

# Investigations on the catalytic decomposition of guanidinium formate, ammonium formate and methanamide as NH-precursors for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**  
Peitz, Daniel

**Publication date:**  
2012

**Permanent link:**  
<https://doi.org/10.3929/ethz-a-007595969>

**Rights / license:**  
[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH No. 20568

**Investigations on the catalytic decomposition of  
guanidinium formate, ammonium formate and  
methanamide as  $\text{NH}_3$ -precursors for the  
selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of  
Doctor of Sciences

presented by

DANIEL PEITZ

M.Sc., University of Erlangen-Nuremberg

born July 20<sup>th</sup>, 1983

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A. Wokaun, examiner

Prof. Dr. J. A. van Bokhoven, co-examiner

Dr. O. Kröcher, co-examiner

2012

## Summary

Since the late 1970s, engine control and exhaust gas aftertreatment achieved impressive reductions in the emission of legally regulated components. The introduction of the three-way catalyst for gasoline-fuelled engines provided a system suitable for the removal of all regulated compounds and its principle is still used today. Diesel-fuelled engines, however, need a combination of different dedicated catalysts to remove all critical emission components. Recent emission legislation focusses in particular on a strong reduction in the emission of nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ).

The most widespread technique for the removal of  $\text{NO}_x$  from Diesel exhaust is the selective catalytic reduction (SCR). In the process, a reducing agent, namely ammonia ( $\text{NH}_3$ ), is needed to convert the toxic  $\text{NO}_x$  to harmless nitrogen and water. Due to safety concerns, an  $\text{NH}_3$ -precursor, rather than ammonia gas is employed in vehicles. Currently, a eutectic mixture of urea in water, known by the trade name AdBlue<sup>®</sup>, is adopted as a convenient  $\text{NH}_3$ -precursor for the SCR process in vehicles. However, alternative substances with advantageous temperature stability and/or higher storage stability of ammonia were proposed in the past years. The most promising of these alternative  $\text{NH}_3$ -precursor compounds are guanidinium formate, ammonium formate and methanamide, all of which were investigated in this work. So far, the reliable release of the stored ammonia without the production of undesired side products remains the largest obstacle in their wide adoption in commercial applications.

All the mentioned alternative  $\text{NH}_3$ -precursor compounds are formic acid derivatives, which becomes a significant disadvantage during hydrolysis, because formic acid, in addition to ammonia gas, is also produced in the

exhaust duct. Formic acid additionally causes the emission of the toxic side products methanamide and hydrogen cyanide, by condensing with some of the produced ammonia gas.

In the first part of this work a novel experimental setup for the investigation of  $\text{NH}_3$ -precursor solutions was developed. The previously available setups focused mainly on investigating the SCR reaction, and consequently substituted dosing of ammonia gas for the complicated spraying of  $\text{NH}_3$ -precursor solutions into the reactor. The spray pattern achieved was determined to be very homogeneous and suitable for the investigation of various  $\text{NH}_3$ -precursor solutions.

Temperature-programmed decomposition experiments, in combination with density functional theory (DFT) simulations, were performed to shed light onto the reaction pathways of guanidinium formate on a titanium dioxide hydrolysis catalyst. Guanidinium formate decomposition proceeds as parallel decomposition of neutral guanidine and formic acid on the catalyst surface. Guanidine decomposition starts either under the participation of water (hydrolysis) or without (elimination) to release one first molecule of ammonia. The remaining fragment can rearrange to yield urea, which decomposes according to the established reaction pathways *via* isocyanic acid to yield the remaining two molecules of ammonia and one equivalent of carbon dioxide. From a purely energetic perspective, formic acid could either decompose to carbon monoxide and water or to carbon dioxide and hydrogen with equal likelihood, however, experimentally only the decomposition to carbon monoxide was observed on titanium dioxide. Noble metal doping of titanium dioxide was performed to enable the rapid decomposition of formic acid during the dosing of alternative  $\text{NH}_3$ -precursor compounds. Indeed, palladium and gold could be used for a

targeted decomposition of formic acid, but palladium also strongly oxidized the produced ammonia. Gold-doped titanium dioxide, however, showed no significant oxidation of ammonia, leading to a reliable decomposition of guanidinium formate, which yielded only ammonia and carbon dioxide. In fact, the good conversion of formic acid even facilitated guanidine decomposition, due to the suspended stabilization as a salt. Besides guanidinium formate, ammonium formate or methanamide solutions could also be converted to a gas mixture containing solely ammonia and carbon dioxide as reaction products on the gold-doped titanium dioxide catalyst.

The developed catalyst was further tested concerning its resistance against hydrothermal aging or sulfur poisoning. Both effects were performed under conditions representative of commercial operation. Hydrothermal aging barely affected the catalytic conversion of  $\text{NH}_3$ -precursors in the preferred operation range, even though the aging conditions (with up to  $800^\circ\text{C}$ ) were significantly above the temperature range considered acceptable for gold-containing catalysts. Sulfur poisoning had a stronger influence on the catalytic conversion. Though ammonia yields were not reduced, formic acid decomposition declined, resulting in higher formic acid emissions and carbon monoxide, rather than carbon dioxide as decomposition product.

The extraordinary stability of the catalytic conversion of formic acid derived  $\text{NH}_3$ -precursor compounds by the gold-doped titanium dioxide catalyst, even after severe aging, could not be directly attributed to a certain active site. Implications from experiments and the catalyst characterization suggest the activity is due to sites which are less susceptible to hydrothermal aging than deposited gold, which sinters on the titanium dioxide catalyst surface.

Decomposition of  $\text{NH}_3$ -precursor solutions under high pressure conditions was investigated as a possibility to convert the compounds to ammonia. The pressures were chosen to be sufficiently high to keep the contained water in its liquid state, thereby always providing a large excess of reactant. Addition of a hydrolysis catalyst showed much less influence during the decomposition reaction than in the gas phase. Formic acid derived methanamide yielded not only ammonia and carbon dioxide but also hydrogen during conversion in the compact converter unit.

Recently proposed *enhanced-SCR*, utilizing a mixture of urea ammonium nitrate and water, was investigated in detail on commercial SCR catalysts. The supposed enhancement of the SCR reaction in the low temperature regime could not be observed to the degree proposed by previous works on this subject. In fact, the additional dosing of ammonium nitrate had a detrimental effect on the currently most promising SCR catalyst, i.e. Cu-exchanged zeolite. Besides the testing of the influence of ammonium nitrate dosing on the overall SCR performance, experiments aiming for the determination of the optimum ammonium nitrate to urea ratio provided clear indications that the currently considered SCR mechanism must be extended by additional reactions, or may not even be applicable to certain catalyst types.

## Kurzfassung

Seit Ende der 1970er können Motorsteuerung und Abgasnachbehandlung eine beeindruckende Reduktion der Emission von gesetzlich limitierten Schadstoffen vorweisen. Die Einführung des Drei-Wege Katalysators für benzinbetriebene Motoren ermöglichte die Verringerung sämtlicher Schadstoffe mit einem einzigen System, das auch heute prinzipiell noch so weiterverwendet wird. Dieselmotoren dagegen benötigen die Kombination verschiedener spezifischer Katalysatoren, um alle Emissionskomponenten zu entfernen. Neuere Grenzwertverordnungen konzentrieren sich dabei ganz besonders auf die Verringerung der Emission von Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ). Die Selektive Katalytische Reduktion (SCR) ist gegenwärtig das am meisten verwendete Verfahren um  $\text{NO}_x$  aus Dieselaabgas zu entfernen. In dem Prozess wird ein Reduktionsmittel, Ammoniak, benötigt, um die giftigen  $\text{NO}_x$  zu harmlosen Stickstoff und Wasser umzuwandeln. Aus Sicherheitsgründen wird ein Ammoniakvorläufer statt Ammoniakgas in Fahrzeugen eingesetzt. Zurzeit ist dies eine benutzerfreundliche eutektische Mischung aus Harnstoff und Wasser mit dem Handelsnamen AdBlue<sup>®</sup>. Jedoch wurden in den letzten Jahren auch alternative Substanzen mit besserer Temperaturstabilität und/oder höherer Ammoniakspeicherdichte vorgeschlagen. Die aussichtsreichsten dieser alternativen Ammoniakvorläufer-substanzen sind Guanidiniumformiat, Ammoniumformiat und Methanamid, welche in dieser Arbeit untersucht wurden. Die zuverlässige Freisetzung des gespeicherten Ammoniaks ohne unerwünschte Nebenprodukte stellt gegenwärtig die grösste Hürde zur kommerziellen Nutzung dar. Die erwähnten alternativen Ammoniakvorläufersubstanzen sind alle Ameisensäurederivate, was während der Hydrolyse ein Nachteil ist, da

neben Ammoniakgas auch korrosive Ameisensäure produziert wird. Ameisensäure führt ausserdem durch die Kondensation mit einem Teil des produzierten Ammoniaks zur Emission der giftigen Nebenprodukte Methanamid und Blausäure.

Ein neuartiger Versuchsaufbau zur Untersuchung von Ammoniakvorläufersubstanzen wurde zunächst entwickelt, da bestehende Aufbauten sich vorwiegend auf die Untersuchung der SCR Reaktion konzentrierten und das komplizierte Eindüsen von Ammoniakvorläufersubstanzlösung mit der Dosierung von Ammoniakgas ersetzen. Im neuen Aufbau konnte ein sehr homogenes Sprühbild erreicht werden, das geeignet für die Untersuchung von verschiedenen Ammoniakvorläufersubstanzlösungen ist. Temperaturprogrammierte Zersetzungsversuche wurden zusammen mit dichtefunktionaltheoretischen (DFT) Simulationen durchgeführt, um die Reaktionspfade von Guanidiniumformiat auf Titandioxid Hydrolysekatalysatoren zu erforschen. Die Guanidiniumformiatzersetzung läuft als parallele Zersetzung von neutralem Guanidin und Ameisensäure auf der Katalysatoroberfläche ab. Die Guanidinzersetzung setzt zunächst ein Ammoniakmolekül frei, entweder durch Einfluss von Wasser (Hydrolyse) oder ohne Wasser (Eliminierung). Das verbleibende Fragment kann sich zu Harnstoff umlagern, der über die bekannten Reaktionspfade *via* Isocyanensäure die verbliebenen zwei Ammoniakmoleküle und ein Äquivalent von Kohlendioxid freisetzt. In der energetischen Betrachtung kann sich die Ameisensäure gleichermaßen entweder zu Kohlenmonoxid und Wasser oder zu Kohlendioxid und Wasserstoff zersetzen, experimentell wurde jedoch nur die Zersetzung zu Kohlenmonoxid auf Titandioxidkatalysatoren beobachtet. Es wurden ausserdem Edelmetalldotierungen durchgeführt, um die schnelle Zersetzung von Ameisensäure während der Dosierung von alternativen

Ammoniakvorläufersubstanzen zu ermöglichen. Tatsächlich waren Palladium und Gold für eine gezielte Zersetzung der Ameisensäure geeignet, doch Palladium oxidierte auch den produzierten Ammoniak. Gold-dotiertes Titandioxid dagegen führte zur zuverlässigen Zersetzung von Guanidiniumformiat ohne Ammoniakoxidation, es wurde ausschliesslich Ammoniak und Kohlendioxid freigesetzt. Die gute Umsetzung der Ameisensäure führte sogar zur vereinfachten Guanidinzersetzung, da es nicht mehr als Salz stabilisiert wurde. Neben Guanidiniumformiat konnten auch Ammoniumformiat- und Methanamidlösungen zu einem Produktgas aus Ammoniak und Kohlendioxid umgesetzt werden.

Der entwickelte Katalysator wurde ausserdem auf seine Resistenz gegenüber hydrothormaler Alterung und der Vergiftung durch Schwefel getestet, jeweils unter Bedingungen, die realistisch für die kommerzielle Verwendung sind. Die hydrothermale Alterung zeigte kaum Einfluss auf die katalytische Zersetzung im Arbeitstemperaturbereich, obwohl die Alterungsbedingungen mit bis zu 800°C deutlich über den normalerweise empfohlenen Temperaturen für goldhaltige Katalysatoren lagen. Die Vergiftung mit Schwefel hatte einen stärkeren Einfluss auf die katalytische Umsetzung: Zwar wurde die Ammoniakausbeute nicht beeinflusst, die Zersetzung der Ameisensäure wurde jedoch reduziert, was zu höheren Ameisensäureemissionen und Kohlenmonoxid statt Kohlendioxid als Zersetzungsprodukt führte.

Die aussergewöhnlich stabile katalytische Zersetzung von Ameisensäureverwandten Ammoniakvorläufersubstanzen durch den golddotierten Titandioxidkatalysator auch nach der heftigen Alterung konnte keinem eindeutigen aktiven Zentrum zugeordnet werden. Aus den Experimenten

und der Katalysatorcharakterisierung kann jedoch gefolgert werden, dass die Aktivität durch ein Zentrum verursacht ist, das weniger anfällig für die hydrothermale Alterung als das abgeschiedene Gold auf der Katalysatoroberfläche ist, welches nachweislich sintert.

Die Zersetzung von Ammoniakvorläufersubstanzen unter hohem Druck wurde als eine weitere Möglichkeit untersucht, die Verbindungen zu Ammoniak umzusetzen. Der hohe Druck wurde gewählt, um das enthaltene Wasser im flüssigen Zustand zu halten, so war stets ein grosser Überschuss an Edukt vorhanden. Die Zugabe eines Hydrolysekatalysators zeigte weit weniger Einfluss auf die Zersetzung als in der Gasphase. Das Ameisensäure-verwandte Methanamid produzierte neben Ammoniak und Kohlendioxid auch Wasserstoff während der Zersetzung in dem kompakten Reaktor.

Das kürzlich vorgestellte verbesserte-SCR Verfahren, das eine Mischung aus Harnstoff, Ammoniumnitrat und Wasser verwendet, wurde auf kommerziellen Katalysatoren untersucht. Die zu erwartende Verbesserung der SCR Reaktion im Tieftemperaturbereich konnte nicht in dem Ausmass beobachtet werden, wie es in vorhergehenden Arbeiten vorgeschlagen wurde. Tatsächlich hatte die zusätzliche Dosierung von Ammoniumnitrat für den interessantesten SCR Katalysator, ein Kupfer-ausgetauschter Zeolith, einen negativen Einfluss. Neben dem Einfluss von Ammoniumnitratdosierung auf die SCR Reaktion insgesamt, wurden auch Versuche zum optimalen Ammoniumnitrat zu Harnstoff Verhältnis durchgeführt. Dabei zeigte sich deutlich, dass der gegenwärtige Mechanismus zur Beschreibung der SCR erweitert werden muss oder sogar für einige Katalysatorotypen nicht zutreffend ist.