

Untersuchung der Abbaumechanismen von Stickoxiden in Plasma- reaktoren

FKZ: 13N7192

H. Miessner, W. Leonhardt, K.-P. Francke, R. Rudolph

Institut für Umwelttechnologien GmbH, 12489 Berlin-Adlershof

Stichworte: Plasma, Katalyse, Stickoxid-Abbau, Isotopenmarkierung, Mechanismus

Keywords: plasma, catalysis, removal of nitric oxides, isotopic labelling, mechanism

Zusammenfassung

Die oxidative Wirkung des kalten Plasmas in einem Motorenabgas mit Sauerstoffüberschuss führt zu einer effektiven Umwandlung des NO zu NO₂, das in synergetischer Weise mit geeigneten Katalysatoren in einer selektiven katalytischen Reduktion (SCR) sowohl mit NH₃ als auch mit Kohlenwasserstoffen zu molekularem Stickstoff abgebaut werden kann. Die Kombination von SCR und kaltem Plasma beschleunigt die Gesamtreaktion und ermöglicht einen effektiven Abbau von NO_x bei vergleichsweise geringen Temperaturen. Ohne zusätzliche Reduktionsmittel ist der plasmakatalytische Abbau von NO_x in O₂-haltigen Abgasen unbefriedigend.

Die Analyse der Isotopenverteilung in den Reaktionsprodukten gestattet beim Einsatz markierter Ausgangsverbindungen Rückschlüsse auf den Mechanismus des Abbaus und ggf. auch der Neubildung von NO_x sowie der Bildung von unerwünschten Nebenprodukten.

Abstract

The oxidative potential of a cold plasma in off-gases from engines with oxygen excess results in an effective conversion of NO to NO₂, that can be converted synergistically to molecular nitrogen with appropriate catalysts in a selective catalytic reduction (SCR) of NO_x, both with NH₃ and hydrocarbons. The combination of SCR and cold plasma enhances the overall reaction and allows an effective removal of NO_x at relatively low temperatures. Without any reductive material, the plasmacatalytic abatement of NO_x in excess oxygen containing off-gases is not satisfying.

The analysis of the isotopic distribution in the reaction products using labelled compounds as starting materials allows conclusions regarding the mechanism of the re-

moval as well as of the new formation of NO_x. Also the production of undesired by-products can be analysed in detail.

Die Beseitigung von Stickoxiden (NO_x) aus motorischen Abgasen mit Sauerstoff-Überschuß konnte trotz intensiver Forschung weder auf der Basis kalter Plasmen noch rein katalytisch befriedigend gelöst werden. Das Ziel des Vorhabens war es daher, die Möglichkeiten einer stillen elektrischen Entladung in Kombination mit geeigneten Katalysatoren für den NO_x-Abbau zu erkunden.

Darüber hinaus sollte der Mechanismus der plasmakatalytischen Reaktionen durch den Abbau von ¹⁵NO und der Verfolgung des so markierten Stickstoffs in der Reaktionskette mit isotoop-sensitiven Analysemethoden aufgeklärt werden.

Experimentelle Methodik

Zur Erzeugung des Niedrigtemperaturplasmas wurde ein dielektrisch behinderter Entladungsreaktor (DBE) eingesetzt, bei dem ein als Dielektrikum dienendes Glasrohr (i.D. 20 mm) mit einem Kupfernetz als Außenelektrode umgeben ist. Die Hochspannung führende Innenelektrode besteht aus einem Stahlrohr mit äquidistant angeordneten Scheiben, die einen Entladungsspalt von ca. 0,5 mm zum Dielektrikum bilden. Ein Katalysator kann zwischen den Scheiben in der Nähe der Entladungszonen oder auch räumlich getrennt nach der Entladung angeordnet werden. Bei einem Gasstrom von bis zu 120 NI/h können mit dem eingesetzten Hochspannungsimpulsgenerator Energiedichten bis über 100 Wh/m³ erzeugt werden.

Für die Prozessanalytik wurden eingesetzt:

FTIR-Absorption mit Langwegküvette (20,25 m, Paragon1000 Perkin Elmer) für NO, NO₂, HNO_x, N₂O, NH₃, C₃H₆ und die Reaktionsprodukte,

Chemilumineszenzdetektor (CLD 70 E, ECO-Physics) für NO, NO_x (NO₂),

NDIR-Absorption (NGA2000, Rosemount) für CO/CO₂.

Die Isotopenanalytik erfolgte IR-spektroskopisch. Mit der FTIR-Langweg-Küvette lässt sich die isotope Zusammensetzung der Stickoxide bis zu wenigen ppm quantitativ bestimmen.

Plasmakatalytischer NO_x-Abbau ohne zusätzliche Reduktionsmittel

Als Katalysatoren wurden Adsorbentien (Zeolithe, Aktivkohle), Metallträgerkatalysatoren und Metalloxid-Katalysatoren eingesetzt. Abb. 1 zeigt die NO_x-Restkonzentration beim Abbau von 500 ppm NO in Abhängigkeit von der Plasmaenergiegedichte.

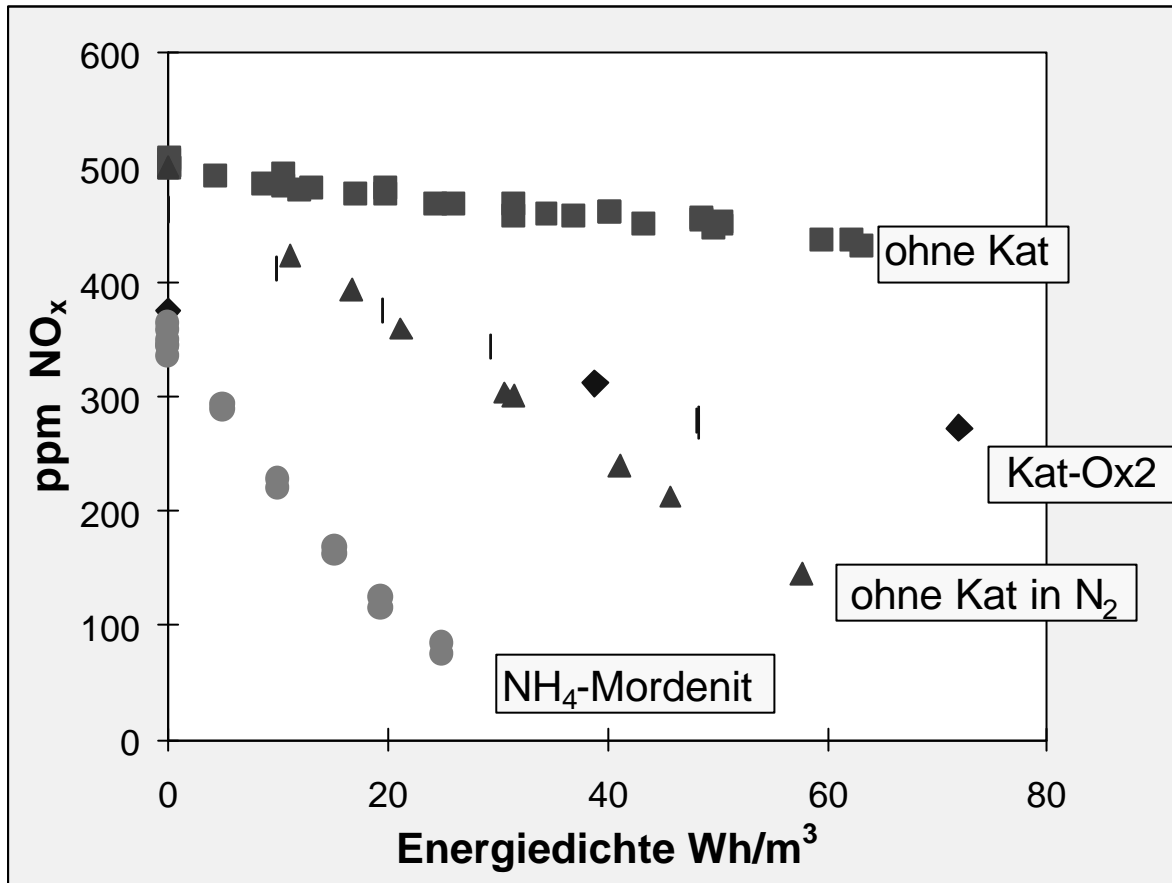


Abbildung 1 Abbau von 500 ppm NO in N₂/O₂ (5%)

Temperatur: 100 °C

Belastung: 3000 h⁻¹

Die Plasmabehandlung ohne Katalysator führt nur in sauerstofffreier Atmosphäre zu einem effektiven NO_x-Abbau. In Gegenwart von Sauerstoff erfolgt praktisch keine Minderung. Die Analyse zeigt, dass lediglich eine Umwandlung von NO zu NO₂ erfolgt. Die Zielstellung einer deutlichen Begünstigung des reduktiven Reaktionsweges zum Stickstoff konnte auch mit Katalysator nur z.T. realisiert werden. Insbesondere mit geeigneten Oxidkatalysatoren (Ox2 in Abb.1 ist ein Co-, Mo-Mischoxid) scheint es möglich zu sein, oxidierende aktive Spezies aus der Gasatmosphäre zu entfernen. Im Ergebnis kommt es zu einer Absenkung des Gesamt-NO_x-Gehaltes gegen-

über dem katalysatorfreien Arbeiten. Allerdings ist in diesem Fall die NO_x-Minderung mit einem beträchtlichen Energieaufwand von > 100 eV/NO verbunden. Mit keinem der untersuchten Katalysatoren konnte das NO_x-Niveau unter das des Abbaus in reinem Stickstoff gesenkt werden, d.h. es werden keine neuen Reduktionskanäle für NO_x geöffnet.

Plasmakatalytischer NO_x-Abbau mit zusätzlichen Reduktionsmitteln

Plasma-gestützte selektive katalytische Reduktion mit Ammoniak (NH₃-SCR)

Erst mit zusätzlichen Reduktionsmitteln gelingt ein effektiver Abbau bei vertretbarem Energieaufwand. So haben sich Ammonium-beladenen Zeolithe bei ≤ 100 °C als sehr effektive Reaktionspartner zur Beseitigung von NO_x in Gegenwart einer DBE erwiesen (Abb. 1). Der energetische Aufwand beträgt in diesem Fall nur noch ca. 50 eV/NO. Der beobachtete synergetische Effekt lässt sich durch die intermediäre Plasma-Oxidation des NO im Sauerstoffüberschuss und die nachfolgende Reaktion des gebildeten NO₂ mit dem NH₃-beladenen Zeolithen erklären. Der Effekt wurde auch in Gegenwart von Propen als Kohlenwasserstoff verifiziert und im Bypass am Motorprüfstand (Abgasprüfstelle Berlin-Adlershof) bestätigt (Abb.2).

Der Einsatz NH₃-beladener Zeolithe erfordert eine Regeneration des Katalysators

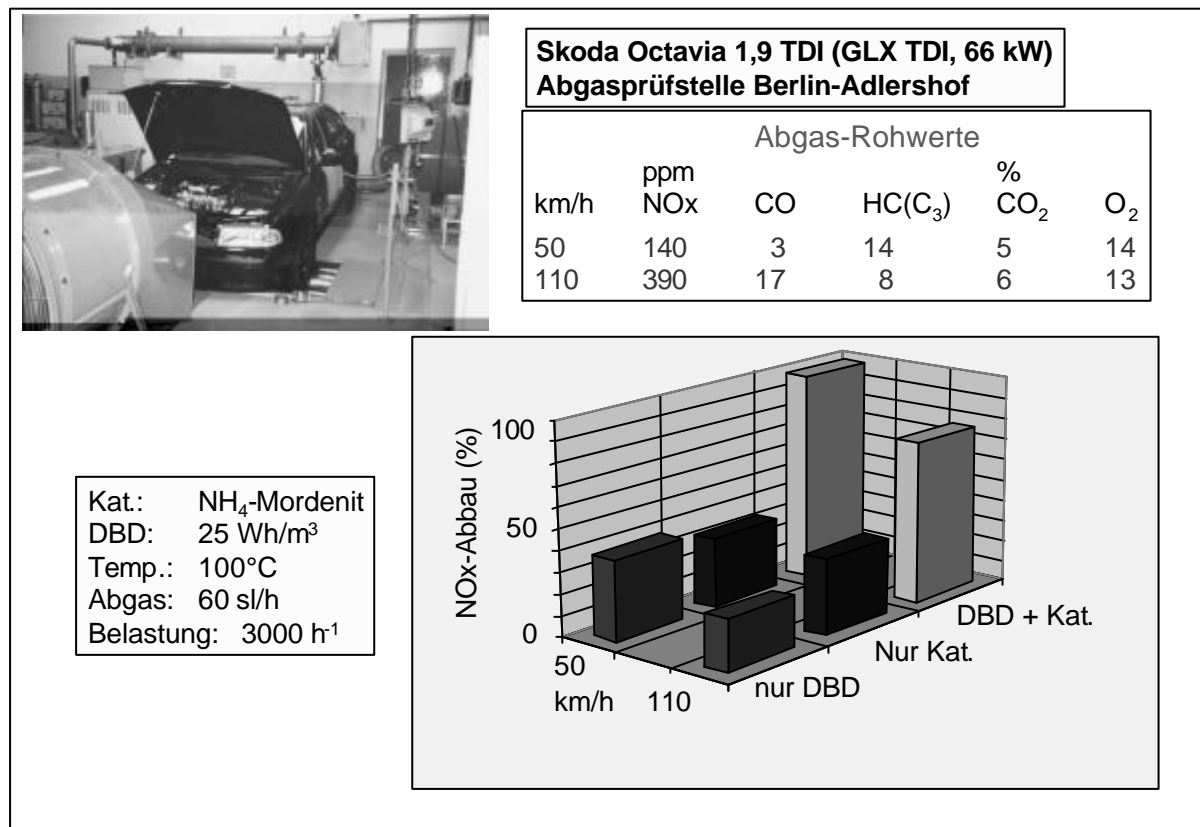


Abbildung 2 Plasmakatalytische Behandlung eines realen Abgases im Bypass

nach Verbrauch des NH_3 . Inzwischen konnte gezeigt werden, dass die Zeolithe auch bei kontinuierlicher NH_3 -Zugabe als effektive Katalysatoren für den plasmakatalytischen NO_x -Abbau bei niedrigen Temperaturen (ca. $100\text{ }^\circ\text{C}$) wirken. Die Ergebnisse sind somit direkt mit den Ergebnissen anderer Teilvorhaben (Siemens AG) vergleichbar.

Plasma-gestützte selektive katalytische Reduktion mit Kohlenwasserstoffen (HC-SCR)

Neben dem aus Gründen der Handhabbarkeit in der Praxis problematischen Einsatz von NH_3 wäre der Einsatz der ohnehin verfügbaren Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel (HC-SCR) von besonderem Interesse. Unsere diesbezüglichen Versuche wurden mit Propen als Kohlenwasserstoff und einer Reihe von Katalysatoren durchgeführt. Abb. 3 zeigt einige repräsentative Beispiele. Ohne Katalysator erfolgt kein NO_x -Abbau, das NO wird in der elektrischen Entladung nahezu vollständig zu NO_2

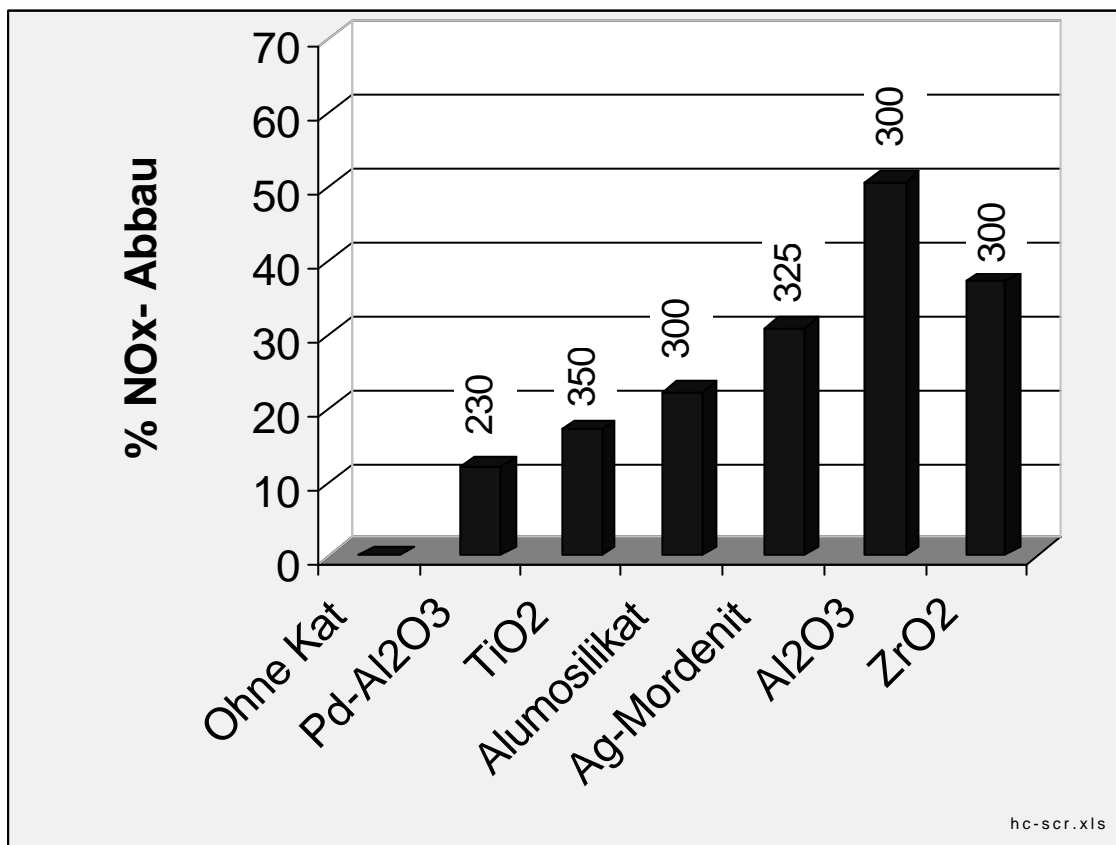


Abbildung 3 Plasmakatalytischer Abbau von 500 ppm NO in N_2/O_2 (13 %) in Gegenwart von 1000 ppm C_3H_6 , Belastung: $20\ 000\ \text{h}^{-1}$, Energiedichte im Plasma: $13\text{-}14\ \text{Wh}/\text{m}^3$. Die Zahlen im Diagramm geben die jeweiligen optimalen Temperaturen an.

oxidiert, wobei das anwesende Propen diese Oxidation fördert. Die Kombination von nichtthermischem Plasma mit geeigneten Katalysatoren führt bei der selektiven katalytischen Reduktion mit Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel zu einem effektiven NO_x-Abbau bei vergleichsweise geringer Plasmaleistung. Als geeignete Katalysatoren haben sich v.a. bestimmte Modifikationen des Al₂O₃ herausgestellt. Mit einem Energieaufwand in der elektrischen Entladung von ca. 30 eV/NO-Molekül, einer Temperatur von 300 °C und einer Belastung von 20 000 h¹ am Katalysator lassen sich 500 ppm NO in einem Abgas mit Sauerstoffüberschuss auf die Hälfte abbauen. Diese Ergebnisse entsprechen den mit speziell optimierten Katalysatoren bei ca. 450 °C erreichten Werten bei der HC-SCR ohne Plasmaunterstützung.

Aus den Ergebnissen wird gefolgert, dass auch für die HC-SCR die synergetische Wirkung des kalten Plasmas in der intermediär erforderlichen Oxidation des NO zu NO₂ besteht. Die anwesenden Kohlenwasserstoffe begünstigen diese Oxidation. Das NO₂ wird dann mit stickstoffhaltigen organischen Zwischenprodukten am Katalysator zum Stickstoff reduziert, ohne dass z.Zt. ein Zusammenhang zwischen dessen Eigenschaften (spezifische Oberfläche, Porenvolumen) und seiner katalytischen Wirkung offenkundig ist.

Die in der Plasma-Katalyse entstehenden unerwünschten Nebenprodukte lassen sich durch die Wahl des Katalysators bzw. einen nachgeschalteten Oxidationskatalysator verringern.

Isotopenuntersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus

Der Einsatz von isotop-markierten Ausgangsverbindungen wie ¹⁵NO erlaubt Rückschlüsse auf den Mechanismus der plasmakatalytischen Reaktion. Insbesondere ist die Unterscheidung des reduktiven (zu N₂) bzw. oxidativen (zu NO₂) Abbaus des NO von der Neubildung des NO und NO₂ durch die elektrische Entladung möglich: Sowohl reduktiver als auch oxidativer Abbau von NO sind durch den Katalysator beeinflussbar, die Neubildung von NO_x dagegen nicht.

In Zusammenarbeit mit der Siemens-AG wurde der Mechanismus der plasmakatalytischen NH₃-SCR an Siemens-Katalysatoren untersucht (Abb. 4). Durch Einsatz von ¹⁵NO als Tracer konnte zunächst gezeigt werden, dass der NO_x-Abbau im Plasma selbst durch die NO_x-Neubildung kompensiert wird. Nur in Gegenwart von NH₃ und nachgeschaltetem Katalysator erfolgt ein effektiver Plasma-gestützter NO_x-Abbau. Der Vergleich der ¹⁵NO_x-Minderung mit dem parallel verlaufenden Verbrauch

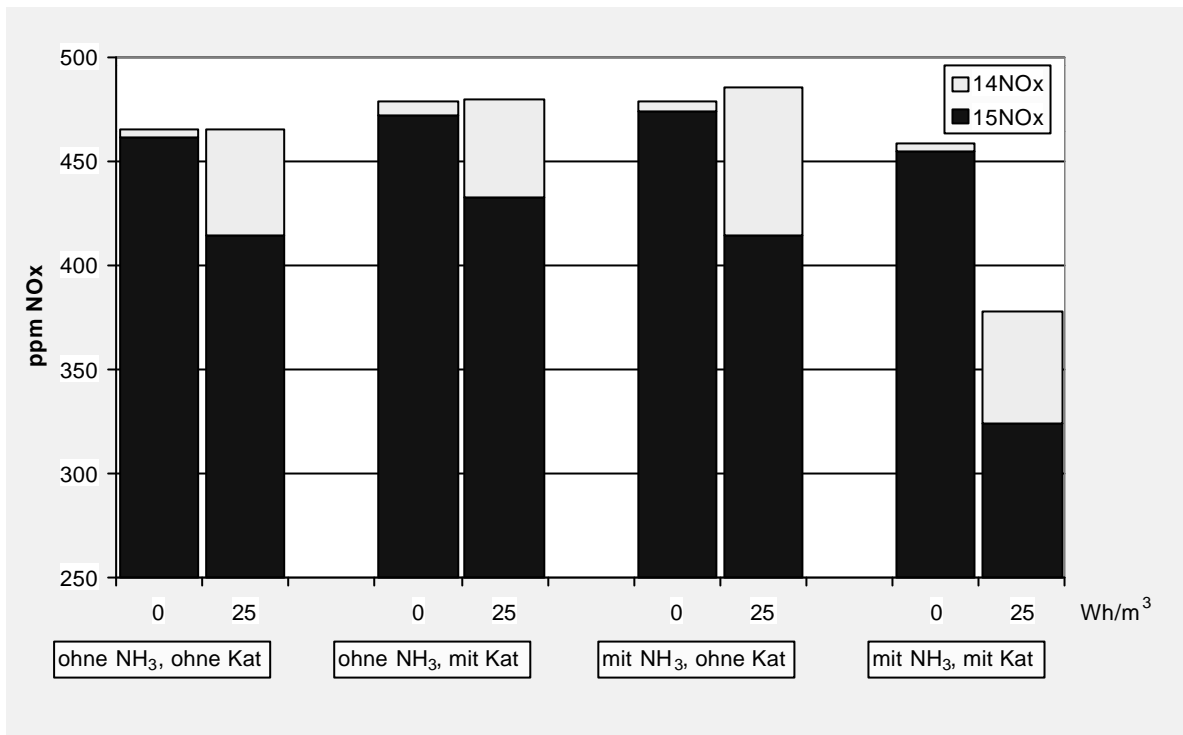
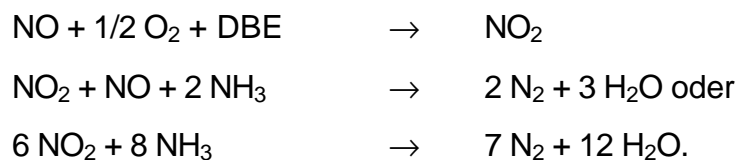


Abbildung 4 Abbau von 500 ppm ¹⁵NO in 13%O₂/N₂ (+500 ppm NH₃)

140 °C, Siemens-Kat., 20 000 h⁻¹

Der Restgehalt des ¹⁵NO_x ist durch die unteren, dunklen Balken angegeben, die Neubildung von ¹⁴NO_x bei eingeschalteten Plasma durch die oberen, hellen Balken.

des NH₃ beweist die stöchiometrische Reaktion zwischen NO_x und NH₃ entsprechend



Das Plasma bewirkt eine synergetische Unterstützung des Prozesses, indem es die notwendige Oxidation des NO zum NO₂ beschleunigt. Die Bildung von Nebenprodukten wie N₂O wurde aufgeklärt. Im Unterschied zu anderen untersuchten Katalysatoren wird am Siemens-Katalysator nur wenig (<10 ppm) N₂O und kein NH₄NO₃ gebildet.

Der NO_x-Abbau an NH₄⁺-ausgetauschten Zeolithen wurde mit Markierung sowohl des NH₃ (¹⁵NH₄-Mordenit) als auch des NO (¹⁵NO) untersucht. Die Bildung von ¹⁵N₂ im doppelt markierten Experiment beweist die stöchiometrische Reaktion von NO und NO₂ mit NH₃. Sie verläuft demzufolge nach dem gleichen Mechanismus wie die NH₃-SCR mit Zugabe von gasförmigem NH₃.

Patente:

- DE 198 28 904.9, 18.06.98.

Veröffentlichungen:

- Chemical Communications 1998, 24.2725-2726.
- Catalysis Today 2000, (59): 3-4. 411-416.

Tagungen:

- 9. Bundesdeutsche Fachtagung Plasmatechnologie, 3.-5. 03. 1999, Stuttgart, Abstracts, S.117, PQ12.
- XXXII. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, 17.-19.März 1999, Friedrichroda.
- EuropaCat 4, Rimini, September 05-10., 1999.
- Third International Conference on Isotopes, Vancouver, Canada, September 6-10, 1999.
- SAE International Fall Fuels & Lubricants, Toronto, 25.-28.10.1999, SAE-Paper 1999-01-3632.
- XXXIII. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, 22.-24.03.2000, Weimar.

Glossar

DBE Dielektrisch behinderte Entladung

SCR Selektive katalytische Reduktion

HC Kohlenwasserstoff (hydrocarbon)