

Diss. ETH No 14595

**Measures to enhance the NO_x conversion in urea-SCR
systems for automotive applications**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
for the degree of
DOCTOR OF TECHNICAL SCIENCES

presented by
GIUSEPPE SALVATORE MADIA
Dipl. Chem. Eng., University of Calabria (Italy)
born December 1, 1973
from Italy

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. A. Wokaun, examiner
Prof. Dr. A. Baiker, co-examiner
Dr. M. Koebel, co-examiner

2002

Summary

The Selective Catalytic Reduction (SCR) of nitrogen oxides (NO_x) by ammonia is currently considered the most effective technology for high NO_x removal from lean exhaust of stationary plants. The most qualified SCR catalysts are based on TiO_2 - WO_3 - V_2O_5 and show their optimum performance in the temperature range 300-400°C. On the other hand, the automotive application of the process calls for a high NO_x removal over a much wider temperature range (150-550°C). The aim of the present work was to investigate the possibilities of widening the temperature window of the SCR reaction in order to adapt the process to the applications with mobile diesel engines.

The work can be subdivided in the following main topics:

- Preparation of TiO_2 - WO_3 - V_2O_5 catalysts with enhanced activity, selectivity and thermal stability;
- Investigations of the effects of NO_2 on the activity and selectivity of the SCR process.

In order to boost the intrinsic activity of the TiO_2 - WO_3 - V_2O_5 catalysts, the concentration of vanadia was increased up to ≈ 2.5 wt-%. Higher vanadium contents have negative effects on the thermal stability of the catalyst and on the SCR selectivity. In the automotive application of the SCR process, coated catalysts should have definite advantages compared to the classical extruded catalysts. This is due to their lower amount of active mass per volume of catalyst resulting in a lower amount of adsorbed ammonia. This will cause a considerable reduction of the ammonia peaks desorbed at sudden load/temperature increases. A second advantage of using coated catalysts is that they allow for higher cell densities, resulting in a higher ratio of geometric area/volume.

This will lower the mass transfer resistance, resulting in a higher volumetric activity of the catalyst.

The steady state performances of the catalysts were measured both in laboratory tests with synthetic gas mixtures and in diesel test stand experiments with real exhaust gas. Gaseous ammonia was used as reducing agent in the laboratory tests, whereas an aqueous solution of urea (32.5 wt-% urea) was used in the investigations at the diesel test stand.

The thermal behavior of $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ catalysts with various vanadia contents (1, 2 and 3 wt-% V_2O_5) was investigated using X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy and BET surface area determination. The activity and selectivity of the fresh and thermally aged catalysts (up to 650°C) were tested in the SCR reaction. Both structural and catalytic investigations have shown that the vanadia content has a strong effect on the thermal stability of the SCR catalysts. The structural investigations evidenced anatase sintering, increase of polymeric vanadyl surface species and three dimensional growth of supported vanadia upon ageing. The catalytic tests have shown that the SCR activity of catalysts containing 1 - 2 wt-% V_2O_5 increased upon ageing, whereas the SCR performance of the catalyst with 3 wt-% V_2O_5 decreased. The observed improvement of the SCR performance is attributed to an increase of the amount of polymeric vanadyl surface species upon ageing. The decrease of the SCR performance of the catalyst with 3 wt-% V_2O_5 is due to the extensive loss of surface area and to the three dimensional growth of supported vanadia upon ageing. The catalyst containing 2 wt-% V_2O_5 represents the best compromise between high SCR activity and good thermal stability.

Another topic of the work pertained the use of NO_2 to enhance the NO_x conversion at temperatures below 300°C . The higher rates of the fast SCR reaction requiring ammonia and the equimolar mixture of $\text{NO} + \text{NO}_2$ allow for higher NO_x conversions, and this effect is most pronounced at low temperatures. The nitrogen oxides of a diesel exhaust gas are mainly composed of NO (>90%), therefore the main reaction occurring on the SCR catalyst is the standard SCR reaction involving NO and ammonia. In order to make

use of the fast SCR reaction, the NO_2 content can easily be increased by oxidizing part of the NO on a Pt-based oxidation catalyst.

The influence of NO_2 on the NO_x conversion (DeNO_x) on an SCR catalyst was investigated using feeds with various NO_2 contents. The NO_x conversion increases with increasing NO_2 fraction from 0% to 50% of total NO_x , as an increasing amount of NO_x reacts with ammonia in the fast SCR reaction. On the other hand, the removal of NO_x decreases with increasing NO_2 fraction from 50% to 100% of total NO_x , as an increasing amount of NO_2 reacts slowly with ammonia in the NO_2 -SCR reaction. The highest NO_x conversion is obtained for NO_x composed of an equimolar mixture of NO + NO_2 . The above considerations call for a proper design of the oxidation catalyst in order to possibly avoid conversions of NO to NO_2 higher than 50%.

The reactions of NO and NO_2 with ammonia in the temperature range 150-450°C were investigated in laboratory tests. At temperatures below 200°C the simultaneous presence of NO_2 and ammonia may lead to the formation of ammonium nitrate which may deposit as a solid on the catalyst causing its deactivation due to pore clogging. Ammonium nitrate decomposes into nitric acid and ammonia upon heating the reactor and the catalyst recovers its original activity. The formation of ammonium nitrate imposes a lower possible operating temperature for the SCR process.

The role of NO_2 in the mechanism of the fast SCR reaction was investigated with in-situ Raman experiments and transient catalytic tests. NO_2 was found to be involved in the reoxidation of the vanadium sites, which seems to be the rate limiting step in the standard SCR reaction at temperatures below 300°C. NO_2 is very effective in speeding up this critical step, thus enhancing the reaction rate of the SCR process at low temperatures.

Further experiments were made in order to investigate the side reactions of the SCR process with various NO_2 fractions. It was found that the selective catalytic oxidation of ammonia (SCO) and the formation of undesired nitrous oxide compete with the SCR reactions at high temperatures. Water strongly inhibits the SCO of ammonia and the formation of nitrous oxide, thus increasing the selectivity for the SCR reactions. However, water also inhibits the SCR reaction, most pronounced at low temperatures. NO_2

fractions exceeding 50% enhance the formation of nitrous oxide at low temperatures. Ammonium nitrate probably plays the role of an intermediate in the N_2O formation under these conditions.

The SCR-performances of both a simple SCR catalyst and a combined system with an upstream oxidation catalyst were investigated in laboratory tests. The addition of an oxidation catalyst was found to enhance the removal of NO_x at temperatures below $350^\circ C$. The beneficial effects of the added oxidation catalyst are due both to the oxidation of unburned hydrocarbons and to the NO_2 enhancement of the oxidation catalyst.

The effects of the oxidation catalyst on the NO_x conversion were also investigated in experiments at the diesel test stand. At temperatures below $300^\circ C$, the combined system including the oxidation catalyst showed a higher NO_x conversion than the SCR catalyst alone. Transient tests simulating typical automotive operations have shown that an aftertreatment system based on the SCR process can reduce the NO_x emissions of heavy-duty diesel engines to values below the forthcoming EURO IV emission standards.

Sommario

La riduzione catalitica selettiva (SCR) degli ossidi di azoto (NO_x) con ammoniaca e' considerata attualmente la piu' efficiente tecnologia per un'elevata rimozione degli NO_x dai gas di scarico magri di impianti stazionari. I piu' qualificati catalizzatori per la SCR sono a base di $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ ed hanno prestazioni ottimali nell'intervallo di temperature tra 300°C e 400°C . La tecnologia di SCR non puo' essere direttamente impiegata su autoveicoli poiche', in questo ultimo caso, e' richiesta un'elevata rimozione degli NO_x in un intervallo di temperature molto piu' ampio ($150\text{-}550^\circ\text{C}$). Per l'impiego della SCR su autoveicoli sono, dunque, necessari catalizzatori con maggiore attivita' intrinseca e migliore stabilita' termica di quelli attualmente impiegati negli impianti stazionari.

Nel presente lavoro di tesi e' stata indagata la possibilita' di ampliare l'intervallo di temperature operative del processo di SCR al fine di consentirne l'impiego su autoveicoli a motore diesel. A tal scopo

- sono stati preparati diversi catalizzatori a base di $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ e le loro caratteristiche di attivita', selettivita' e stabilita' termica sono state studiate in diverse condizioni operative;
- e' stata analizzata l'influenza dell' NO_2 sull'attivita' e selettivita' del processo di SCR.

Nell'impiego della SCR su autoveicoli i catalizzatori supportati presentano alcuni vantaggi rispetto a quelli estrusi. La minore massa attiva per volume di catalizzatore, infatti, comporta un minore quantitativo di ammoniaca adsorbita e, di conseguenza, il quantitativo di ammoniaca desorbita in seguito a repentini aumenti della temperatura dei gas di scarico diminuisce notevolmente. Un ulteriore vantaggio dei catalizzatori

supportati consiste nella maggiore densità di canali. Questo risulta in un più alto rapporto tra superficie geometrica e volume e, pertanto, comporta un aumento dell'attività volumetrica del catalizzatore (minori resistenze al trasporto di materia).

Le prestazioni dei catalizzatori di SCR in condizioni stazionarie sono state studiate in laboratorio con miscele gassose sintetiche e su un impianto pilota in condizioni reali. Negli esperimenti in laboratorio, come agente riducente è stata impiegata ammoniacca gassosa, mentre una soluzione acquosa di urea (32.5% in peso di urea) è stata impiegata negli esperimenti sull'impianto pilota.

La stabilità termica dei catalizzatori a base di $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ con diversi contenuti di vanadio (1, 2 e 3% in peso di V_2O_5) è stata studiata mediante diffrazione ai raggi X (XRD), spettroscopia fotoelettrica ai raggi X (XPS), spettroscopia Raman ed analisi BET della superficie specifica. L'attività e la selettività per la SCR sono state indagate con catalizzatori freschi e dopo vari trattamenti termici (fino a 650°C). I risultati delle indagini strutturali e catalitiche hanno mostrato che il contenuto di vanadio ha una notevole influenza sull'attività e sulla stabilità termica dei catalizzatori di SCR. In seguito ai trattamenti termici si evidenzia la sinterizzazione dell'anatase, l'aumento delle specie polimeriche superficiali di vanadio e la crescita tridimensionale degli ossidi di vanadio supportati. L'attività dei catalizzatori con 1 ed 2% V_2O_5 cresce in seguito ai trattamenti termici, mentre quella del catalizzatore con 3% V_2O_5 diminuisce. Il miglioramento dell'attività di SCR è dovuto ad un aumento delle specie polimeriche superficiali di vanadio. Viceversa, la diminuzione dell'attività di SCR del catalizzatore con 3% V_2O_5 è dovuta ad una notevole diminuzione della superficie specifica ed alla crescita tridimensionale degli ossidi di vanadio supportati. Il catalizzatore con 2% V_2O_5 rappresenta il miglior compromesso tra un'elevata attività di SCR ed una buona stabilità termica.

L'analisi dell'influenza dell' NO_2 sulla rimozione degli NO_x ha evidenziato che le più alte velocità di reazione della "fast SCR" tra ammoniacca e la miscela equimolare di NO ed NO_2 permettono una maggiore rimozione degli NO_x a temperature inferiori a 300°C . Gli ossidi di azoto nei gas di scarico dei motori diesel sono composti principalmente da NO (> 90%); pertanto, la tipica reazione di SCR coinvolge NO ed ammoniacca

("standard SCR"). Per poter sfruttare i vantaggi della reazione di "fast SCR", il quantitativo di NO_2 nei gas di scarico puo' essere aumentato ossidando parte dell' NO su di un catalizzatore a base di platino.

L'influenza dell' NO_2 sulla conversione degli NO_x ad azoto (DeNO_x) e' stata indagata in laboratorio usando miscele gassose con vari contenuti di NO_2 . La DeNO_x cresce all'aumentare della percentuale di NO_2 negli NO_x dallo 0% al 50%, poiche' un crescente quantitativo di NO_x reagisce con ammoniaca nella reazione di "fast SCR". D'altro lato, la DeNO_x diminuisce all'aumentare della percentuale di NO_2 negli NO_x dal 50% al 100%, poiche' un crescente quantitativo di NO_2 reagisce con ammoniaca nella "NO₂ SCR", che ha una bassa velocita' di reazione. La piu' alta conversione degli NO_x e' stata osservata in corrispondenza di NO_x costituiti da una miscela equimolare di $\text{NO} + \text{NO}_2$ (reazione di "fast SCR"). Da quanto detto, risulta che e' necessario un corretto dimensionamento del catalizzatore di ossidazione al fine di evitare conversioni di NO ad NO_2 maggiori del 50%.

Le reazioni di NO ed NO_2 con ammoniaca nell'intervallo di temperature tra 150°C e 450°C sono state studiate in laboratorio. A temperature inferiori a 200°C la simultanea presenza di NO_2 ed ammoniaca puo' portare alla formazione di nitrato d'ammonio. Quest'ultimo puo' depositarsi sul catalizzatore bloccandone i pori e causandone la disattivazione. Aumentando la temperatura, il nitrato d'ammonio si decompone in acido nitrico ed ammoniaca ed il catalizzatore recupera la sua attivita' originaria. La formazione di nitrato d'ammonio impone, dunque, un limite inferiore alla temperatura operativa del processo di SCR.

Il ruolo dell' NO_2 nel meccanismo della reazione di "fast SCR" e' stato indagato tramite esperimenti Raman in-situ e test catalitici in transitorio. Questi esperimenti hanno evidenziato che NO_2 partecipa alla riossidazione dei siti di vanadio, che rappresenta lo stadio limitante della reazione di "standard SCR" a temperature inferiori a 300°C. NO_2 e' molto efficiente nell'accelerare questo stadio e conseguentemente aumenta la velocita' di reazione della SCR a basse temperature.

Ulteriori esperimenti sono stati condotti per indagare le reazioni parallele alla SCR in caso di miscele gassose con varie concentrazioni di NO_2 . Gli esperimenti hanno

dimostrato che a temperature inferiori a 400°C il sistema presenta un'elevata selettività per il processo di SCR. L'ossidazione selettiva catalitica (SCO) dell'ammoniaca ad azoto e la formazione di ossido nitroso (N_2O) competono, invece, con la SCR a temperature superiori a 400°C. La presenza di acqua inibisce fortemente la SCO dell'ammoniaca e la formazione di ossido nitroso, aumentando di conseguenza la selettività per la SCR. La presenza di acqua, però, inibisce anche la SCR. Percentuali di NO_2 negli NO_x al di sopra del 50% aumentano la formazione di ossido nitroso a basse temperature. In questo caso, il meccanismo che porta alla formazione di ossido nitroso passa, presumibilmente, attraverso uno stadio intermedio rappresentato dal nitrato d'ammonio.

Nelle ricerche condotte in laboratorio sono state studiate anche le prestazioni nel processo di SCR di un sistema contenente il solo catalizzatore di SCR e di un sistema combinato contenente il catalizzatore di SCR ed un pre-catalizzatore di ossidazione. L'aggiunta del catalizzatore di ossidazione aumenta la rimozione degli NO_x a temperature inferiori a 350°C. Gli effetti benefici del catalizzatore di ossidazione derivano dall'ossidazione degli idrocarburi incombusti presenti nei gas di scarico e dalla conversione di parte di NO ad NO_2 .

Gli effetti del catalizzatore di ossidazione sulla conversione degli NO_x sono stati indagati anche sull'impianto pilota. Il sistema combinato contenente il catalizzatore di ossidazione ha portato ad una maggiore rimozione degli NO_x in confronto al sistema costituito dal solo catalizzatore di SCR. Gli esperimenti sull'impianto pilota hanno dimostrato che un sistema di trattamento dei gas di scarico basato sul processo di SCR può ridurre le emissioni degli NO_x dai veicoli diesel pesanti a valori inferiori a quelli imposti dalla futura legislazione EURO IV.