

Diesel-Entstickung: Katalysierte Reduktion von NO_x mittels NH_3 an Metalloxid- und Perowskit-aktivierten Zeolith-Katalysatoren

A.V. Salker*, B. Maurer**, W. Weisweiler**

* Department of Chemistry, Goa University, Goa, Indien

** Institut für Chemische Technik, Universität Karlsruhe

Zusammenfassung

Zur Verminderung von NO_x in sauerstoffreichen Abgasen mit Hilfe des SCR-Verfahrens hat sich Ammoniak als selektiv wirkendes Reduktionsmittel bewährt. Die Umsetzung der Stickstoffoxide erfolgt an geeigneten Katalysatoren unter Bildung von Stickstoff und Wasser. Während unbehandelter Zeolith ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 20$) nahezu keine katalytische Aktivität aufweist, lassen sich nach der Aktivierung mit Metallen wie Cu, Fe, Cr und Ni recht hohe NO_x -Umsätze erzielen. Die besten Ergebnisse erhält man mit Cu-ZSM-5, sowohl mit als auch ohne Wasser. Als weitere Katalysatoren werden die Perowskite LaFeO_3 , LaCoO_3 und LaNiO_3 nach der Methode der Kopräzitation präpariert und zusammen mit ZSM-5-Pulver auf Wabenkörper aufgebracht. LaFeO_3 zeigt bei geringer N_2O -Bildung eine beachtliche SCR-Aktivität, was für eine hohe Selektivität spricht. Für alle getesteten Katalysatoren wird beobachtet, daß in Gegenwart von Wasser die Aktivität sinkt, die Selektivität jedoch steigt. Einzige Ausnahme ist der Cu-ZSM-5; hier steigen Selektivität und Aktivität.

Summary

Reduction of nitrogen oxides (NO_x) in oxygen rich atmosphere requires a suitable reductant like ammonia. In diesel engine exhausts, ammonia can selectively reduce NO_x in presence of excess oxygen with the help of a suitable catalyst. Zeolite ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 20$) itself is a poor catalyst for the reduction of NO_x with ammonia in presence of O_2 , but when supported with metals like Cu, Fe, Cr and Ni behaves as active catalyst for NO_x -reduction. Cu-ZSM-5 shows better activity than other metal-ZSM-5, both with and without water. Perovskites such as LaFeO_3 , LaCoO_3 and LaNiO_3 are prepared by coprecipitation method and are coated on cordierite honeycomb by sol-gel technique with ZSM-5 as supporting material. LaFeO_3 shows good activity for NO_x -reduction and low N_2O formation, indicating high selectivity. It is observed that in presence of water the NO_x -conversion has dropped. However, the selectivity of the reaction is better, the Cu-ZSM-5 is exception to this case.

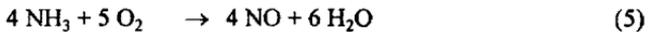
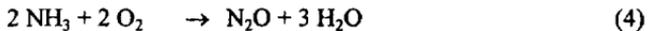
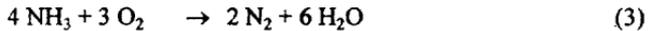
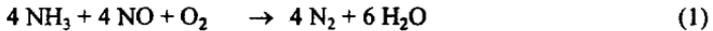
1. Einleitung

Der Beitrag der Emissionen von Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid und Stickstoffoxiden an der Bildung des sauren Regens sowie des photochemischen Smogs gilt heute als erwiesen. Aufgrund umfangreicher Maßnahmen zur Schadstoffverminderung beispielsweise in den Bereichen Industrie und Haushalt ist der Anteil der NO_x -Emissionen, der auf den Verkehr entfällt, in den letzten Jahren ständig angestiegen. Daher werden seit geraumer Zeit Strategien entwickelt, mit deren Hilfe der Schadstoffausstoß von Verbrennungsmotoren drastisch gesenkt werden kann.

Während die Abgasproblematik beim Ottomotor mit der Einführung des Dreiwegekatalysators befriedigend gelöst werden konnte, erweist sich die Abgasnachbehandlung beim Dieselmotor als wesentlich schwieriger. Aufgrund des hohen Luftüberschusses im gesamten Betriebsbereich ($\lambda = 1-30$) reicht die Reduktionskapazität im Abgas von Dieselmotoren nicht aus, um die enthaltenen Stickstoffoxide zu reduzieren. Daher ist die Zugabe eines selektiv wirkenden Reduktionsmittels erforderlich, welches die unerwünschten Stickstoffoxide an geeigneten Katalysatoren gezielt umsetzt. Dieses sogenannte SCR-Verfahren (selective catalytic reduction) hat sich in der Kraftwerkstechnik zur Verminderung von NO_x in sauerstoffreichen Abgasen bestens bewährt. Als Reduktionsmittel dient hier Ammoniak, als Katalysatoren kommen Übergangsmetall-aktivierte Wabenkörper zum Einsatz /1/. Bei der Übertragung dieser SCR-Technik auf das Fahrzeug sollte jedoch aus sicherheitstechnischen Gründen auf die direkte Verwendung des gesundheitsschädlichen NH_3 verzichtet werden. Statt dessen bietet sich beispielsweise Harnstoff an, welcher, als wäßrige Lösung in den heißen Abgasstrom eingedüst, NH_3 freisetzt und somit ebenso als selektiv wirkendes Reduktionsmittel fungieren kann /2/.

Neben der erwünschten Reaktion zwischen Ammoniak und NO_x unter Bildung von Stickstoff und Wasser (1) ist je nach Katalysator, Gaszusammensetzung und Temperatur mit einer Reihe von Nebenreaktionen zu rechnen /3/. Dabei ist die Oxidation von NH_3 (3) wegen des eintretenden Ammoniakverlusts unerwünscht, während die Reaktion (5) das Ziel des SCR-Verfahrens ins Gegenteil verkehrt und zusätzliche Stickstoffoxide produziert. Beim Ablauf der Reaktionen (2) und (4) wird die Bildung von Lachgas beobachtet, welches als gefährliches Treibhausgas einzustufen ist. Bei der Beurteilung eines Kontakts hinsichtlich seiner Eignung als SCR-Katalysator ist daher

nicht allein die Aktivität im Hinblick auf den NO_x -Umsatz von Bedeutung. Vielmehr muß zur Vermeidung übermäßigen Reduktionsmittelverbrauchs sowie unerwünschter Nebenprodukte auch der Selektivität des Gesamtprozesses eine gewichtige Rolle beigemessen werden.



Zu den fundamentalen Eigenschaften der Katalysatoren sollte neben einer möglichst hohen Selektivität eine ausreichende Tieftemperaturaktivität gehören (die mittlere Abgastemperatur eines Dieselmotors im FTP 75-Test beträgt 230°C). Andererseits muß der Kontakt eine thermische Beständigkeit bis ca. 600°C aufweisen. Bisher gibt es keine Katalysatoren, die all diese Eigenschaften auf sich vereinen. Während sich beispielsweise Pt-aktivierte Zeolith-Katalysatoren durch eine hohe Aktivität schon bei 200°C auszeichnen, zeigen sie deutliche Schwächen hinsichtlich Selektivität (N_2O -Bildung) und Hochtemperaturstabilität. Mit dem Einsatz von Perowskit-Katalysatoren soll daher im Rahmen dieser Arbeit eine weitere Klasse von möglichen Kontakten getestet werden.

2. Experimentelles

2.1 Präparation der Katalysatoren

2.1.1 Herstellung der metallimprägnierten Zeolith-Katalysatoren

Die Präparation der Zeolith-Katalysatoren gliedert sich in sechs Schritte: Zunächst wird eine wäßrige Metallnitrat-Lösung hergestellt, zu der unter ständigem Rühren ZSM-5-Pulver zugemischt wird. Nach achtstündigem Rühren wird die Suspension bis zur Trockene eingeeengt und bei 120°C gänzlich von Wasser befreit. Nach der Trocknung wird das so erhaltene Produkt möglichst weitgehend homogenisiert und im letzten Schritt bei 600°C über eine Dauer von ca. 5 h calciniert. Hierbei werden die

Nitrate in die entsprechenden Oxide überführt. Auf diesem Weg wird ZSM-5-Pulver mit den Metallen Cr, Fe, Ni, Cu und La imprägniert.

2.1.2 Herstellung der Katalysatoren mit Perowskit-Struktur

Zur Präparation der Perowskite wird nach der Methode der Kopräzipitation verfahren /4/. Zu einer wäßrigen Lösung von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ und des entsprechenden Metallnitrats wird durch Zugabe von NaOH ein pH-Wert von 9,5 eingestellt. In diesem Bereich fallen die Hydroxide aus. Die zunächst hochdispersen Niederschläge werden durch vierstündiges Erwärmen auf 90°C unter ständigem Rühren agglomeriert. Im vierten Verfahrensschritt werden die Metalle, die teilweise in der Oxidationsstufe +2 vorliegen, durch Zugabe von H_2O_2 oxidiert. Anschließend werden die Hydroxide abgetrennt und bei einer Temperatur von 120°C getrocknet. Die Bildung der Perowskit-Struktur erfolgt im Verlaufe einer 7 - 10-stündigen thermischen Behandlung bei 750°C . Nach dieser Vorgehensweise werden die Verbindungen LaFeO_3 , LaCoO_3 und LaNiO_3 synthetisiert. Die Struktur wird mit Hilfe der Röntgenbeugung überprüft.

2.2 Versuchsanlage

Die Eignung der Katalysatoren wird mit Hilfe einer Versuchsanlage getestet, die sich im wesentlichen in vier Komponenten gliedert, nämlich die Gasdosierung, die Flüssigkeitsdosierung, den Reaktorteil und die Analytik. Die Zusammensetzung des synthetischen Abgases wird über thermische Massendurchflußregler gesteuert. Der Reaktor besteht aus einem Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 21 mm, das

Tab. 1: Verwendete Analysengeräte zur Bestimmung der Gaskonzentrationen

Substanz	Meßprinzip	Meßbereich	Gerät/Hersteller
NO , NO_2	Chemolumineszenz	0-10000 ppm	NO/ NO_x -Analyzer 915A/Beckmann Ind.
NH_3	NDIR-Spektrometrie	0-1500 ppm	Binos HT 5.3/ Leybold-Heraeus
N_2O	NDIR-Spektrometrie	0-1500 ppm	Ultramat 5E/ Siemens

von einem Rohofen beheizt wird. Die angewendete Analytik ist in Tab. 1 zusammengefaßt. Die von den Analysengeräten registrierten Meßsignale werden von einem 12-Kanal-Schreiber aufgezeichnet. Abb. 1 zeigt das Fließschema der Versuchsanlage.

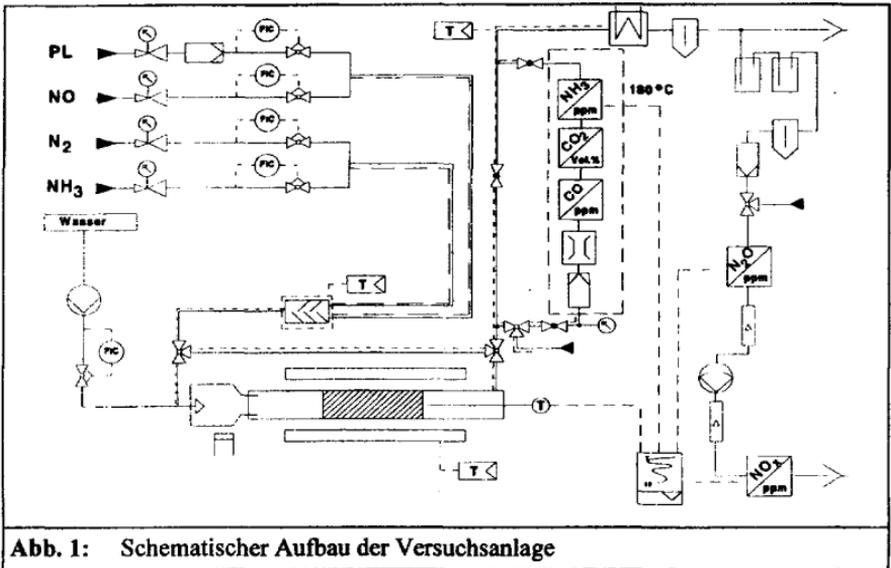


Abb. 1: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage

2.3 Durchführung der Aktivitätsuntersuchungen

Die Reduktion von NO_x wird in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung und der Katalysatortemperatur im Bereich von 200 - 650 °C untersucht. Die Versuche werden mit einem Modellabgas durchgeführt, das neben N₂ 1200 ppm NO_x und 6,5 Vol.-% O₂ enthält. Als Reduktionsmittel fungiert NH₃. Die Untersuchungen an den metall-impregnierten Zeolith-Katalysatoren werden am Pulver durchgeführt, um die erhaltenen Ergebnisse besser mit geplanten Thermowaage-Experimenten korrelieren zu können. Pulvermessungen an den Perowskit-Katalysatoren liefern aufgrund der offenbar zu geringen Oberfläche (10-20 m²/g gegenüber ca. 400 m²/g bei ZSM-5-Pulver) keine aussagekräftigen Ergebnisse. Deshalb werden in diesem Falle Wabenkörper eingesetzt, auf die eine Perowskit/ZSM-5-Pulvermischung aufgebracht wurde /5/. Im Vordergrund aller Versuche steht der Einfluß von H₂O (5 Vol.-%) auf die

Aktivität und die Selektivität der Katalysatoren sowie der Vergleich der Kontakte untereinander. Grundsätzlich ist dabei zu beachten, daß die mit Pulver erhaltenen Ergebnisse aufgrund der sehr unterschiedlichen Raugeschwindigkeiten nur bedingt mit den an Wabekörpern erzielten Resultaten vergleichbar sind. Die Versuchsbedingungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

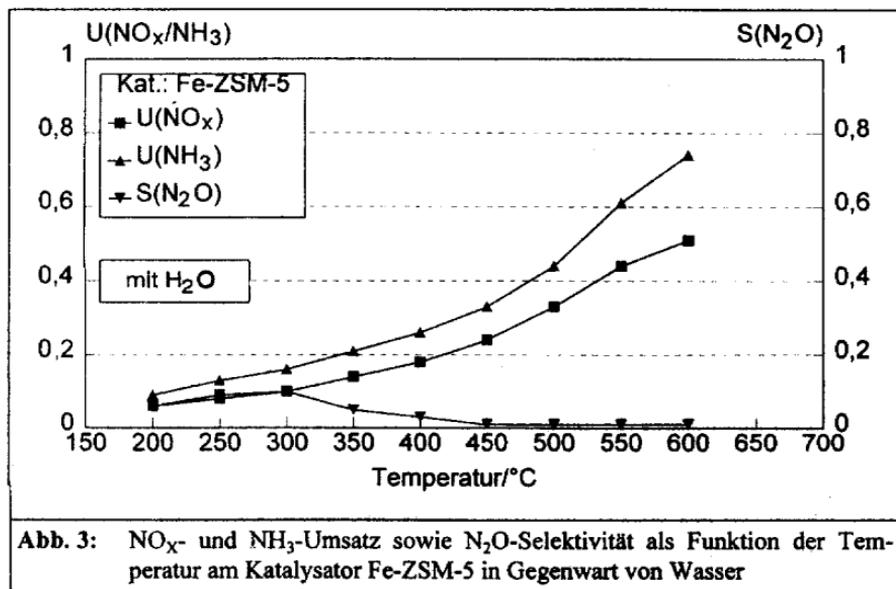
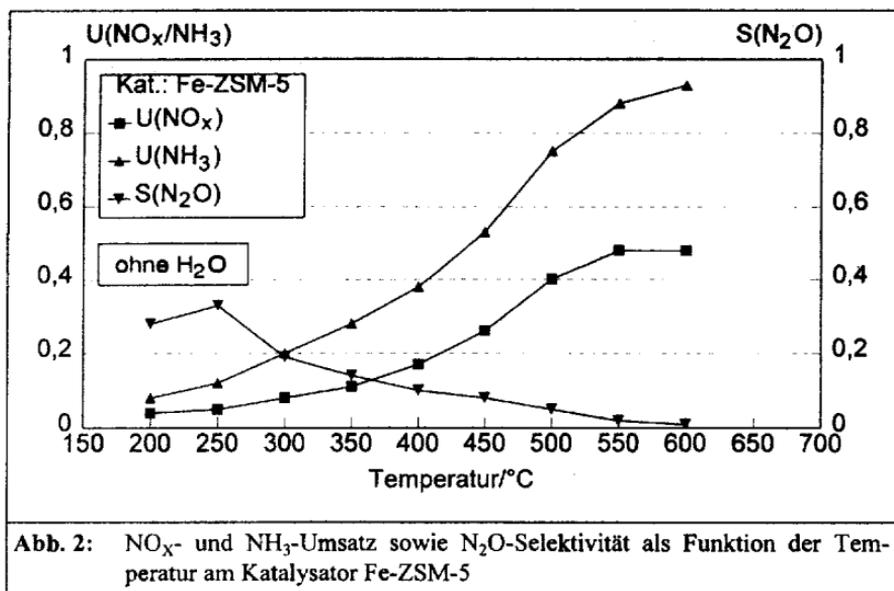
Tab. 2: Zusammenfassung der Versuchsbedingungen.	
$c(\text{NO}_x)_{\text{ein}}$	= 1200 ppm
$c(\text{O}_2)_{\text{ein}}$	= 6,5 Vol.-%
$c(\text{H}_2\text{O})_{\text{ein}}$	= 5 Vol.-%
$c(\text{NH}_3)_{\text{ein}}/c(\text{NO}_x)_{\text{ein}}$	= 1/1
Raumgeschwindigkeit: Wabekörper	= 18000 h ⁻¹
Pulver	= 180000 h ⁻¹

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Aktivitätsuntersuchungen an den metallimprägnierten Zeolith-Katalysatoren

Wie in Abschnitt 2.3 erwähnt, werden die Zeolith-Katalysatoren in Pulverform eingesetzt. Die Kontakte werden unter den in Tab. 2 aufgeführten Bedingungen im Bereich von 200 bis 600 °C hinsichtlich ihres NO_x -Reduktionsvermögens getestet. Um den Einfluß von H_2O beurteilen zu können, wird unter sonst gleichen Bedingungen einmal mit und einmal ohne H_2O -Zufuhr gemessen. Die Ergebnisse, die mit dem Fe-ZSM-5 erhalten werden, sind beispielhaft in Abb. 2 und 3 dargestellt. In beiden Fällen steigen sowohl der NO_x - als auch der NH_3 -Umsatz mit zunehmender Temperatur an. Während die NO_x -Konversion mit und ohne Wasser annähernd die gleichen Werte einnimmt, ist der Umsatz an Ammoniak in Gegenwart von H_2O deutlich niedriger als ohne Wasser. Die größere Differenz zwischen NO_x - und NH_3 -Umsatz bei der Versuchsführung ohne Wasser ist ein Indiz dafür, daß Nebenreaktionen, wie die Oxidation von NH_3 , in stärkerem Maße ablaufen. Auch die höhere Selektivität bezüglich N_2O spricht für diesen Befund.

In Tab. 3 sind die Umsatzgrade für NO_x und NH_3 sowie die N_2O -Selektivitäten aller getesteten ZSM-Katalysatoren, wie sie bei unterschiedlicher Gaszusammensetzung bei einer Reaktortemperatur von 500 °C erhalten werden, einander gegenübergestellt. Für



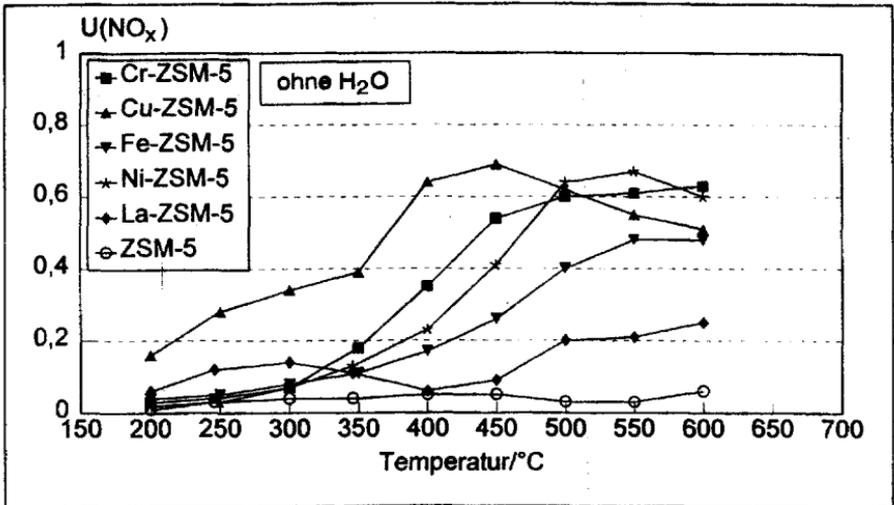


Abb. 4: NO_x-Umsatz als Funktion der Temperatur

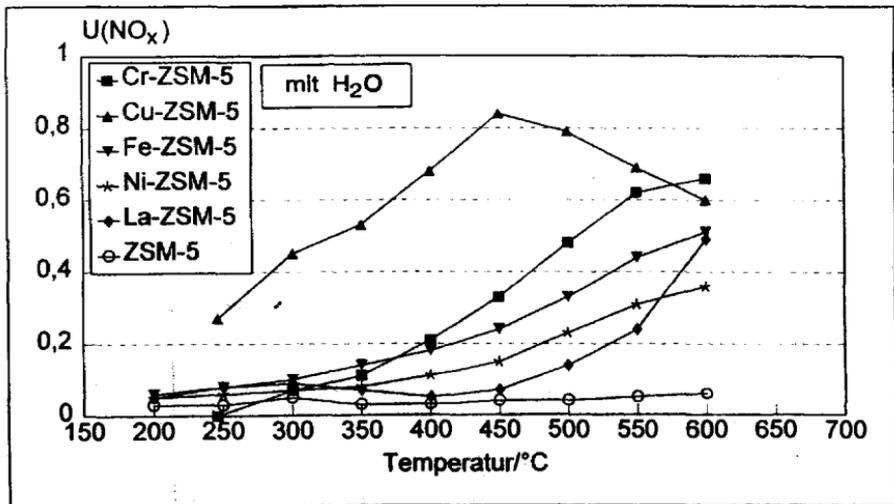


Abb. 5: NO_x-Umsatz als Funktion der Temperatur in Gegenwart von Wasser

alle Kontakte gilt: in Gegenwart von Wasser ist die Differenz zwischen NO_x - und NH_3 -Umsatz kleiner als in dessen Abwesenheit. Das bedeutet, daß die Selektivität des Prozesses durch Wasser gesteigert wird. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den in der Regel niedrigeren Werten für die N_2O -Selektivität.

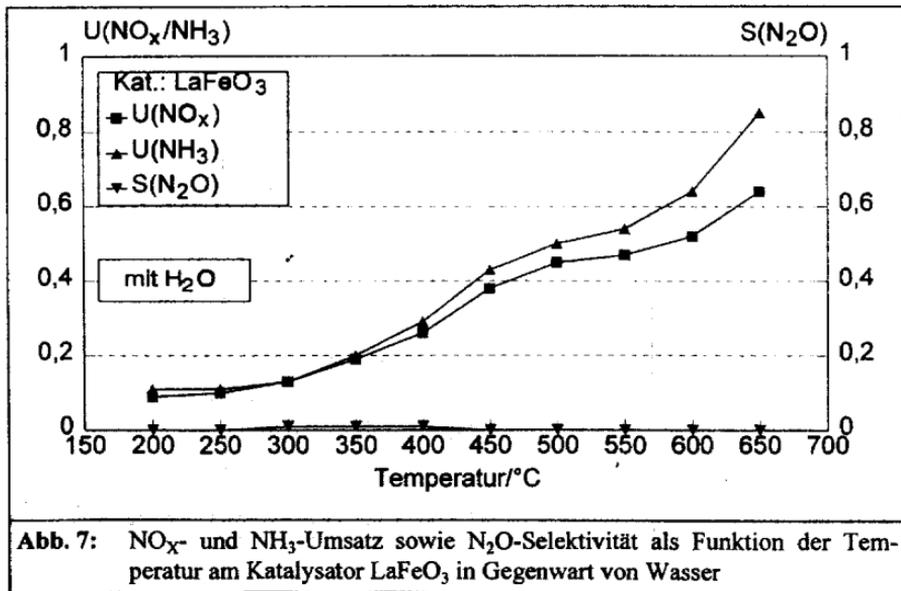
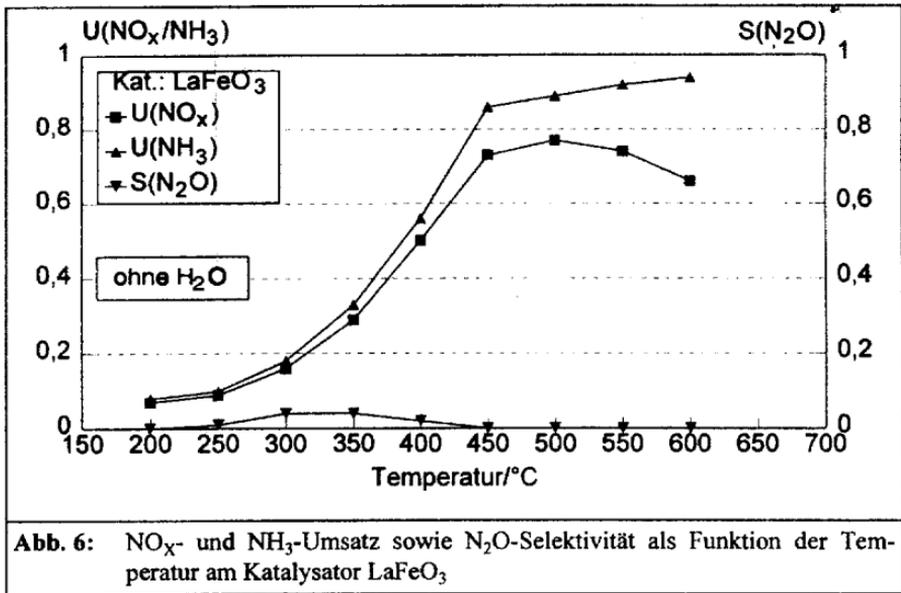
Beim Vergleich der NO_x -Umsatzgrade mit und ohne Wasser wird jedoch auch deutlich, daß mit der beschriebenen Selektivitätssteigerung eine Aktivitätserniedrigung im unteren Temperaturbereich einhergeht (Abb. 4 u. 5). Beim Cu-ZSM-5, der von allen getesteten Zeolith-Katalysatoren den höchsten NO_x -Umsatz zeigt, bewirkt die Dosierung von Wasser allerdings eine Erhöhung von Selektivität und Aktivität.

Tab. 3: Zusammenfassende Übersicht der Ergebnisse, die mit den metallimprägnierten Katalysatoren erhalten werden

Katalysator (Pulver)	BET- Oberfl. (m^2/g)	U(NO_x) bei 500°C	U(NO_x) bei 500°C	U(NH_3) bei 500°C	U(NH_3) bei 500°C	S(N_2O) bei 500°C	S(N_2O) bei 500°C
		ohne H_2O	mit H_2O	ohne H_2O	mit H_2O	ohne H_2O	mit H_2O
Cr-ZSM-5	400	0,60	0,48	0,98	0,71	0,30	0,17
Cu-ZSM-5	357	0,62	0,79	0,98	0,98	0,04	0,04
Fe-ZSM-5	398	0,40	0,33	0,75	0,44	0,05	0,01
Ni-ZSM-5	410	0,64	0,23	0,89	0,36	0,02	0,03
La-ZSM-5	391	0,20	0,14	0,89	0,48	0,05	0,03
ZSM-5	411	0,6	0,5	0,38	0,18	0,04	0,02

3.2 Aktivitätsuntersuchungen an den Katalysatoren mit Perowskit-Struktur

Zur Bestimmung der Aktivität der Perowskit-Katalysatoren werden Perowskit/ZSM-5 beschichtete Wabenkörper im Temperaturbereich von 200 bis 650 °C eingesetzt. Die für LaFeO_3 erhaltenen Ergebnisse sind in den Abb. 6 u. 7 beispielhaft dargestellt. Ohne H_2O -Zufuhr steigt der NO_x -Umsatz bis ca. 500 °C auf etwa 0,77 an und fällt oberhalb von 600 °C auf 0,63 ab (Abb. 6). Demgegenüber ist der Verlauf der NO_x -Umsatzkurve in Gegenwart von Wasser durch ein stetiges Ansteigen bis auf einen Maximalwert von 0,62 bei 650 °C gekennzeichnet (Abb. 7). Zieht man nun die Konversionsraten von Ammoniak mit in Betracht, so gilt auch hier, daß unter dem Einfluß von Wasser eine Selektivitätssteigerung zu beobachten ist, welche von einer



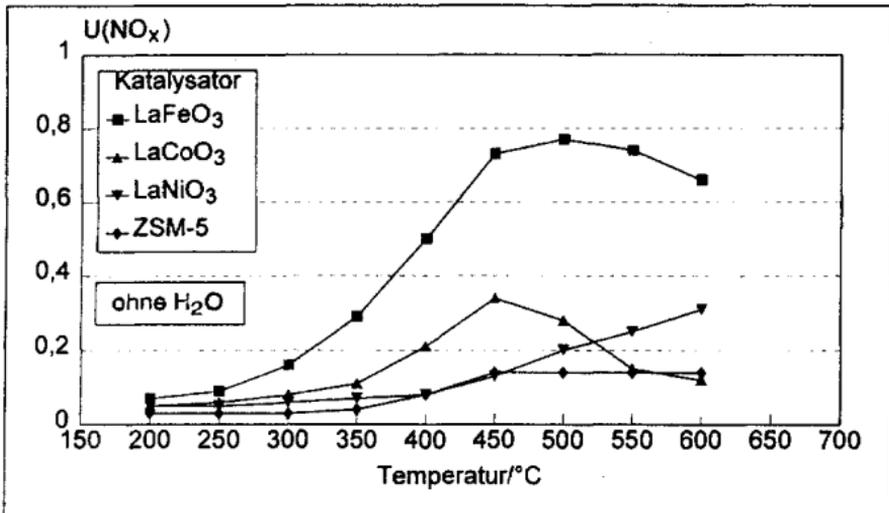


Abb. 8: NO_x-Umsatz als Funktion der Temperatur

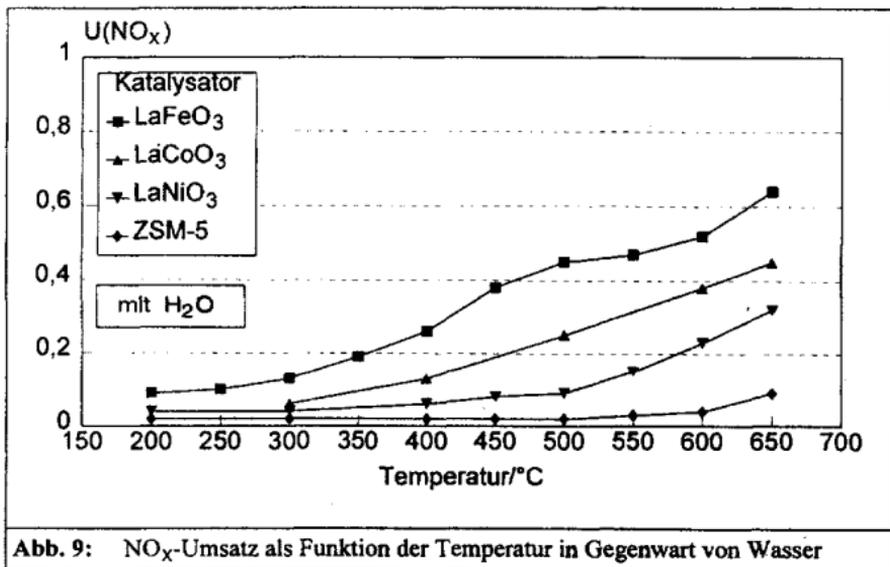


Abb. 9: NO_x-Umsatz als Funktion der Temperatur in Gegenwart von Wasser

Erniedrigung der Aktivität begleitet wird. Aus Tab. 4 ist zu erkennen, daß dieses Verhalten auch auf die Katalysatoren LaCoO_3 und LaNiO_3 übertragbar ist. Im Gegensatz zu den Zeolith-Katalysatoren wird hier nahezu kein Lachgas gebildet, so daß beim Einsatz von Perowskiten mit keinerlei Sekundäremissionen gerechnet werden muß. In den Abb. 8 und 9 sind neben den Umsatzkurven für die jeweiligen Perowskite zusätzlich die Konversionsgrade aufgeführt, die mit reinen ZSM-5-Wabenkörpern erhalten werden. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Aktivität der Perowskit/ZSM-5-Kontakte zum weitaus größten Teil der Perowskit-Komponente zuzurechnen ist. Die beim Einsatz des LaFeO_3 -Katalysators erhaltenen Ergebnisse lassen sich durchaus mit den Resultaten an den Zeolithen messen. Der Vorteil der Perowskite ist neben der außerordentlich hohen thermischen Beständigkeit in der vergleichsweise hohen Selektivität bezüglich der Bildung von Stickstoff zu sehen. Die noch zu geringe Tieftemperaturaktivität kann zukünftig möglicherweise durch modifizierte Präparationsverfahren gesteigert werden, die auch eine Erhöhung der BET-Oberfläche zum Ziel haben sollten. Vor diesem Hintergrund erscheint die Anwendung von Perowskiten als SCR-Katalysatoren durchaus denkbar.

Tab. 4: Zusammenfassende Übersicht der Ergebnisse, die beim Einsatz der Katalysatoren mit Perowskit-Struktur erhalten werden

Katalysator (Wabenkörper)	BET- Oberfl. (m^2/g)	$\text{U}(\text{NO}_x)$	$\text{U}(\text{NO}_x)$	$\text{U}(\text{NH}_3)$	$\text{U}(\text{NH}_3)$	$\text{S}(\text{N}_2\text{O})$	$\text{S}(\text{N}_2\text{O})$
		bei 500°C ohne H_2O	bei 500°C mit H_2O	bei 500°C ohne H_2O	bei 500°C mit H_2O	bei 500°C ohne H_2O	bei 500°C mit H_2O
$\text{LaFeO}_3/\text{ZSM-5}$	12*	77	45	87	50	0,00	0,00
$\text{LaCoO}_3/\text{ZSM-5}$	21*	28	25	81	32	0,01	0,00
$\text{LaNiO}_3/\text{ZSM-5}$	11*	20	10	27	19	0,04	0,00
ZSM-5	411	14	2	32	28	0,01	0,00

* an reinem Perowskit-Pulver gemessen

4. Literatur

- /1/ Bosch, H. und Janssen, F.: „Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides.“
Catalysis Today 2 (1988) 369
- /2/ Koebel, M., Elsener, M. und Eicher, H.P.: „Stickstoffoxidminderung bei stationären Dieselmotoren mittels SCR und Harnstoff als Reduktionsmittel“.
Luftreinhaltung (1991) E24
- /3/ König, A., Held, W., Richter, Th. und Puppe, L.: „Katalytische Stickoxidminderung bei Dieselmotoren.“
VDI Berichte 714 (1988) 309
- /4/ Salker, A.V., Chakrabarty, D.K. und Keer, H.V.: „Catalytic Redox Reaction of Nitric Oxide and Carbon Monoxide on Perovskites.“
Indian Journal of Chemistry 28A (1989) 458
- /5/ Wunsch, R.: „Herstellung von Eisen und Mangan enthaltenden Träger-Katalysatoren zur selektiven katalysierten Reduktion von Stickoxiden mittels Ammoniak in sauerstoffreichen Modell-Abgasen.“
Diplomarbeit, Inst. für Chem. Tech., Universität Karlsruhe (1992)