

1000, (1998) 566-570

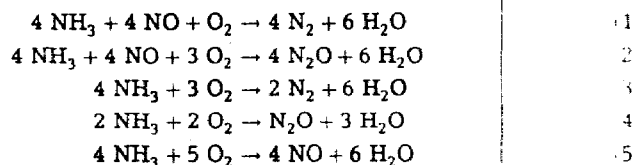
Katalysierte Reduktion von NO_x mittels NH₃ an Metalloxid- und Perowskit-aktivierten Zeolith-Katalysatoren

ARUN V. SALKER, BERND MAURER UND
WERNER WEISWEILER*

1 Problemstellung

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 ($\lambda = 1$ bis 15) reicht die Reduktionskapazität im Abgas von Dieselmotoren nicht aus, um die enthaltenen Stickstoffoxide zu reduzieren. Daher ist die Zugabe eines selektiv wirkenden Reduktionsmittels erforderlich, das die unerwünschten Stickstoffoxide an geeigneten Katalysatoren gezielt umsetzt. Das 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 TiO₂-getragene Übergangsmetalloxide auf der Basis von Wabenkörpern zum Einsatz [1]. Bei der Übertragung dieser SCR-Technik auf das Fahrzeug muß aus sicherheitstechnischen Gründen allerdings auf die direkte Verwendung des gesundheitsschädlichen NH₃-Gases verzichtet werden. Statt dessen bietet sich Harnstoff an, der beispielsweise als wässrige Lösung in den heißen Abgasstrom eingedüst wird und dort NH₃ freisetzt [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 NH₃ (3) wegen des eintretenden Ammoniakverlusts unerwünscht, während die Reaktion (5) das Ziel des SCR-Verfahrens ins Gegenteil kehrt und zusätzliche Stickstoffoxide produziert. Beim Ablauf der Reaktionen (2) und (4) wird die Bildung von Lachgas beobachtet, das 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 Bedeu-

* Dr. A. V. SALKER, Department of Chemistry, Goa University, Goa, Indien; Dr. B. MAURER, HJS FAHRZEUGTECHNIK GMBH & Co, Menden; Prof. Dr. W. WEISWEILER, Institut für Chemische Technik, Universität Karlsruhe, Kaiserstraße 12, D-76128 Karlsruhe.

ung. 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 beträgt nämlich im FTP 75-Test lediglich 230 °C. Andererseits sollte der Kontakt eine thermische Beständigkeit bis mindestens 650 °C aufweisen. Bisher gibt es keine Katalysatoren, die diese Eigenschaften auf sich vereinen. Während sich beispielsweise Pt-aktivierte Zeolith-Katalysatoren durch eine hohe Aktivität schon bei 200 °C auszeichnen, zeigen sie sehr deutliche Schwächen hinsichtlich der Selektivität (N₂O-Bildung) und der Hochtemperaturstabilität. Mit dem Einsatz von Perowskit-Katalysatoren soll in der vorliegenden Arbeit eine weitere Klasse von möglichen Kontakten getestet werden.

2 Experimentelles

2.1 Herstellung der Katalysatoren

Die Präparation von Zeolith-Katalysatoren im Labor gliedert sich in sechs Schritte. Zunächst wird eine wäßrige Metallnitrat-Lösung bereitet, zu der unter ständigem Rühren Pulver des Zeoliths ZSM-5 zugemischt wird. Nach achtstündigem Rühren wird die Suspension bis zur Trocknung eingedunstet 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 Stunden 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.

Zur Präparation der Perowskite wird nach der Methode der Kopräzipitation verfahren [4]. Zu einer wäßrigen Lösung von La(NO₃)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 H₂O₂ oxidiert. Anschließend werden die Hydroxide abgetrennt und bei einer Temperatur von 120 °C getrocknet. Die Bildung der Perowskit-Struktur erfolgt im Verlaufe einer 7 bis 10-stündigen thermischen Behandlung bei 750 °C. Nach dieser Vorgehensweise werden die Verbindungen LaFeO₃, LaCoO₃ und LaNiO₃ synthetisiert. Die Struktur wird mit Hilfe der Röntgenbeugung überprüft.

2.2 Versuchsanlage

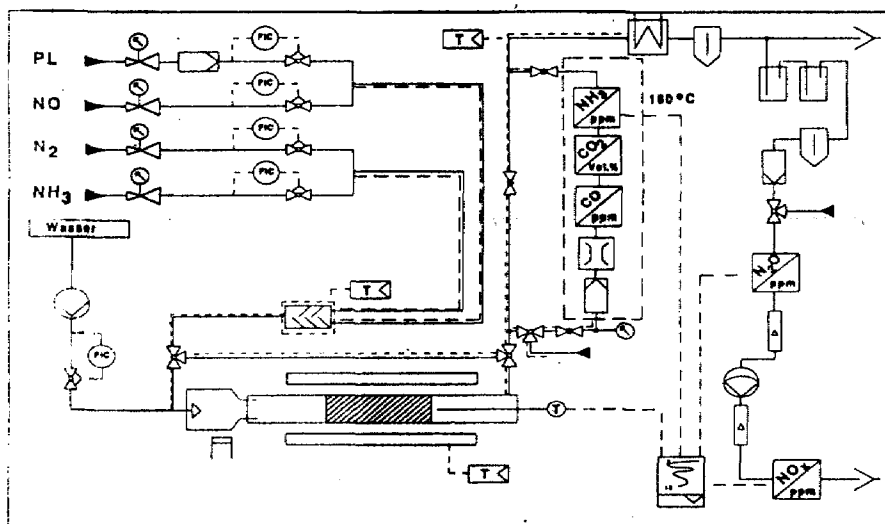
Die Eignung der Katalysatoren wird mit Hilfe einer Laboranlage getestet, die sich im wesentlichen in vier Komponenten gliedert: Gasdosierung, Flüssigkeitsdosierung, Reaktorteil und Analytik (s. Abb. 1). Die Zusammensetzung des synthetischen Abgases wird über thermische Massendurchflußregler gesteuert. Der Reaktor besteht aus einem Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 21 mm, das von einem Rohrofen beheizt wird. Zur Analyse wurde ein Chemilumineszenz-Gerät (NO, NO₂) sowie NDIR-Spektrometer (NH₃; N₂O) eingesetzt. Die registrierten Meßsignale werden von einem 12-Kanal-Schreiber aufgezeichnet.

2.3 Aktivitätsmessungen

Die Reduktion von NO_x wird in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung und der Katalysatortemperatur im Bereich von 200 bis 650 °C untersucht. Die Versuche werden mit einem Modellabgas durchgeführt, das neben dem Trägergas N₂ 1200 ppm NO_x und 6,5 Vol.-% O₂ enthält. Als Reduktionsmittel dient NH₃, stöchiometrisch zu NO_x eingesetzt. Die Untersuchungen an den metallimprägnierten Zeolith-Katalysatoren werden am Pulver durchgeführt,

um die erhaltenen Ergebnisse besser mit vorgesehenen Thermo- waage-Experimenten korrelieren zu können. Pulvermessungen an den Perowskit-Katalysatoren liefern aufgrund der offenbar zu geringen Oberfläche (10 bis 20 m²/g gegenüber ca. 400 m²/g bei ZSM-5-Pulver) keine aussagekräftigen Ergebnisse. Deshalb werden in diesem Falle Cordierit-Wabenkörper (64 Zellen/cm²) eingesetzt, auf die eine Perowskit/ZSM-5-Pulvermischung aufgebracht wird [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 aufgrund der sehr unter-

Abbildung 1. Schematischer Aufbau der Versuchsanlage.



schiedlichen Raumgeschwindigkeiten die mit Pulver (180 000/h) erhaltenen Ergebnisse nur bedingt mit den an Wabenkörpern (18 000/h) erzielten Resultaten vergleichbar sind.

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 und insbesondere im Bereich von 200 bis 600 °C hinsichtlich ihres NO_x-Reduktionsvermögens getestet. Um den Einfluß von H₂O beurteilen zu können, wird unter sonst gleichen Bedingungen einmal mit und einmal ohne H₂O-Zufuhr gemessen. Die Ergebnisse, die mit dem Kontakt Fe-ZSM-5 erhalten werden, sind beispielhaft in den Abb. 2 und 3 dargestellt. In beiden Fällen liegen sowohl der NO_x- als auch der NH₃-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 H₂O deutlich niedriger als ohne Wasser. Die größere Differenz zwischen NO_x- und NH₃-Umsatz bei der Versuchsführung ohne Wasser ist ein Indiz dafür, daß Nebenreaktionen, wie etwa die Oxidation von NH₃, in stärkerem Maße ablaufen. Auch die höhere Selektivität bezüglich N₂O spricht für diesen Befund.

In Tab. 1 sind die Umsatzgrade für NO_x und NH₃ sowie die N₂O-Selektivitäten aller getesteten ZSM-Katalysatoren bei einer Reaktortemperatur von 500 °C einander gegenübergestellt. Für alle Kontakte gilt: In Gegenwart von Wasser ist die Differenz zwischen NO_x- und NH₃-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 N₂O-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 und 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.

Abbildung 2. NO_x- und NH₃-Umsatz sowie N₂O-Selektivität als Funktion der Temperatur am Katalysator Fe-ZSM-5.

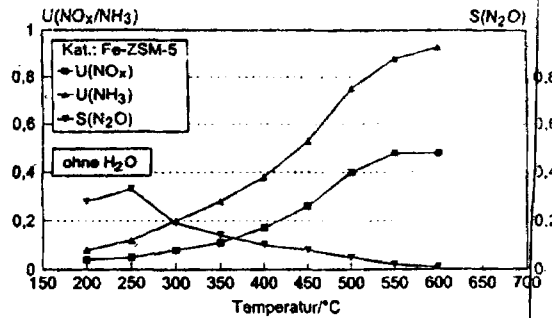


Abbildung 3. NO_x- und NH₃-Umsatz sowie N₂O-Selektivität als Funktion der Temperatur am Katalysator Fe-ZSM-5 in Gegenwart von Wasser.

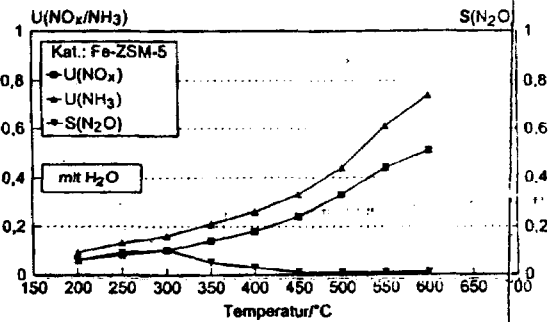


Abbildung 4. NO_x-Umsatz als Funktion der Temperatur.

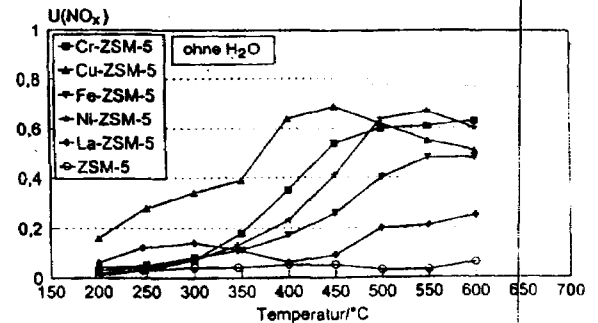


Tabelle 1. Übersicht zu den Ergebnissen mit metallimprägnierten Katalysatoren.

Katalysator (Pulver)	BET-Oberfl. [m ² /g]	U (NO _x) bei 500 °C ohne H ₂ O	U (NO _x) bei 500 °C mit H ₂ O	U (NH ₃) bei 500 °C ohne H ₂ O	U (NH ₃) bei 500 °C mit H ₂ O	S (N ₂ O) bei 500 °C ohne H ₂ O	S (N ₂ O) bei 500 °C mit H ₂ O
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	0,06	0,05	0,38	0,18	0,04	0,02

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

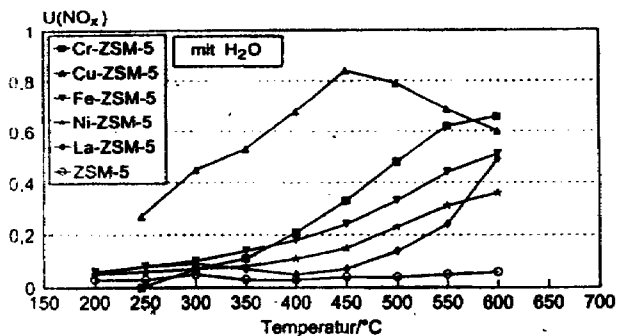


Abbildung 6.
NO_x- und NH₃-Umsatz sowie N₂O-Selektivität als Funktion der Temperatur am Katalysator LaFeO₃.

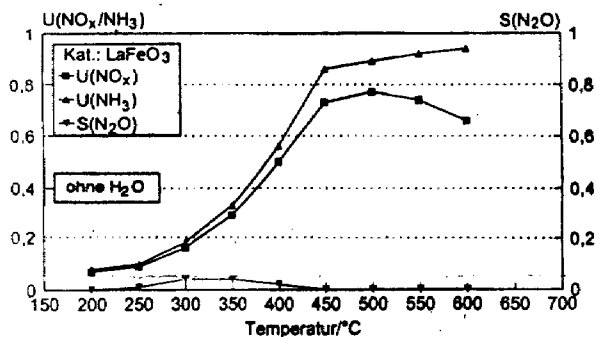


Abbildung 7.
NO_x- und NH₃-Umsatz sowie N₂O-Selektivität als Funktion der Temperatur am Katalysator LaFeO₃ in Gegenwart von Wasser.

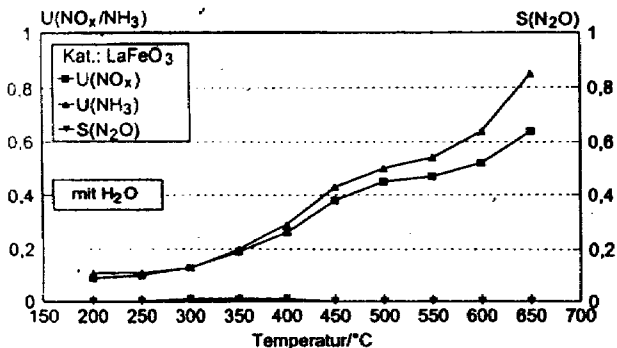


Tabelle 2.
Übersicht zu den Ergebnissen an Katalysatoren mit Perowskit-Struktur.

Katalysator (Wabenkörper)	BET-Oberfl. [m ² /g]	U (NO _x) bei 500°C ohne H ₂ O	U (NO _x) bei 500°C mit H ₂ O	U (NH ₃) bei 500°C ohne H ₂ O	U (NH ₃) bei 500°C mit H ₂ O	S (N ₂ O) bei 500°C ohne H ₂ O	S (N ₂ O) bei 500°C mit H ₂ O
LaFeO ₃ /ZSM-5	12*	0,77	0,45	0,87	0,50	0,00	0,00
LaCoO ₃ /ZSM-5	21*	0,28	0,25	0,81	0,32	0,01	0,00
LaNiO ₃ /ZSM-5	11*	0,20	0,10	0,27	0,19	0,04	0,00
ZSM-5	411	0,14	0,02	0,32	0,28	0,01	0,00

* An reinem Perowskit-Pulver gemessen.

3.2 Aktivitätsuntersuchungen an 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 LaFeO₃ erhaltenen Ergebnisse sind in den Abb. 6 und 7 beispielhaft dargestellt. Ohne H₂O-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 einen stetigen Anstieg bis zum 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, die von einer Erniedrigung der Aktivität begleitet wird. Aus Tab. 2 ist zu erkennen, daß dieses Verhalten auch auf die Katalysatoren LaCoO₃ und LaNiO₃ übertragbar ist. Im Gegensatz zu den Zeolith-Katalysatoren wird hier nahezu kein Lachgas gebildet, so daß beim Einsatz von Perowskiten nicht mit Sekundäremissionen zu rechnen ist.

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 zu folgern, daß die Aktivität der Perowskit/ZSM-5-Kontakte zum weitaus größten Teil der Perowskit-Komponente zuzurechnen ist. Die beim Einsatz des LaFeO₃-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 se-

Abbildung 8.
NO_x-Umsatz als Funktion der Temperatur.

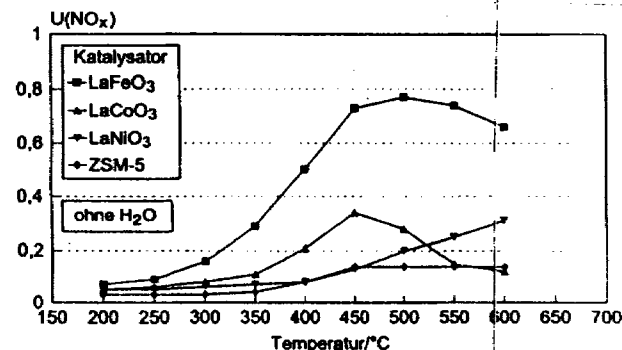
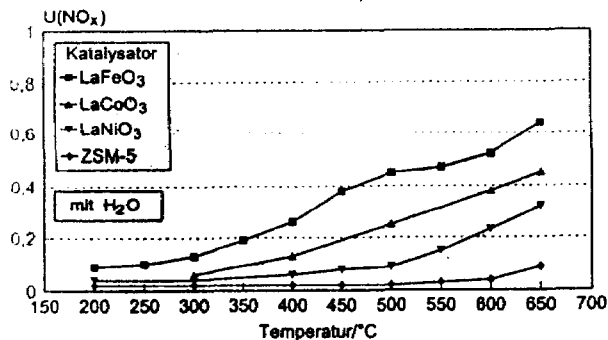


Abbildung 9.
NO_x-Umsatz als Funktion der Temperatur in Gegenwart von Wasser.



hen. 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.

4 Schlußfolgerung

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 un behandelter Zeolith ZSM-5 (Si/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 Wasserdampf im Abgas. Als weitere Katalysatoren werden die Perowskite LaFeO₃, LaCoO₃ und LaNiO₃ nach der Methode der Kopräzipitation präpariert und zusammen mit ZSM-5-Pulver auf Wabenkörper aufgebracht. LaFeO₃ zeigt bei geringer N₂O-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.

Literatur

- [1] BOSCH, H.; JANSSEN, F. Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides; *Catalysis Today* 2 (1988) S. 369.
- [2] KOEBEL, M.; ELSENER, M.; EICHER, H. P. Stickstoffoxidminderung bei stationären Dieselmotoren mittels SCR und Harnstoff als Reduktionsmittel; *Luftreinhaltung* (1991) E24.
- [3] KÖNIG, A.; HELD, W.; RICHTER, TH.; PUPPE, I. Katalytische Stickoxidminderung bei Dieselmotoren; *VDI Berichte* 714 (1988) S. 309.
- [4] SALKER, A. V.; CHAKRABARTY, D. K.; KEER, H. V. Catalytic Redox Reaction of Nitric Oxide and Carbon Monoxide on Perovskites; *Indian J. Chem.* 28A (1989) S. 458.