TEME2030+

Technologieevaluation für Marinemotoren zur Erreichung
der THG-Ziele 2030 und folgend /
Technology Evaluation for Marine Engines for GHG Targets 2030+

Schlussbericht des Teilprojektes

OXIMORON

Entwicklung eines Oxidationskatalysators zur Methanemissionsreduktion

durchgeführt von der Umicore AG & Co. KG, Hanau

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 Klimaschutz unter dem Förderkennzeichen 03SX537B gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Autor: Hendrik-David Noack
Hanau, Dezember 2023

Inhalt

Einleitung 3

1 Kurze Darstellung 4

1.1 Aufgabenstellung und Ziele ... 4

1.2 Voraussetzungen für das Projekt ... 4

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens ... 4

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Projektes ... 5

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen ... 7

2 Eingehende Darstellung 7

2.1 Entwicklung des Faserverbundträgermaterials ... 7

2.2 Katalysatorentwicklung ... 9

2.3 Ergänzende Informationen gem. NKBF 98 ... 16

Quellenverzeichnis 18

Einleitung

Die Bekämpfung des Klimawandels ist ohne Frage eine der größten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts. Aufgrund der enormen negativen Klimawirksamkeit spielt die Reduktion der Methanemissionen dabei eine entscheidende Rolle. Bezogen auf die Masse und einen Zeitraum von 20 Jahren hat Methan im Vergleich zu CO_2 das rund 81-fache (GWP20) Treibhauspotential.[1] Im Hinblick auf die CO_2-Reduktion von Großmotoren in der Schifffahrt gilt Erdgas, welches zu über 90% aus Methan besteht, als eine Brückentechnologie auf dem Weg zu komplett kohlenstofffreien Kraftstoffen, wie z.B. Ammoniak. Aufgrund des relativ zum Dieselkraftstoff geringeren Kohlenstoffanteils ergibt sich ein theoretisches CO_2-Reduktionspotential von ca. 25% pro kWh.[2] Bauartbedingt haben jedoch vor allem die 4-Takt-Gasmotoren mit vorgemischter Kraftstoffeinblasung zum Teil erhebliche Methanemissionen im Bereich von ca. 3-8% des eingesetzten Kraftstoffes, wodurch die Treibhausgasbilanz solcher Motoren schlechter ausfallen kann, als ein mit Diesel betriebenes Pendant.

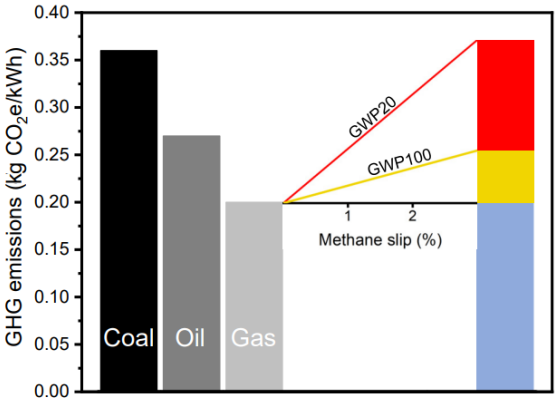

Abb. 1: Vergleich der CO_2-äquivalenten Treibhausgasemissionen fossiler Energiequellen bei der motorischen Verbrennung unter Berücksichtigung von 0-3% Methanschlupf.[3]

Neben Maßnahmen zur Verminderung des Methanschlupfes aus dem Verbrennungsprozess, die den Schwerpunkt im Projekt *TEME2030+* bilden, kann die katalytische Methanoxidation im Abgas des Motors einen entscheidende Beitrag leisten. Jedoch gibt es bis heute keine technisch und wirtschaftlich befriedigenden Lösungen für Methanoxidationskatalysatoren, die für den Einsatz in sauerstoffreichem Abgas mager betriebener Großmotoren geeignet wären. Das typische Abgas eines mit LNG betriebenen 4-Takt- Großmotors hat eine Temperatur von mehr als 400 °C und enthält ca. 10 % Wasser sowie verschiedene Schadstoffe, die zur einer schnellen Katalysatordeaktivierung führen können. Insbesondere drei bekannte Phänomene stehen dem kommerziellen Einsatz von Methanoxidationskatalysatoren im Wege:

- Die hohen Temperaturen und Wasserkonzentrationen im Abgas erhöhen die Mobilität der Oberflächenspezies, was zur Versinterung der aktiven Metallnanopartikel führt.
- Der Wasserdampf im Abgas interagiert mit den aktiven Zentren und blockiert diese, wodurch die Aktivität unmittelbar verringert wird. Es kommt zusätzlich zu einer kontinuierlichen Reduktion der Aktivität über die Laufzeit infolge dieser Wechselwirkung.
- Schwefeldioxid (SO_2), welches seinen Ursprung sowohl im Erdgas als auch in Schmieröl hat, vergiftet den Katalysator und führt mit der Zeit zur Deaktivierung.

1 Kurze Darstellung

1.1 Aufgabenstellung und Ziele

Das Ziel besteht in der Entwicklung eines innovativen Methanoxidationskatalysator (MOC) auf der Grundlage neuer Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Alumosilikate, der die Einschränkungen und Nachteile der bisher verfügbaren Technologien überwindet. Während bisher in anderen Projekten zur Entwicklung von Methanoxidationskatalysatoren ausschließlich auf die Aktivkomponente und die Beschichtung abgezielt wurde, wurde hier ein umfassenderer Ansatz gewählt und zusätzlich auch der Aspekt des Trägermaterials berücksichtigt. Das Vorhaben wurde daher auf zwei Pfaden beschritten: Erstens über die Einführung eines Faserverbundsubstrates und zweitens über eine neue katalytische Beschichtung. Die übergeordneten Ziele können wie folgt zusammengefasst werden:

- Entwicklung einer katalytischen Aktivmaterials zur Methanoxidation, die eine wesentlich bessere Stabilität gegenüber Wasser aufweist, als bisher verfügbare Technologien
- Entwicklung eines Methanoxidationskatalysators durch Kombination eines neuartigen Faserverbundträgermaterials und einer Beschichtung mit einem Aktivmaterial
- Entwicklung eines Beschichtungsprozesses für ein Faserverbundsubstrat

Das Faserverbundmaterial verspricht durch seine Eigenschaften eine Reihe von Vorteilen gegenüber konventionellen keramischen oder metallischen Trägern. Zudem bietet es eine Porenstruktur, die die katalytische Aktivität maximieren kann und gleichzeitig der Deaktivierung durch Schwefel entgegenwirkt und somit die nötigen Schlüsseleigenschaft für die zu entwickelnde Beschichtung besitzt. Die Herausforderung und Innovation bestehen in der Wechselwirkung: Die Porenstruktur der Beschichtung wird durch das Trägermaterial positiv beeinflusst, während gleichzeitig die Beschichtung dem Trägermaterial überhaupt erst eine physische Stabilität verleiht.

1.2 Voraussetzungen für das Projekt

Umicore gehört zu den führenden Anbietern von Katalysatoren zur Abgasnachbehandlung in Pkw, Nutzfahrzeugen, Großmotoren und industriellen Anlagen mit globaler Präsenz. Das Tochterunternehmen Umicore AG & Co. KG unterhält seit den Anfängen, die innerhalb der DEGUSSA bis in die 1960er Jahre zurückreichen, eine starke Präsenz in Deutschland, aktuell mit einem globalen Forschungszentrum in Hanau sowie zwei Stammwerken in Bad Säckingen und Rheinfelden.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Planung des Teilprojektes MOC-Entwicklung erfolgte in den Arbeitspaketen 5 und 9 des Gesamtprojektes *TEME2030+* gemäß folgender Übersicht.

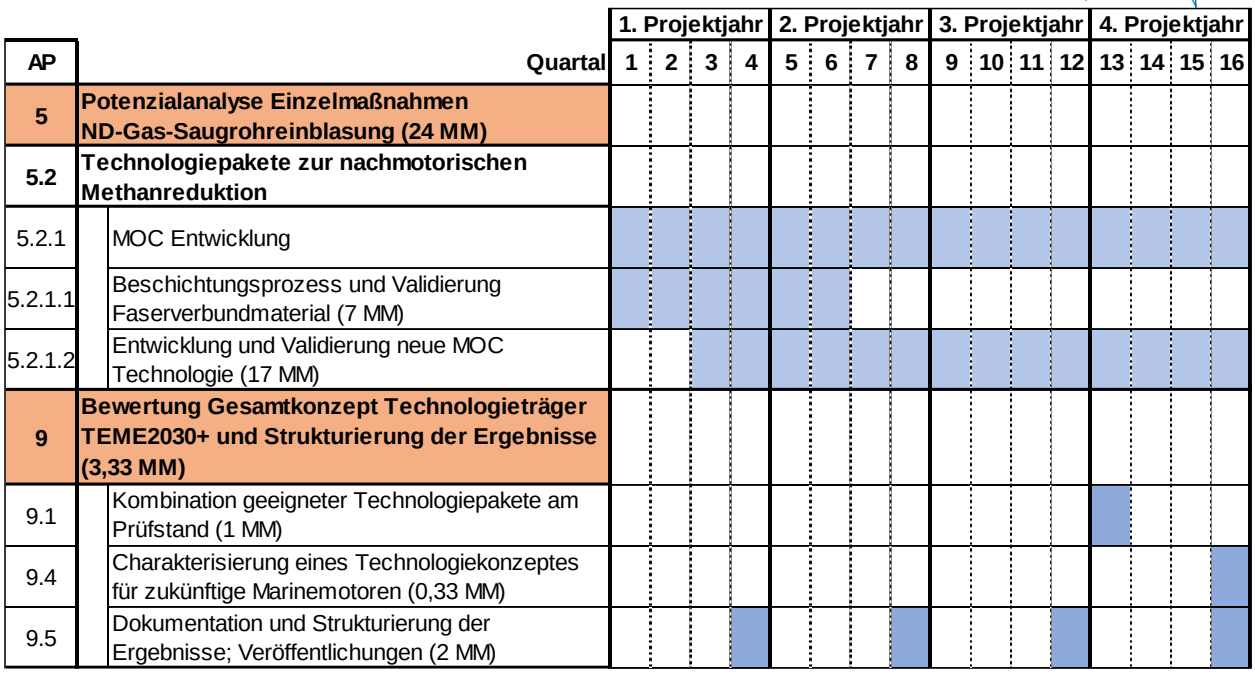

Abb. 2: Gantt-Chart Entwicklung Methanoxidationskatalysator

Die Arbeiten erfolgten unter Einhaltung der Zeit- und Kostenplanung zwischen April 2021 bis März 2023. Aufgrund struktureller Veränderungen innerhalb der Umicore wurde das Teilprojekt *Oximoron* zum 31. März 2023 beendet.

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Projektes

1.4.1 Edelmetallkatalysatoren

Edelmetallkatalysatoren sind die am häufigsten untersuchte und die am besten erforschte Gruppe von Aktivkomponenten für die Methanoxidation. Dazu zählen Pd, Pt, Rh, Au und Co, wobei Pd die mit Abstand höchste Aktivität bei geringen Temperaturen aufweist. Auch Bi- und Trimetallsysteme, wie z.B. Pd-Pt, Pd-Ag, Pd-Rh sind bekannt und haben in einzelnen Untersuchungen bessere Aktivität und Stabilität als Monometallsysteme gezeigt. Verschiedene Trägermaterialien, wie z.B. ZrO_2, CeO_2, Al_2O_3, SnO_2 und TiO_2 waren ebenfalls häufig Gegenstand wissenschaftlicher Arbeiten. Das Pd/ γ-Al_2O_3 – System hat sich dabei vielfach als die beste Kombination erwiesen. Der Grund liegt in der sehr hohen Aktivität des Palladiums und in der Eigenschaft von Al_2O_3 die Pd-Partikel effektiv zu stabilisieren. Pd/Al_2O_3-Katalysatoren sind zudem relativ einfach in der Herstellung, typischerweise erfolgt sie durch die Imprägnierung eines γ-Al_2O_3 mit einem Pd-Precursor in wässriger Lösung mit anschließender Trocknung und Kalzinierung.[4]

1.4.2 Zeolithe

Methanoxidationskatalysatoren auf Basis von in ein Zeolithgerüst eingebetteten Edelmetall-Nanopartikeln rückten in den letzten 10 Jahren in den Fokus der Forschung. Durch die Einbettung lassen sich die Edelmetallpartikel gleichmäßig und hochdispers verteilen. Die mikroporöse Zeolithstruktur erlaubt die Gasdiffusion zu den aktiven Zentren und wirkt gleichzeitig der

Sinterung entgegen, was die Stabilität auch bei hohen Temperaturen gewährleisten kann. Durch den Einsatz hydrophober Materialien kann die Deaktivierung durch Wasser verringert werden.
Die in verschiedenen Forschungsarbeiten gezeigten Fortschritte bezüglich Anspringtemperatur, Wassereinfluss und thermischer Alterungsstabilität waren z.T. sehr unterschiedlich und haben die Bedeutung insbesondere der möglichen Zeolithtopologien, der sauren Zentren, des Si/Al-Verhältnisses sowie der Gegen-Ionen deutlich herausgearbeitet. Grundsätzlich konnte aber in verschiedenen Laboruntersuchungen die Beherrschbarkeit der bekannten Deaktivierungsmechanismen bewiesen werden.[5-8]

1.4.3 Katalysatordeaktivierung

Die größte Herausforderung, die den Einsatz von Methanoxidationskatalysatoren an mit erdgasbetriebenen Großmotoren verhindert, ist die katalytische Deaktivierung, die durch die anspruchsvollen Reaktionsbedingungen und die Abgaszusammensetzung verursacht wird. Die im Folgenden beschriebenen drei Phänomene sind allgemein als die Hauptursachen für die Katalysatordeaktivierung anerkannt, wobei deren Mechanismen auch nach Jahrzehnten noch nicht vollständig verstanden sind.

Deaktivierung durch Wasser

Wasserdampf ist im Abgas von Verbrennungsmotoren immer vorhanden. Auch bei der Oxidation von CH_4 auf dem Katalysator entsteht Wasser. Der Einfluss von Wasserdampf auf die CH_4-Oxidation wurde in zahlreichen Studien untersucht und bestätigt. Der Effekt wurde erstmalig bereits vor ca. 50 Jahren beobachtet.[9] Er tritt besonders deutlich bei Pd-Katalysatoren in Erscheinung und ist insbesondere von folgenden Faktoren abhängig.

- Reaktionstemperatur
- Wasser- und Methankonzentration
- Dauer der Exposition
- Katalysatorformulierung (z.B. Pd/Al_2O_3, $PtPd/Al_2O_3$, Pd/ZrO_2)

Die mehrheitlich vertretene These begründet den Einfluss von Wasser mit zwei Mechanismen. Zum einen gibt es eine schnelle und reversible Inhibierung durch die Adsorption von Wasser, die in Konkurrenz zur CH_4-Adsorption and den katalytischen Zentren steht und diese blockiert. Gleichzeitig ist die Desorption von Wasser langsam im Vergleich zu anderen Reaktionsspezies. Die zweite, langsamere Deaktivierung entsteht durch die Bildung von Hydroxylgruppen auf der Katalysatoroberfläche, d.h. sowohl auf dem Aktivmaterial als auch auf dem Trägeroxid. Auf diese Weise wird der Sauerstofftransport aus der Gasphase über das Trägermaterial hin zu den aktiven PdO-Zentren blockiert. Insgesamt zeigen die Studien, dass diese Form der Deaktivierung besonders stark bei Reaktionstemperaturen < 450°C ist, während sie oberhalb von 500-550°C deutlich weniger präsent ist.[10,11]

Schwefelvergiftung

Erdgas enthält geringe Mengen an Schwefel, z.B. in Form von H_2S, welches bei der Verbrennung zu SO_2 oxidiert. Die bei Großmotoren vorherrschende Verlustschmierung mit schwefelhaltigen Schmierölen ist die zweite Quelle für Schwefelkomponenten im Abgas. SO_2 ist ein gut bekanntes

Katalysatorgift, bereits geringe Konzentrationen von 1 ppm oder weniger im Abgas können zu einer Deaktivierung des Katalysators innerhalb weniger Stunden Laufzeit führen.
Grundsätzlich sind zwei Mechanismen der Schwefelvergiftung anerkannt, bei denen jeweils Sulfate gebildet werden. Voraussetzung dafür ist die Oxidation von $SO_2 \rightarrow SO_3$ durch das aktive Zentrum. Zum einen kommt es zur Bildung von Palladiumsulfat ($PdSO_4$), wodurch die Aktivität bzgl. der Methanoxidation deutlich eingeschränkt wird. Der zweite Effekt liegt in der Bildung von Sulfaten des Trägeroxids ($M\text{-}SO_4$), die thermisch stabiler sind als $PdSO_4$. Die Schwefelvergiftung des Trägermaterials schränkt in erster Linie den Stofftransport zum bzw. vom aktiven Zentrum ein. Die Ausprägung beider Mechanismen hängt von den in der Beschichtung verwendeten Materialien ab. Palladium auf einem basischen Trägeroxid, wie z.B. Pd/Al_2O_3, deaktiviert deutlich langsamer als auf einem sauren Trägeroxid, wie z.B. Pd/SiO_2, weil das Aluminiumoxid selbst Sulfate bildet und somit, zumindest über einen gewissen Zeitraum, weniger $PdSO_4$ entsteht. An einem Pd/SiO_2-Katalysator hingegen gibt es keine nennenswerte Chemisorption von SO_3 am Trägeroxid, so dass es überwiegend zur Bildung von $PdSO_4$ kommt, was mit einer sehr schnellen Deaktivierung einhergeht. Letztlich sind alle edelmetallhaltigen System anfällig für die Schwefelvergiftung, besonders über eine längere Laufzeit von mehreren Tausend Stunden.
Beide Arten der Schwefelvergiftung sind reversibel.[12-14]

Hydrothermale Alterung und Sinterung

Typischerweise kommt es bei allen edelmetallhaltigen Katalysatoren, insbesondere bei Temperaturen über 500°C, verstärkt zur Agglomeration der dispergierten Metallpartikeln und es bilden sich größere Partikeln, die eine geringere zugängliche Oberfläche besitzen und deshalb weniger reaktiv sind. Dieser Vorgang wird durch die Anwesenheit von Wasser begünstigt, da die Mobilität der Edelmetallpartikel erhöht wird. Für die Verbesserung der thermischen Stabilität spielt das Trägeroxid eine besondere Rolle, weil dessen Eigenschaften zu einer besseren Stabilisierung der Edelmetallpartikel führen können.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Der Verbund des Vorhabens TEME2030+ setzte sich aus folgenden Partnern zusammen:

- FVTR GmbH (Koordinator)
- Schaller Automation Industrielle Automationstechnik GmbH & Co. KG,
- Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, Universität Rostock
- Umicore AG &Co. KG

2 Eingehende Darstellung

2.1 Entwicklung des Faserverbundträgermaterials

es wurden insgesamt 14 Materialproben unterschiedlicher Hersteller auf folgende technische Eigenschaften geprüft:

- Zugfestigkeit
- Thermische Stabilität

- Thermoplastische Verformbarkeit
- Wasseraufnahme
- Haftfestigkeit Precoat
- Messung von Emissionen beim Verdampfen des Binders
- Korrugiertests (Herstellen einer gewellten Oberfläche)

Zusätzlich zu den Experimenten erfolgte eine Bewertung der Materialproben bzw. der möglichen Lieferanten hinsichtlich der nachfolgend aufgelisteten Kriterien:

- EHS-Eigenschaften der Fasern
- Technologischer Reifegrad (TRL)
- Verfügbarkeit
- Lieferbedingungen
- Preis

Die Prüfung in jeder der genannten Kategorien erfolgte durch individuelle experimentelle Untersuchungen im Labor, wobei Minimalanforderungen und Zielwerte definiert wurden. Die Ergebnisse aller Kategorien wurden gewichtet und in einer Bewertungsmatrix zusammengefasst.

Tabelle 1: Bewertungsmatrix

Materialprobe	1 (Ref)	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Punkte (max. 100)	74	59	32	77	61	49	52	74	43	79	58	91	85	81

Ein weiterer Schwerpunkt lag auf der Messung von Emissionen, die bei der Substratproduktion auftreten können. Dabei werden die Fasermatten erwärmt und es kann zur Freisetzung der enthaltenen organischen Bindermaterialien kommen. Typischerweise kommen Binder aus der Gruppe der Aldehyde und Carbonsäuren. Die Beurteilung dieser Emissionen spielt eine zentrale Rolle in der Serienproduktion, um die Produktionsmitarbeiter bestmöglich zu schützen und gesetzliche Reglementierungen einzuhalten. Die Emissionsmessung erfolgte mittels Gaschromatographie, die vorab auf die zu messenden Verbindungen mittels geeigneter Referenzgase kalibriert wurde. Die eigentliche quantitative Messung setzt daher zunächst eine zusätzliche qualitative Analyse voraus. Es gab relativ große Unterschiede in der Menge der freigesetzten identifizierten flüchtige Verbindungen der verschiedenen Materialproben, wie beispielhaft in Abb. 3 dargestellt.

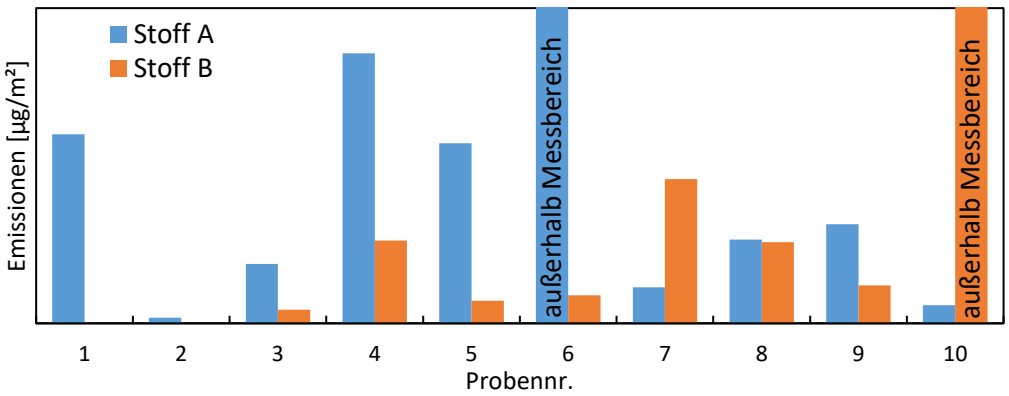

Abb. 3: Emissionen verschiedener FV-Materialien

Mit einigen der bereits erfolgreich im Labor geprüften Materialien wurde ein Line-Trial durchgeführt, d.h. eine Untersuchung der Prozesseignung unter Produktionsbedingungen im Werk. Dabei zeigte sich an einigen Stellen sehr deutlich, dass die Ergebnisse aus den Labortests nicht zwingend auf die Produktionsumgebung übertragbar sind. Ein Grund lag u.a. darin, dass es große Qualitätsunterschiede gab zwischen den vom Lieferanten zur Verfügung gestellten Materialproben für die Laboruntersuchungen und den größeren Mengen, die ins Werk geliefert wurden. Dies ist dem Umstand geschuldet, dass die gelieferten Laborproben vom Lieferanten aus einer qualitätsseitig gut überwachten Prototypenfertigung stammen, während das Material, welches für den Line Trial verwendet wurde, aus der Massenfertigung stammt, die naturgemäß größeren Schwankungen unterworfen ist. Ebenso wichtig waren die Erkenntnisse über die Wechselwirkungen der einzelnen Produktionsschritte, vor allem bei Abweichungen von den optimalen Parameter, was in den Laborversuchen nur unzureichend berücksichtigt wurde. Insgesamt zeigte der erste Line Trials Potentiale zur Verbesserung der Zugfähigkeit, der Washcoataufnahmefähigkeit sowie in der Stabilität bei höheren Temperaturen.
Mit den Erkenntnissen aus dem Line Trial wurden die Methoden der Voruntersuchungen im Labor überarbeitet und die Streuung einzelner Produktionsprozesse deutlich verringert. Zahlreiche Laborversuche wurden nun unter Einbeziehung neuer Lieferanten bzw. Materialproben unter den angepassten Bedingungen wiederholt und auch die Gewichtung der Teilergebnisse wurde überarbeitet. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde ein zweiter Line Trial durchgeführt, bei dem die zuvor aufgetretenen Probleme gelöst werden konnten. Mit diesem Ergebnis wurde ein wichtiger Meilenstein erreicht, bei dem die Eignung des FV-Materials für den Fertigungsprozess verifiziert wurde.

2.2 Katalysatorentwicklung

2.2.1 Grundlagenuntersuchungen an Zeolithen

Die Ansatz besteht darin, PdO-Nanopartikel mit kontrollierter Partikelgröße zu erzeugen und sie sie in den Mikroporen und/oder Hohlräumen verschiedener Zeolithstrukturen einzubetten, mit dem Hauptziel, das Sintern zu vermeiden und gleichzeitig durch hydrophobe Eigenschaften des Zeolith die Deaktivierung durch Wasser zu minimieren. Aus der großen Anzahl der bekannten

Zeolithtypen bzw. -strukturen wurden auf Basis verschiedener Kriterien geeignete Kandidaten identifiziert.

- Porengröße
- Thermische Stabilität bis 650°C
- Chemische Stabilität gegenüber sauren Abgasbestandteilen
- Hydrophobie
- Komplexität der Zeolithsynthese
- Eignung zum Einbringen und Stabilisieren von Edelmetallpartikeln

Zu Beginn des Projekts wurden zwei sehr unterschiedliche Zeolithstrukturen ausgewählt: Ein mittelporigen Zeolith ohne Käfigstruktur (Topologie 1, Abb. 4 links) und ein kleinporiger Zeolith mit Käfigstruktur (Topologie 2, Abb. 4 rechts).

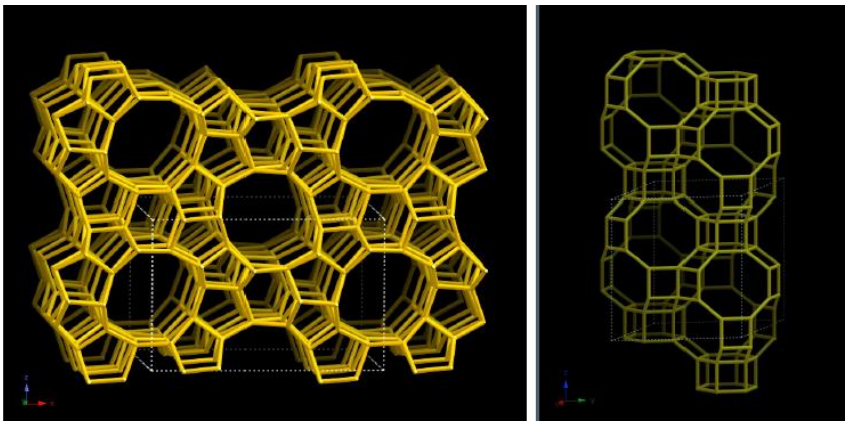

Abb. 4: Zeolithstrukturen mit mittelgroßen (links) und kleinen Poren (rechts)
Quelle: Database of Zeolite Structures, www.iza-structure.org

Beide Strukturen wurden mit unterschiedlichen Si/Al-Molverhältnissen getestet, da das Si/Al-Verhältnis nicht nur Einfluss auf die Stabilisierung der Pd-Spezies, sondern auch auf die hydrophoben Eigenschaften der Zeolithkristalle hat.

2.2.1.1 Ergebnisse mit Zeolith A

Dieser Zeolithtyp ist mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen kommerziell erhältlich. Die erhaltenen edelmetallfreien Materialproben wurden mit Palladium imprägniert. Eine ICP Analyse der Proben in Tabelle 2 zeigt eine gute Vergleichbarkeit der Pd-Beladung.

Tabelle 2: Materialproben Zeolith A (Si/Al A<B<C)

Probe	Si/Al	Gew% Pd
A1	A	0.48
A2	B	0.52
A3	C	0.50

Die kalzinierten Proben wurden u.a. mittels Rastertransmissionselektronenmikroskopie (RTEM) charakterisiert, um die Bildung kleiner Cluster innerhalb der Zeolithkristalle zu bewerten. Wie in

Abb. 5 zu sehen ist, zeigt die Probe mit dem niedrigsten Si/Al-Molverhältnis (A) nach der Kalzinierung keine offensichtliche Bildung von metallischen Pd-Oxid (PdOx) Clustern.

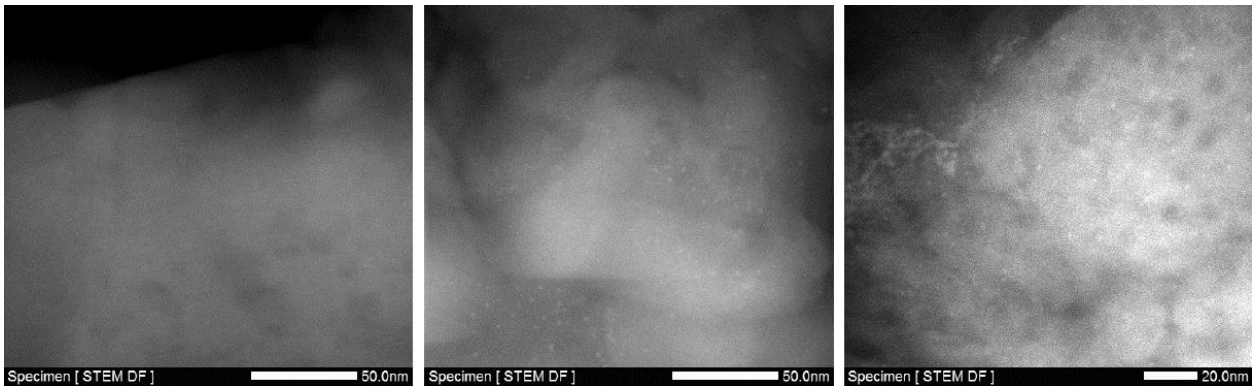

Abb. 5:RTEM-Aufnahmen der Pd/Zeolithproben A1 (links), A2 (Mitte), A3 (rechts)

In der Literatur ist eine bevorzugte Stabilisierung kationischer Pd-Spezies, d.h. Pd^{2+}, in diesem Zeolithtyp mit ähnlichen Si/Al-Verhältnissen durch Kalzinierung mit Luft bei hohen Temperaturen beschrieben. Daher lässt sich vermuten, dass in der Probe 1 vorzugsweise gut dispergierte Pd^{2+}-Spezies vorhanden sind. Im Gegensatz dazu zeigen die anderen beiden Proben 2 und 3 mit niedrigeren Al-Gehalten deutlich das Vorhandensein kleiner Cluster mit durchschnittlichen Größen von etwa 1 nm.

Die Bewertung der Methanoxidation über die drei Proben fand an einem Pulverreaktor statt (1.5 vol% CH_4, 18 vol% O_2, GHSV=160.000 ml/g_{Kat}/h). Wie in Abb. 6 zu sehen ist, zeigen die Proben eine deutlich höhere Aktivität bei hohen Temperaturen mit steigendem Si/Al-Molverhältnis, wobei Methankonvertierungen von ~20 % (A), ~80 % (B) und ~90 % (C) bei 500 °C erreicht werden. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der zuvor beschriebenen Metalldispersion, was darauf hindeutet, dass die Bildung von PdOx-Clustern oder -Partikeln die Methanaktivierung stark begünstigen würde. Es ist zu berücksichtigen, dass die anfängliche Metalldispersion unter den Reaktionsbedingungen verändert werden kann, wobei sowohl eine Sinterung als auch eine Dispersion in Abhängigkeit von den Eigenschaften des Zeolithträgers bei hohen Temperaturen und oxidativen Bedingungen begünstigt werden könnte. Daraus lässt sich ableiten, dass das Si/Al-Molverhältnis ein sehr kritischer Parameter für die Katalysatorherstellung ist.

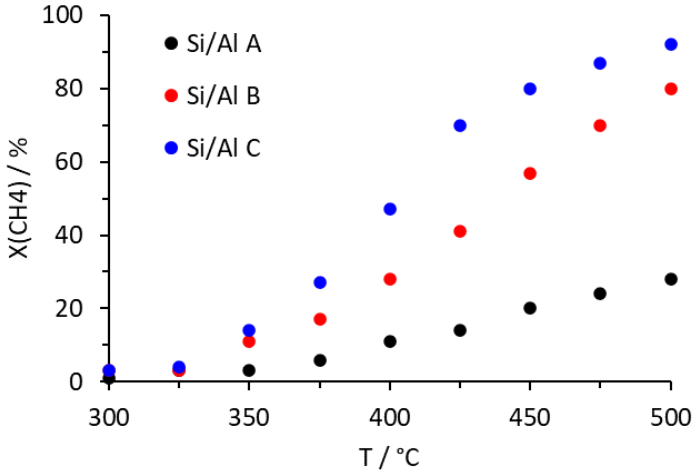

Abb. 6: Methankonvertierung Pd/Zeolith A (trocken) bei unterschiedlichen Si/Al- Verhältnissen

2.2.1.2 Ergebnisse mit Zeolith B

Ein zweiter Zeolithtyp, der durch deutlich kleinere Poren als Zeolith A und eine Käfigstruktur gekennzeichnet ist, wurde ebenfalls mit zwei verschiedenen Al/Si-Molverhältnissen untersucht, nachdem die Proben mit 0.5 Gew% Pd imprägniert wurden. Die Al/Si-Molverhältnisse A und B der Proben B1 und B2 sind vergleichbar mit denen der zuvor beschriebenen Proben A1 und B1 (Zeolith A).

Tabelle 3: Materialproben Zeolith B (Si/Al A<B)

Probe	Si/Al	Gew% Pd
B1	A	0.50
B2	B	0.58

In diesem Fall konnte nicht auf kommerziell verfügbare Materialproben zurückgegriffen werden, weil die Pd-Imprägnierung nach der Zeolithsynthese bei hohen Si/ Al- Verhältnissen nicht möglich ist. Stattdessen wurden beide Proben in einer sog. One-Pot-Synthese hergestellt.

Die kalzinierte Probe B1 mit geringem Si/Al-Verhältnis zeigt in der RTEM-Aufnahme das Vorhandensein von hochdispersen Pd-Spezies und sehr kleinen PdOx-Clustern mit Größen unter 1 nm. In Analogie zum Erklärungsansatz bei Probe A1 darf vermutet werden, dass das relativ niedrige Si/Al-Molverhältnis auch in diesem Zeolithtyp die Stabilisierung kleiner Pd-Komplexe, einschließlich einzelner kationischer Spezies, bei hohen Temperaturen in Gegenwart von O_2 begünstigt. Diese Pd-Spezies sind wie beschrieben nicht ideal für die Methanoxidation.

Die Probe B2 zeigt sehr große PdOx-Partikel auf der äußeren Oberfläche der Zeolithkristalle. Dieser Zustand deutet auf Probleme bei der Zeolithsynthese hin, die zu einer unzureichenden Dispergierung führen.

Die Methankonvertierung beider Proben wurde im trockenen und feuchten Reaktionsgasgemisch getestet (Abb. 7). Bei in etwa gleichem Si/ Al-Verhältnis und gleichem Pd-Gehalt sind die erreichten Konvertierungsraten von Probe B1 deutlich höher im Vergleich zu A1, wobei sich beide auf geringem Niveau bewegen. In Anwesenheit von Wasser im Reaktionsgemisch verringert sich die Aktivität von B1 noch einmal deutlich. Die Probe B2 hat eine im Vergleich zur Probe B1 stark

reduzierte Aktivität unter trockenen Bedingungen und in Anwesenheit von Wasser findet fast keine Methankonvertierung mehr statt. Der Grund liegt höchstwahrscheinlich in der zu geringen Pd-Dispersion, wie oben beschriebenen.

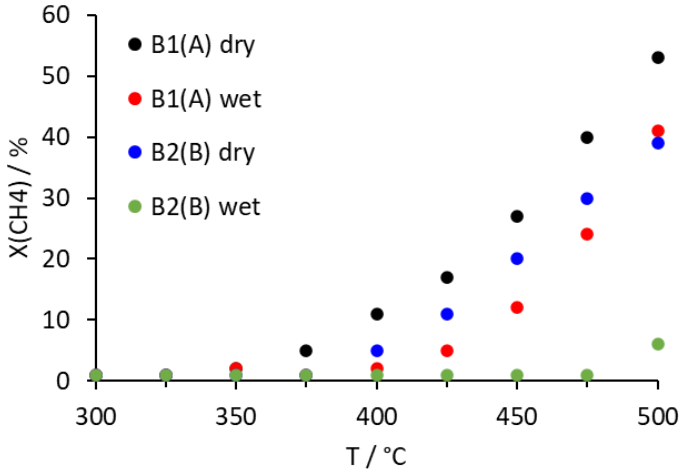

Abb. 7: Methankonvertierung Pd/Zeolith B mit und ohne Wasserdampf bei unterschiedlichen Si/Al- Verhältnissen

2.2.2 Ergebnisse mit Core-Shell-Strukturen

Die Bezeichnung *Core-Shell* (CS) bezieht sich auf den Ansatz, dass das katalytisch aktive Edelmetall, hier Pd-haltige Zeolithpartikel, als „Kern“ (Core) mit einem hydrophoben Material ummantelt wird (Shell), um somit der Deaktivierung durch Wasser entgegenzuwirken. Zur Herstellung von Core-Shell-Strukturen stehen unterschiedliche Methoden zur Wahl. Der Prozess nach Miyake zeigte sich unter den hier relevanten Bedingungen als besonders vorteilhaft bzgl. der Ummantelung der aktiven Pd-Zeolithpartikel mit einer edelmetallfreien Zeolith-Hülle. Als Zeolithmaterialien (Core und Shell) kamen Silicate (Si/Al=∞) zum Einsatz, um die größtmögliche Hydrophobie zu erreichen. Abb. 8 zeigt Aufnahmen eines der hergestellten Core-Shell-Materialien (nach Miyake) mittels Feldeffekt-Rasterelektronenmikroskopie (FE-REM).

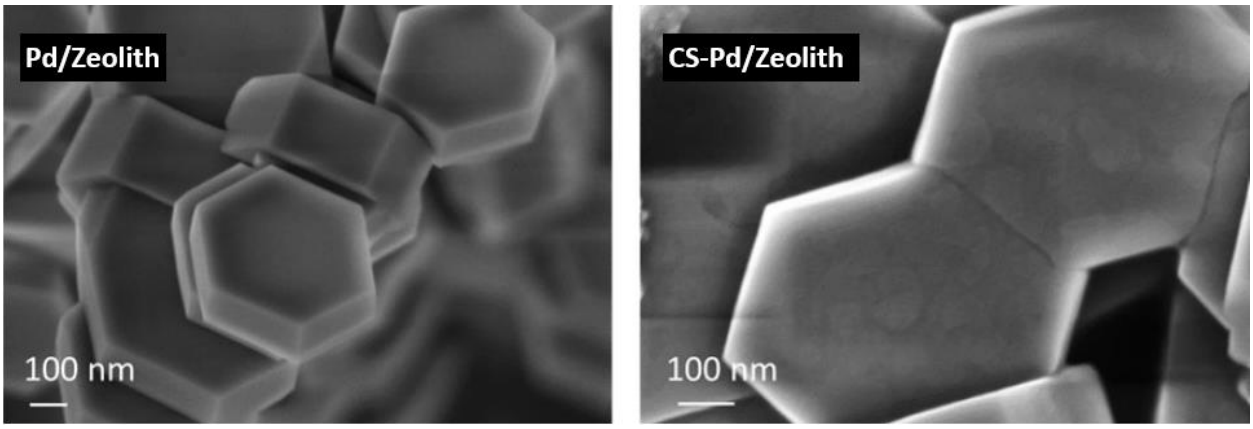

Abb. 8: FE-REM-Aufnahmen des reinen Zeoliths (links) und der Core-Shell-Struktur (rechts)

Die Methankonvertierung dieses CS-Material wurde unter trockenen und feuchten Reaktionsbedingungen und im Vergleich mit dem reinen Pd/Zeolith-Material getestet, welches als

Core-Material eingesetzt wurde (Abb. 9). Beide Materialien zeigen sehr ähnliche Ergebnisse unter trockenen Reaktionsbedingungen. Allerdings ist in beiden Fällen auch eine sehr deutliche Deaktivierung bei Zugabe von Wasserdampf festzustellen. Besonders überraschend ist dabei der Umstand, dass das CS-Material deutlich stärker deaktiviert als das ungeschützte Pd/Zeolith-Material.

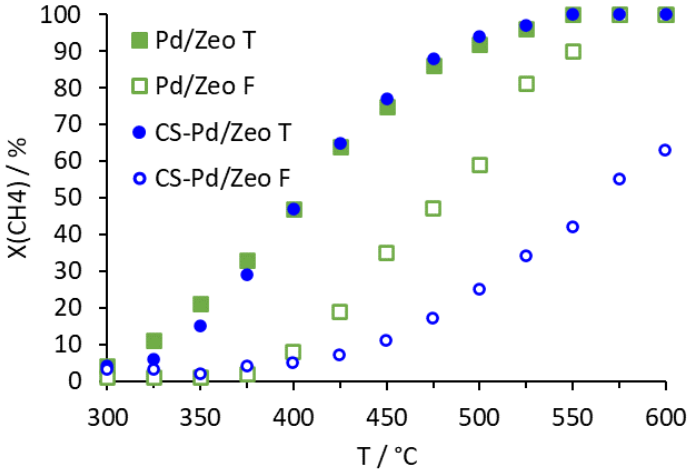

Abb. 9: Methankonvertierung unter trockenen (T) und feuchten (F) Reaktionsbedingungen des Pd/Zeolith und des Core-Shell-Pd/Zeolith

Zur Erklärung dieser unerwarteten Beobachtung wurden weitere Analysen, insbesondere zur Identifizierung der Pd-Spezies durchgeführt, ohne dass dabei hinreichende Gründe für die stärkere Deaktivierung des CS-Materials gefunden werden konnten, wie z.B. eine stärke Sinterung des Edelmetalls. Zusätzliche Untersuchungen zur Gasdiffusion, d.h. die Durchlässigkeit des Shell-Materials für die Reaktanden, legen jedoch den Schluss nahe, dass durchaus ein Schutzeffekt gegen Wasserdampf besteht. Andererseits verhindert das Shell-Material offenbar auch den Abtransport des Wassers, welches unmittelbar aus der Methanoxidation am Core-Material resultiert und verstärkt auf diese Weise die Deaktivierung. Es wurden weitere Kombinationen von Core- und Shell-Materialien geprüft sowie Prozessmodifikationen bei der Ummantelung angewendet. Im Ergebnis war jedoch immer ein Verhalten ähnlich der in Abb. 9 gezeigten Ergebnisse zu beobachten.
Aufgrund der weit hinter den Erwartungen zurückgebliebenen Ergebnisse mit Zeolithen wurden weitere Arbeiten auf diesem Gebiet als nicht mehr zielführend erachtet.

2.2.3 Pd/Metalloxid-Systeme

Aufgrund der bisher gewonnenen, wenig Erfolg versprechenden Erkenntnisse mit Pd/Zeolith-Systemen wurden auch andere mögliche Materialgruppen für die Methanoxidation untersucht. Systeme aus Edelmetallen auf Metalloxiden oder Mischoxiden (MOx) als Träger sind aufgrund ihrer hohen Aktivität in vielen Varianten in der Katalyse zu finden. In der neueren Fachliteratur sind solche Katalysatoren auch als vorteilhaft für die Methanoxidation beschrieben, wobei auch hier auf die präzise Steuerung der Größe der Edelmetallpartikel entscheiden ist.

Zunächst wurden grundlegende Untersuchungen mit verschiedenen Pd/MOx-Systemen durchgeführt, um das Zusammenspiel der relevanten Parameter, insbesondere die Pd-Partikelgröße und die Oberfläche des Trägeroxids, besser zu verstehen.
Dabei stellte sich heraus, dass durch bestimmte Kombinationen von Pd-Partikelgröße und Oberfläche ein Katalysator hergestellt werden kann, der eine überraschend gute Stabilität bei feuchten Reaktionsbedingungen aufzeigt. Die Abb. 10 zeigt einen Vergleich eines Pd/MOx-Katalysators mit einem kommerziell verfügbaren Pd/Al_2O_3-Katalysator als Referenz. Unter trockenen Reaktionsbedingungen ist die Methankonvertierung des Referenzkatalysators im mittleren Temperaturbereich (300-450°C) höher. Beide Proben zeigen eine teilweise Deaktivierung im Versuch mit feuchtem Reaktionsgemisch, allerdings ist die Deaktivierung beim Pd/MOx-Katalysator deutlich geringer.

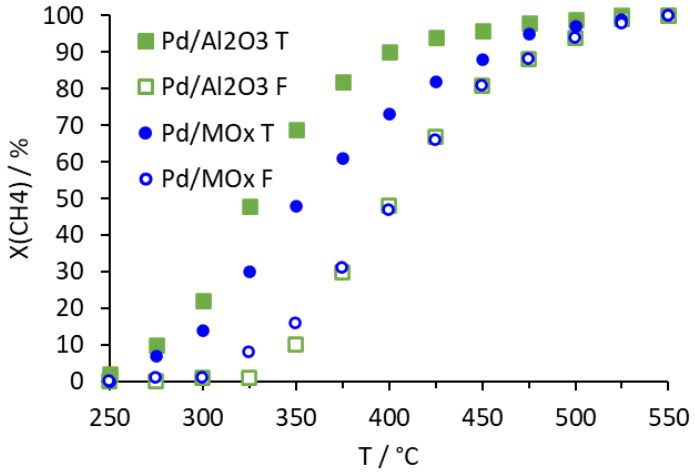

Abb. 10: Methankonvertierung unter trockenen (T) und feuchten (F) Reaktionsbedingungen des Pd/Al_2O_3- und des Pd/MOx-Katalysators

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde die Bedeutung des Trägeroxids in den Mittelpunkt der weiteren Arbeiten gestellt und insbesondere die Auswirkungen verschiedener physikalisch-chemischer Eigenschaften, wie z.B. Partikelgröße, BET Oberfläche und Sauerstoffadsorption, detailliert untersucht. Ferner wurden sowohl dotierte als auch strukturierte Mischoxide auf ihre Eignung geprüft. Als Ergebnis dieser Anstrengungen konnte ein Material synthetisiert werden, welches eine beachtliche Stabilität unter feuchten Reaktionsbedingungen aufzeigt. Abb. 11 zeigt die Ergebnisse einer Messung mit dem neuartigen Pd/MOx-Katalysator im Vergleich mit dem Pd/Al_2O_3 Referenzkatalysator über mehr als 100 Stunden bei konstanter Temperatur. Während der ersten beiden Stunden wurde kein Wasser dosiert und beide Katalysatoren zeigten eine Methankonvertierung von nahezu 100%. Nach Zugabe von Wasser war das für den Referenzkatalysator bekannte Verhalten zu beobachten, d.h. die Aktivität verringerte sich schon nach wenigen Stunden deutlich und nach 14 Stunden war nur noch ein geringer Methanumsatz von weniger als 20% zu messen. Im Vergleich dazu zeigte zwar auch der Pd/MOx-Katalysator zunächst einen Rückgang in der Aktivität nach 2 Stunden bei feuchten Reaktionsbedingungen, allerdings stabilisierte sich der Methanumsatz im Folgenden und blieb bis zum Ende des Versuches stabil bei ca. 80%.

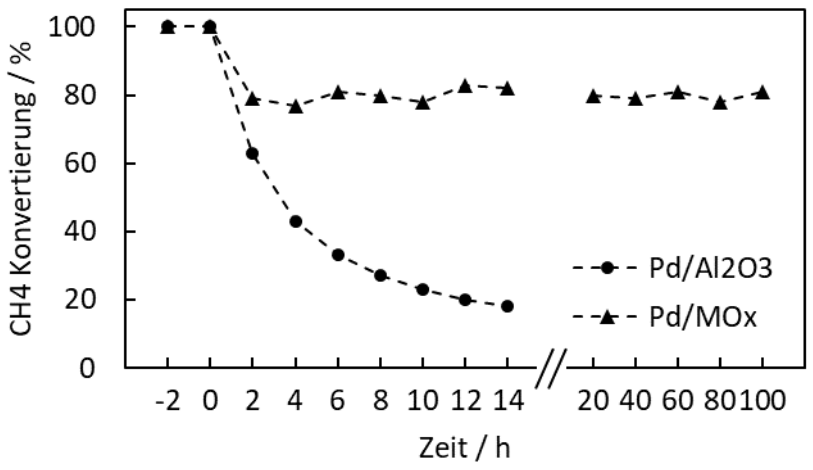

Abb. 11: Methankonvertierung des Pd/Al_2O_3- und des Pd/MOx- Katalysators unter trockenen und feuchten Reaktionsbedingungen, 400°C, 1000 ppm CH_4, 0% und 6% H_2O, 14 % O_2

2.3 Ergänzende Informationen gem. NKBF 98

2.3.1 Einsatz der Fördermittel und Angemessenheit

Die geleisteten Zuwendungen wurden im Wesentlichen für folgende Tätigkeiten eingesetzt:

- der Herstellung von katalytischen Materialien im Labor sowie
- den zugehörigen chemischen und physikalischen Materialanalysen,
- Literaturrecherche,
- Messungen an Modellgasreaktoren,
- Beschichtungen von Substraten

Die durchgeführten Arbeiten wurden unter Anwendung der üblichen Best-Practice-Methoden sowie unter Einhaltung der gültigen EHS- und Qualitätsrichtlinien ausgeführt. Die genutzten Einrichtungen sind zertifiziert nach IATF16949, ISO 9001, ISO 14001 sowie ISO 45001.

2.3.2 Nutzen und Verwertbarkeit

Das im Rahmen dieses Projektes entwickelte Aktivmaterial mit hervorragender Stabilität gegen Wasser und exzellenter Aktivität bei geringen Temperaturen stellt einen großen Fortschritt gegenüber dem Stand der Technik zu Projektbeginn dar. Methanoxidationskatalysatoren auf dieser Grundlage eignen sich für den Einsatz an gasbetriebenen Großmotoren, sowohl als auch zur Abgasreinigung chemischer Produktionsprozesse. Ein Einsatz zur Emissionsminderung durch im Bergbau entstehende Grubengase ist ebenfalls denkbar. Die nötigen weiterführenden Entwicklungsarbeiten bis zur Serienreife würden weitere 3-5 Jahre in Anspruch nehmen. Dabei stünde die Verbesserung der Schwefeltoleranz und die Optimierung der Edelmetallbeladung im Fokus.

2.3.3 Fortschritt bei anderen Stellen

Während der Projektphase wurden zwei zusammenfassende Literaturstudien (Review-Paper)[16,17] veröffentlicht, welche von Fortschritten in unterschiedlichen Teilaspekten der katalytischen Methanoxidation berichten, jedoch keine signifikanten Erkenntnisse mit Relevanz für die Projektdurchführung darstellten.

2.3.4 Veröffentlichungen

Die Veröffentlichung dieses Schlussbericht in der Technischen Informationsbibliothek Hannover (TIB) ist für 2024 geplant.

Quellenverzeichnis

1. V. Masson-Delmotte, P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J. B. R. Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekci, R. Yu, and B. Zhou. *IPCC: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press*, 2021.
2. N. Pavlenko, B. Comer, Y. Zhou, N. Clark, and D. Rutherford. *The climate implications of using LNG as a marine fuel. ICCT Working Paper 2020-02, 2(January)*, 2020.
3. R. L. Mortensen, et al. *Recent Advances in Complete Methane Oxidation using Zeolite-Supported Metal Nanoparticle Catalysts.* ChemCatChem, 14(16), 2022.
4. Li He, Yilin Fan, Jérôme Bellettre, Jun Yue, Lingai Luo, *A review on catalytic methane combustion at low temperatures: Catalysts, mechanisms, reaction conditions and reactor designs*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 119, 2020
5. Petrov, A., et al., *Deactivation Aspects of Methane Oxidation Catalysts Based on Palladium and ZSM-5*, Topics in Catalysis, 60, 123-130, 2016, doi:10.1007/s11244-016-0724-6
6. Petrov, A., et al., *Stable complete methane oxidation over palladium based zeolite catalysts*, Nature Communications, 9(1), 2018, doi:10.1038/s41467-018-04748-x
7. Hussain, M., et al., *Abatement of CH_4 emitted by CNG vehicles using Pd-SBA-15 and Pd-KIT-6 catalysts*, Fuel, 149, 2-7, 2015, doi:10.1016/j.fuel.2014.12.024
8. Petrov, A.W., Ferri, D., Krumeich, F., *Stable complete methane oxidation over palladium based zeolite catalysts.* Nat Commun 9, 2545, 2018
9. Cullis, C.; Nevell, T.; Trimm, D. *Role of the catalyst support in the oxidation of methane over palladium*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases 1972, 68, 1406–1412
10. Sadokhina, N., Ghasempour, F., Auvray, X. et al. *An Experimental and Kinetic Modelling Study for Methane Oxidation over Pd-based Catalyst: Inhibition by Water*. Catal Lett 147, 2360–2371 (2017)
11. H. Stotz, L. Maier, A. Boubnov, A.T. Gremminger, J.-D. Grunwaldt, O. Deutschmann, *Surface reaction kinetics of methane oxidation over PdO*, Journal of Catalysis, Volume 370, 2019, 152-175,
12. Lampert, J., et al., *Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles*, Applied Catalysis B: Environmental, 14(3–4), 211-223, 1997
13. Ottinger, N., Veele, R., Xi, Y., and Liu, Z., *Desulfation of Pd-based Oxidation Catalysts for Lean-burn Natural Gas and Dual-fuel Applications*, SAE Technical Paper 2015-01-0991, 2015
14. Arosio, F., et al., *Regeneration of S-poisoned Pd/Al2O3 catalysts for the combustion of methane*, Catalysis Today, 117(4), 569-576, 2006
15. Thomas W. Hansen, Andrew T. DeLaRiva, Sivakumar R. Challa, and Abhaya K. Datye, *Sintering of Catalytic Nanoparticles: Particle Migration or Ostwald Ripening*, Accounts of Chemical Research 2013 46 (8), 1720-1730, 2013
16. Hai-Ying Chen, Jing Lu, Joseph M. Fedeyko, Agnes Raj, *Zeolite supported Pd catalysts for the complete oxidation of methane: A critical review*, Applied Catalysis A: General, Volume 633, 2022, 118534, ISSN 0926-860X, https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118534.
17. Kevin Keller, Patrick Lott, Steffen Tischer, Maria Casapu, Jan-Dierk Grunwaldt, Olaf Deutschmann, *Methane Oxidation over PdO: Towards a Better Understanding of the Influence of the Support Material*, ChemCatChem, 10.1002/cctc.202300366, 15, 11, (2023).