IMOKAT II

Entwicklung eines innovativen Methanoxidationskatalysators zur Senkung der Abgasemissionen von Großmotoren für maritime und stationäre Anwendung im Gasbetrieb

Bestimmung von Kinetik und Katalysatordesaktivierung in der Methanoxidation

Abschlussbericht der Technischen Universität München (TUM),

School of Natural Sciences, Lehrstuhl I für Technische Chemie

Förderkennzeichen: 03SX535B

Autoren: Anne Niederdränk, Christian Bauer,

Prof. Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen

Leah Nuss, Prof. Helge Stein

Datum: 29.11.2024

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie unter dem Förderkennzeichen 03SX535B gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

1 Kurze Darstellung

1.1 Aufgabenstellung

Im geplanten Vorhaben IMOKAT (Teil II) (Entwicklung eines innovativen Methanoxidationskatalysators zur Senkung der Abgasemissionen von Großmotoren für maritime und stationäre Anwendung im Gasbetrieb) soll der in IMOKAT (FKZ: 03SX438A, Dauer 01.06.2017 – 30.11.2019) gefundene Katalysator zur Methanoxidation weiter (hinsichtlich Methanumsatz) optimiert werden. Dafür sollen durch umfangreiche Charakterisierung die kritischen Materialdeskriptoren für hohe Aktivität identifiziert werden. Zudem ist der Einfluss der Parameter zur Prozessführung sowie unterschiedlicher Edukt-Zusammensetzungen zu ermitteln und ein kinetisches Modell basierend auf kinetischen Messungen zur Methanoxidation aufzustellen. Darüber hinaus ist auch die Eignung des Katalysators für die simultane Methanoxidation und Stickoxidreduktion unter realitätsnahen Abgasstrombedingungen zu bewerten.

1.2 Voraussetzungen unter denen das Projekt durchgeführt wurde

Zur Durchführung des Projektes IMOKAT II wurde ein Verbund aus der MAN Energy Solutions SE, dem Katalysatorhersteller Interkat Catalyst GmbH sowie dem Lehrstuhl I für Technische Chemie der Technischen Universität München (TUM) geschlossen. Während MAN Energy Solutions SE, als späterer industrieller Verwender der Katalysatortechnologie, die Optimierung des Gesamtsystems Katalysator – Motor untersucht und validiert hat, wurde von Interkat Catalyst GmbH der Katalysator und das Wabensystem weiterentwickelt. Der Lehrstuhl I für Technische Chemie kam im Verbund hinzu zur umfangreichen Materialcharakterisierung des Katalysators und kinetischen Beschreibung der Methanoxidation, sowie zur weiteren Untersuchung des Alterungsverhaltens des Katalysatorsystems.

1.3 Planung und Ablauf

IMOKAT II wurde unter der Leitung von MAN Energy Solutions SE in Zusammenarbeit mit Interkat Catalyst GmbH und dem Lehrstuhl I für Technische Chemie der TUM durchgeführt. Der Arbeitsplan der TUM ist nachfolgend dargestellt.

Der im ersten Förderbescheid gewährte Projektzeitraum ging vom 01.12.2020 bis 30.11.2023.

Aufgrund von deutlichen Lieferverzögerungen bei MAN Energy Solutions SE, wie auch am Lehrstuhl I für Technische Chemie der TUM beim komplexen Kinetik-Teststand sowie anschließender umfangreichen Beeinträchtigungen der Messungen durch Schwierigkeiten am Teststand, wurde eine kostenneutrale Verlängerung um insgesamt neun Monate beantragt und gewährt. Der Projektzeitraum wurde somit bis zum 31.08.2024 verlängert. Die zuvor definierten Arbeitspakete zur Charakterisierung des Katalysators, Inbetriebnahme des kinetischen Teststandes sowie die Durchführung der kinetischen Messungen und die darauf basierende anschließende Entwicklung eines Kinetikmodells, wurden in vollem Umfang bearbeitet. Die Meilensteine wurden auf Grund der genannten Verzögerungen verschoben, konnten daraufhin jedoch fristgerecht erreicht werden. Die Katalysatordesaktivierung konnte durch die beträchtlichen Verzögerungen am kinetischen Teststand nicht mehr ausführlich untersucht werden, weshalb die Charakterisierung und Analyse von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen bei der Katalysatordesaktivierung sowie die Entwicklung des Alterungsmodells im Rahmen des Nachfolgeprojektes RIMO-Kat weitergeführt und verfeinert werden sollen, um aussagekräftige Ergebnisse zur Stabilität des Katalysators zu erhalten.

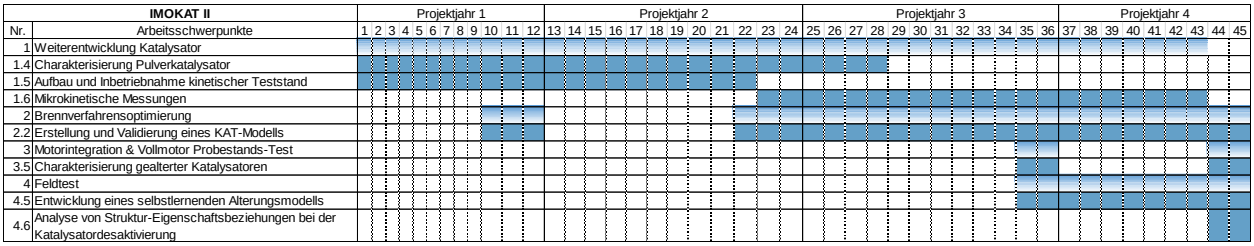

Abbildung 1: Verteilung der Arbeitspakete auf die Projektlaufzeit.

1.4 Wissenschaftlicher und Technischer Stand der Technik

Die Reduktion von Treibhausgasen in der Schifffahrt ist ein zentraler Aspekt zur Bekämpfung des Klimawandels. Durch die Einführung der IMO Tier III-Richtlinie im Jahr 2016 wurden die NO_x-Emissionen im maritimen Bereich stark limitiert, was den Einsatz von Dual-Fuel- und Gasmotoren fördert, da diese Motoren weniger CO_2- und NO_x-Emissionen als Dieselmotoren verursachen. Aufgrund unvollständiger Verbrennung tritt jedoch vermehrt Methan im Abgas auf. Methan hat auf 20 Jahre gerechnet einen CO_2-Äquivalenzwert von 86 und ist somit ein deutlich stärkeres Treibhausgas als CO_2 [1]. Um den positiven Effekt von Gasmotoren nicht durch hohe Methanemissionen zunichte zu machen, soll das Methan daher zu CO_2 oxidiert werden.

1.4.1 Reaktionen, Katalysatoren und Reaktionsmechanismus

Bei der klassischen Methanoxidation wird als Oxidationsmittel molekularer Sauerstoff aus der Luft gemäß Gleichung (I) eingesetzt.

$$CH_4 + 2\ O_2 \rightleftarrows CO_2 + 2\ H_2O \qquad (I)$$

Da Methan thermodynamisch sehr stabil ist, erfordert die Oxidation hohe Temperaturen und den Einsatz eines Katalysators. Die Reaktionsbedingungen in realen Anwendungen, insbesondere im industriell erforderlichen Temperatur- und Druckbereich, werden oft durch die wirtschaftlich zur Verfügung stehenden Abgasbedingungen festgelegt. Vornehmlich werden bisher für die Methanoxidation Edelmetallkatalysatoren wie Pt und Pd eingesetzt, obwohl sie aufgrund hoher Kosten und der im Abgas herrschenden Desaktivierungsprozesse oft nicht wirtschaftlich sind. Auch das im Abgas vorhandene NO_x kann zu einer Verringerung des Umsatzes von Methan führen [2].

Bei Pd-Katalysatoren wird angenommen, dass das unter Reaktionsbedingungen vorliegende Palladiumoxid die katalytisch aktive Phase ist, die in Kombination mit metallischem Pd besonders aktiv ist [3, 4]. Die Geschwindigkeit der Methanoxidation hängt dabei nicht nur von der Oxidationsstufe, sondern auch von der Partikelgröße und dem Trägermaterial ab [5]. Typische Trägermaterialien sind ZrO_2 [3, 6-8], CeO_2 [9] oder Mischoxide dieser Stoffe [10]. Ce-haltige Metalloxide bieten aufgrund ihrer Redoxeigenschaften eine Sauerstoffspeicherkapazität, die sich bei Oxidationsreaktionen als vorteilhaft erweist.

Gemäß Literatur verläuft die Reaktion über edelmetallbasierte Katalysatoren meist nach dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus, bei dem ein Gittersauerstoff des Katalysators an der Oxidationsreaktion beteiligt ist [11]. Die Aktivierung des Methanmoleküls bzw. die Spaltung der ersten C-H-Bindung wird als geschwindigkeitsbestimmender Schritt in dieser Reaktion angenommen [12, 13]. Die abstrahierten H-Atome reagieren mit dem Gittersauerstoff zu OH-Gruppen und erzeugen hierdurch Sauerstofffehlstellen an der Oberfläche, die durch O_2 aus der Gasphase wieder aufgefüllt werden. Durch die Redoxreaktion mit dem Katalysator spielt das Trägeroxid eine wichtige Rolle. CO_2 entsteht schließlich über ein COH-Zwischenprodukt, bevor die letzte C-H-Bindung gespalten wird [14]. Bei mageren Reaktionsbedingungen im niedrigen Temperaturbereich wurde stattdessen die Desorption von H_2O als geschwindigkeits-bestimmender Schritt identifiziert [13]. Neben Pd zeigt auch Pt eine hohe Aktivität für die Methanoxidation [15, 16].

Neben den genannten edelmetallhaltigen Katalysatoren wurden inzwischen auch edelmetallfreie Katalysatorsysteme untersucht. Dazu zählen Perovskite (Mn-, La-haltig) [17-20], dotierte Metalloxide (insbesondere Mn- und Co-haltiges ZrO_2) [21] und Hexaaluminate [22-25], von denen vor allem letztere besonders für Hochtemperaturanwendungen geeignet sind [5].

Alternativ lassen sich auch andere im Abgas vorhandenen Oxidationsmittel zur Oxidation von Methan verwenden, wie das stärkere Oxidationsmittel NO_2. Die Methanoxidation verläuft dann nach Gleichung (II) und (III).

$$CH_4 + 4\ NO_2 \rightleftarrows CO_2 + 2\ H_2O + 4\ NO \quad \text{(II)}$$

$$CH_4 + 3\ NO_2 \rightleftarrows CO + 2\ H_2O + 3\ NO \quad \text{(III)}$$

Gleichzeitig kann das entstehende NO auch durch eine SCR-Reaktion mit Methan als Reduktionsmittel gemäß Gleichung (IV) weiter umgesetzt werden zu Stickstoff (N_2).

$$CH_4 + O_2 + 2\ NO \rightleftarrows CO_2 + 2\ H_2O + N_2 \quad \text{(IV)}$$

Die Mechanismen und Reaktionspfade sowie die Kinetik der heterogen katalysierten Methanoxidation, sowohl mit O_2 als auch NO_2 als Oxidationsmittel, sind bislang in der Literatur wenig untersucht für Grundmetallkatalysatoren.

1.4.2 Desaktivierung

Methanoxidationskatalysatoren unterliegen aufgrund der hohen Temperaturen und der im Feedgasstrom enthaltenen Verunreinigungen häufig einer erheblichen Desaktivierung. Ein wesentlicher Alterungsmechanismus bei Pd-basierten Trägerkatalysatoren ist das Sintern von geträgerten Nanopartikeln. Zudem führt auch das Reaktionsprodukt H_2O zu einer erheblichen Desaktivierung von Edelmetallkatalysatoren. Es wird angenommen, dass sich durch das H_2O Metallhydroxide ausbilden, die die aktive Oberfläche der Metalloxide reduzieren und dadurch die katalytische Aktivität verringern [13]. Zusätzlich kann die Desorption von H_2O zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt werden [26] und es zu einem dampfinduzierten Sintern von Pd kommen [27].

Ein weiteres erhebliches Problem bei der Methanoxidation sind schwefelhaltige Verunreinigungen wie H_2S und SO_2. Hierdurch bilden sich Sulfate und Sulfite, die die aktiven Zentren des Katalysators blockieren und somit die katalytische Aktivität verringern [28, 29]. Es wird berichtet,

dass jedoch eine Wasserstoffbehandlung bei 600 °C den Katalysator nahezu vollständig regenerieren kann [30]. Auch ein Spillover von Schwefelverbindungen vom Trägermaterial zu den Pd(oxid)-Zentren wird als mögliche Ursache für die Desaktivierung betrachtet [31].

Zur Analyse von Alterungsprozessen kommen verschiedene Methoden zum Einsatz. Zuletzt hat das maschinelle Lernen mit künstlichen neuronalen Netzwerken (ANNs) auch in der Katalyseforschung Anwendung gefunden [32]. Neben ihrer Nutzung in der Entwicklung neuer Katalysatoren und der Strukturaufklärung wurde beispielsweise das Desaktivierungsverhalten von CuO-ZnO-Al_2O_3-Katalysatoren in der Methanolsynthese modelliert. Dabei zeigte sich, dass ANNs ein großes Potenzial besitzen, Aktivitätsverläufe in Abhängigkeit von der Zeit präzise zu beschreiben [33].

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Projekt war ein Verbundprojekt aus MAN Energy Solutions SE, Interkat Catalyst GmbH und dem Lehrstuhl I für Technische Chemie, die die Arbeitspakete und Meilensteine aufgeteilt und bearbeitet haben. Bei den Arbeitspaketen von der TUM hat der Lehrstuhl I für Technische Chemie zusätzlich mit der Professur für Digitale Katalyse der TUM zusammengearbeitet zur Erstellung des Alterungsmodells basierend auf Machine Learning, da diese bereits Kenntnisse im Bereich Machine Learning und Neuronale Netzwerke aufwiesen.

2 Eingehende Darstellung

2.1 Darstellung der erzielten Ergebnisse und Gegenüberstellung mit den vorgegebenen Zielen

Ziel des Verbundprojekts IMOKAT II war die Marktreife eines seriennahen Großmotors für maritime und stationäre Anwendung im Gasbetrieb mit einem im Vergleich zum status quo 70 % verringerten Methanausstoß. An der TUM sollten für die Optimierung des Katalysators die kritischen Materialdeskriptoren identifiziert werden für hohe katalytische Aktivität. Außerdem sollte mithilfe eines neuen kinetischen Teststandes der Einfluss von Prozessparametern und Feedzusammensetzungen ermittelt und darauf basierend ein kinetisches Modell aufgestellt werden. Durch die Analyse von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen sollte zudem die Katalysatordesaktivierung untersucht und mittels Machine Learning ein Alterungsmodell erstellt werden.

2.1.1 Experimentelle Durchführung der Katalysatorsynthese, Aktivitäts- und Charakterisierungsmessungen

Als Katalysatoren wurden vom Projektpartner MAN Energy Solutions SE der im Vorprojekt IMOKAT gefundene Katalysator (I1), wie auch der in IMOKAT II optimierte Katalysator (I2) durch Interkat Catalyst GmbH zur Verfügung gestellt. Um aussagekräftigere Aussagen über kritische Materialparameter für eine hohe katalytische Aktivität treffen zu können, wurden außerdem Katalysatoren an der TUM hergestellt. Dafür wurde Eisen durch unterschiedliche Syntheserouten dem Zeolithen (Z) hinzugefügt. Als Methoden wurden Mörsern (M), Trockenimprägnierung (T) sowie Flüssigionenaustausch (F) verwendet.

Für die katalytischen Messungen wurde an der TUM ein neuer kinetischer Teststand aufgebaut und in Betrieb genommen. Der Versuchsstand ist in Abbildung 2 zu sehen. Nachdem die ersten Startschwierigkeiten beseitigt wurden, wurde die Anlage auf Funktionsfähigkeit überprüft und mittels erster Messungen validiert. Außerdem wurden die am Versuchsstand möglichen messbaren Betriebsparameter getestet und mit realen Prozessbedingungen verglichen.

Abbildung 2: Kinetischer Teststand an der TUM.

Die katalytischen Messungen wurden mit pulverförmigem Katalysator in einem mit Quarzglas beschichtetem Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm durchgeführt. Der Feststoff wurde mit Quarzwollestopfen auf jeder Seite des Katalysatorbetts fixiert. Der Rohrreaktor wurde in der Gasleitung positioniert, und ein Thermoelement wurde am Anfang des Katalysatorbetts angebracht, um die Temperatur im Festbett zu verfolgen. Außerdem wurde das Katalysatorpulver

mit Inertmaterial (SiC) verdünnt, um eine Überhitzung des Katalysatorbetts zu vermeiden. Um sicherzustellen, dass sich keine Hotspots bilden, wurde der Katalysator mit unterschiedlichen Mengen an SiC verdünnt. Es hat sich gezeigt, dass bei einem Verhältnis von 1:9 von Katalysator zu SiC eine größtmögliche Isothermie der Katalysatorschüttung garantiert werden kann. Durch Variation der Partikelgröße konnte außerdem festgestellt werden, dass bei einer Partikelgröße von 100 – 150 µm intrapartikuläre Stofftransportlimitierungen ausgeschlossen werden können. Äußerer Wärme- und Stofftransport wurde durch Variation der Leerrohrgeschwindigkeit untersucht. Bei Leerrohrgeschwindigkeiten größer gleich 0,2 m/s lassen sich Limitierungen durch äußeren Wärme- und Stofftransport umgehen. Diese Betriebsgrößen wurden für alle weiteren Untersuchungen zur Kinetik und Desaktivierung festgelegt.

Die Feed-Gase wurden durch eine Mischung aus Reingasen und Prüfgasen vor dem Reaktor hergestellt. Stromabwärts des Reaktors wurden durch die Gasanalytik, bestehend aus einem Massenspektrometer und einem Prozessgasanalysator, die Bestandteile des Reaktionsgases analysiert. Die Messungen erfolgen unter stationären Bedingungen und entsprechen dem Mittelwert von 40 Messungen über einen Zeitraum von 10 Minuten.

Atomabsorptionsspektroskopie – AAS:

Die Elementarzusammensetzung der Katalysatoren wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt. Dafür wurden ca. 100 mg Pulverkatalysator mit Flusssäure und konzentrierter Salpetersäure aufgeschlossen. Anschließend wurde dies im Analysengerät erhitzt und atomisiert. Durch Bestrahlung der Probe lassen sich über die Intensität die Anteile einzelner Elemente durch den Vergleich mit bekannten Referenzspektren bestimmen.

Röntgendiffraktometrie – XRD:

Bei der Röntgendiffraktometrie kann durch die Beugung von Röntgenstrahlung die kristalline Struktur einer Probe untersucht werden. Hierfür wurde Pulverkatalysator in einen speziellen Probenhalter gefüllt und anschließend in einem Bereich von 2θ von 5 – 90 ° mit Röntgenstrahlung bestrahlt. Die auftretenden Reflexe können idealerweise spezifischen Reflexen bekannter Strukturen zugeordnet werden.

Physisorptionsanalyse nach Brunauer-Emmet-Teller – BET:

Zur Bestimmung der Oberfläche und Porengrößenverteilung von porösen Katalysatoren kann N_2-Physisorption verwendet werden. Dabei wird die Adsorptionskapazität von N_2 bei 77 K gemessen, wodurch Veränderungen in der Struktur des Katalysators und Verblockungen von Katalysatorporen bestimmt werden können.

Infrarotspektroskopie – IR:

Infrarotspektroskopie wurde verwendet zur Untersuchung der Adsorptionsfähigkeit der Katalysatoren für die Probenmoleküle Pyridin, NO und CO. Durch die Pyridin-Adsorption lassen sich Aussagen über vorhandene Säurezentren des Katalysators treffen. NO und CO werden dagegen zur Charakterisierung der vorliegenden Eisenspezies im Katalysator eingesetzt. Der Pulverkatalysator wird hierfür zu einem dünnen Pellet gepresst.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie – XPS:

Durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie kann die Oberfläche einer pulverförmigen Probe auf dessen chemische Zusammensetzung und Oxidationszustände analysiert werden zur Bewertung der Oberflächenreaktivität eines Katalysators.

Transmissionselektronenmikroskopie – TEM:

Mithilfe von Transmissionselektronenmikroskopie wurden außerdem die Oberflächen der Katalysatorproben mit einer Auflösung von 50,0 nm betrachtet, um einen besseren Einblick in die Verteilung der Eisenspezies im Katalysator zu erhalten.

2.1.2 Erzielte Ergebnisse

Bei XPS-Messungen von den Katalysatoren I1 und I2 konnten Fe, O_2, C, Si und Al detektiert werden. Si und Al kommen hierbei ausschließlich als Oxid vor, was der Zeolith-Struktur zugewiesen werden kann. Bei Betrachtung der XPS-Spektren für Fe (Abbildung 3) wird durch die Unterschiede in der Intensität sichtbar, dass I2 weniger Fe enthalten sollte als I1. Diese Ergebnisse stehen jedoch im Gegensatz zu den Ergebnissen der Elementarzusammensetzung nach AAS. Auch während das durch XPS bestimmte Si/Al-Verhältnis dem Verhältnis nach AAS entspricht, gibt es bei dem Fe/Si-Verhältnis größere Diskrepanzen. Dies könnte daran liegen, dass Fe vermehrt als Partikel auf der Oberfläche vorliegt, sodass bei der XPS-Messung eine geringere Fe-Oberfläche detektiert wird. Andererseits muss hier jedoch auch berücksichtigt

werden, dass Fe deutlich oberflächen-sensitiver ist als Si und durch die unbekannte Probengeometrie kein Modell zur Berücksichtigung hiervon entwickelt werden kann.

In beiden Fällen zeigt der Fe-Peak jedoch einen Versatz um 0,5 eV zu höheren Energien im Vergleich zur Referenz, was daraufhin deutet, dass das Fe in den Proben eine eigene elektronisch entkoppelte Phase oder eine Phase mit dem Festkörper gebildet hat. Gleichzeitig ließ sich die Oxidstruktur des Fe bei beiden Katalysatoren als Fe^0, Fe^{2+} (z.B. FeO) und Fe^{3+} (z.B. Fe_2O_3, FeOOH) bestimmen, wobei letzteres in beiden Fällen mit einem ähnlichen Anteil den Großteil des Fe ausmacht. Bei I2 war die Verteilung von Fe^0 zu Fe^{2+} im Vergleich zu I1 mehr zu Seiten von Fe^0 verschoben.

Die bei MAN Energy Solutions SE gemessenen Aktivitätsmessungen von I1 und I2 haben gezeigt, dass I2 eine höhere Aktivität zur Methanoxidation und auch eine höhere Stabilität zeigt als I1. Dies könnte einerseits an der vermehrten Partikelbildung von Fe bei I2 liegen, wie auch an der unterschiedlichen Zusammensetzung der Fe-Spezies.

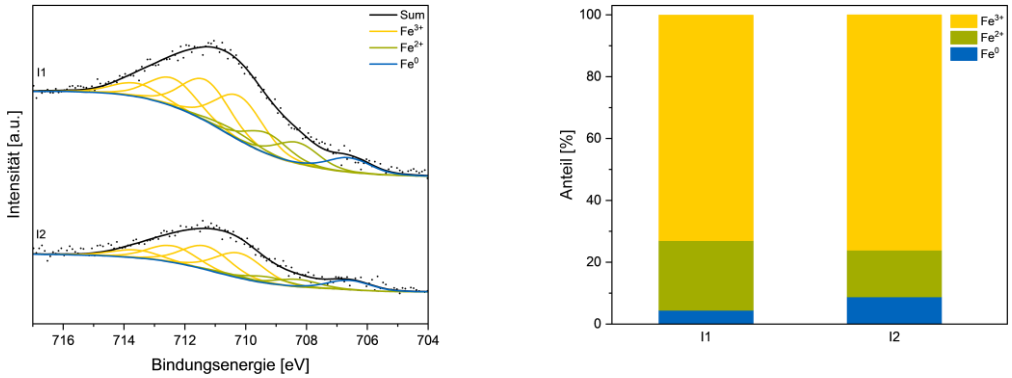

Abbildung 3: XPS-Spektren von Eisen der Katalysatoren I1 und I2 (links) und Vergleich der Anteile der verschiedenen Eisenspezies (rechts).

Um genauere Aussagen über kritische Materialparameter, wie z.B. den Einfluss der Fe-Spezies treffen zu können, wurden außerdem Katalysatoren an der TUM hergestellt, bei denen Fe mit unterschiedlichen Methoden in den Zeolithen eingebracht wurden. Da bei XPS nur die Fe-Spezies an der Oberfläche und nicht in den Poren bestimmbar ist, die Oberflächensensitivität des Fe nicht richtig berücksichtigt werden kann und sich eine zuverlässige Auswertung der Ergebnisse allgemein bei geringen Fe-Anteilen im Katalysator schwierig gestaltet, wurde auf XPS-Messungen bei den weiteren Katalysatoren verzichtet und stattdessen zu alternativen Charakterisierungsmöglichkeiten gewechselt.

Bei den Katalysatoren M und T wurde eine ähnliche Fe-Beladung erreicht wie bei I2, das Si/Al-Verhältnis war jedoch ca. dreimal so groß. Zurückführen lässt sich dies darauf, dass vermutlich ein anderer Ausgangszeolith vom gleichen Typ für die Katalysatorsynthese für M, T und F verwendet wurde, welcher vermutlich weniger Al enthalten hat. Durch das Einbringen von Fe in den Zeolithen mittels Mörsern oder Trockenimprägnierung verringert sich die Oberfläche. Dies lässt sich vermutlich auf das Blockieren von Poren und des Zeolith-Gerüsts durch Fe auf Positionen außerhalb des Zeolith-Gerüsts als Fe-Partikel oder als Oxospezies zurückführen.

Durch den Flüssigionenaustausch bei Katalysator F wurde dagegen nur die Hälfte des Fe-Anteils im Katalysator erreicht im Vergleich zu den anderen Katalysatoren. Zusätzlich ist das Si/Al-Verhältnis bei F größer als bei M, T und dem reinen Ausgangszeolithen (Z) ohne Eisen, da es bei der Säurebehandlung während des Flüssigionenaustauschs zur Dealuminierung des Zeolithen kommt. Dies führt gleichzeitig auch zu einer Erhöhung der Oberfläche. Diese Vergrößerung könnte auch dadurch begünstigt werden, dass bei dieser Synthesemethode das Fe eher in das Zeolith-Gerüst eingebaut wird und weniger als Partikel außerhalb des Gerüsts vorliegt.

Durch IR-Spektroskopie mit Pyridin als Probemolekül konnte gezeigt werden, dass das Einbringen von Fe in den Zeolithen die Azidität des Katalysators deutlich erhöht im Vergleich zum Ausgangszeolithen (Z). Obwohl F weniger Fe und Al im Katalysator vorhanden hat, wird eine ähnliche Azidität erreicht wie bei M und T. I2 hat im Vergleich zu den anderen Katalysatoren eine deutlich höhere Konzentration an Säurezentren.

Durch CO- und NO-Adsorption und anschließender IR Spektroskopie konnte auch festgestellt werden, dass Fe die Adsorption dieser Probemoleküle deutlich erhöht. Durch Zuordnung der auftretenden Peaks lässt sich die Adsorption vor allem auf Brønsted-Zentren, wie auch auf verfügbare Fe^{2+}-Spezies zurückführen. Der Katalysator M zeigt die geringste Adsorptionskapazität an CO und NO, was sich vermutlich auf die Bildung von größeren Partikeln an Fe_2O_3 oder außerhalb des Gerüsts liegende Phasen zurückführen lässt. Die Bildung von Fe_2O_3 konnte auch durch XRD und TEM bestätigt werden. Obwohl bei T das Fe auch eher außerhalb des Zeolith-Gerüsts vorliegt, ist es feiner verteilt als bei M. Dies zeigt sich durch die höhere Adsorptionskapazität von Probe T für CO und NO. Bei Katalysator F ist das Fe durch den Flüssigionenaustausch gut dispergiert im Zeolithen, weshalb auch F eine höhere Adsorptionskapazität hat als M. Jedoch zeigt sich hier der geringere Fe-Anteil, weshalb weniger CO und NO adsorbiert werden kann als bei T. Generell zeigt im Vergleich dazu der

Projektkatalysator I2 die höchste Adsorptionskapazität für CO und NO und hat damit vermutlich am meisten verfügbare aktive Zentren.

Neben der Charakterisierung der genannten Katalysatoren wurden diese natürlich auch auf ihre katalytische Aktivität zur Oxidation von CH_4 getestet. Abbildung 4 zeigt einen Vergleich der Methanumsätze und CO-Ausbeuten der Katalysatoren I2, F, T und M mit dem des reinen Zeolithen (Z). Bei letzterem werden erst ab ca. 575 °C geringe Anteile an Methan umgesetzt, vermutlich durch die aziden Zentren in der Probe. Nachdem der Methanumsatz bei den Eisen-Zeolithen deutlich höher ist, lässt sich daraus vermuten, dass das Fe die aktive Spezies der Reaktion ist.

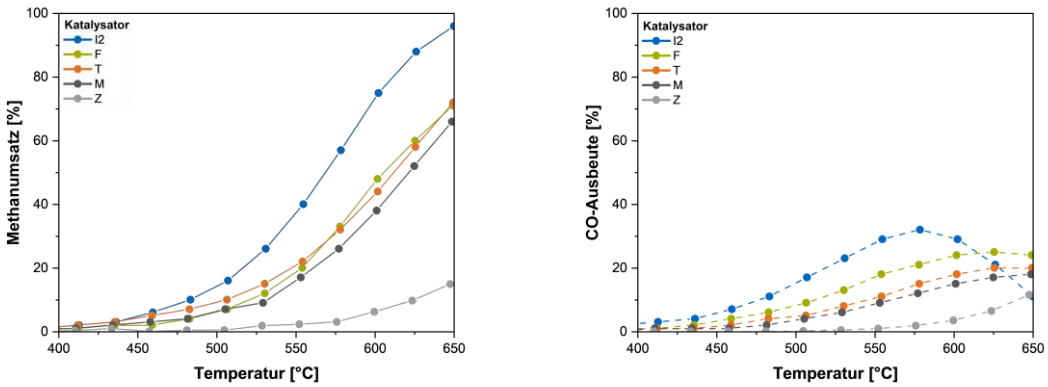

Abbildung 4: CH_4-Umsatz (links) und CO-Ausbeute (rechts) der getesteten Katalysatoren I2, F, T, M, sowie des reinen Ausgangszeolithen Z in Abhängigkeit der Temperatur.

Trotz des geringeren Fe-Anteils im Katalysator zeigt F eine ähnliche Aktivität wie T, was an einer ähnlich hohen Azidität des Katalysators liegen kann. Auch kann es sein, dass die Reaktion bevorzugt über Fe-Spezies abläuft, die in das Zeolith-Gitter eingebaut ist. M weist eine leicht geringere Aktivität auf, was jedoch auch mit einer etwas geringeren Brønsted Azidität einhergeht und eventuell an größeren Fe_2O_3-Partikeln im Katalysator liegen könnte, durch die die aktive Oberfläche an Fe vergleichsweise geringer ist. Im Vergleich dazu hat der Projektkatalysator I2 mit Abstand die höchste Aktivität. Auch dies ließe sich erneut durch die höhere Azidität sowie über die größere Fe-Oberfläche erklären, die sich durch die erhöhte Adsorptionskapazität von CO und NO im IR gezeigt hat. Als Produkte bilden sich bei niedrigen Temperaturen bei allen Katalysatoren sowohl CO_2 wie auch das unerwünschte Nebenprodukt CO. Bei letzterem kommt es mit steigender Temperatur zu einem Maximum, woraufhin bevorzugt nur noch CO_2 entsteht. Bei Betrachtung der CO-Ausbeute fällt auf, dass die Maxima immer bei ca. 60 – 70 % Methanumsatz liegen, unabhängig von der Syntheseroute. Dies deutet darauf hin, dass unabhängig von der Synthesemethode, ähnliche aktive Zentren vorliegen, die die CO-Produktion kinetisch

beeinflussen. Eine Verschiebung des Maximums zu niedrigeren Temperaturen geht mit einer höheren CO-Ausbeute einher. Dies wiederum könnte sich mit der kinetischen Hinderung der CO_2-Bildung erklären lassen, die bei niedrigen Temperaturen größer ist und mit steigender Temperatur abnimmt.

Nachdem sich gezeigt hat, dass Fe eine wichtige Rolle bei der Methanoxidation spielt, wurden zur weiteren Untersuchung des Reaktionsmechanismus *in-situ* Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) Messungen am Modellsystem Eisenoxid (Fe_2O_3) durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Methanoxidation über Formaldehyd als Intermediat abläuft. Des Weiteren lassen die Beobachtungen vermuten, dass die Methanoxidation nach dem Mars-van-Krevelen Mechanismus abläuft, bei dem ein Gittersauerstoffatom von der Katalysatoroberfläche mitreagiert und anschließend vom gasförmigen Sauerstoff wieder aufgefüllt wird. Spektroskopisch konnten während der Reaktion allerdings keine Veränderungen des Eisens beobachtet werden.

Neben der reinen Methanoxidation sollte auch das Zusammenspiel aus Methanoxidation und SCR-Reaktion genauer untersucht werden, genauso wie der Einfluss der Eisenspezies und Azidität des Katalysators hierauf.

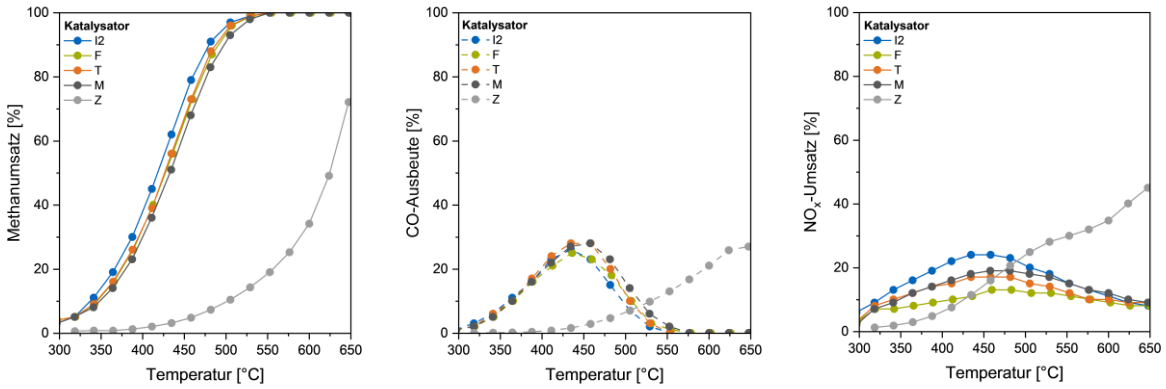

Abbildung 5: Methanumsatz (links), CO-Ausbeute (Mitte) und NO_x-Umsatz (rechts) der Katalysatoren I2, F, T und M sowie des reinen Zeolithen Z bei simultaner Methanoxidation und SCR-Reaktion in Abhängigkeit der Temperatur.

In Abbildung 5 ist die Aktivität der verschiedenen Katalysatoren zur simultanen Methanoxidation und Methan-SCR gezeigt, wenn neben Methan und Sauerstoff zusätzlich auch NO zudosiert wird. Im Vergleich zu Abbildung 4 hat sich die Aktivität aller Katalysatoren durch die Anwesenheit der

Stickoxide deutlich verbessert. Die Methanumsatzkurve verschiebt sich bei allen Katalysatorproben um ca. 100 °C zu niedrigeren Temperaturen. Auffällig ist auch, dass der Unterschied zwischen selbst hergestellten Katalysatoren und Projektkatalysator I2 deutlich niedriger ist als ohne Stickoxide (NO und NO_2). Daneben konnte auch beim reinen Zeolithen Z die Aktivität deutlich gesteigert werden. Dies deutet erneut darauf hin, dass die Methanoxidation auch an sauren Zentren stattfinden kann. Durch Fe im Katalysator wird die Aktivität jedoch auch hier deutlich verbessert, was dafür spricht, dass auch hier wieder Fe die aktive Spezies ist. Die Menge und Beschaffenheit der Eisenphase scheinen jedoch eine untergeordnete Rolle zu spielen unter Anwesenheit von Stickoxiden. Gleiches gilt für die CO_2- und CO-Ausbeute. Bei letzterer ist das Maximum bei allen Katalysatoren erneut bei ca. 60 % Methanumsatz mit einer maximalen Ausbeute von ca. 25 %. Bei Betrachtung des NO_x-Umsatzes fällt auf, dass der Projektkatalysator I2 erneut den höchsten Umsatz aufweist, gefolgt von den Katalysatoren M, T, F und dem reinen Zeolithen Z. Die Menge und Art der Eisenspezies scheinen demnach einen Einfluss auf SCR zu haben.

Darüber hinaus wurde die Kinetik der Methanoxidation über dem I2 Katalysator und der Einfluss der Prozessbedingungen hierauf genauer untersucht. Bei Betrachtung der Methanoxidation ohne Stickoxide hat sich gezeigt, dass ein höherer Reaktionsdruck zu höheren Methanumsätzen führt und dementsprechend auch die Selektivität zum gewünschten Produkt CO_2 steigt. Außerdem führt ein höherer Volumenstrom wie erwartet zu geringeren Umsätzen, da die Verweilzeit im Reaktor geringer ist. Eine Verringerung des Methananteils im Feed resultiert in höheren Umsätzen. Gleichzeitig konnte hierdurch außerdem die Ausbeute des unerwünschten Nebenproduktes CO gesenkt werden. Durch eine Verringerung des Sauerstoffanteils im Feed gab es hingegen eine leichte Verringerung des Methanumsatzes, obwohl Sauerstoff in allen Fällen im Überschuss hinzugegeben wurde. Außerdem ging eine Erhöhung des Sauerstoffanteils einher mit einem unerwartet Ansteigen der Ausbeute von CO einher. Da beobachtet wurde, dass sich das Maximum der CO-Ausbeute in allen Fällen bei ca. 60 – 70 % Methanumsatz befindet, verschiebt sich das Maximum bei verbesserter Aktivität entsprechend auch zu niedrigeren Temperaturen. Wie oben beschrieben, wird vermutet, dass bei niedrigeren Temperaturen die kinetische Limitierung zur CO_2-Bildung höher ist, weshalb stattdessen mehr CO entsteht. Zusätzlich wurde mittels Kinetikmessungen auch der Einfluss der Produkte CO_2, CO und H_2O untersucht. CO_2 hat dabei keinen signifikanten Einfluss auf Methanumsatz und CO_2- sowie CO-Selektivität gezeigt. Auch CO im Feed beeinflusst den Umsatz von Methan nicht signifikant. Je

höher der CO-Anteil im Feed, desto höher ist jedoch die Ausbeute des erwünschten Produkts CO_2 und desto geringer ist entsprechend die CO-Ausbeute. Grund hierfür könnte sein, dass sich durch die Anwesenheit von CO im Feed das Gleichgewicht gemäß dem Prinzip von Le Chatelier bei der Methanoxidation zu CO auf Seiten der Edukte, also zu Methan und Sauerstoff verschiebt und stattdessen eher die vollständige Methanoxidation zu CO_2 und H_2O stattfindet. Außerdem kann es gleichzeitig zur Oxidation von CO zu CO_2 kommen, was wiederum auch die Ausbeute an CO_2 erhöhen würde. Zugabe von H_2O zum Feedgas inhibiert die Aktivität zur Methanoxidation wie erwartet. Wie zuvor bei Sauerstoffvariation beschrieben, verschiebt sich auch hier das Maximum der Ausbeute von CO zu höheren Temperaturen, wodurch geringere CO-Ausbeuten erreicht werden.

Es wurde außerdem zusätzlich NO im Feedgas hinzugegeben und erneut der Einfluss der Feedkonzentrationen an Edukten sowie Produkten untersucht. In Abbildung 6 sind Methanumsatz, CO-Ausbeute sowie NO_x-Umsatz und Ausbeute an N_2 und N_2O bei verschiedenen NO-Konzentrationen im Feed dargestellt.

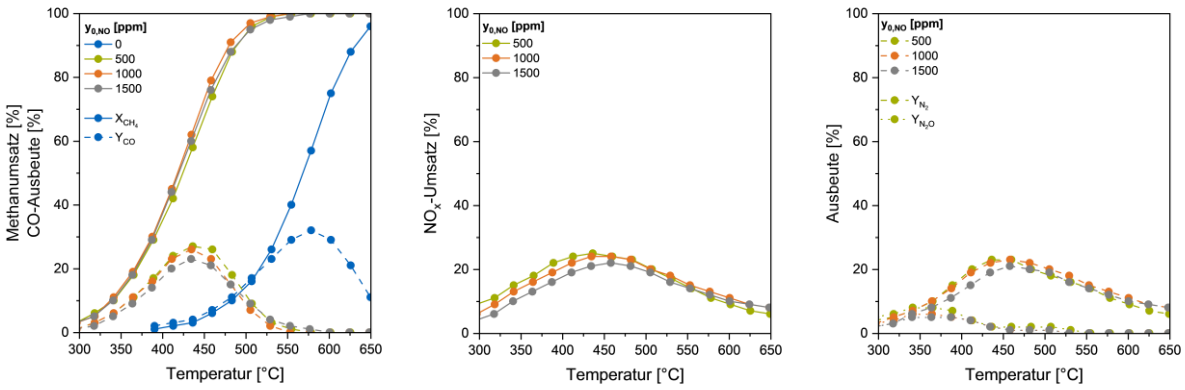

Abbildung 6: Methanumsatz und CO-Ausbeute (links), NOx-Umsatz (Mitte), sowie N_2- und N_2O-Ausbeute (rechts) mit steigender Temperatur bei verschiedenen Mengen an zudosiertem NO im Feed.

Durch Zugabe von NO wird die Aktivität zur Methanoxidation erheblich verbessert, die Umsatzkurve von Methan verschiebt sich hierbei um ca. 100 °C zu niedrigeren Temperaturen. Die Ausbeute an CO verschiebt sich dementsprechend auch zu niedrigeren Temperaturen, sodass das Maximum erneut bei ca. 60 % Methanumsatz liegt. Trotz der niedrigeren Temperatur sinkt jedoch die maximale CO-Ausbeute unter Anwesenheit von NO_x leicht. NO_x fördert demnach die Bildung von CO_2. Zeitgleich zur Methanoxidation kommt es zur Reduktion der NO_x durch die SCR-Reaktion, wobei es auch hier zu einem maximalen Umsatz kommt, bevor es wieder sinkt.

Da NO_2 bei SCR ein essentielles Intermediat ist, lässt sich dieser Verlauf auf das Gleichgewicht zwischen NO und NO_2 unter Anwesenheit von Sauerstoff zurückführen, welches sich bei höheren Temperaturen in Richtung NO verschiebt. NO_x werden bei SCR hauptsächlich zu N_2 reduziert, bei niedrigen Temperaturen bildet sich allerdings auch in geringen Konzentrationen N_2O. Außerdem ist auffallend, dass der Anteil an NO_x im Feed entgegen den Erwartungen keinen signifikanten Einfluss auf Methanoxidation und SCR zu haben scheint.

Bei der Untersuchung des Einflusses des Methanfeedanteils auf Methanoxidation und SCR unter Anwesenheit von NO_x im Feed hat sich gezeigt, dass eine Erhöhung von Methan zu einer Senkung des Methanumsatzes führt, wie auch bei reiner Methanoxidation bereits beobachtet, allerdings steigt in diesem Fall gleichzeitig der NO_x-Umsatz. Dies deutet darauf hin, dass Methan die limitierende Komponente bei der Methan-SCR-Reaktion ist. Unter Ausschluss von Sauerstoff konnte außerdem bewiesen werden, dass NO_2 ein essentielles Intermediat bei der NO_x-Reduktion ist. Es wurde kein Methan oxidiert und NO auch nicht reduziert. Erst bei höheren Temperaturen kam es durch den Zerfall von NO zu N_2 und Sauerstoff zum Umsatz von NO.

CO_2 hat auch unter Anwesenheit von NO_x im Feed keinen Einfluss auf Methanumsatz und Ausbeute der Produkte CO und CO_2, gleiches gilt für den NO_x-Umsatz. Ähnlich wie bei reiner Methanoxidation hat auch hier CO keinen Einfluss auf den Methanumsatz und führt zu einer sinkenden CO-Ausbeute bei steigendem CO-Anteil im Feed. Auf die SCR-Reaktion hat CO auch keinen Einfluss. Anders sieht es aus, wenn H_2O im Feed hinzugegeben wird. Hierbei wird sowohl die Methanoxidation wie auch SCR-Reaktion inhibiert.

Da es in der Literatur kein kinetisches Modell zur Methanoxidation über Eisen-Zeolithen gibt, wurde ein intrinsisches kinetisches Modell basierend auf dem Power-Law-Ansatz aufgesetzt. Aufgrund der hohen Komplexität des Problems wurde das Modell zuerst nur für die Methanoxidation erstellt und berücksichtigt noch nicht den Einfluss von NO_x. Zuerst wurde nach einem einfachen Power Law Ansatz nach Gleichung (V) die Methanumsetzungsgeschwindigkeit $r_{\mathrm{CH_4}}$ für trockene Reaktionsbedingungen ohne Wasser im Feed approximiert. k ist hierbei die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nach Arrhenius (VI), $p_{\mathrm{CH_4}}$ und $p_{\mathrm{O_2}}$ der Partialdruck von Methan bzw. Sauerstoff. Die Parameter m und n stellen die scheinbaren Reaktionsordnungen von Methan bzw. Sauerstoff dar. k_0 ist der Präexponentielle Faktor, $E_{\mathrm{A,\,app}}$ die scheinbare Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante, T_{ref} die Referenztemperatur und T die absolute Temperatur.

$$r_{\mathrm{CH_4}} = k\, p_{\mathrm{CH_4}}^{m}\, p_{\mathrm{O_2}}^{n} \tag{V}$$

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\mathrm{A,\,app}}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{\mathrm{ref}}}\right)\right) \tag{VI}$$

Mittels MATLAB® wurden zuerst die kinetischen Parameter basierend auf den gewonnenen kinetischen Daten bei Umsätzen kleiner 10 % (differentielle Bedingungen) mit nichtlinearer und ungewichteter Regression gefittet, so dass die Summe der quadrierten Residuen zwischen Methanumsatz des Modells und den Experimenten minimiert wurde. Für das in (V) genannte Modell wurden folgende Parameter erhalten: $k_0 = 9{,}85 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{mol\ Pa^{-0{,}44}\ g^{-1}\ s^{-1}}$, $E_{\mathrm{A,app}} = 104{,}3\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$, $m = 0{,}40$ und $n = 0{,}04$. Ein Vergleich der durch das Modell erhaltenen vorhergesagten Methanumsätzen $\left(X_{\mathrm{sim,CH_4}}\right)$ und den experimentell bestimmten $\left(X_{\mathrm{exp,CH_4}}\right)$ Methanumsätzen ist im Paritätsdiagramm in Abbildung 7 links dargestellt. Zum Vergleich wurden auch die bei Umsätzen größer als 10 % (integraler Bereich) vorliegenden Daten zur Parameterschätzung verwendet. Hierdurch wurden leicht abweichende kinetische Parameter erhalten: $k_0 = 5{,}21 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{mol\ Pa^{-0{,}53}\ g^{-1}\ s^{-1}}$, $E_{\mathrm{A,app}} = 106{,}1\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$, $m = 0{,}50$ and $n = 0{,}03$. Wie in Abbildung 7 rechts zu sehen ist, konnte durch die Anpassung der Parameter des Modells der Methanumsatz der experimentellen Daten besser widergegeben werden.

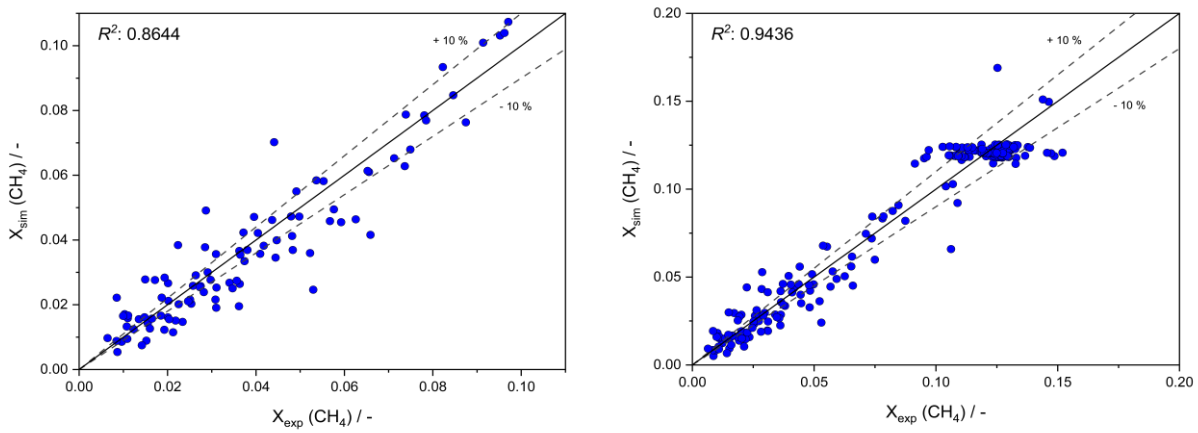

Abbildung 7: Paritätsdiagramm der experimentell bestimmten im Vergleich zu den durch das Modell vorhergesagten Methanumsätzen für das einfache empirische Power Law Modell unter trockenen und differentiellen Bedingungen (links) bzw. integralen Bedingungen (rechts).

Da sich während der kinetischen Untersuchungen gezeigt hat, dass H_2O die Oxidation von Methan inhibiert, wurde das Modell aus (V) zusätzlich angepasst zu Gleichung (VII), um den Einfluss von H_2O und CO_2 zu berücksichtigen. $p_{\mathrm{CO_2}}$ und $p_{\mathrm{H_2O}}$ sind hier die Partialdrücke von CO_2 bzw. H_2O, q und s die scheinbaren Reaktionsordnungen von CO_2 bzw. H_2O.

$$r_{\mathrm{CH_4}} = k\, p_{\mathrm{CH_4}}^{m}\, p_{\mathrm{O_2}}^{n}\, p_{\mathrm{CO_2}}^{q}\, p_{\mathrm{H_2O}}^{s} \qquad \text{(VII)}$$

Dieses Mal wurden bei der Parameterschätzung auch die experimentellen Daten berücksichtigt, bei denen H_2O im Feed hinzugegeben wurde. Bei der Parameterschätzung der differentiellen experimentellen Daten mit Methanumsätzen kleiner 10 % wurden die folgenden Parameter erhalten: $k_0 = 3{,}28 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{mol\ Pa^{-0{,}53}\ g^{-1}\ s^{-1}}$, $E_{\mathrm{A,app}} = 86{,}4\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$, $m = 0{,}40$, $n = 0{,}20$, $q = 0{,}03$ und $s = -0{,}10$. Die Reaktionsordnung von CO_2 entspricht den Beobachtungen bei den kinetischen Untersuchungen, dass CO_2 einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Reaktion hat. Der negative Wert der Reaktionsordnung von H_2O spiegelt indessen die Inhibierung der Reaktion wider.

Ein Vergleich der durch (VII) vorhergesagten Methanumsätzen $\left(X_{\mathrm{sim,CH_4}}\right)$ und den experimentell bestimmten $\left(X_{\mathrm{exp,CH_4}}\right)$ Methanumsätzen ist im Paritätsdiagramm in Abbildung 8 links dargestellt. Da sich hier durch die Berücksichtigung des H_2O der Fit verschlechtert hat, wurde hier die Parameterschätzung erneut auch auf Basis experimentellen Daten unter integralen Bedingungen bei Methanumsätzen größer 10 % durchgeführt. Um die Rechenzeit zu minimieren und den Regressionsprozess zu vereinfachen, wurden bei der Parameterschätzung die Parameter k_0 zu $k_0 = 3{,}28 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{mol\ Pa^{-0{,}65}\ g^{-1}\ s^{-1}}$ und m zu $m = 0{,}40$ festgelegt, entsprechend den Ergebnissen aus dem differentiellen Bereich. Außerdem wurde q zu $q = 0$ gesetzt, da kein Einfluss von CO_2 sichtbar war bei den kinetischen Untersuchungen. Die restlichen Parameter wurden daraufhin wie folgt abgeschätzt: $E_{\mathrm{A,app}} = 107{,}2\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$, $n = 0{,}35$ und $s = -0{,}10$. Wie in Abbildung 8 rechts zu sehen ist, konnte durch die Anpassung der Parameter der Methanumsatz

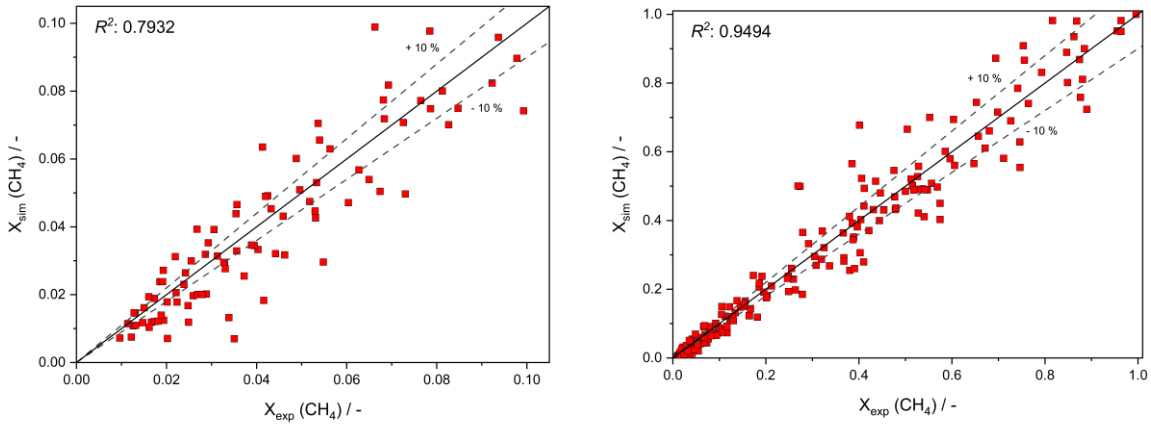

Abbildung 8: Paritätsdiagramm der experimentell bestimmten und vorhergesagten Methanumsätze für das empirische Power Law Modell unter Berücksichtigung des Einflusses von H_2O und differentiellen Bedingungen (links) bzw. integralen Bedingungen (rechts).

der experimentellen Daten deutlich besser widergegeben werden. Im Vergleich zum Modell ohne Berücksichtigung des Wassers konnte der Fit des Modells weiter verbessert werden.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil des Projekts IMOKAT II beinhaltet die Untersuchung der Stabilität des neuartigen Katalysatorsystems. Dafür wurden mit dem Projektkatalysator I2 erste Desaktivierungsmessungen durchgeführt. Abbildung 9 zeigt das Alterungsverhalten der Probe mit der Reaktionszeit (TOS) an einem bestimmten Referenzpunkt bei Alterung mit Temperaturen zwischen 504 – 655 °C während der Methanoxidation ohne NO_x. Wie erwartet desaktiviert der Katalysator stärker je höher die Temperatur ist. Außerdem wurde beobachtet, dass die Selektivität von CO_2 mit steigendem Desaktivierungsgrad sinkt und stattdessen anteilig mehr CO entsteht. Durch eine erste Charakterisierung der desaktivierten Katalysatorproben mittels N_2-Physisorption und XRD konnten keine klaren Trends erkannt werden, durch die sich der Aktivitätsrückgang auf die Veränderung der Kristall- oder Porenstruktur zurückführen ließe. Eine ausführliche Untersuchung der thermalen und hydrothermalen Stabilität der Eisen-Zeolithe soll im Rahmen des Nachfolgeprojektes RIMO-Kat fortgeführt werden. Außerdem sollen hierbei auch die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen genauer analysiert werden, um Ableitung zum Alterungsprozess der Katalysatoren ziehen zu können.

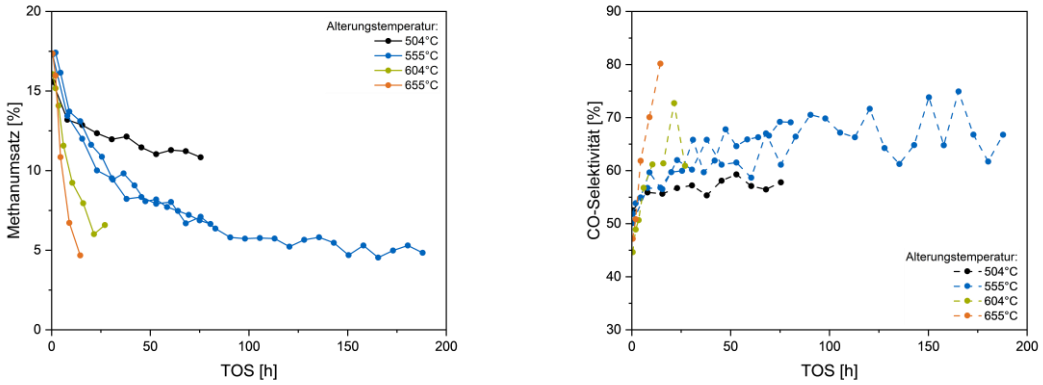

Abbildung 9: Methanumsatz (links) und CO-Selektivität (rechts) am Referenzpunkt bei 504 °C über die Reaktionszeit (TOS) bei Alterung mit verschiedenen Temperaturen.

Neben der experimentellen Untersuchung des Desaktivierungsverhaltens sollte im Rahmen von IMOKAT II die Katalysatordesaktivierung mittels maschinellen Lernens modelliert werden. Zunächst wurde ein mathematisches Modell zur Beschreibung des Alterungsverhaltens herangezogen. Dieses Modell basiert auf zeitabhängigen Parametern der Arrhenius-Gleichung und

beinhaltet modifizierbare und realistische Reaktionsnetzwerke, die die zeitliche Entwicklung des Systems abbilden.

Ein wesentlicher Fortschritt war die Nutzung des Reaction Mechanism Generators (RMG) zur Simulation von Reaktionen. Dabei wurde ein Reaktionsnetzwerk erstellt, das die Eingangsprodukte Methan, Sauerstoff und Helium sowie eine repräsentative Katalysatoroberfläche Pt111 umfasste. Pt111 wurde hier verwendet, da hierzu Daten zur Adsorption vorlagen. Das Modell berücksichtigt sowohl die chemischen Reaktionen, die in der Gasphase stattfinden, als auch diejenigen, die an der Oberfläche des Katalysators ablaufen. Es wurden Mechanismen mit 52 Spezies und 526 Reaktionen identifiziert, wobei die Produkte Methan, Wasser, Sauerstoff, Ameisensäure, CO_2 sowie CO gebildet wurden. Anschließend wurde die Software Cantera verwendet, um diese Reaktionen zu simulieren, wobei erste Testsimulationen durchgeführt wurden. Diese zeigen u.A. auch eine lokale Erhitzung des Katalysators nach einigen cm in einem Minifestbettreaktor. Die Ergebnisse dieser Simulationen liefern vorhersagbare Endzusammensetzungen des Gases unter verschiedenen Bedingungen, wie unterschiedlichen Reaktortemperaturen oder Gaseingangszusammensetzungen.

Um die Wahrscheinlichkeitsverteilungen für die Parameter der verwendeten Modelle zu erhalten, welche zum Teil stark komplex sind, wurde Approximate Bayesian Computing (ABC) genutzt. Wenn bestimmte Eigenschaften eines Teilsystems wie beispielsweise Kinetikparametersätze stark von anderen abhängen, ist es nicht ausreichend nur einen Durchschnittswert anzunehmen. Statt einen Durchschnittswert mit Fehler zu fitten, wird mittels ABC ein Posterior generiert, welcher auch die Korrelationen untereinander berücksichtigt. Hierfür ist es jedoch nötig, viele (105) Simulationen anzufertigen.

Während der Projektlaufzeit wurden jedoch auch Herausforderungen identifiziert. Insbesondere die Mikrokinetische Modellierung auf Basis unterschiedlicher oder unbekannter katalytischer Oberflächen stellte sich als schwierig heraus. Dies führte zur Einführung eines neuen Ansatzes, der das Konzept des „Kinetic Fingerprint“ mit einem adaptiven Design kombiniert. Der „Kinetic Fingerprint“-Ansatz erlaubt die automatische Generierung effektiver Reaktionsgesetze, die die Kinetik lokaler Umgebungen unterscheiden. Durch das Clustering ähnlicher Fingerprints konnten kinetische Regime entdeckt werden, was die Analyse weiter verfeinert. Das adaptive Design ermöglichte zudem eine iterative und effiziente Bestimmung der Regime-Grenzen durch einen experimentellen Design-Algorithmus.

Für die kommenden Schritte ist die Integration bestehender experimenteller Daten in die RMG-Methoden sowie in die Kinetic Fingerprint Methode geplant. Es wird versucht den experimentellen Reaktor realitätsnah zu simulieren, um Druck, Temperatur und Katalysator Fläche festzulegen und die Simulation an die experimentellen Bedingungen anzupassen. Darüber hinaus wird die Definition eines neuen experimentellen Raums erforderlich sein. Dies wird eine enge Zusammenarbeit mit experimentell analysierten Struktur-Eigenschaftsbeziehungen umfassen, um mögliche neue Experimente zu identifizieren und durchzuführen, die den Anforderungen des adaptiven Designs gerecht werden.

Insgesamt wurden durch die bisherigen Arbeiten wesentliche Grundlagen für die Weiterentwicklung und Optimierung der Modellierung von Katalysator-Desaktivierungsprozessen geschaffen. Die noch ausstehenden Aufgaben zielen darauf ab, diese Modelle zu verfeinern und die experimentelle Datenbasis zu erweitern, um ein robustes Modell zu generieren. Dies soll im Rahmen des Nachfolgeprojekts RIMO-Kat weitergeführt werden.

2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Im Projekt wurden folgende Leistungen zu 100 % gefördert.

- Personalkosten: 270 t€
- Material: 395 t€
- Vergabe von Aufträgen: 43,1 t€
- Reisekosten: 5,6 t€

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Da Methan ein deutlich höheres Treibhauspotenzial (CO_2-Äquivalent) aufweist als CO_2, ist es im Rahmen der globalen Bemühungen zur Reduktion der CO_2-Emissionen unerlässlich, unverbranntes Methan aus den Abgasen von Großmotoren gezielt zu entfernen. Andernfalls könnten die gesamten CO_2-Äquivalent-Emissionen eines Gasmotors aufgrund des Methanausstoßes sogar die eines vergleichbaren Dieselmotors übersteigen. Eine katalytische Nachbehandlung des Methans bietet hier eine wirkungsvolle Möglichkeit, die Emissionen erheblich zu reduzieren. Angesichts des stetig wachsenden Einsatzes von Gasmotoren, insbesondere in der Schifffahrt, kann dies einen entscheidenden Beitrag zur globalen Emissionsminderung leisten.

Ein zentraler Schwerpunkt lag auf der detaillierten Charakterisierung bereitgestellter Pulverkatalysatoren, um kritische Materialparameter zu identifizieren, die eine hohe katalytische Aktivität ermöglichen. Diese Erkenntnisse bilden die Grundlage für die Weiterentwicklung und Optimierung der Katalysatormaterialien. Durch die Untersuchung der Methanoxidationskinetik und die Ableitung eines kinetischen Modells lassen sich nun nicht nur präzise Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeit treffen, sondern auch wissenschaftlich fundierte Erkenntnisse zum Reaktionsmechanismus gewinnen. Dies ermöglicht die Überprüfung bestehender Annahmen und die Verbesserung des Verständnisses der zugrunde liegenden Prozesse, was einen substantiellen Beitrag zur Forschung im Bereich der Abgaskatalyse darstellt.

Die Untersuchung von Desaktivierungsphänomenen und deren Ursachen erlaubt zudem die Identifikation kritischer Katalysatoreigenschaften, die für die langfristige Stabilität entscheidend sind. Ergänzend wurde mit der Entwicklung eines auf maschinellem lernen gestützten Modells begonnen, das es ermöglicht die katalytische Aktivität und den Umsatzgrad über die Zeit vorherzusagen und die Katalysatorlebensdauer abzuschätzen. Ein solches Modell stellt einen bedeutenden Fortschritt für die Planung und Optimierung von Katalysatorsystemen dar.

Ein weiterer innovativer Aspekt der Arbeit war die Prüfung der simultanen Methanoxidation und selektiven katalytischen Reduktion (SCR), wodurch eine Reduktion der Methanemissionen um 70 % gegenüber dem aktuellen Stand der Technik erreicht werden konnte. Hierbei wurde untersucht, ob das Katalysatormaterial in der Lage ist, Methan und NO_x gleichzeitig umzusetzen, und welche optimalen Prozessparameter dafür erforderlich sind. Dieser Ansatz könnte durch die gleichzeitige Reduktion von CH_4 und NO_x zu einer besonders nachhaltigen und platzsparenden Abgasnachbehandlung führen.

2.4 Nutzen und Verwertbarkeit

Im Zuge des Projekts wurden wichtige Einblicke in das Verhalten des Katalysatorsystems gewonnen. Diese können zur weiteren Optimierung der Katalysatorentwicklung mit höherer Aktivität genutzt werden. Durch die Untersuchung der Methanoxidationskinetik und die Ableitung eines kinetischen Modells konnten nicht nur präzise Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeit getroffen, sondern auch wissenschaftlich fundierte Erkenntnisse zum Reaktionsmechanismus gewonnen werden. Dies ermöglicht die Überprüfung bestehender Annahmen und die Verbesserung des Verständnisses der zugrunde liegenden Prozesse, was einen substantiellen Beitrag zur Forschung im Bereich der Abgaskatalyse darstellt.

Auf universitärer Ebene steht die wissenschaftliche Verwertung der Ergebnisse im Mittelpunkt. Nach Rücksprache mit den Projektpartnern wurden während der Projektzeit Forschungsergebnisse im Rahmen von Konferenzbeiträgen vorgestellt. Auch nach Abschluss des Projekts sollen Publikationen erstellt werden, um die Resultate dem Fachpublikum zugänglich zu machen. Besonders die noch wenig erforschte Methanoxidation über Grundmetallkatalysatoren stößt auf großes Interesse, insbesondere zu Fragestellungen des Reaktionsmechanismus, des Alterungsverhaltens und der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen.

Außerdem soll das entwickelte Machine-Learning-Alterungsmodell, das im Rahmen des Nachfolgeprojektes RIMO-Kat weiter verfeinert werden soll, die zuverlässige Prognose der Katalysatorlebensdauer ermöglichen.

Im Rahmen des Projekts wurden acht Studien- oder Abschlussarbeiten geschrieben, bei denen die Studierenden in einzelne Forschungsschwerpunkte eingebunden wurden, wodurch wiederum die Forschungsthematik an der Ausbildung hochqualifizierter Arbeitskräfte mitgewirkt hat. Des Weiteren werden die Ergebnisse Hauptbestandteil einer Dissertation darstellen.

Die entwickelte Methanoxidationstechnologie, insbesondere in Kombination mit SCR, zeigt auch in kleineren, mobilen Motoren Anwendungspotential, etwa in gasbetriebenen PKWs oder LKWs. Der Projektteststand und das kinetische Modell stehen nach Projektabschluss für weiterführende Studien und das Anschlussprojekt RIMO-Kat zur Verfügung, was die nachhaltige Nutzung der Ergebnisse sicherstellt. RIMO-Kat zielt auf die Entwicklung eines numerischen Tools zur Vorhersage des Methanumsatzes in der Abgasbehandlung von Passagierschiffen, basierend auf einem validierten Modell für stationäre und instationäre Durchströmung monolithischer Katalysatoren sowie der Untersuchung von 3D-gedruckten Formkörpern. Auch hier sollen die Ergebnisse wissenschaftlich publiziert und in zwei Dissertationen, sowie in Studien- und Abschlussarbeiten vertieft werden.

2.5 Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens

Die während der Projektlaufzeit gemachten Fortschritte auf dem Gebiet der Methanoxidation liefern eine Alternative zum aktuellen Stand der Technik, den edelmetallhaltigen Katalysatoren. Durch ausführliches Testen von Eisen-Zeolithen konnten wichtige Materialparameter für eine erhöhte Aktivität gefunden und ein intrinsisches kinetisches Modell für die Methanoxidation

aufgestellt werden. Die im Anschluss durchgeführten Messungen zur simultanen Methanoxidation und SCR-Reaktion zeigen außerdem das große Potential zur deutlichen Steigerung der Reduktion von Methan.

2.6 Veröffentlichungen

2.6.1 Erfolgte Veröffentlichungen

Der Sachbericht zum Projekt IMOKAT II wird zur Veröffentlichung an die Technische Informationsbibliothek Hannover übermittelt.

Im Rahmen des Projektes wurden außerdem turnusgemäß Zwischenberichte angefertigt und dem Projektträger Jülich GmbH fristgerecht vorgelegt.

Zudem wurden acht studentische Semester- und Abschlussarbeiten während der Projektlaufzeit zu verschiedenen Themen angefertigt.

Ferner wurde ein Abschlussbericht von den Projektpartnern erstellt und zusammen mit dem Erfolgsbericht und dem Berichtsbeiblatt beim PtJ eingereicht.

Franz Koschany, Manuel Materna, Hans-Philipp Walther, Mathias Moser, Daniel Mack, Alexander Nieratschker, Jörg Spengler, Anne Niederdränk, Kai-Olaf Hinrichsen; Imokat II – Entwicklung eines innovativen Methanoxidationskatalysators zur Senkung der Abgasemissionen von Großmotoren für maritime und stationäre Anwendung im Gasbetrieb, in „Statustagung Maritimer Technologien - Tagungsband der Statustagung 2024“, im Druck.

2.6.2 Geplante Veröffentlichungen

Es sind eine Veröffentlichung der Ergebnisse einer Charakterisierungs- und Kinetikstudie zum Methanoxidationskatalysator sowie eine weitere für die Ergebnisse des Alterungsverhaltens geplant. Hierfür ist jedoch noch kein Zeithorizont bekannt und die Arbeit an diesen Veröffentlichungen hat noch nicht begonnen.

Auch eine Dissertation zu den Ergebnissen der Charakterisierung der Methanoxidations-katalysatoren, den kinetischen Messungen, sowie dem Alterungsverhalten unter Berücksichtigung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ist geplant. Allerdings gibt es auch hierzu noch keinen Zeithorizont und die Arbeit hieran hat noch nicht begonnen.

4 Kurzfassung für Berichtsblatt – English version below

Im Projekt IMOKAT II wurde ein innovativer, edelmetallfreier Methanoxidationskatalysator zur Reduktion von Methanemissionen gasbetriebener Schiffe entwickelt. In Kooperation mit MAN Energy Solutions SE, Interkat Catalyst GmbH und dem Lehrstuhl I für Technische Chemie der TUM wurde der im Vorprojekt IMOKAT (FKZ: 03SX438) entwickelte Katalysator weiter optimiert hinsichtlich erhöhter Aktivität und Stabilität, wobei die Eisenspezies und die Azidität des Katalysators als entscheidende Faktoren identifiziert wurden. Durch die simultane Methanoxidation und SCR-Reaktion konnte darüber hinaus die Reduktion von Methan deutlich erhöht werden, sodass Methanumsätze von über 70 % bei Temperaturen über 550 °C erreicht wurden, ein zentrales Ziel des Projektes. Zudem wurde ein neuartiges intrinsisches kinetisches Modell basierend auf experimentellen kinetischen Untersuchungen im Labormaßstab erstellt, das präzise Vorhersagen zur Reaktionsgeschwindigkeit über Grundmetallkatalysatoren erlaubt.

During the IMOKAT II project, an innovative, precious metal-free methane oxidation catalyst was developed to reduce methane emissions from gas-powered ships. In cooperation with MAN Energy Solutions SE, Interkat Catalyst GmbH and the Chair I of Technical Chemistry at TUM, the catalyst developed in the preliminary project IMOKAT (grant number 03SX535B) was further optimized in regards to an enhanced activity and stability, whereby the iron species and the acidity of the catalyst were identified as decisive factors. In addition, the simultaneous methane oxidation and SCR reaction significantly increased the reduction of methane, so that methane conversions of over 70 % were achieved at temperatures above 550 °C, a central goal of the project. Moreover, a novel intrinsic kinetic model was developed based on experimental kinetic investigations at laboratory scale, that allows precise predictions of the reaction rate via base metal catalysts.

Literaturverzeichnis

[1] C. Intergovernmental Panel on Climate, Climate Change 2013 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, 2014.
[2] N. Sadokhina, G. Smedler, U. Nylén, M. Olofsson, L. Olsson, The influence of gas composition on Pd-based catalyst activity in methane oxidation − inhibition and promotion by NO, Applied Catalysis B: Environmental, 200 (2017) 351-360.
[3] J.N. Carstens, S.C. Su, A.T. Bell, Factors Affecting the Catalytic Activity of Pd/ZrO2for the Combustion of Methane, Journal of Catalysis, 176 (1998) 136-142.
[4] R. Burch, F.J. Urbano, Investigation of the active state of supported palladium catalysts in the combustion of methane, Applied Catalysis A: General, 124 (1995) 121-138.
[5] T.V. Choudhary, S. Banerjee, V.R. Choudhary, Catalysts for combustion of methane and lower alkanes, Applied Catalysis A: General, 234 (2002) 1-23.
[6] D. Ciuparu, E. Altman, L. Pfefferle, Contributions of Lattice Oxygen in Methane Combustion over PdO-Based Catalysts, Journal of Catalysis, 203 (2001) 64-74.
[7] J. Au-Yeung, K. Chen, A.T. Bell, E. Iglesia, Isotopic Studies of Methane Oxidation Pathways on PdO Catalysts, Journal of Catalysis, 188 (1999) 132-139.
[8] C. Chen, Y.-H. Yeh, M. Cargnello, C.B. Murray, P. Fornasiero, R.J. Gorte, Methane Oxidation on Pd@ZrO2/Si–Al2O3 Is Enhanced by Surface Reduction of ZrO2, ACS Catalysis, 4 (2014) 3902-3909.
[9] L.-h. Xiao, K.-p. Sun, X.-l. Xu, X.-n. Li, Low-temperature catalytic combustion of methane over Pd/CeO2 prepared by deposition–precipitation method, Catalysis Communications, 6 (2005) 796-801.
[10] M.-F. Luo, X.-M. Zheng, Redox behaviour and catalytic properties of Ce0.5Zr0.5O2-supported palladium catalysts, Applied Catalysis A: General, 189 (1999) 15-21.
[11] K.-i. Fujimoto, F.H. Ribeiro, M. Avalos-Borja, E. Iglesia, Structure and Reactivity of PdOx/ZrO2Catalysts for Methane Oxidation at Low Temperatures, Journal of Catalysis, 179 (1998) 431-442.
[12] D. Ciuparu, M.R. Lyubovsky, E. Altman, L.D. Pfefferle, A. Datye, Catalytic Combustion of Methane over Palladium-based Catalysts, Catalysis Reviews, 44 (2002) 593-649.
[13] W.R. Schwartz, L.D. Pfefferle, Combustion of Methane over Palladium-Based Catalysts: Support Interactions, The Journal of Physical Chemistry C, 116 (2012) 8571-8578.
[14] A.D. Mayernick, M.J. Janik, Methane oxidation on Pd–Ceria: A DFT study of the mechanism over PdxCe1−xO2, Pd, and PdO, Journal of Catalysis, 278 (2011) 16-25.
[15] P.-A. Carlsson, M. Skoglundh, Low-temperature oxidation of carbon monoxide and methane over alumina and ceria supported platinum catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 101 (2011) 669-675.
[16] R. Frind, L. Borchardt, E. Kockrick, L. Mammitzsch, U. Petasch, M. Herrmann, S. Kaskel, Complete and partial oxidation of methane on ceria/platinum silicon carbide nanocomposites, Catalysis Science & Technology, 2 (2012) 139-146.
[17] S. Ponce, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites, Applied Catalysis B: Environmental, 24 (2000) 193-205.
[18] S. Cimino, L. Lisi, S. De Rossi, M. Faticanti, P. Porta, Methane combustion and CO oxidation on LaAl1−xMnxO3 perovskite-type oxide solid solutions, Applied Catalysis B: Environmental, 43 (2003) 397-406.
[19] G. Saracco, F. Geobaldo, G. Baldi, Methane combustion on Mg-doped LaMnO3 perovskite catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 20 (1999) 277-288.

[20] L. Lisi, G. Bagnasco, P. Ciambelli, S. De Rossi, P. Porta, G. Russo, M. Turco, Perovskite-Type Oxides: II. Redox Properties of LaMn1−xCuxO3 and LaCo1−xCuxO3 and Methane Catalytic Combustion, Journal of Solid State Chemistry, 146 (1999) 176-183.
[21] V.R. Choudhary, B.S. Uphade, S.G. Pataskar, A. Keshavaraja, Low-Temperature Complete Combustion of Methane over Mn-, Co-, and Fe-Stabilized ZrO2, Angewandte Chemie International Edition in English, 35 (1996) 2393-2395.
[22] K. Eguchi, H. Arai, Recent advances in high temperature catalytic combustion, Catalysis Today, 29 (1996) 379-386.
[23] M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, Catalytic properties of BaMAl11O19-α (M = Cr, Mn, Fe, Co, and Ni) for high-temperature catalytic combustion, Journal of Catalysis, 120 (1989) 377-386.
[24] M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, Effect of structural modification on the catalytic property of Mn-substituted hexaaluminates, Journal of Catalysis, 123 (1990) 477-485.
[25] M. Bellotto, G. Artioli, C. Cristiani, P. Forzatti, G. Groppi, On the Crystal Structure and Cation Valence of Mn in Mn-Substituted Ba-β-Al2O3, Journal of Catalysis, 179 (1998) 597-605.
[26] B. Stasinska, A. Machocki, K. Antoniak, M. Rotko, J.L. Figueiredo, F. Gonçalves, Importance of palladium dispersion in Pd/Al2O3 catalysts for complete oxidation of humid low-methane–air mixtures, Catalysis Today, 137 (2008) 329-334.
[27] A.W. Petrov, D. Ferri, F. Krumeich, M. Nachtegaal, J.A. van Bokhoven, O. Kröcher, Stable complete methane oxidation over palladium based zeolite catalysts, Nature Communications, 9 (2018) 2545.
[28] V. Meeyoo, D.L. Trimm, N.W. Cant, The effect of sulphur containing pollutants on the oxidation activity of precious metals used in vehicle exhaust catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 16 (1998) L101-L104.
[29] A.T. Gremminger, H.W. Pereira de Carvalho, R. Popescu, J.-D. Grunwaldt, O. Deutschmann, Influence of gas composition on activity and durability of bimetallic Pd-Pt/Al2O3 catalysts for total oxidation of methane, Catalysis Today, 258 (2015) 470-480.
[30] T.-C. Yu, H. Shaw, The effect of sulfur poisoning on methane oxidation over palladium supported on γ-alumina catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 18 (1998) 105-114.
[31] D.L. Mowery, M.S. Graboski, T.R. Ohno, R.L. McCormick, Deactivation of PdO–Al2O3 oxidation catalyst in lean-burn natural gas engine exhaust: aged catalyst characterization and studies of poisoning by H2O and SO2, Applied Catalysis B: Environmental, 21 (1999) 157-169.
[32] H. Li, Z. Zhang, Z. Liu, Application of Artificial Neural Networks for Catalysis: A Review, in: Catalysts, 2017.
[33] G. Zahedi, A. Jahanmiri, M.R. Rahimpor, A Neural Network Approach for Prediction of the CuO-ZnO-Al2O3 Catalyst Deactivation, 3 (2005).

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht

3. Titel
IMOKAT II – Entwicklung eines innovativen Methanoxidationskatalysators zur Senkung der Abgasemissionen von Großmotoren für maritime und stationäre Anwendung im Gasbetrieb – Bestimmung von Kinetik und Katalysatordesaktivierung in der Methanoxidation

4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)]
Niederdränk, Anne
Bauer, Christian
Hinrichsen, Kai-Olaf
Nuss, Leah
Stein, Helge

5. Abschlussdatum des Vorhabens
31.08.2024

6. Veröffentlichungsdatum
geplant

7. Form der Publikation

8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)
Technische Universität München, School of Natural Sciences
Lehrstuhl I für Technische Chemie
Lichtenbergstr. 4, 85748 Garching b. München

Professur für Digitale Katalyse
Lichtenbergstr. 4, 85748 Garching b. München

9. Ber. Nr. Durchführende Institution

10. Förderkennzeichen
03SX535B

11. Seitenzahl
27

12. Fördernde Institution (Name, Adresse)
Bundesministerium für
Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK)
53107 Bonn

13. Literaturangaben
33

14. Tabellen
0

15. Abbildungen
9

16. Zusätzliche Angaben
Folgebericht zu IMOKAT – Entwicklung eines innovativen Methanoxidationskatalysators zur Senkung der Abgasemissionen von Schiffen im Gasbetrieb (FKZ: 03SX438)

17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)

18. Kurzfassung

Im Projekt IMOKAT II wurde ein innovativer, edelmetallfreier Methanoxidationskatalysator zur Reduktion von Methanemissionen gasbetriebener Schiffe entwickelt. In Kooperation mit MAN Energy Solutions SE, Interkat Catalyst GmbH und dem Lehrstuhl I für Technische Chemie der TUM wurde der im Vorprojekt IMOKAT (FKZ: 03SX438) entwickelte Katalysator weiter optimiert hinsichtlich erhöhter Aktivität und Stabilität, wobei die Eisenspezies und die Azidität des Katalysators als entscheidende Faktoren identifiziert wurden. Durch die simultane Methanoxidation und SCR-Reaktion konnte darüber hinaus die Reduktion von Methan deutlich erhöht werden, sodass Methanumsätze von über 70 % bei Temperaturen über 550 °C erreicht wurden, ein zentrales Ziel des Projektes. Zudem wurde ein neuartiges intrinsisches kinetisches Modell basierend auf experimentellen kinetischen Untersuchungen im Labormaßstab erstellt, das präzise Vorhersagen zur Reaktionsgeschwindigkeit über Grundmetallkatalysatoren erlaubt.

19. Schlagwörter

20. Verlag	21. Preis