

**LOW-TEMPERATURE SELECTIVE CATALYTIC
REDUCTION OF NO_x
CATALYTIC BEHAVIOR AND KINETIC MODELING**

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

presented by
RENÉ WILLI
Dipl. Chem. Ing. ETH
born November 11, 1967
citizen of Mels (SG)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A. Baiker, examiner
Prof. Dr. A. Wokaun, co-examiner

1996

Summary

The aim of this study was to design new catalytic systems for the selective catalytic reduction of NO_x with increased activity and improved dynamic behavior, particularly in the lower temperature range. This included the optimization of the structural and chemical properties of the catalysts and comprehensive investigations of the kinetics. The catalysts, developed in our laboratory, were scrutinized under conditions corresponding to real exhausts and the sensitivity of the activity and selectivity to the different components in the exhaust gas was determined. Additionally, the kinetic behavior of a commercial sample, used as a reference catalyst, was investigated in the low temperature range.

The work can be subdivided in the following main topics:

- Setup of a fully computer controlled pilot plant for exhaust gas catalysts.
- Preparation of chromia on titania catalysts with an improved activity and selectivity.
- Experimental investigations and simulations of the intrinsic kinetics of a commercial catalyst, a vanadia-titania aerogel catalyst and a titania supported chromia catalyst.
- Investigations of the deactivation behavior and of the SO_2 poisoning of titania supported chromia catalysts by kinetic measurements, X-ray photoelectron spectroscopy analysis and transmission FTIR spectroscopy.

Reference experiments were carried out with a commercial vanadia based catalyst provided by Hüls GmbH ($\text{TiO}_2 > 70\%$, V_2O_5 , WO_3 , MoO_3 and additives). The results obtained with this catalyst were used as a base for comparison with data obtained with the own catalysts. The influence of the different exhaust gas components on the kinetics was determined, and a model of the intrinsic kinetics was created. NO reacts stoichiometrically with ammonia to water and nitrogen. Side reactions, as the formation of nitrous oxide or the direct oxidation of ammonia, were not significant in the investigated temperature range.

For temperatures exceeding 473 K, the kinetic data are described well with a model which is based on an Eley-Rideal mechanism. The kinetic rate expression of the model was first order with respect to NO and zeroth order with respect to NH₃. Below 473 K the conversion is higher than predicted with this model, probably due to the contribution of an additional reaction pathway, which occurs only at low temperatures. By the introduction of an additional reaction pathway based on a Langmuir-Hinshelwood mechanism, good fitting of the experimental results with the model predictions could be achieved also below 473 K.

The influence of oxygen was taken into account with a Langmuir adsorption isotherm expression. The impact of the variation in the oxygen concentration on the NO conversion was small for concentrations between 4% and 10%. Lower oxygen concentrations resulted in a marked decrease of the catalytic activity. Water inhibited the reaction. The effect leveled off for water concentrations over 2.5%. Between 2.5% and 7.5% H₂O in the feed gas, no significant dependence of the NO conversion was perceptible. To account for this, the kinetic parameters were separately estimated for water concentrations below and above 2.5%.

Recently, vanadia-titania aerogels developed in our laboratory were found to exhibit high activity for the selective catalytic reduction of NO by NH₃. The highly dispersed vanadia-titania aerogel with a vanadia content of 30 wt.% has been prepared by a two-stage sol-gel process with ensuing high-temperature supercritical drying. This catalyst possesses a specific surface area of 183 m²/g which is several times higher than that usually found for commercial catalysts. The kinetic investigations led to a model which agrees to a large degree with the model proposed for the commercial catalyst. However, no deviations from the model based only on an Eley-Rideal reaction path had been detected in the lower temperature range. The stoichiometry and the reaction orders in ammonia and nitric oxide were the same as found for the commercial catalyst, and the formation of nitrous oxide was not significant.

The addition of up to 3% H₂O to the dry feed significantly reduced the rate of NO conversion. The effect leveled off for higher H₂O concentrations. For high water

concentrations, the reaction rate reduced to about 60% of the value without water and kept constant. In the absence of O_2 in the feed the activity collapsed. Small amounts of oxygen resulted in a sharp increase of the NO conversion, but for oxygen concentrations exceeding 4 % the increase diminished. The influence of oxygen was well described by the assumption of a Langmuir adsorption. The influence of water was modeled with a modified Langmuir adsorption which took into account the constant activity for high water concentration by a constant remainder. The temperature dependence of the estimated adsorption constants was not significant in the investigated temperature range. CO_2 showed no influence, and a high tolerance with respect to sulfur dioxide was observed.

The titania supported chromia catalyst with a nominal chromium content of 6.84 wt.% Cr, corresponding to 10 wt.% Cr_2O_3 , was prepared by wet impregnation of TiO_2 (P25, Degussa) with chromium(III)nitrate nonahydrate. After drying and reduction, the catalyst contained the chromium component mainly in the form of X-ray amorphous Cr_2O_3 . In the past, an important disadvantage of catalysts based on chromium oxide was the undesired formation of nitrous oxide. This side reaction could be strongly suppressed, with an optimized pretreatment of the catalyst, thus maximizing the amount of X-ray amorphous Cr_2O_3 .

Similar to the vanadia based catalysts the kinetic model approach involves the assumption of an Eley-Rideal mechanism. The observed reaction orders were the same for the chromia containing catalyst and for the vanadia based catalysts, for which a reaction rate of first order in NO and zeroth order in NH_3 was determined. It was not possible to explain the influence of oxygen on the conversion of NO by a single Langmuir adsorption model, probably due to an additional reoxidation of the catalyst by gaseous oxygen. Water inhibited the reduction of NO, the undesired formation of N_2O and the reoxidation of the catalyst.

Sulfur dioxide exhibited a severe poisoning effect even at low concentrations. This poisoning of the catalyst by SO_2 was irreversible and occurred at temperatures so high that the formation of ammonium sulfates/bisulfates/sulfites is implausible. The formation of a sulfate species was established by X-ray photoelectron spectroscopy and

transmission FTIR spectroscopy. The precise determination of the nature of this sulfate species needs further investigations.

The final comparison of the investigated catalysts showed that the vanadia titania aerogel and the titania supported chromia catalyst offers a better performance per catalyst weight in the lower temperature range than the commercial catalyst. Due to the high specific surface area, the aerogel exhibited high activity for temperatures even below 473 K. The selectivity of the newly developed chromia on titania catalyst to N_2 and H_2O was distinctly improved compared to the known catalysts. The lack of resistance towards SO_2 poisoning of this catalytic system is the main obstacle for an industrial application. However, present trends in fuel technology show an increasing tendency for the use of fuels with very low sulfur content, which would circumvent the SO_2 poisoning problem.

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Studie bestand in der Entwicklung neuartiger Katalysatorsysteme mit höherer Aktivität und verbesserter Dynamik in bezug auf die selektive katalytische Reduktion von NO_x mit NH_3 . Besonders wichtig erschien das Erreichen eines guten Ansprechverhaltens im tieferen Temperaturbereich ($<523 \text{ K}$). Dies bedingte neben der Optimierung der strukturellen und chemischen Eigenschaften der Katalysatoren auch umfassende kinetische Untersuchungen. Die in unserer Gruppe entwickelten Katalysatoren wurden unter möglichst praxisnahen Bedingungen getestet, und die Einflüsse der einzelnen Abgaskomponenten auf die Kinetik wurden bestimmt. Das kinetische Verhalten eines uns zur Verfügung gestellten kommerziellen Katalysators wurde eingehend untersucht und als Referenz für die weitergehenden Studien verwendet.

Die durchgeführten Arbeiten lassen sich in folgende Hauptbereiche unterteilen:

- Aufbau einer computergesteuerten Testanlage für Verbrennungsabgaskatalysatoren.
- Präparation von Chromoxid auf Titanoxid Schichtkatalysatoren, welche eine verbesserte Selektivität und Aktivität aufweisen.
- Experimentelle Untersuchungen und Modellierung der intrinsischen Kinetik eines kommerziellen SCR-Katalysators, eines Vanadiumoxid-Titanoxid-Mischkatalysators und eines Chromoxid auf Titanoxid Schichtkatalysators.
- Untersuchung von Vergiftungs- und Deaktivierungserscheinungen bei Chromoxid auf Titanoxid Schichtkatalysatoren mittels kinetischen Messungen, XPS und Transmissions-FTIR-Spektroskopie.

Die ersten Versuche wurden mit einem kommerziellen, auf Vanadiumoxid basierenden Katalysator der Firma Hüls GmbH durchgeführt ($\text{TiO}_2 >70\%$, V_2O_5 , WO_3 , MoO_3 und Zuschlagstoffe). Dieser Katalysator diente als Vergleichsbasis für die weiteren Versuche mit den eigenen Katalysatoren. Es wurde der Einfluss der einzelnen

Abgaskomponenten auf die Kinetik ermittelt und ein Modell für die Mikrokinetik erstellt. NO reagierte stöchiometrisch mit dem eingesetzten Ammoniak zu Wasser und Stickstoff. Nebenreaktionen, wie die Bildung von Lachgas oder die direkte Ammoniakoxidation, waren im ganzen Temperaturbereich vernachlässigbar.

Für Temperaturen über 473 K konnten die kinetischen Daten gut mit einem auf einem Eley-Rideal Mechanismus beruhenden Modell beschrieben werden. Die ermittelten Reaktionsordnungen waren 1 für Stickstoffmonoxid und Null für Ammoniak.

Unter 473 K wurde ein höherer Umsatz beobachtet als aufgrund der Modellvorhersage erwartet wurde. Dies deutet auf einen zusätzlichen Reaktionsweg hin, welcher nur bei tiefen Temperaturen wirksam ist. Durch die Einführung eines zusätzlichen Reaktionsweges, basierend auf einem Langmuir-Hinshelwood Mechanismus, konnte eine gute Übereinstimmung mit dem beobachteten kinetischen Verhalten erzielt werden.

Der Einfluss von Sauerstoff konnte durch einen Langmuiransatz beschrieben werden. Der Umsatz von NO zeigte für Sauerstoffkonzentrationen oberhalb 4% nur noch eine geringe Abhängigkeit. Sauerstoffkonzentrationen unter 4% führten zu einem deutlichen Einbruch der Aktivität. Wasser inhibierte die Reaktion. Für höhere Wasserkonzentrationen verringerte sich jedoch die Abnahme des Umsatzes, und bei einem Wassergehalt von über 2.5% war kein signifikanter Einfluss der H₂O Konzentration auf die Umsatzrate mehr erkennbar. Aus diesem Grund wurden die kinetischen Parameter jeweils für Abgase mit und ohne Wasser einzeln ermittelt. SO₂ und CO₂ zeigten in den für Dieselabgase typischen Konzentrationsbereichen keinen signifikanten Einfluss.

Bei den Titanoxid-Vanadiumoxid-Mischaerogelen handelt es sich um neuentwickelte Mischoxide, welche in einem zweistufigen Sol-Gel-Prozess hergestellt werden. Diese Katalysatoren weisen eine im Vergleich zu den kommerziellen Katalysatoren mehrfach grössere spezifische Oberfläche auf. Der untersuchte Katalysator wies einen Vanadiumoxidgehalt von 30 Gew.% und eine BET-Oberfläche von 183 m²/g auf. Die kinetischen Untersuchungen ergaben ein Modell, welches die

Erkenntnisse mit dem auf Vanadiumoxid basierenden kommerziellen Katalysator weitgehend bestätigte. Die Abweichung vom Eley-Rideal Mechanismus im unteren Temperaturbereich (<473 K) konnte jedoch nicht mehr festgestellt werden. Es wurde dieselbe Stöchiometrie der Reaktion wie beim kommerziellen Katalysator und ebenfalls keine signifikante Lachgasbildung beobachtet. Die ermittelten Reaktionsordnungen betragen wiederum 1 für NO respektive 0 für Ammoniak.

Wasser zeigte für Konzentrationen unter 4% einen stark inhibierenden Einfluss auf die Reaktion. Bei hohen Wasserkonzentrationen wies der Katalysator eine um etwa 60% verringerte, jedoch konstante Aktivität auf. Dies bedeutet, dass auch bei maximaler Bedeckung des Katalysators durch Wasser, der Katalysator eine auf tieferem Niveau konstante Grundaktivität beibehält. Die Aktivität steigt mit der Sauerstoffkonzentration bis 4% stark an. Diese Zunahme schwächt sich ab 4% O₂ stark ab und die Aktivität nähert sich einem oberen Grenzwert. Ohne Sauerstoff im Feedgas bricht der Umsatz zusammen. Dieses Verhalten konnte wie beim kommerziellen Katalysator sehr gut durch einen Langmuiransatz beschrieben werden. Der Einfluss der Wasserkonzentration auf die Sauerstoffabhängigkeit war nicht signifikant. Die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionskonstanten konnte in dem von uns untersuchten Temperaturbereich ebenfalls vernachlässigt werden. CO₂ und SO₂ zeigten zudem in den für Dieselabgase typischen Konzentrationsbereichen keinen Einfluss.

Die Chromoxid auf Titanoxid Katalysatoren mit nominell 6.84 Gew.% Cr, entsprechend 10 Gew.% Cr₂O₃, wurden durch Nassimprägnation von Titanoxid (P25, Degussa) mit Cr(NO₃)₃ · 9 H₂O hergestellt. Nach Trocknung und Reduktion bestand der Chromanteil des Katalysators zu >95% aus röntgenamorphem Cr₂O₃. Ein Hauptproblem bei den DENOx-Katalysatoren auf der Basis von Chromoxiden stellte bis anhin die unerwünschte Bildung von Lachgas dar. Durch eine Optimierung der Vorbehandlung, wobei der Anteil an röntgenamorphen Cr₂O₃ maximiert wurde, konnte diese Nebenreaktion weitgehend unterdrückt werden. Wie bei den auf Vanadiumoxid basierenden Katalysatoren beruht der Modellansatz auf einem Eley-Rideal Mechanismus. Die Reoxidation konnte nicht durch einen reinen Langmuiransatz ausgedrückt werden. Nicht adsorbierter Sauerstoff aus der Gasphase scheint ebenfalls

teilweise für die Reoxidation des Katalysators verantwortlich zu sein. Wasser beeinträchtigte die Oxidation des Katalysators und inhibierte zudem die Reduktion von NO zu N₂, sowie die Bildung von Lachgas. Die Chromoxid auf Titanoxidkatalysatoren zeigen schon bei geringen SO₂ Konzentrationen starke Deaktivierungserscheinungen. Diese Vergiftungserscheinungen traten auch bei Temperaturen über 540 K auf. Es erscheint deshalb unwahrscheinlich, dass es sich um ein Fouling durch Ablagerung von Ammoniumsulfaten/sulfiten handelt, welches in der Praxis bei tiefen Temperaturen auch auf Vanadiumoxid basierenden Katalysatoren auftritt. Durch XPS und Transmissions-FTIR Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass sich eine Sulfatspezies auf der Katalysatoroberfläche gebildet hat, deren exakte Natur jedoch noch nicht ermittelt werden konnte.

Der zusammenfassende Vergleich aller untersuchten Katalysatoren bei für Dieselabgasen realistischer Abgaszusammensetzung zeigte deutlich, dass die in unserer Gruppe entwickelten Katalysatoren klare Vorteile im unteren Temperaturbereich aufweisen. Der V₂O₅/TiO₂ Misch-aerogel-Katalysator ist durch seine hohe Oberfläche und den im Vergleich zum kommerziellen Katalysator hohen V₂O₅-Gehalt schon bei sehr tiefen Temperaturen aktiv. Die auf Chromoxid basierenden Katalysatoren zeigten eine ebenfalls höhere Aktivität im tieferen Temperaturbereich, und es konnte eine deutliche Verbesserung der Selektivität bei diesem Katalysatorsystem erreicht werden. Die Empfindlichkeit gegenüber SO₂ bildet noch ein Problem, welches jedoch durch die Entwicklung von neuen Dieselmotorkraftstoffen mit sehr geringem Schwefelgehalt entschärft wird.