erprobt, welche die Haftung auf dem Träger verbessern. Die vielversprechendsten Katalysatoren wurden bei MAN am Synthesegasteststand vermessen. Hierbei wurden neben der Methanaktivität auch die Aktivität in der Oxidation von CO und Formaldehyd sowie die Schwefelbeständigkeit und die hydrothermale Stabilität überprüft. Schließlich wurde eine Washcoatformulierung ausgewählt.

Mit dieser finalen Washcoatformulierung wurden bei Interkat weitere Beschichtungsversuche durchgeführt und der Beschichtungsprozess optimiert. Außerdem wurde die optimale Washcoatbeladung ermittelt. Im Hot-shake-Test konnte gezeigt werden, dass die Haftung des Washcoats auch bei hohen Temperaturen und hohen Beschleunigungen über viele Stunden gewährleistet ist. Die Washcoatherstellung und Beschichtung wurde erfolgreich vom Labormaßstab in den Produktionsmaßstab übertragen. Für Motorprüfstandsversuche bei MAN wurden 20 Katalysatoren im Maßstab 13 Zoll x 8 Zoll gefertigt.

19. Schlagwörter

Katalysator, Methan, Emissionen, Oxidation, edelmetallfrei, Beschichtung

20. Verlag	21. Preis
-	-