

Quantenchemische Aufklärung des Reaktionsmechanismus der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von Stickstoffmonoxid mittels Ammoniak am Fe/H-ZSM5

Till C. Brüggemann, Frerich J. Keil

Institut für Chemische Reaktionstechnik, TU Hamburg-Harburg, 21073 Hamburg

Einleitung

Stickoxide (NO, NO₂) stellen eine Hauptursache für Luftverschmutzung dar, da sie nicht nur photochemischen Smog und sauren Regen verursachen sondern auch zum Treibhauseffekt beitragen. Sie entstehen hauptsächlich bei der Verbrennung von fossilen Kraftstoffen und unterliegen gesetzlichen Regularien. Eine effiziente Methode zur Reduktion von NO_x-Emissionen stellt die selektive katalytische Reduktion (SCR) mit Ammoniak in Gegenwart von Sauerstoff dar. Neben dem etablierten V₂O₅ wurden in den letzten Jahren vermehrt Eisen-Zeolithe wie der Fe/H-ZSM5 erfolgreich als Katalysator für die SCR angewendet. Herstellungsbedingt, durch Ionenaustausch, verbleiben neben den Eisenzentren auch Brønstedzentren in großer Anzahl. Da diese ebenfalls die SCR katalysieren stehen zwei unterschiedliche aktive Zentren zur Verfügung. Trotz umfangreicher experimenteller Studien zu diesem System ist der detaillierte Reaktionsmechanismus weitgehend unbekannt. Er ist jedoch für sinnvolle Optimierungen der Herstellung des Katalysators sowie der Betriebsparameter unerlässlich. Dabei ist insbesondere auch ungeklärt, in wie weit sich die beiden aktiven Zentren gegenseitig beeinflussen. Bekannt hingegen ist das Phänomen, dass es bei einem äquimolaren Verhältnis von NO zu NO₂ im Reaktionsgemisch zu einer signifikanten Erhöhung der Aktivität des Katalysators gegenüber der standard SCR kommt. Man spricht in diesem Fall daher auch von der „schnellen“ SCR. Da bei einem Einsatz von nur NO₂ jedoch die Aktivität wieder sinkt und es zur Produktion des unerwünschten N₂O kommt^{1,2} wurde abgeleitet, dass zum einen NO eine aktive Rolle im Reaktionsmechanismus haben muss und die Oxidation von NO zu NO₂ den limitierenden Schritt der standard SCR darstellt. Um einen möglichst genauen Einblick in den Reaktionsmechanismus der SCR auf dem Fe/H-ZSM5 zu erhalten der in der Lage ist die experimentell gefundenen Phänomene zu erklären wurden in dieser Arbeit für beide aktiven Zentren separat die Reaktionspfade der Reaktionen von NO und NO₂ mit NH₃ mittels quantenchemischer Rechnungen untersucht. Dazu wurden die Reaktionsmechanismen, sowie alle Übergangsstrukturen, Energiebarrieren und Reaktionsenergien der Einzelreaktionen bestimmt. Für die Brønstedsäuren als aktives Zentrum wurde im wesentlichen nur die schnelle und NO₂-SCR berücksichtigt, da hier die Aktivität für die standard SCR bei gleichen Bedingungen im Vergleich zum eisenhaltigen Katalysator nur sehr gering ausfällt. Für Eisen als aktives Zentrum, wurde erst die Oxidation von NO zu NO₂ untersucht und der Einfluss von Wasser geklärt. Weiterhin wurde der Mechanismus der „schnellen“ SCR unter Berücksichtigung der potentiellen Bildung von N₂O als Nebenprodukt analysiert. Für einen direkten Vergleich mit experimentellen Studien zur Validierung der Ergebnisse sowie zur Analyse der Reaktionspfade wurden, basierend auf den quantenchemischen Berechnungen, sämtliche elementaren Reaktionsschritte mittels statistischer Thermodynamik ermittelt. Diese wurden dann für eine mikrokinetische Modellierung des Gesamtsystems herangezogen. Letztendlich konnten anhand der durchgeführten Berechnungen die wesentlichen Reaktionspfade für die „schnelle“ SCR sowie

die Oxidation von NO am Fe/H-ZSM5 identifiziert werden und somit komplementär zu den in der Literatur verfügbaren experimentellen Studien signifikant zum Verständnis der Aktivität des Katalysators beitragen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Aktivität des Fe/H-ZSM5 wurde mittels DFT-Rechnungen mit dem Hybridfunktional B3-LYP in Verbindung mit einem TZVP Basissatz untersucht und ein Zeolithausschnitt von 5 T-Atomen zur Repräsentation des Katalysators verwendet. Ungefähre Reaktionspfade und Übergangszustände wurden mit der „Growing String Methode“³ berechnet und anschließend mittels der verbesserten „Dimer Methode“⁴ bzw. der „P-RFO“⁵ Methode mit hoher Genauigkeit bestimmt. Soweit erforderlich wurde ein Wechsel der Spinoberflächen während der Reaktion in der Berechnung, durch Bestimmung des Minimums auf der Schnittfläche zweier Potentialflächen (MECP), berücksichtigt um der unterschiedlichen Spinmultiplizität von Edukten und Produkten Rechnung zu tragen. Dies erfolgte über einen „multiplier penalty function“ Algorithmus von Powell⁶. Da es sich bei den Reaktionen auf dem H-ZSM5 um physisorbierte Reaktanten handelt wurden diverse Oberflächenspezies auch auf einem 23 T-Atome fassenden Zeolithausschnitt minimiert, um den Einfluss der Porenstruktur zumindest teilweise erfassen zu können. Zusätzlich wurden Korrekturterme für van der Waals Kräfte basierend auf einer empirischen Formel von Grimme⁷ und für die Adsorptionsentropie von nur schwach gebundenen Spezies nach Reyniers et al.⁸ abgeschätzt. Trotzdem soll hier betont werden, dass die mit DFT ermittelten Resultate immer lediglich einen qualitativen Charakter aufweisen und somit auch die von diesen abgeleiteten mikrokinetischen Modellierungen. Ein entsprechendes „fine tuning“ der kinetischen Parameter ist daher unerlässlich. Für die Modellierungen auf dem eisenhaltigen Katalysator wurde angenommen, dass es sich bei dem aktiven Zentrum um mononukleare Spezies handelt, die durch Ionenaustausch an der H-form an ein Aluminium des Zeolithgitters gebunden sind. Zwar ist anzunehmen, dass auch insbesondere dinukleare Zentren an der Reaktion beteiligt sein können, jedoch legen neuere experimentelle Studien nahe, dass die mononuklearen Spezies insbesondere bei niedrigen Temperaturen die höchste Aktivität für die SCR aufweisen.⁹

Aufklärung des Mechanismus der „schnellen“ SCR am H-ZSM5

Für den Reaktionsmechanismus auf den Brønsted Säuren wurde das Schema von Abbildung 1. untersucht. Dabei zeigte sich aus den Ergebnissen der mikrokinetischen Modellierung, dass sich letztlich erst asymmetrisches N_2O_3 bzw. N_2O_4 auf der Brønstedsäure bildet, woraus dann unter Abspaltung von salpetriger bzw. Salpeter-Säure ZNO^+ entsteht. Beide Säuren zerfallen dann auf einer weiteren Brønsted Säure zu Wasser und einem weiteren ZNO^+ bzw. ZNO_2^+ . In einem nächsten Schritt reagiert dann Ammoniak mit diesen beiden Zwischenprodukten unter Bildung von Nitrosamin (NH_2NO) und Nitramid (NH_2NO_2), wobei die Brønstedsäure wieder hergestellt wird. Zuletzt zerfallen die beiden NH_2NO_x durch einen „push-pull“ Mechanismus in Wasser und molekularen Stickstoff bzw. Lachgas. Bei niedrigen Temperaturen (> 550 K) ergaben unsere Ergebnisse für den Verbleib der Zwischenprodukte salpetrige und Salpeter-Säure eine direkte Reaktion mit adsorbiertem Ammoniak unter Bildung von Wasser und NH_2NO_x . Bei einem Vergleich der Aktivierungsenergien für die Pfade der „schnellen“ und der NO_2 -SCR zeigte sich, dass sowohl die primäre Bildung des dimerisierten Stickoxides N_2O_4 gegenüber N_2O_3 sowie der nachfolgende Zerfall von HNO_3 gegenüber $HONO$ eine deutlich höhere Barriere aufweist. Damit lässt sich hier erklären warum bei einem Verhältnis von $NO_2/NO > 1$ experimentell eine reduzierte Aktivität beobachtet wird und durch die Bildung von NH_2NO_2 Lachgas entsteht. Eine direkte Reaktion der dimerisierten Stickoxide mit Ammoniak trägt nicht zum Umsatz von NO_x bei und auch die bimolekularen Reaktionen zwischen HNO_x können weitestgehend ausgeschlossen werden im Vergleich zu ihrem Zerfall. Damit stehen für den Primärschritt des Reaktionspfades, die

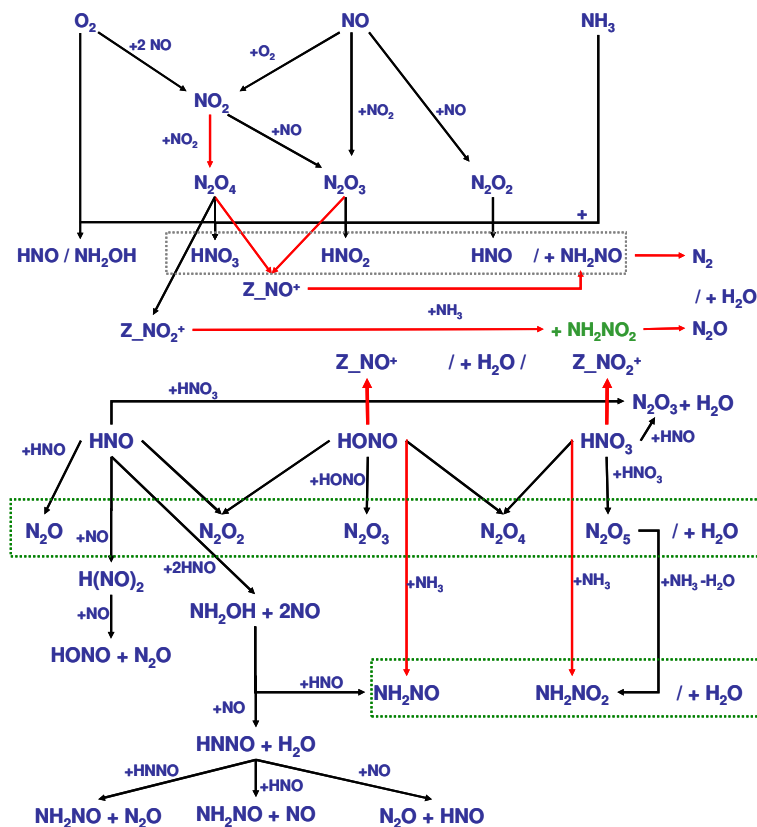


Abbildung 1: Untersuchtetes Reaktionsschema für SCR und SCO am H-ZSM5.

wodurch das reaktive Radikal H_2NO entsteht. Letzterer Schritt ist dabei jedoch deutlich dominanter, weswegen nur geringe Mengen an Lachgas entstehen. H_2NO wiederum reagiert mit einem weiteren Nitroxyl (HNO) zum stabileren Hydroxylamin (NH_2OH). Der Abbau von diesem Zwischenprodukt erfolgt dann mit einem weiteren HNO zum aus der SCR bekannten

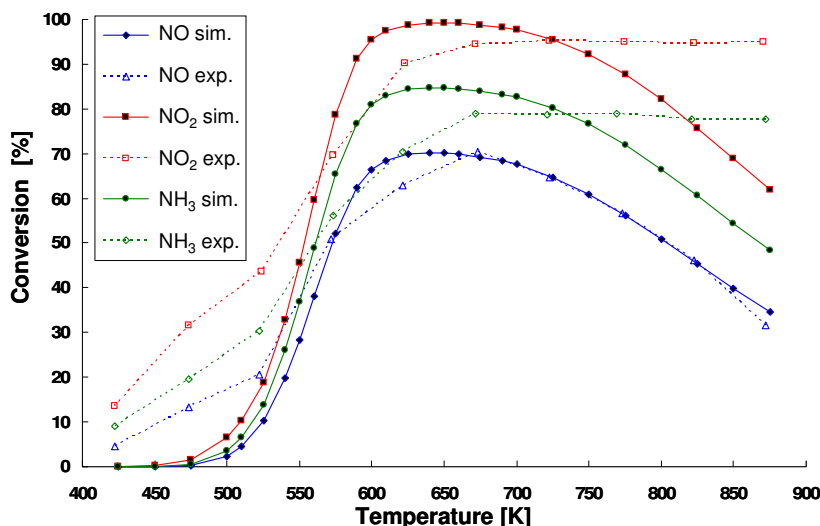


Abbildung 2: Mikrokinetische Modellierung der „schnellen“ SCR am H-ZSM5 im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen.¹⁰ $\text{NO}_x = \text{NH}_3 = 1000$ ppm; $\text{O}_2 = 2\%$ bei 750,000 h⁻¹, 10mg Katalysator, Si/Al=14

Rahmen der zugrunde liegenden Genauigkeit der angewendeten Methodik festgestellt werden. Die Abweichung bei den Umsatzkurven für Ammoniak und NO_2 bei hohen Temperaturen lassen auf eine nicht berücksichtigte direkte Reaktion zwischen den beiden Reaktanten schließen, da die Aktivität für die Oxidation von Ammoniak hier nicht ausreicht um dieses

Bildung von ZNO^+ , bei Temperaturen $< 600\text{K}$ lediglich sehr geringe Mengen an freien aktiven Zentren zur Verfügung, da unter diesen Bedingungen Ammoniak stark als Ammonium-Ion auf den Brønstedzentren adsorbiert und sie somit blockiert.

Im Weiteren wurde auch die Oxidation von Ammoniak untersucht, da diese hier potentiell als unerwünschte Nebenreaktion abläuft. Dabei ergab sich, dass Ammoniak bei direkter Reaktion mit molekularem Sauerstoff durch Hydrolyse das reaktive Zwischenprodukt Nitroxyl (HNO) bildet, welches als Dimer durch einen „push-pull“ Mechanismus zerfällt. Dabei konkurrieren der Zerfall in die Endprodukte Wasser und N_2O mit einer NO -Abspaltung,

NH_2NO unter Abspaltung von Wasser. Die mikrokinetischen Simulationen ergaben jedoch, dass bei den relevanten Bedingungen für die schnelle SCR die Oxidation von Ammoniak zu langsam ist und somit nur einen vernachlässigbaren Beitrag zur Gesamtreaktion leistet. In Abbildung 2 ist der Vergleich zwischen mikrokinetischer Simulation und experimentell ermitteltem Umsatz bei der schnellen SCR dargestellt. Generell kann eine gute Übereinstimmung im

Verhalten zu erklären. Detaillierte Beschreibungen der Reaktionspfade können unseren bisherigen Veröffentlichungen entnommen werden.^{11,12,13} Eine Veröffentlichung der mikrokinetischen Studie am H-ZSM5 ist in Vorbereitung.¹⁴

Aufklärung des Mechanismus der Oxidation am Fe/H-ZSM5

Bei der Untersuchung der Oxidation von NO zu NO₂ wurde zuerst der Mechanismus in Abwesenheit von Wasser ermittelt und anschließend der Einfluss von Wasser auf die Oberflächestruktur des Katalysators und den Reaktionsmechanismus analysiert. Dabei wurde in Übereinstimmung mit experimentellen Studien und früheren Arbeiten in unserem Institut^{15,16} mehrere Strukturen als potentielle Startpunkte für einen katalytischen Kreislauf gewählt. Für den wasserfreien Fall wurden die Kreisläufe auf Z[FeO]⁺, Z[FeONO]⁺, Z[FeO₂N]⁺ und Z[FeO₂NO]⁺ berechnet. Aus der mikrokinetischen Modellierung ergab sich, dass hier als aktives Zentrum nur Z[FeO]⁺ fungiert, wobei das Nitrit mit nur einer Sauerstoffbindung am Eisen als Zwischenprodukt auftritt. Die Reaktionssequenz ist in Abbildung 3 wiedergegeben. Zuerst adsorbiert NO, verbunden mit einem Spinwechsel auf dem Katalysator unter Bildung des Nitrits. Dieses steht im Gleichgewicht mit dem etwas stabileren aber inaktiven Nitrits mit zwei Sauerstoffbindungen an das Eisen. Weiterhin kommt es zu einer Coadsorption von Sauerstoff und der Desorption des ersten NO₂. Anschließend bildet sich ein charakteristischer Ligand mit der Sequenz –OONO mit NO, unter Berücksichtigung eines erneuten Spinwechsels. Zuletzt desorbiert ein zweites NO₂ und das aktive Zentrum wird wieder hergestellt. Als Seitenpfad ist noch die Bildung des inaktiven aber sehr stabilen Nitrats dargestellt. Anhand der mikrokinetischen Modellierung des Systems (Abbildung 4) zeigt sich neben einer guten Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen, dass die dominanten Oberflächenspezies in erster Linie das inaktive Nitrit und Nitrat sind. Damit stehen nur relativ wenige aktive Zentren für einen reaktiven Kreislauf zur Verfügung. Weiterhin ist die Reaktion bei höheren Temperaturen durch das Gleichgewicht zwischen den Reaktanten NO und O₂ und dem Produkt NO₂ bestimmt.

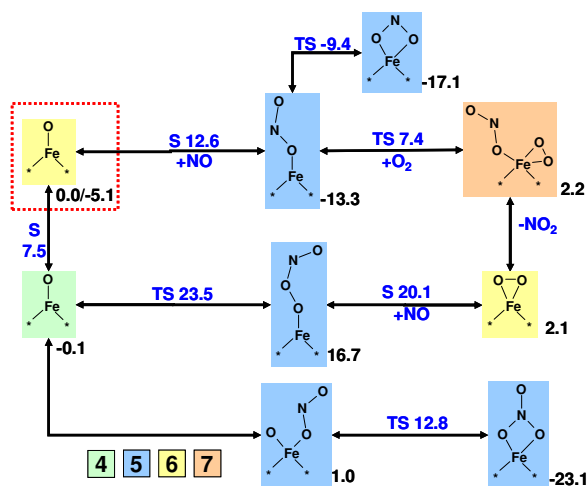


Abbildung 3: Reaktionsschema der NO Oxidation. Zahlen sind die Gibbs' Enthalpien bei 600K. Schwarz entspricht den Strukturen, blau den Übergangszuständen (TS) oder Spinwechselbarrieren (S). Strukturfarben korrespondieren mit der Spinnultiplizität.

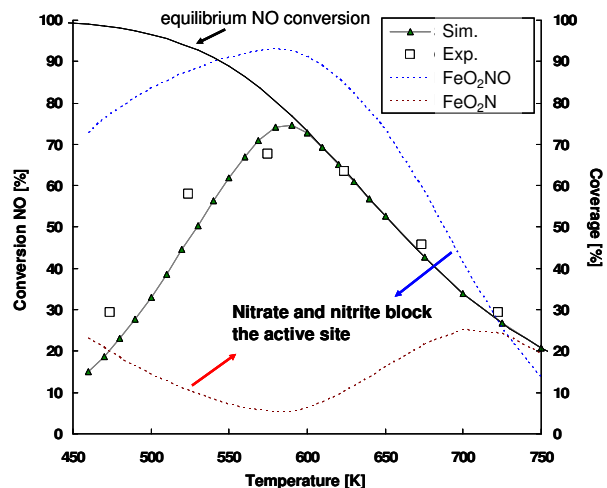


Abbildung 4: Mikrokinetische Modellierung der NO Oxidation am Fe/-ZSM5 im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen.¹⁷ NO=1000ppm; O₂=5%; Q=100cm³/min, 140mg Katalysator, Si/Al=11,4; Fe/Al=0,75.

Für den Einfluss von Wasser auf das System wurde eine signifikante Veränderung der Oberflächenspezies unter Bildung von Hydroxylgruppen ermittelt. Dabei kommt es wie in Abbildung 5 dargestellt bei der Adsorption von Wasser auf Z[FeO]⁺ zur Ausbildung von dihydroxiliertem Eisen, welches keine Aktivität für die NO Oxidation aufweist. Jedoch führt eine Folgereaktion mit NO oder NO₂ zur Bildung von salpetriger oder Salpeter-Säure, wobei

monohydroxyliertes Eisen $Z[\text{FeOH}]^+$ verbleibt. Weiterhin kann Wasser auch auf dem inaktiven Nitrit oder Nitrat adsorbieren und ebenfalls unter Bildung der beiden Säuren zu $Z[\text{FeOH}]^+$ führen. Aus der mikrokinetischen Analyse ergab sich im Weiteren, dass die

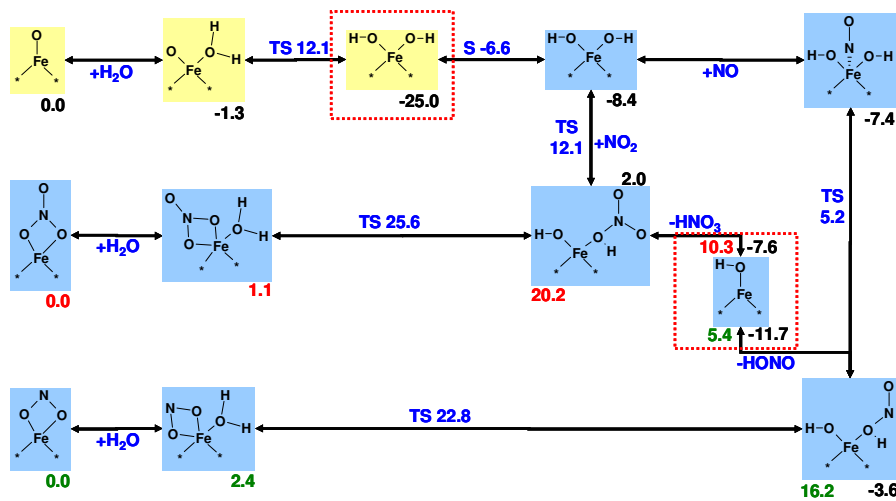


Abbildung 5: Einfluss von Wasser auf das aktive Zentrum bei der NO Oxidation. Zahlen sind die Gibbs' Enthalpien bei 600K. Schwarz, rot und grün entspricht den Strukturen, blau den Übergangszuständen (TS) oder Spinwechselbarrieren (S). Strukturfarben korrespondieren mit der Spinnultiplizität.

Oxidation von NO in diesem Fall dann auf dem monohydroxylierten Eisen abläuft. Dabei ist der Mechanismus ähnlich dem ermittelten Pfad auf $Z[\text{FeO}]^+$, wobei hier erst Sauerstoff adsorbiert und anschließend das erste NO_2 von dem charakteristischen -OONO Ligand desorbiert. Der verbleibende atomare Sauerstoff bildet dann mit einem weiteren NO ein Nitrit, was als

zweites NO_2 unter Wiederherstellung des aktiven Zentrums desorbiert. Die Oberfläche wird hier im Wesentlichen von inaktivem dihydroxyliertem Eisen und dem aktiven Zentrum dominiert, wobei letzteres eine geringere Aktivität als $Z[\text{FeO}]^+$ aufweist. Dadurch lässt sich auch die reduzierte Aktivität des Katalysators in Gegenwart von Wasser erklären. Eine detaillierte Beschreibung aller untersuchten Reaktionspfade kann unserer Veröffentlichung entnommen werden.¹⁸

Aufklärung des Mechanismus der „schnellen“ SCR am Fe/H-ZSM5

Für die Bestimmung des Reaktionsmechanismus der SCR am eisenhaltigen Katalysator wurden, entsprechend der Resultate aus der NO Oxidation im Wesentlichen Pfade unter Einbindung von $Z[\text{FeO}]^+$ und $Z[\text{FeOH}]^+$ berücksichtigt. Zudem wurde die Annahme getroffen, dass die Zwischenprodukte Nitrosamin und Nitramid auf den Brønstedsäuren zerfallen aufgrund der hohen Aktivität dieser Zentren für diese Reaktion. Zwar ist ein Zerfall auf Eisen nicht auszuschließen, für die Aktivität der SCR ist ein daraus resultierender Einfluss jedoch nicht zu erwarten. Aus der mikrokinetischen Simulation ergab sich als wahrscheinlichster

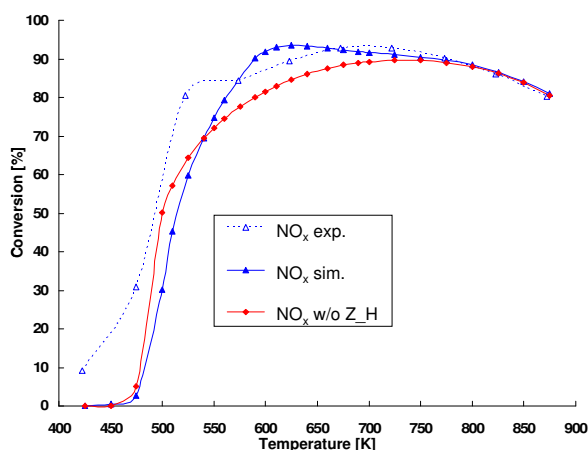


Abbildung 6: Mikrokinetische Modellierung der „schnellen“ SCR am Fe/H-ZSM5 im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen.¹⁹ $\text{NO}_x=\text{NH}_3=1000$ ppm; $\text{O}_2=2\%$ bei 750,000 h⁻¹, 10mg Katalysator, Si/Al=14; Fe/Al=0,18

bildet dann Nitrosamin bzw. Nitramid mit der Aminogruppe und desorbiert. Auf das

Mechanismus für die „schnelle“ SCR die Adsorption von Ammoniak auf $Z[\text{FeO}]^+$, gefolgt von einem Wasserstofftransfer unter Bildung einer Amino- und einer Hydroxylgruppe. Coadsorbiertes NO oder NO_2

verbleibende monohydroxylierte Eisen adsorbiert ein weiteres Ammoniak und nach einem Wasserstofftransfer desorbiert Wasser. An die verbleibende Aminogruppe auf dem Eisen Z [FeNH₂]⁺ coadsorbiert dann NO₂ und unter Bildung eines weiteren Nitrosamins wird das aktive Zentrum wieder hergestellt. Somit gibt dieser Mechanismus nicht nur die experimentell ermittelte Stöchiometrie der „schnellen“ SCR wieder sondern erklärt auch die Nebenproduktion von N₂O aus der Bildung von Nitramid. Die Struktur des mononuklearen Eisens wird hier ähnlich wie bei der NO Oxidation in Gegenwart von Wasser durch mono- und dihydroxyliertes Eisen dominiert. Um nun den Einfluss der Brønstedsäuren innerhalb der schnellen SCR zu veranschaulichen ist in Abbildung 6 der Umsatz von NO_x (NO+NO₂) einmal unter Berücksichtigung von nur den Eisenzentren [rot] (allerdings mit dem Zerfall von NH₂NO_x auf den Brønstedzentren) und einmal für beide aktiven Zentren [blau] im Vergleich zu experimentellen Daten dargestellt. Es zeigt sich deutlich, dass bei hohen Temperaturen der Einfluss der Brønstedsäuren vernachlässigbar, in einem Bereich von 550-700K jedoch erheblich ist. Bei niedrigen Temperaturen legen unsere bisherigen Ergebnisse nahe, dass die Produktion von Salpetersäure auf den Brønstedsäuren zu einer Nitratbildung auf dem Eisen beiträgt, wodurch die Aktivität des Katalysators negativ beeinflusst wird. Eine Veröffentlichung zu den hier beschriebenen Reaktionspfaden und der entsprechenden mikrokinetischen Simulation ist in Vorbereitung.²⁰

Eine Zusammenführung aus NO Oxidationsmechanismus und „schneller“ SCR führt dabei jedoch nicht zur korrekten Beschreibung der standard SCR, in Übereinstimmung mit entsprechenden Vermutungen aus der experimentellen Literatur.¹⁰ Weiterführende Untersuchungen sind in diesem Zusammenhang unerlässlich.

Zusammenfassend lässt sich jedoch feststellen, dass unsere Ergebnisse aus der Kombination von DFT Rechnungen und mikrokinetischen Simulationen die experimentellen Ergebnisse der Literatur qualitativ gut wiedergeben. Somit leisten sie einen signifikanten Beitrag zum Verständnis des Reaktionsmechanismus der SCR am Fe/H-ZSM5, zumal sich viele Details experimentell kaum ermitteln lassen.

Literatur

- ¹ S.A. Stevenson, J.C. Vartuli; *J. Catal.* 208, 100 (2002)
- ² M. Devadas, O. Kröcher, M. Elsener, A. Wokaun, *Appl. Catal. B* 67, 187 (2006)
- ³ B. Peters, A. Heyden, A. T. Bell, A. Chakraborty, *J. Chem. Phys.* 120, 7877 (2004)
- ⁴ A. Heyden, A. T. Bell, F. J. Keil, *J. Chem. Phys.* 123, 224101 (2005)
- ⁵ J. Baker, *J. Comput. Chem.* 7, 385 (1986)
- ⁶ M. J. D. Powell, in *Optimization*, edited by R. Fletcher (Academic Press, London, 1969)
- ⁷ S. Grimme, *J. Comput. Chem.* 27, 1787 (2006).
- ⁸ B. A. de Moor, M.-F. Reyniers, G. B. Marin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 2939 (2009).
- ⁹ S. Brandenberger, O. Kroecher, A. Tissler, R. Althoff, *Appl. Catal. B* 95, 348 (2010)
- ¹⁰ M. Schwidder et al., *J. Catal.* 259, 96 (2008).
- ¹¹ T. C. Brueggemann, F. J. Keil, *J. Phys. Chem. C* 112, 17378 (2008).
- ¹² T. C. Brueggemann, F. J. Keil, *J. Phys. Chem. C* 113, 13860 (2009).
- ¹³ T. C. Brueggemann, M.-D. Przybylski, S. P. Balaji, F. J. Keil, *J. Phys. Chem. C* 114, 6567 (2010).
- ¹⁴ T.C. Brueggemann, F.J. Keil, „Microkinetic Modeling of the “fast” Selective Catalytic Reduction of Nitrogen oxide with ammonia on H-ZSM5”
- ¹⁵ A. Heyden, A. T. Bell, F. J. Keil, *J. Phys. Chem. B* 109, 1857 (2005)
- ¹⁶ A. Heyden, N. Hansen, A. T. Bell, F. J. Keil, *J. Phys. Chem. B* 110, 17096 (2006)
- ¹⁷ R. Giles, N. W. Cant, M. Kögel, T. Turek, D. L. Trimm, *Appl. Catal. B* 25, L75 (2000)
- ¹⁸ T.C. Bruggemann, F. J. Keil; „Theoretical Investigation of the Mechanism of the Oxidation of Nitrogen Oxide on Iron-Form Zeolites in the Presence of Water“; *J. Phys. Chem. C* (2011) accepted
- ¹⁹ M. Schwidder et al., *J. Catal.* 259, 96 (2008).
- ²⁰ T.C. Bruggemann, F. J. Keil; „Microkinetic Modeling of the Selective Catalytic Reduction of Nitrogen oxide with ammonia on Fe/H-ZSM5”